

Explorando las transiciones de fase del agua a altas presiones y temperaturas

Seminario de Investigación de Licenciatura en Ciencias Básicas
con Orientación Física

María Milagros Raimondo Zavaroni

Director: Dr. Maurice de Koning

Codirector: Dr. Carlos J. Ruestes

Codirector: Dr. Emmanuel N. Millán

Integrantes del jurado:

Eduardo M. Bringa

Mario G. Del Pópolo



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES**
Ciencia, Tecnología y Humanismo

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Cuyo

Agradecimientos

Me cuesta creer que esta etapa tan linda de mi vida esté llegando a su fin. Son muchas las personas que han permitido que yo haya disfrutado tanto del paso por la universidad.

Sin un orden en particular, comienzo por darle las gracias al codirector de este trabajo, Carlos Ruestes, por introducirme en la hermosa tarea que es investigar, por confiar en mí para realizar una colaboración y oficiar de mentor en mi trayectoria académica. Al director de esta tesis, Maurice de Koning, por recibirme en Campinas, y por siempre motivarme a más. A ambos por toda la paciencia que conlleva formar a un investigador que da sus primeros pasos.

A mis padres Silvina y Osvaldo, por todo su apoyo y que gracias a su esfuerzo, pude dedicarme a estudiar tiempo completo. Quiero hacer un agradecimiento especial a mi pareja Nicolás Iriart por estar a mi lado todo este tiempo y por su apoyo incondicional. A mis hermanas y hermano por enseñarme lo que es de verdad importante.

No quiero que pase desapercibida la tarea de todos/as los/las profesores/as de la FCEN por su dedicación en las aulas, hoy estoy acá gracias a su tarea. A Emmanuel Millán por sus claras explicaciones. Muchas gracias a mi grupo de amigos y compañeros de cursada, no hubiera sido lo mismo sin ustedes.

También quiero agradecer a la división de Relaciones Internacionales de la SIIP y a AUGM por otorgarme la beca ESCALA-estudiantil, gracias a la cual tuve la oportunidad de estudiar un semestre en la UNICAMP y trabajar con Maurice de forma presencial. Y al Consejo Interuniversitario Nacional por darme la beca de Estímulo a las Vocaciones Científicas, con la cual comencé a adentrarme en el tema.

Índice general

Portada	1
Agradecimientos	3
Resumen	7
Símbolos y Abreviaciones	8
1. Introducción	11
1.1. Antecedentes: agua en condiciones extremas	11
1.2. Motivación	13
1.3. Objetivos	14
1.3.1. Objetivo General	14
1.3.2. Objetivos Específicos	14
1.4. Hipótesis	15
1.5. Resumen de contenidos	15
2. Marco Teórico	17
2.1. Fundamentos de Mecánica estadística	17
2.1.1. Concepto de <i>ensemble</i> y conjunto microcanónico	17
2.1.2. Conjunto canónico	18
2.1.3. Conjunto isotérmico-isobárico	19
2.2. Transiciones de fase	19
2.2.1. Transiciones sólido-líquido	21
2.2.2. Transiciones sólido-sólido	21
3. Metodología Computacional	25
3.1. Dinámica Molecular	25
3.1.1. Algoritmos de integración	25
3.1.2. Termostatos y Barostatos	26
3.2. Potenciales de interacción	26
3.2.1. Potenciales semi-empíricos	26
3.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	27
3.2.3. Potenciales Deep Learning	27
3.3. Generación de las muestras	30
3.3.1. Posiciones de los átomos	30
3.3.2. Minimización y Relajación	31

4. Resultados: Cristal Perfecto	33
4.1. Curvas de Histéresis	33
4.2. Relaciones de Orientación de la transición martensítica	37
4.3. Cinética de la transición	38
4.4. Parámetros de orden	41
5. Borde de Grano	53
5.1. Introducción	53
5.2. Histéresis	54
5.3. Análisis estructural	59
5.4. Ciclos sucesivos	61
6. Conclusiones	67
6.1. Objetivos cumplidos	67
6.2. Trabajo a futuro	68
Apéndice	70
Bibliografía	77

Resumen

El diagrama de fases del agua es, discutiblemente, uno de los diagramas de fases más ricos y más estudiados por el hombre. En 1912, Bridgman descubrió 5 fases sólidas del agua y, desde entonces, los estudios sobre los polimorfismos del hielo han documentado más de 18 estructuras cristalinas y varias amorfas. Sorprendentemente, aún existen interrogantes fundamentales en cuanto al diagrama de fases, particularmente en condiciones extremas de presión y temperatura. En los últimos años, y empleando compresión por choque con rayo láser, se logró comprimir y calentar agua líquida a presiones de 100-400 GPa y temperaturas de 2000-3000K durante algunos nanosegundos. En estas condiciones, se logró realizar difracción con rayos X in situ, demostrando la solidificación del agua en la forma de granos de tamaño nanométrico que exhiben evidencia indudable de una red cristalina de oxígenos en hielo superiónico, en una nueva fase que fue denominada hielo XVIII, de características superiónicas. En este tipo de fases, el agua presenta un comportamiento exótico, los átomos de oxígeno se arreglan en un sólido cristalino mientras que los hidrógenos se comportan como un fluido. El interés de la comunidad por comprender las características del agua en estas condiciones (presiones y temperaturas mayores a 100 GPa y 1000 K respectivamente) radica en que estas son las mismas que se encontrarían en los interiores de Urano y Neptuno.

En este trabajo se estudiaron distintos aspectos de transiciones de fase que involucran agua en fase Hielo Superiónico XVIII a altas presiones y temperaturas. Utilizando Dinámica Molecular y potenciales que utilizan Deep Learning para reproducir los resultados obtenidos por Teoría del Funcional de la Densidad, se analizó la evolución de muestras de hielo XVIII al someterlas a distintas temperaturas a una presión constante de 340 GPa. En el rango de temperaturas exploradas, desde los 1700 a los 2300 K el modelo exhibe 2 fases diferentes: hielo X, sólido y hielo superiónico XVIII. Los resultados encontrados muestran que para muestras iniciales de HS XVIII cuya red de oxígenos forma un monocristal, al descender la temperatura desde los 2300 a los 1700 K, el sistema transiciona desde fase superiónica a sólida. En esta transición se observa una asimetría, los hidrógenos cristalizan antes de que los oxígenos sufran una transición martensítica. Para la transición inversa esta asimetría no está presente. Al introducir defectos en la muestra inicial, en específico un borde de grano, los efectos de nucleación tanto cristalina como líquida, modifican las temperaturas de transición.

Abreviaciones y Símbolos

O	Oxígeno
H	Hidrógeno
P	Presión
T	Temperatura
HS	Hielo Superiónico
FCC	Cúbica de cara centrada
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
N	Número de partículas
G	Energía libre de Gibbs
HCP	Hexagonal compacta
MD	Dinámica molecular
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
DP	Potencial Profundo
U	Energía potencial
K-S	Kurdjumov-Sachs
N-W	Nishiyama-Wasserman
CNA	Análisis de vecinos comunes
CNA-i	Análisis de vecinos comunes de intervalo
PTM	<i>Polyhedral Template Matching</i>
ρ	Parámetro de orden global
\mathbf{k}	Vector de la red recíproca
CP	Cristal perfecto
BG	Borde de Grano

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes: agua en condiciones extremas

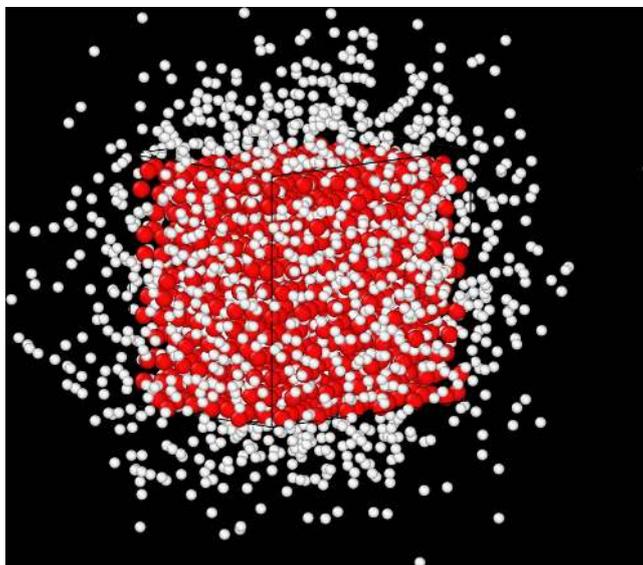


Figura 1.1: Captura de una muestra de hielo XVIII a 340GPa y 2300K. Las partículas coloreadas en rojo corresponden a los átomos de oxígeno en una red cúbica de cara centrada. Las partículas blancas corresponden a los átomos de hidrógeno luego de haber difundido. *Para realizar las simulaciones se utilizan condiciones periódicas de contorno, las mismas no se reflejan en la imagen a fin de ilustrar el movimiento de los hidrógenos.*

El agua, a pesar de la simpleza de su molécula aislada compuesta por un átomo de oxígeno (O) y dos de hidrógeno (H), presenta una amplia diversidad en sus fases condensadas. Los estudios sobre sus fases sólidas a distintas presiones comenzaron hace más de un siglo, con el descubrimiento de 5 fases diferentes [1]. Desde entonces el interés de la comunidad científica por los polimorfismos del agua no ha cesado, descubriéndose así al menos 19 fases cristalinas. La riqueza de su diversidad no termina en las fases cristalinas, también se han descrito varias fases sólidas amorfas [2] y líquidas con distintas densidades.

A pesar de que el diagrama de fases del agua ha sido ampliamente estudiado, aún persisten interrogantes sin resolver, especialmente en las regiones de presiones (P) y temperaturas (T) extremas. Desde hace algunas décadas existen las predicciones teóricas computacionales de la existencia de fases de Hielo Superiónico (HS) [3-5] a presiones mayores a 100 GPa y Temperaturas sobre los 1000

K. La característica distintiva de estas fases, es el arreglo de los iones de oxígenos O^{2-} en una red cristalina (el tipo de red dependerá de las condiciones de presión y temperatura), mientras que los protones hidrógeno se comportan como un fluido. En la figura 1.1 se puede observar este hecho.

Cuando se habla de condiciones extremas de presión se refiere a aquellas mayores a 50 GPa y temperaturas mayores a 1000 K. Al variar estas condiciones, los HS coexisten con otras fases que no presentan estas características. A modo ilustrativo se utilizara el esquema de la figura 1.2 propuesto por [6]. Estas fases no superiónicas son, a menor temperatura, fases cristalinas aislantes; para temperaturas mayores (en cierto intervalo de presiones) tanto los oxígenos como los hidrógenos se comportan como fluido, a esta fase le la llama líquido superiónico.

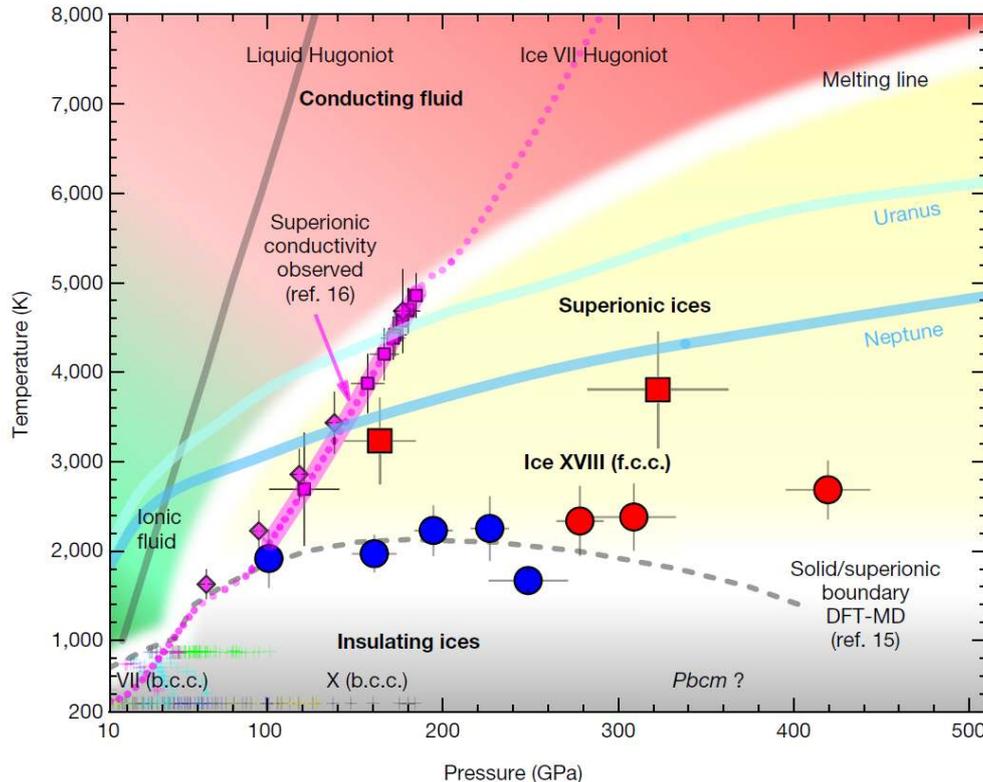


Figura 1.2: Diagrama de fases del agua a altas presiones y temperaturas. Mediciones por Difracción de rayos X de las fases BCC (círculos azules) y de HS FCC (círculos y cuadrados rojos) [6]. Mediciones de conductividad (cuadrados [7] y rombos magenta [8]) han demostrado conducción superiónica entre los 100 y 190 GPa. También se muestran las condiciones en los interiores de Urano y Neptuno obtenidas de [9]. La línea punteada gris muestra el borde entre la fase sólida y el hielo XVIII predicha por [10]. Las barras de error representan 1σ de incerteza para cada experimento. Imagen obtenida de [6]

Las fases superiónicas del agua han atraído interés en los últimos años debido a su relación con los planetas exteriores Urano y Neptuno [11-15]. No se conoce con certeza su composición interna, pues las únicas observaciones en detalle desde el espacio que se tienen de los llamados "gigantes de hielo" son las proporcionadas por los sobre-vuelos de la Voyager 2, lanzada en 1977, que realizó observaciones de Urano en 1986 y Neptuno en 1989. Estas observaciones dieron a conocer la curiosa naturaleza multipolar y asimétrica de los campos magnéticos de los mencionados planetas.

Los campos magnéticos planetarios están generados por dínamos auto-sustentados, por lo que los planetas deben contar con una región interna fluida, eléctricamente conductora [12]. La composición

y morfología exacta de este manto conductor es tema de debate, ya que debido a la escasa información experimental es difícil delimitar las opciones. Una posibilidad que ha ganado popularidad en los últimos años [11, 13] es que el interior de Urano y Neptuno este formado por HS.

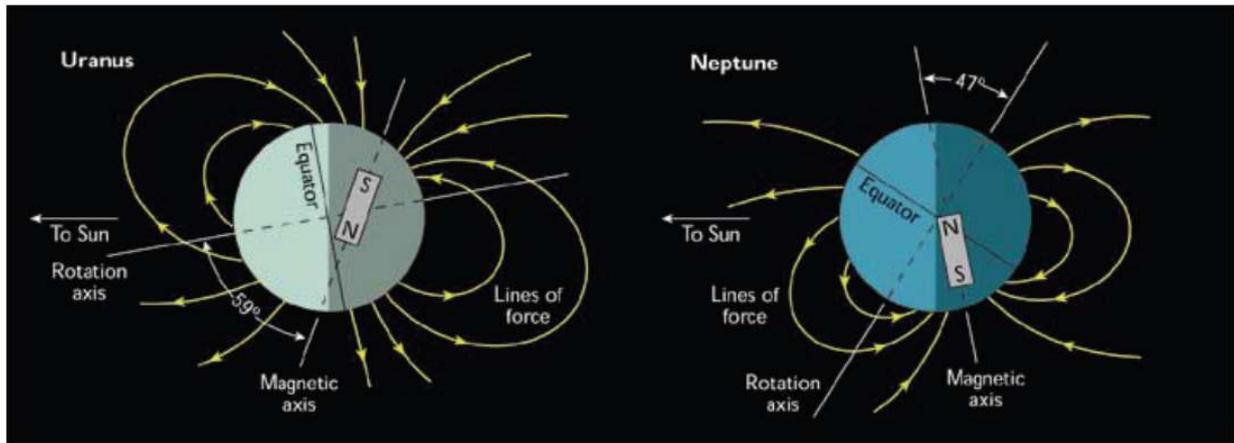
Debido a la gran dificultad de alcanzar tan altas temperaturas, y sobre todo, tan altas presiones experimentalmente implica que las evidencias experimentales sobre la existencia de las fases superiónicas del agua sean escasas, pero no inexistentes [6, 7, 16]. Partiendo de hielo VII, y utilizando compresión dinámica por choque con rayo láser se logró confinar una muestra a presiones de entre 100 y 300 GPa y temperaturas de entre 1000 y 3000 K. En estas condiciones se confirmó la existencia de estas fases al medir su conductividad a partir de sus propiedades ópticas [7]. Posteriormente, partiendo de agua líquida, y utilizando nuevamente compresión dinámica, la muestra fue sometida a presiones de entre 100-420 GPa y T de entre 2000-3000 K, durante algunos nanosegundos. Este tiempo fue suficiente para realizar difracción de rayos-x in situ, permitiendo dilucidar la estructura cristalina de los oxígenos. Para presiones mayores a los 278 GPa, todas las observaciones son consistentes con las de un plano (1 1 1) de un cristal cúbico de cara centrada (FCC). Esta fase, en la que los oxígenos se arreglan en una estructura FCC, mientras que los protones de hidrógeno se comportan como un fluido conductor, se denominó hielo XVIII [6].

Posteriormente, y también confirmando predicciones teóricas [17], fue confirmada experimentalmente la existencia del HS XIX [16]. En esta fase, estable a presiones menores que el HS XVIII, los oxígenos se arreglan en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y los H se comportan como un líquido. En relación a esta tesis, una de las fases cristalinas aislantes con las cuales se teoriza que el hielo XVIII coexiste es el denominado hielo X. En este sólido, los oxígenos se arreglan en una estructura de tipo BCC y los hidrógenos en una sub-red FCC.

1.2. Motivación

El principal motivo para estudiar el comportamiento del agua en estos rangos de P y T es el escaso conocimiento que se tiene acerca del tema. Como ya se mencionó en la sección 1.1, la presencia de HS en los interiores de Urano y Neptuno (y exoplanetas de características similares) explicaría las anomalías de sus campos electromagnéticos. En la figura 1.3 se observa una ilustración de las particularidades de los campos.

Siendo que próximas misiones para visitar estos planetas están lejos de ocurrir en un futuro cercano, la opción más viable para confirmar o refutar estas hipótesis es conocer con más detalle las características de los materiales propuestos [12]. Con este conocimiento es posible generar modelos computacionales de mayor confiabilidad, y probar cuál de estos se ajusta mejor a los datos experimentales.



(a)

Figura 1.3: Representación de los campos magnéticos multipolares y asimétricos respecto de los ejes de rotación de Urano y Neptuno, medidos por la sonda Voyager 2. Se incluyen los ejes dipolares magnéticos efectivos y el desplazamiento del centro de estos respecto del centro físico de los planetas. Imagen obtenida de [18]

Dado que obtener las condiciones físicas necesarias de forma experimental es una tarea sumamente compleja, las simulaciones atomísticas computacionales se presentan como una herramienta valiosa a la hora de explorar estas fases del agua. En los últimos años se han desarrollado potenciales de interacción que utilizan herramientas de aprendizaje automático, entrenadas con resultados obtenidos a partir de Teoría del Funcional de la Densidad. Estos proporcionan resultados precisos en tiempos de cálculo cortos.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

El objetivo principal del trabajo es el estudio de las transiciones de fase del agua que involucran la fase denominada Hielo Superiónico (XVIII), mediante el uso de técnicas computacionales.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Generación de muestras de Hielo Superiónico (XVIII) utilizando diferentes herramientas.
- Estudio del comportamiento del material en condiciones de sobrecalentamiento y subenfriamiento.
- Análisis de potenciales interatómicos, fases inestables / espúreas.
- Análisis de la estructura del material.
- Estudio de cinética de las transiciones de fase.
- Estudiar el efecto de defectos, en particular, bordes de grano.

1.4. Hipótesis

Se partirá de la hipótesis general de que es posible estudiar la estructura, transiciones de fase y propiedades termodinámicas del hielo superiónico utilizando simulaciones atomísticas. En cuanto a las hipótesis específicas, el presente Plan de Trabajo partirá de los supuestos:

1. Las simulaciones atomísticas resultan adecuadas para explorar condiciones extremas de presión y temperatura, configurando un laboratorio virtual ideal para el estudio de escenarios difícilmente alcanzables con técnicas experimentales.
2. Los potenciales interatómicos de tipo Machine Learning, ajustados a bases de datos generadas con DFT (Teoría de Funcional Densidad) resultan adecuados para explorar condiciones extremas como las mencionadas, permitiendo contar con potenciales específicamente ajustados a dichas condiciones.
3. El estudio sistemático con simulaciones computacionales permitiría enriquecer el diagrama de fases, dilucidando mecanismos de transición entre fases, permitiendo además evaluar propiedades termodinámicas de interés, por ejemplo, energía libre de Gibbs.

1.5. Resumen de contenidos

En este primer capítulo se presentaron de manera sintética el sistema bajo estudio, las razones por las cuales estudiarlo, y los objetivos e hipótesis de trabajo.

En el capítulo 2 se comentan brevemente algunas nociones básicas de la Mecánica Estadística y de la teoría de transiciones de fase, enfocándose en las transiciones discontinuas.

En el capítulo 3 se describe la metodología utilizada. Contiene aspectos fundamentales de la Dinámica Molecular, una discusión sobre los potenciales de interacción y presenta las muestras a utilizar.

Tanto el capítulo 4 como el 5 contienen resultados. En el primero se presentan los resultados para una muestra inicial sin defectos referidos a la transición entre HS XVIII y hielo X. En el capítulo 5 luego de una pequeña introducción sobre defectos cristalinos, se muestran los resultados obtenidos al realizar simulaciones cuya muestra inicial es un bicristal.

Los objetivos cumplidos y el trabajo que podría realizarse a futuro son discutidos en el capítulo 6.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Fundamentos de Mecánica estadística

La Mecánica estadística es la rama de la física que se encarga de relacionar la información microscópica de un sistema, como pueden ser las posiciones, velocidades y momentos de cada partícula, con propiedades macroscópicas del mismo, por ejemplo presión, temperatura, energía interna, etc.

2.1.1. Concepto de *ensemble* y conjunto microcanónico

Para un conjunto de N partículas, las posibles posiciones y momentos que estas pueden tomar, pueden verse como las coordenadas de un espacio $6N$ -dimensional, que se denomina *Espacio de fases*. Sea Γ un punto en particular del espacio de fases, se supone que se puede escribir el valor instantáneo de un observable \mathcal{A} como $\mathcal{A}(\Gamma)$. Debido a que el sistema evoluciona en el tiempo, tanto Γ como $\mathcal{A}(\Gamma)$ tienen que cambiar. Es razonable asumir que cualquier medición experimental macroscópica del observable, \mathcal{A}_{obs} representa un promedio temporal de $\mathcal{A}(\Gamma)$

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt \quad (2.1)$$

donde t_{obs} es el tiempo durante el cual se observa el sistema.

Si nuestro sistema de interés está aislado, es decir se conservan el número de partículas N y no se intercambia energía con el medio, es posible encarar el problema del promedio temporal, de alta complejidad, de otra forma. Primero es importante mencionar, que aunque el sistema se encuentre aislado, no está estático. De un instante a otro, las posiciones y momentos de las partículas que lo componen fluctúan. El origen de estas fluctuaciones no es de relevancia para la mecánica estadística. Este enfoque, que fue propuesto inicialmente por Gibbs, se basa en el postulado fundamental de la mecánica estadística " Un sistema macroscópico aislado muestrea todo estado cuántico permitido con igual probabilidad" [19]. Esto quiere decir que al observar el sistema por un tiempo lo suficientemente largo, este cubrirá todo el espacio de fases. Entonces, el promedio temporal de la ecuación 2.1, se sustituye por el promedio instantáneo del *ensemble* o conjunto estadístico. La palabra *ensemble* en este contexto hace referencia a un conjunto muy grande de réplicas del sistema bajo estudio, pudiendo interpretarse cada uno como un punto en el espacio de fases. Para el caso de un sistema aislado, este se denomina *ensemble microcanónico*, también conocido por NVE, ya que conserva el número de partículas, el volumen y la energía del sistema.

Continuando en el formalismo microcanónico, se enuncia por similitud entre conceptos [20] la primer relación entre una cantidad macroscópica, la entropía, y las características microscópicas del

sistema.

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (2.2)$$

donde S es la entropía del sistema, Ω es el número de microestados, (puntos Γ del espacio de fases accesibles al sistema) y $k_B = 1,3807 \times 10^{23}$ J/K es la constante de Boltzmann. El resto de cantidades termodinámicas, se derivan de S . Esta definición microscópica de la entropía (ecuación 2.2), junto con el postulado de equiprobabilidad de microestados para un sistema aislado constituyen las bases de la Mecánica Estadística. Si bien esta definición es muy simple, su complejidad radica en obtener el valor de Ω , analíticamente conocido solo para algunos modelos.

Es natural pensar que para realizar una descripción de la realidad no es suficiente contar únicamente con un modelo para sistemas aislados. Por ello se introducen otros conjuntos, determinados por las cantidades conservadas. Algunos de los más utilizados son los que se presentan a continuación

2.1.2. Conjunto canónico

En el conjunto canónico o NVT, se estudia un sistema donde se conservan el número de partículas, el volumen y la temperatura. Se utiliza para sistemas en contacto con un reservorio térmico. En este caso el sistema intercambia energía con el reservorio, por lo que los estados accesibles para el sistema ya no son equiprobables. Este problema se resuelve teniendo en cuenta que el sistema total formado por el sub-sistema de interés y el reservorio térmico sí constituyen un sistema aislado. La probabilidad de encontrar al sistema en un estado j con energía E_j viene dada por

$$f_j = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_j)}{\Omega_{tot}(E_{tot})} = \frac{\exp\left(\frac{S_{res}(E_{tot} - E_j)}{K_B}\right)}{\exp\left(\frac{S_{tot}(E_{tot})}{K_B}\right)} \quad (2.3)$$

donde Ω_{res} y S_{res} indican el número de estados accesibles y la entropía del reservorio respectivamente; E_{tot} , S_{tot} y Ω_{tot} son la energía, la entropía y el número de estados accesibles del reservorio más el sistema de interés. El término de la derecha se obtiene despejando Ω en la expresión 2.2, correspondiente a la entropía en el conjunto microcanónico, y reemplazando en la expresión intermedia. Relacionando 2.3 con la energía promedio del sistema U y el potencial de Helmholtz $F = U - TS$ se obtiene

$$f_j = e^{\beta F} e^{-\beta E_j}$$

donde $\beta = 1/K_B T$. Teniendo en cuenta que la suma de las probabilidades f_j de los distintos estados j es igual a 1, se define la *función de partición canónica* Z como

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.4)$$

además,

$$F = \frac{-1}{\beta} \ln Z \quad (2.5)$$

Conociendo los estados j accesibles por el sistema y sus respectivas energías $E_j(V, N)$ es posible calcular la función de partición Z y por consiguiente el potencial de Helmholtz en función de la

temperatura T del sistema y de otros parámetros como V y N para derivar otras cantidades termodinámicas de interés.

Un caso muy estudiado utilizando el formalismo canónico es el **Modelo de Ising**. Este modelo busca estudiar la magnetización de los materiales haciendo uso de spines, los cuales puede tomar dos valores bien definidos “arriba” o “abajo”. A esta descripción se le agrega un término de interacción entre primeros vecinos, que toma valor $+J$ si los spines son antiparalelos y $-J$ si son paralelos. Resumiendo, la energía del sistema de N spines viene dada por

$$E = -J \sum_{i,j=nn(i)}^N s_i s_j - H \sum_{i=1}^N s_i$$

donde J es la constante de intercambio. La primer sumatoria corresponde a la interacción entre primeros vecinos y el segundo término corresponde a la energía de los spines s .

Este modelo tiene solución exacta para una dimensión, encontrada por Ernst Ising en 1925 y para 2 dimensiones resuelta por Lars Onsager en 1944. El modelo en una dimensión no presenta ninguna transición de fase, pero el de dos dimensiones exhibe una transición de fase continua. Para resolver analíticamente los casos en 3 dimensiones o en 2D en presencia de un campo magnético externo es necesario recurrir a aproximaciones, como puede ser la aproximación de campo medio. Si no se quiere recurrir a aproximaciones, estos problemas pueden ser resueltos de forma numérica.

2.1.3. Conjunto isotérmico-isobárico

Como su nombre lo indica, en el conjunto NPT las cantidades conservadas son la temperatura, la presión y el número de partículas del sistema. Es útil para tratar con sistemas en los que varía el volumen, pero la presión se mantiene constante. La probabilidad de encontrar al sistema en un estado j con energía E_j y volumen V_j vienen dada por

$$f_j = \frac{e^{-\beta(E_j + PV)}}{Y} \quad (2.6)$$

donde Y juega el papel de la función de partición, y viene dado por

$$Y = \sum_V \sum_j e^{-\beta(E_j) + PV} \quad (2.7)$$

Análogamente al conjunto canónico y la energía libre de Helmholtz, es posible relacionar las expresiones 2.6 y 2.7 con la Energía libre de Gibbs $G = U + PV$ obteniendo

$$G = \frac{-1}{\beta} \ln(Y) \quad (2.8)$$

2.2. Transiciones de fase

Puede definirse una fase como una porción uniforme de un sistema, cuyas propiedades tanto físicas como químicas varían de forma suave en función de las condiciones a las que se lo somete. En general se consideran la presión (P), la temperatura (T) y el volumen (V) específico. Las fases pueden referirse a los estados de agregación de la materia, sólido, líquido, gaseoso; o a fases ferromagnéticas, conductoras etc. Se denomina *transición de fase* a la conversión espontánea de una fase a otra, a una determinada presión y temperatura. Desde un punto de vista termodinámico el equilibrio entre

fases se da cuándo el potencial químico es el mismo entre ambas fases. Para sistemas de un único componente el potencial químico es igual a la energía libre de Gibbs (G).

La fase más estable a una determinada condición de P y T es aquella en la cual se minimiza G . Para una sustancia dada se representan estas fases más estables en un diagrama de fases, este puede ser en función de la temperatura y la presión, presión-volumen, o su versión tridimensional P - V - T . En la figura 2.1 puede observarse un diagrama de fases P - T del agua para un gran rango de presiones, desde $0 - 10^{12}$ Pa y temperaturas hasta los 800 K. Las líneas sólidas indican las curvas de coexistencia, o de equilibrio entre fases. Los puntos donde dos líneas se interceptan se denominan puntos triples, ya que en ese punto coexisten 3 fases diferentes.

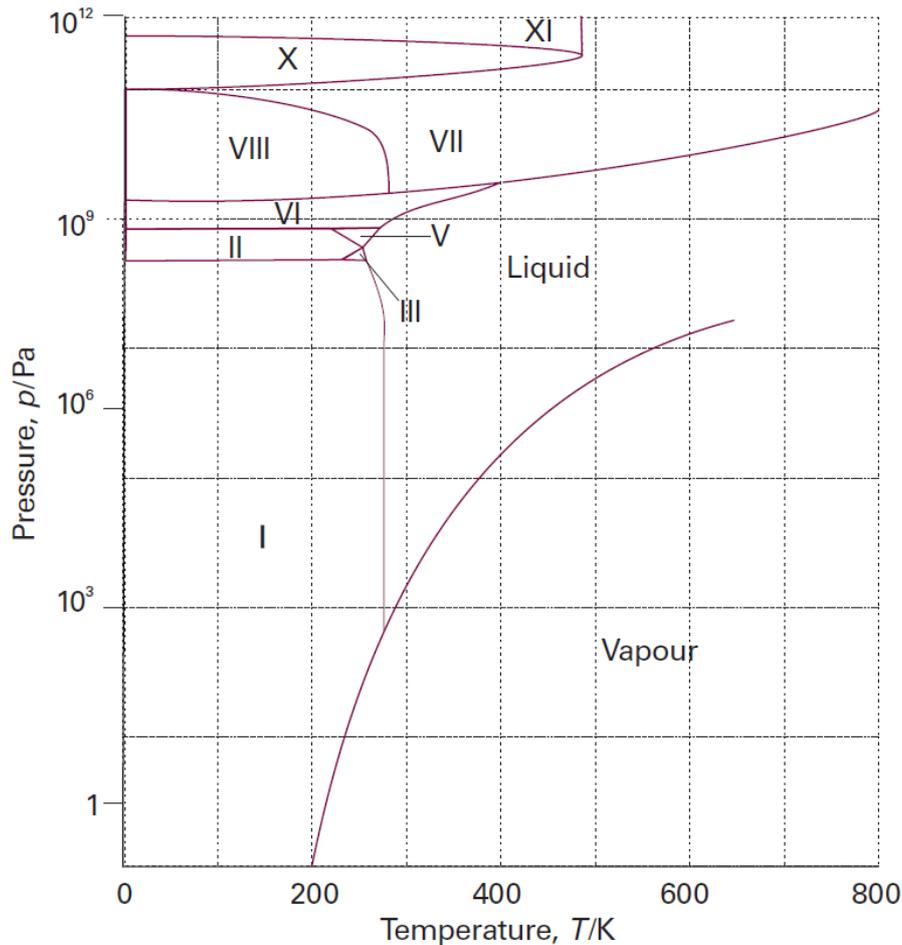


Figura 2.1: Diagrama de fases del agua para múltiples presiones y temperaturas relativamente bajas. Obtenido de [21]

Es posible clasificar a las transiciones de fase según la continuidad (o discontinuidad) de las derivadas de la Energía de Gibbs, la energía libre de Helmholtz o la energía según sea lo adecuado para el sistema respecto de alguna variable. Para facilitar la descripción se tomará como ejemplo clásico la derivada de la Energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura (la denominada clasificación de Ehrenfest [21])

- transiciones continuas. En este tipo de transiciones, anteriormente denominadas de orden superior, la primera derivada $\frac{\partial G}{\partial T}$ es continua, con algunas de las derivadas de orden superior discontinuas. Un ejemplo de este tipo de transición es la transición conductor-superconductor

de algunos materiales a bajas temperaturas.

- transiciones discontinuas. Como su nombre lo indica, presentan una discontinuidad en al menos una de las primeras derivadas de la Energía con respecto a la variable elegida (previamente conocidas como de primer orden).

En este trabajo todas las transiciones a tratar son discontinuas entre estados de agregación de la materia, por ello esta sección se centra en describirlas en mayor detalle, en detrimento de las transiciones continuas. Para profundizar en estas últimas se sugiere la referencia [22]

2.2.1. Transiciones sólido-líquido

La transición desde una fase cristalina a una líquida, o fusión, puede ser dividida hipotéticamente en 2 pasos para sistema de partículas con simetría rotacional. Primero, la red cristalina se expande hasta alcanzar la separación promedio de las partículas en el líquido. Como segundo paso, se introducen movimientos térmicos de gran amplitud que destruyen la red. Basándose en esta descripción, el volumen y cambio en la entropía resultan las cantidades termodinámicas más útiles para describir la fusión de un cristal en el equilibrio. Para este modelo de partículas esféricas, $\Delta S_{fusion} = \Delta S_{posicion}$.

En general la fusión se da fuera del equilibrio, en cristales sobre-calentados, es decir la T de fusión es mayor a la T de equilibrio, ilustrado en la figura 2.2. Si este sobrecalentamiento es pequeño, se observa que la fusión comienza desde "núcleos líquidos", presentes en las esquinas y bordes de los cristales, y crece desde las superficies hasta el centro del cristal. En el caso de que la temperatura del sistema sea mucho mayor que la temperatura de equilibrio, se da una "fusión homogénea"; en la cual se generan un gran número de sitios internos inestables que están correlacionados espacialmente. Estos sitios inestables se acumulan dando lugar a una nucleación homogénea.

La cristalización, transición de un líquido a un sólido, también ocurre fuera del equilibrio, en este caso en líquidos sobre-enfriados, es decir la T de cristalización es menor a T de coexistencia. Para describir la cristalización usaremos el modelo de nucleación; este se basa en la suposición de que las fluctuaciones en la densidad de las partículas, causadas por la energía térmica en un líquido sobreenfriado son suficientes para superar la barrera de nucleación, formando nuevas superficies en un pequeño cristal. Esta nucleación puede ser homogénea, es decir tridimensional; o heterogénea, donde primero ocurre de forma bidimensional y hay un plano de preferencia.

En un líquido sobre-enfriado la fuerza impulsora para comenzar la cristalización es la diferencia en la energía libre entre la fase final y la inicial ΔG en la figura 2.2. Esta debe ser igual o mayor la barrera de nucleación [23].

2.2.2. Transiciones sólido-sólido

Las transiciones sólido-sólido ocurren cuando al cambiar la temperatura o la presión de un sistema, un sólido cristalino se transforma en otro sólido cristalino sin pasar por el estado líquido. En la mayoría de los casos son transiciones discontinuas, en el volumen, la entalpía y la entropía; ya que cambia el empaquetamiento. Al compararlos con transiciones de estado sólido a líquido, la magnitud de los cambios en las cantidades termodinámicas es menor.

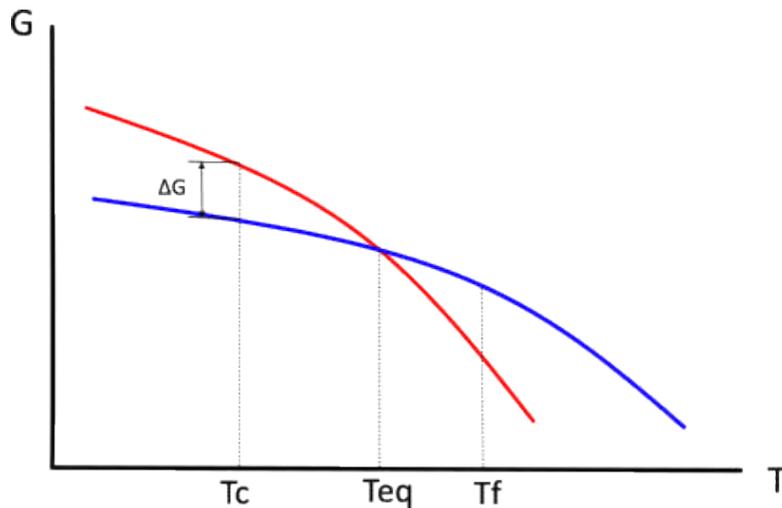


Figura 2.2: Esquema de la energía de Gibbs (G) en función de la Temperatura (T) para un sólido (curva azul) y un líquido (curva roja). T_{eq} corresponde a la temperatura de equilibrio, T_c a la de cristalización, y T_f a la temperatura de fusión.

Transiciones martensíticas

Dentro de las transiciones de fase sólido-sólido una de las más estudiadas es la llamada transición martensítica. Recibe su nombre ya que es el mecanismo subyacente en la transición que sufre el acero al enfriarlo rápidamente, desde la austenita a la martensita. Este proceso conocido también como templeado, es el responsable de conferirle al material la microestructura causante de su dureza.

La principal característica de estas transformaciones es que ocurren sin difusión de las partículas de un sitio a otro. Además generalmente ocurren a temperaturas menores a la de coexistencia entre fases, siendo el sobreenfriamiento dependiente de la diferencia entre las estructuras cristalinas involucradas [24].

La transición se da por un movimiento coordinado de los átomos, en lugar de movimientos individuales. En el caso de una transición entre una estructura FCC y una BCC, como son los casos del acero, y de la transición a estudiar en este trabajo; el pasaje de una red a otra se visualiza siguiendo el Mecanismo de Bain [25], que involucra el estiramiento de la red inicial en distintas direcciones.

Esta coordinación también puede observarse en las **relaciones de orientación**. Los átomos que yacen inicialmente en un plano de red en la fase FCC pasan a formar parte de un plano de red en la fase BCC. Lo mismo ocurre si en lugar de tomar un plano, observamos átomos en una dirección determinada; estos pasan a formar parte de otra dirección en el cristal BCC, pero todos se ordenan en una misma dirección.

La notación a utilizar es la siguiente

$$(h\ k\ l)_{FCC} || (h'\ k'\ l')_{BCC} \qquad [u\ v\ w]_{FCC} || [u'\ v'\ w']_{BCC}$$

El plano $(h\ k\ l)$ del cristal FCC pasa a ser el plano $(h'\ k'\ l')$ en el cristal BCC. De forma análoga los átomos que se encuentran en la dirección $[u\ v\ w]$ en el cristal FCC, en el cristal BCC yacen en la dirección $[u'\ v'\ w']$

Algunas de las más conocidas son [24]:

- Kurdjumov-Sachs (K-S) $(1\ 1\ 1)_{FCC} \parallel (0\ 1\ 1)_{BCC}, [\bar{1}\ 0\ 1]_{FCC} \parallel [\bar{1}\ \bar{1}\ 1]_{BCC}$
- Nishiyama-Wasserman (N-W) $(1\ 1\ 1)_{FCC} \parallel (0\ 1\ 1)_{BCC}, [1\ 1\ 2]_{FCC} \parallel [0\ \bar{1}\ 1]_{BCC}$
- Burgers $(0\ 0\ 0\ 1)_{HCP} \parallel (0\ 1\ 1)_{BCC}, [1\ 1\ \bar{2}\ 0]_{HCP} \parallel [1\ 1\ 1]_{BCC}$

Capítulo 3

Metodología Computacional

3.1. Dinámica Molecular

El término Dinámica Molecular, o MD por sus siglas en inglés, hace referencia a una técnica de simulación computacional en la cual la evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes se obtiene mediante de la integración numérica de sus ecuaciones de movimiento. Estas ecuaciones de movimiento vienen dadas por la descripción clásica newtoniana, para cada átomo i en un sistema de N átomos

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (3.1)$$

donde m_i es masa de la i -ésima partícula, \mathbf{r}_i su posición y \mathbf{F}_i la fuerza que ejercen las otras partículas sobre ella [26]. Para un sistema de N átomos, esto genera N ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. Estas pueden descomponerse en cada componente de la posición y el momento, obteniéndose $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden.

Al integrar estas ecuaciones, se obtienen de forma determinista las trayectorias de los átomos bajo estudio. Estos datos, por si solos, no aportan mucha información, es por eso que se dice que la dinámica molecular es un método dentro de la mecánica estadística, es una herramienta para obtener configuraciones de acuerdo con un *ensemble* [26]. Las relaciones descritas en el capítulo anterior transforman los datos microscópicos en información termodinámica sobre el sistema en su totalidad.

La fuerza \mathbf{F}_i en la ecuación 3.1 depende del sistema a representar, y del modelo elegido para hacerlo. En el caso de la dinámica molecular, esta elección se limita a escoger el *potencial*, una función V , que depende de los parámetros del sistema, y define la energía potencial para una configuración específica. Una discusión más detallada sobre los potenciales se realizará en la sección 3.2. Una vez definido el potencial, la fuerza se obtiene como el gradiente del potencial respecto de los desplazamientos atómicos.

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V \quad (3.2)$$

3.1.1. Algoritmos de integración

El motor de un programa de dinámica molecular es su algoritmo de integración temporal, utilizado para obtener las trayectorias de las partículas a partir de las ecuaciones de movimiento. Estos se basan en *métodos de diferencias finitas*, en las cuales el tiempo se discretiza en una grilla finita. Se define el *paso temporal* Δt , como la distancia entre dos puntos consecutivos de la grilla. Conociendo

las posiciones \mathbf{r}_i de los átomos, y los valores de algunas de sus derivadas en un instante t ; el algoritmo obtiene las mismas cantidades en un tiempo posterior $t + \Delta t$. Realizando sucesivas iteraciones se obtiene la evolución temporal del sistema. El valor de Δt es el parámetro que define la resolución temporal de una simulación, los valores típicos dependen de lo que el usuario quiera estudiar. En este caso se estableció $\Delta t = 0,5$ fs.

En general estos algoritmos, junto con otras funciones, se encuentran implementados en distintos lenguajes específicos, que facilitan la tarea del investigador. Todas las simulaciones de este trabajo fueron realizadas utilizando LAMMPS [27], un programa libre y de código abierto de MD enfocado en el modelado de materiales, pensado para la paralelización masiva de los cálculos. Un método muy utilizado en MD es el llamado *Algoritmo de Verlet*. Es el algoritmo a utilizar en este trabajo, con su corrección denominada *Algoritmo de velocidad de Verlet*.

3.1.2. Termostatos y Barostatos

Al realizar una simulación utilizando dinámica molecular, es de utilidad poder controlar las variables termodinámicas del sistema, en especial la temperatura (T) y la presión (P). Esto se logra con el uso de termostatos y barostatos respectivamente. Generalmente el usuario define una temperatura, (presión) objetivo, y el termostato (barostato) intenta equilibrar al sistema a la T (P) solicitada [28]. LAMMPS cuenta con dos barostatos diferentes, tipo Nosé-Hoover y Berendsen. Para el caso de los termostatos, hay más opciones disponibles

- Nosé-Hoover
- Berendsen
- CSVR
- Langevin
- Rescaleo directo

Los termostatos y barostatos se pueden combinar para alcanzar la T y P deseadas. En este trabajo se utiliza el barostato Nosé-Hoover por medio de `fix nph`, si bien solo se especifica la presión con acoplamiento isotrópico la caja de simulación es flexible, pudiendo esta variar en volumen y forma. Los cambios en forma de la caja se dan por la transición de fase sólido-sólido, no por el barostato. Para el caso del termostato se utiliza uno de tipo Langevin, vía el `fix` con el mismo nombre. El uso de `nph + Langevin` resulta en un *ensemble* NPT.

3.2. Potenciales de interacción

Para llevar a cabo una simulación atomística es necesario contar con una *Superficie de Energía Potencial*, es decir una descripción de la energía del sistema en función de distintos parámetros de este, en general se hace uso de las posiciones de las partículas. Esta superficie define como los átomos interactúan y las fuerzas que existen entre ellos.

3.2.1. Potenciales semi-empíricos

Un tipo de potenciales muy utilizados son los de tipo empírico [29-31]. Estos describen la energía del sistema como una función de las coordenadas de las partículas, basando su forma funcional

en principios físicos. De coste computacional bajo, estos potenciales permiten hacer simulaciones de muchas partículas por períodos prolongados, pero encuentran su mayor limitación a la hora de realizar cálculos que requieren de alta precisión. Esta última se encuentra limitada por los mismos principios físicos que le dieron su forma.

Un clásico ejemplo es el potencial de pares Lennard-Jones, dado por la expresión:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

donde ϵ es la profundidad de la barrera de potencial, r es la distancia entre las dos partículas y σ es el valor tal que $\phi_{LJ}(\sigma) = 0$. En este potencial el término repulsivo, $(1/r)^{12}$ domina a distancias cortas, y el término $(1/r)^6$, atractivo, domina a largas distancias. Este potencial, simple de calcular, no es el más adecuado para estudiar el comportamiento de materiales específicos; pero es el más utilizado a la hora de estudiar problemas fundamentales [26].

Otro potencial muy utilizado es de tipo Átomo Embebido (EAM) que además de modelar la interacciones entre los núcleos de los átomos, **tiene en cuenta los efectos de la nube electrónica en metales.**

3.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

En el otro extremo de estos modelos, de altísimo coste computacional, se encuentra la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger para las funciones de onda electrónicas [32]. En la década de los 60 se desarrolló la Teoría del Funcional de la Densidad [33] (DFT por *Density Functional Theory*) en la cual, se utilizan funcionales de la densidad electrónica. Si bien comparado con la descripción cuántica clásica, la DFT es una herramienta computacionalmente más eficiente, sigue siendo muy costosa a la hora de realizar simulaciones con un gran número de partículas N , ya que sus escalas son proporcionales a N^3 . Este precio computacional hace que las simulaciones utilizando DFT se limiten a sistemas de alrededor de 1000 partículas y tiempos de algunos picosegundos. Es importante mencionar que hoy en día la DFT es una herramienta muy utilizada, ya que sus resultados son altamente precisos.

3.2.3. Potenciales Deep Learning

En la búsqueda de un método que proporcione un balance entre costo computacional y alta precisión, fue necesario adoptar un enfoque diferente [34]. Nutriéndose de los conocimientos de otras disciplinas, como la matemática y las ciencias de la computación, se desarrollaron los primeros potenciales utilizando aprendizaje automático [35], mejor conocido por su nombre en inglés *Machine Learning* (ML). Desde entonces se han propuesto diferentes potenciales que hacen uso de ML, de especial interés para este trabajo se encuentran los que utilizan Redes Neuronales [36, 37]. Es esta ocasión se utilizará un Potencial Profundo o *Deep Potential* (DP) [38-40] que utiliza *Deep Learning* [41]. En general estos potenciales se entrenan para reproducir los resultados obtenidos por DFT, obteniendo así cálculos con una alta precisión y un coste computacional relativamente bajo.

En pocas palabras, estos potenciales toman como entrada descriptores del ambiente atómico usualmente construidos a partir de las posiciones de las partículas. Luego de ser correctamente entrenados, se obtiene como salida final posible las fuerzas sobre las partículas, la energía total del sistema y el tensor de tensiones virial. Para más información sobre la arquitectura de las redes, procesos de entrenamiento y etiquetado de datos referirse a [42] y [43].

Desde su introducción en 2018 [39], estos potenciales han sido utilizados para modelar una gran variedad de materiales [34]. La amplia utilización de este tipo de potenciales por parte de la comunidad, ha permitido realizar una evaluación sobre sus ventajas y desventajas.

Una de sus principales ventajas es la mejorada precisión de sus resultados en comparación con los mencionados potenciales empíricos. Esto ha permitido obtener resultados cualitativos que no eran alcanzables anteriormente. Como ejemplo relevante para este trabajo, vale la pena mencionar las mejoras en los cálculos para la construcción del diagrama de fases del agua a altas presiones [44]. En estas condiciones, TIP4P/2005 un potencial de ampliamente utilizado por su capacidad para reproducir razonablemente el diagrama de fases en el rango de T 100-550 K y P menores a 4 GPa [31], es deficiente a la hora de predecir la existencia de la fase superiónica desde el hielo VII, tarea que el DP es capaz de realizar. Además el DP reproduce de mejor manera las interfaces entre los hielos VI, VII y VIII. Esto puede observarse en la figura 3.1. Esta precisión es habitualmente comparada con los resultados obtenidos por DFT para aquellos sistemas en los cuales no existe una descripción empírica, obteniendo una concordancia en la energía del orden de 1 meV/molécula [34].

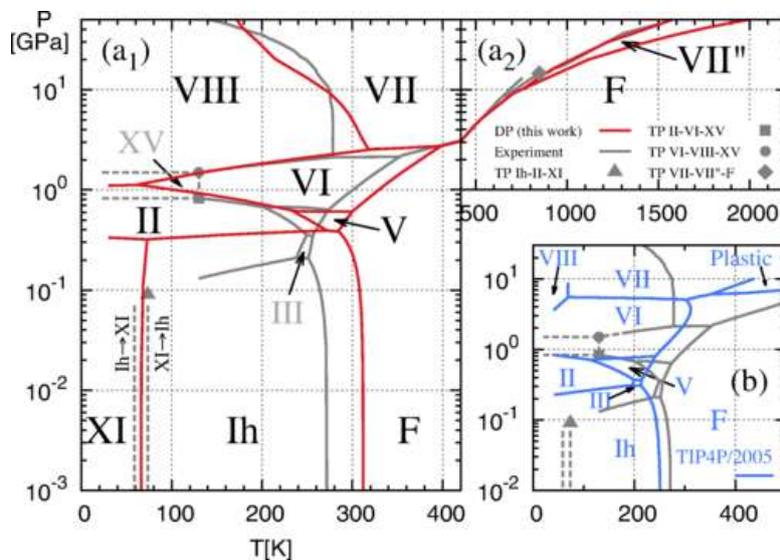


Figura 3.1: Diagrama de fases del agua. (a₁) modelo DP (líneas sólidas rojas) y experimental (líneas sólidas grises) para $T < 420$ K (a₂) $T > 420$ K. Letras negras indican que ambas fases son estables tanto en el modelo como en los experimentos. (b) Diagrama de fases para TIP4P/2005 [31]. Diagrama obtenido de [44]

Gracias a la precisión de sus resultados, los DPs pueden emplearse para abordar situaciones y condiciones de difícil acceso experimental y computacional, lo que posibilita la generación de nuevo conocimiento y la mejora en la comprensión de ciertos sistemas. Como es el caso de este trabajo.

La desventaja de estos potenciales está relacionada a su eficiencia computacional, siendo que los factores de escalabilidad dependen de la aplicación específica. Para reducir el costo de cómputo, Lu et al. [45] proponen *DPCompress*, un esquema de post-procesamiento de los datos de entrenamiento de modelos DP que, combinando técnicas de compresión específicas, permite acelerar simulaciones de dinámica molecular con modelos DP con un ahorro de memoria. Obteniendo tiempos de cómputo en promedio 10 veces menor al original, controlando la pérdida de eficiencia. Al comparar esta versión comprimida, se observa que en CPU es del orden de 10⁶ veces más rápida que DFT, 100 veces más lenta que potenciales de átomo embebido (EAM). En GPU, son solo 10 veces más lentos que un potencial EAM [34]. En la figura 3.2, obtenida de [34] puede observarse esta comparación, en conjunto

con la dependencia lineal con el número de partículas en la simulación, tanto para CPU como GPU.

Dicho método se ha utilizado en esta tesis. A tal efecto, se utilizó doble precisión y un paso de tabulación de 0.01, tal como se recomienda en la referencia [45]. Dicho paso, garantiza un RMSE en el módulo elástico comparable a la versión sin comprimir y del orden de 10^{-3} GPa. Así la mejora en términos de desempeño se obtiene a partir de un incremento en el RMSE.

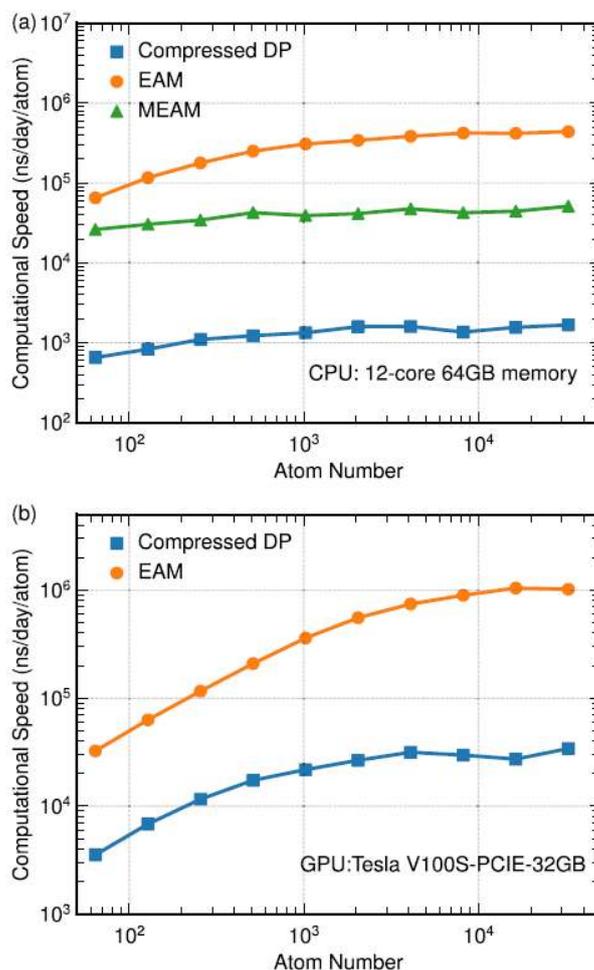


Figura 3.2: Comparación de la velocidad de simulaciones de MD para distintos potenciales de Titanio, DP comprimido, EAM y MEAM (a) en CPU y (b) en GPU. Figura obtenida de [34]

Hay que recordar que la precisión de los DP está limitada a la precisión de los datos provenientes de DFT con los que fueron entrenados. Como la DFT no deja de ser un modelo aproximado, no hay que pretender que sus resultados, y por lo tanto los potenciales *deep learning*, sean un reflejo exacto de la naturaleza.

No es de esperarse que los potenciales empíricos desaparezcan, siguen siendo útiles para ciertas descripciones, en el caso específico de los sistemas acuosos moleculares la literatura es muy amplia, algunos ejemplos son los potenciales Molinero-Moore [46], TIP3P, TIP4P [47], TIP4P/ice [48], TIP5P [49], MARTINI [50]. Como siempre la competencia que se genera es positiva para ambos enfoques, el desarrollo en potenciales DP está actualmente enfocado en aumentar su eficiencia computacional, mientras que en los empíricos, los esfuerzos se centran en mejorar la precisión de sus resultados.

En este trabajo se utiliza este tipo de potenciales DP, la principal razón para hacer uso de esta técnica es la ausencia de un potencial empírico adecuado para modelar el sistema. En el párrafo anterior se mencionó que existen diversos potenciales que modelan el agua, sin embargo todos estos

son moleculares, es decir, los átomos de H y O se encuentran enlazados de alguna forma. En las fases involucradas en esta tesis, HS XVIII, y hielo X, estos enlaces covalentes no están presentes. El potencial específico utilizado en el trabajo fue originalmente desarrollado por F. Matusalem para estudiar las propiedades mecánicas del HS XVIII utilizando el paquete *DeepMD kit* [51].

De manera sucinta, se empleó un potencial con modelo de red neuronal generado con el paquete DeepMD. El conjunto de entrenamiento fue generado usando cálculo de AIMD/CP2K. Este potencial fue ajustado a propiedades mecánicas para estados deformados y sin deformación de las fases fcc y bcc a temperaturas de 2500, 3000, 3500, y 4000 K. Las configuraciones de ajuste corresponden a esfuerzos de corte en tres direcciones principales $\{111\} < -1 -12 >$, $\{111\} < -110 >$ y $\{111\} < -211 >$. Se eligieron seis estados correspondientes a diferentes valores de deformación, incluyendo al menos dos deformaciones por encima del límite de corte. Para cada estado de deformación se simuló 1000 pasos AIMD en ensamble NVT con paso temporal de 0.5 fs usando el esquema DFT que se detalla en el siguiente párrafo. Para cada estado de deformación, se recolectaron 25 configuraciones, incluyendo posiciones de átomos, energía, virial y fuerzas, para ser utilizadas en el conjunto de datos de entrenamiento. Como resultado, se utilizaron 1900 configuraciones diferentes.

Todos los cálculos con DFT se realizaron usando Kohn-Sham DFT en el programa de código abierto CP2K, empleando el funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof, pseudopotenciales de Goedecker–Teter–Hutter (GTH), y una combinación de funciones Gaussianas de polarización doble-zeta GTH. Se emplearon celdas periódicas con 144 moléculas de agua y densidades fijas de 3.7 y 4.2 g/cm³ para la fase bcc y fcc, respectivamente. Estas estructuras fueron consideradas para intervalos de temperatura de 1000 a 2500 K y de 2500 a 4000 K, respectivamente. Dichos rangos, las posiciones de oxígeno en la red permanecen estables en el rango de presiones de 200 a 300 GPa. La temperatura fue controlada empleando un termostato de Langevin adaptativo y las ecuaciones de movimiento fueron integradas empleando un paso temporal de 0.4 fs. Para más detalles dirigirse a [52] y su material suplementario.

Anteriormente, en la introducción de este trabajo, se mencionó que se cree que el flujo libre de protones del material permitiría explicar la naturaleza de los campos electromagnéticos de planetas con características similares a las de Urano y Neptuno. Sin embargo, en esta oportunidad los estudios realizados no tienen en cuenta estos efectos por varios motivos. Uno de ellos es que para estudiar las transiciones de fase se observarían solamente las propiedades intrínsecas del material, sin generar flujos netos de corriente. En este sentido, es importante mencionar que las partículas de hidrógeno no tienen carga explícita en el potencial. Los efectos de las cargas están implícitos en los cálculos del potencial, heredados de los resultados de primeros principios. Otro motivo es que estos efectos se generarían a escalas planetarias, teniendo en cuenta fenómenos como la convección, fuerzas de Coriolis, etc. Las muestras a utilizar tienen escalas de unos pocos nanómetros.

3.3. Generación de las muestras

3.3.1. Posiciones de los átomos

La generación de las muestras iniciales se llevó a cabo en dos etapas, primero una en la que se genera la red de Oxígenos, a la que luego se le adhieren los protones hidrógeno de forma pseudo-aleatoria. Esto último se realiza con un programa en Python facilitado por el director de este trabajo. El mismo toma como entrada un archivo de tipo "LAMMPS dump", (de aquí en adelante *dump*) que contiene las posiciones de los átomos de oxígeno y por cada uno de estos agrega dos átomos de

hidrógeno sin superponer partículas en una misma posición. Luego exporta las posiciones de todos los átomos en formato POSCAR, que puede ser leído por el programa Ovito y exportarse en algún formato soportado por LAMMPS.

La muestra utilizada para la transición entre hielo XVIII y hielo X fue provista por el director, esta no se encuentra en la orientación usual en la que los ejes x y z correspondientes a las direcciones $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ y $[0\ 0\ 1]$ respectivamente. Se utiliza una orientación $x \rightarrow [1\ 1\ 0]$, $y \rightarrow [\bar{1}\ 1\ 2]$, $z \rightarrow [1\ \bar{1}\ 1]$, de forma que el plano de clivaje resulta normal a la dirección z . Esta muestra cuenta con un total de 3456 partículas, 1152 átomos de oxígeno y 2304 de Hidrógeno. La caja de simulación es inicialmente ortogonal con dimensiones $x = 17,372\ \text{Å}$, $y = 22,514\ \text{Å}$, $z = 21,052\ \text{Å}$. Si bien la muestra no fue construida por la estudiante, esta podría crearse utilizando el programa AtomsK [53] para generar el monocristal de O en la orientación mencionada y luego añadir los hidrógenos con el programa de Python presentado anteriormente.

El bicristal de O fue generado mediante un programa de LAMMPS suministrado por el Dr. Ruestes. El mismo genera una estructura con un borde (y antiborde) de grano del tipo $\Sigma 5$ utilizando una estructura FCC y átomos de Aluminio. Luego utilizando un potencial de tipo átomo embebido se eliminaron los átomos que puedan superponerse en el borde, y se minimizó la muestra. Este programa genera un archivo de salida tipo *Dump*. Haciendo uso nuevamente de Ovito, se leyeron estas posiciones y se exportaron en formatos POSCAR, que permite re-escalar todas las posiciones para que éstas tengan el parámetro de red correspondiente a la red FCC del hielo XVIII. Nuevamente se exportaron en formato *Dump* para poder añadir los protones. La muestra para el bi-cristal contiene 14256 partículas, 4752 átomos de oxígeno y 9504 de hidrógeno. La caja también es inicialmente ortogonal con dimensiones $x = 28,744\ \text{Å}$, $y = 49,161\ \text{Å}$, $z = 24,219\ \text{Å}$.

3.3.2. Minimización y Relajación

Una vez que las muestras ya contienen tanto los átomos de oxígeno como los protones, las posiciones de las partículas se ajustan de modo que se minimice la energía. Primero se minimizan únicamente los átomos de hidrógeno, luego los de oxígeno, fijando las dimensiones de la caja. Luego se deja evolucionar las dimensiones de la caja con una presión de 340 GPa.

El protocolo de relajación se realiza utilizando distintos *ensembles*. En el caso de la muestra del cristal perfecto, ya se encontraba minimizada y relajada previamente. Antes de comenzar a variar la temperatura, se equilibra durante 25 ps bajo *ensemble* NPT a 2300 K y una presión de 340 GPa. Cuando en este trabajo se haga referencia al uso del *ensemble* NPT, este se reproduce mediante la combinación NPH + Langevin [28].

Para el borde de grano, el protocolo utilizado fue el siguiente. En una primera etapa bajo *ensemble* NVE, a una temperatura de 2300 K, se relajan únicamente los protones durante 15 ps, luego se deja evolucionar todas las partículas, nuevamente a 2300 K durante 15 ps. Posteriormente se cambia a un *ensemble* NPT a una presión de 340 GPa por otros 15 ps adicionales.

Capítulo 4

Resultados: Cristal Perfecto

En el siguiente capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos para las distintas simulaciones, partiendo de muestras de hielo XVIII en las cuales el cristal FCC que forman las partículas de oxígeno no presenta defectos. Esto es un monocristal perfecto con condiciones de borde periódicas.

4.1. Curvas de Histéresis

En este trabajo se estudia específicamente la transición entre el HS XVIII y el hielo X, aislante. Una característica propia de esta transición es que se dan dos transiciones diferentes, pues la transición de los protones es de un líquido a un sólido cristalino FCC, y los iones de oxígeno pasan de formar una red FCC a una BCC, sufriendo una transición martensítica.

Se realizaron 8 simulaciones con las mismas características, a excepción de la tasa de variación de la temperatura. **En el apéndice se encuentra un script a modo de ejemplo.** Las condiciones utilizadas son de *ensemble* NPH, manteniendo constante el número total de partículas, que es de 3456, siendo 1152 oxígenos y 2304 hidrógenos, la presión a un valor de 340 GPa y la entalpía. La temperatura inicial es de 2300 K, en la cual el sistema se encuentra en fase XVIII y la final de 1700 K. Luego partiendo de esta menor temperatura el sistema se calentó, a la misma tasa a la que fue enfriado, volviendo temperatura inicial. Para variar la temperatura se usó un termostato tipo Langevin.

El mecanismo utilizado para variar la tasa de cambio de la temperatura entre una simulación y otra fue acortar o alargar el tiempo total de simulación. Las tasas, y los tiempos correspondientes para cada ciclo fueron los siguientes.

- 12 K/ps tiempo de simulación 50 ps
- 6 K/ps tiempo de simulación 100 ps
- 2,4 K/ps tiempo de simulación 250 ps
- 1,2 K/ps tiempo de simulación 500 ps
- 0,6 K/ps tiempo de simulación 1000 ps
- 0,3 K/ps tiempo de simulación 2000 ps
- 0,15 K/ps tiempo de simulación 4000 ps
- 0,075 K/ps tiempo de simulación 8000 ps

Los intervalos de tiempo corresponden únicamente a la porción de enfriamiento o calentamiento. Los tiempos simulados totales, junto con los tiempos de cálculo se muestran en la tabla A1 del Apéndice.

Durante las simulaciones se tomó registro de distintas cantidades termodinámicas del sistema cada 500 pasos y de las posiciones que ocupan las partículas cada 1000 pasos. En la figura 4.1 se puede observar la Energía potencial (U) en función de la temperatura objetivo, es decir la temperatura a la que el termostato tiene como objetivo llevar al sistema en determinado paso. En el resto del trabajo, cuando aparezca la palabra temperatura sin más, se hace referencia a la temperatura objetivo. Si bien es posible graficar la temperatura calculada a partir de la energía cinética del sistema, esta presenta gran variabilidad, lo que dificulta la interpretación de los resultados.

Las gráficas de la figura 4.1, junto con la información que recopila la tabla 4.1 muestran que hay una dependencia de la temperatura de transición de fase con la tasa de cambio de la temperatura. A una mayor tasa de cambio, el subenfriamiento y el sobrecalentamiento son mayores, la T de transición XVIII- \rightarrow X disminuye, y en el sentido inverso X- \rightarrow XVIII aumenta. Además se evidencian ciclos de histéresis, como una diferencia entre las temperaturas de transición en un sentido u otro; resultado esperable al tratarse de una transición discontinua.

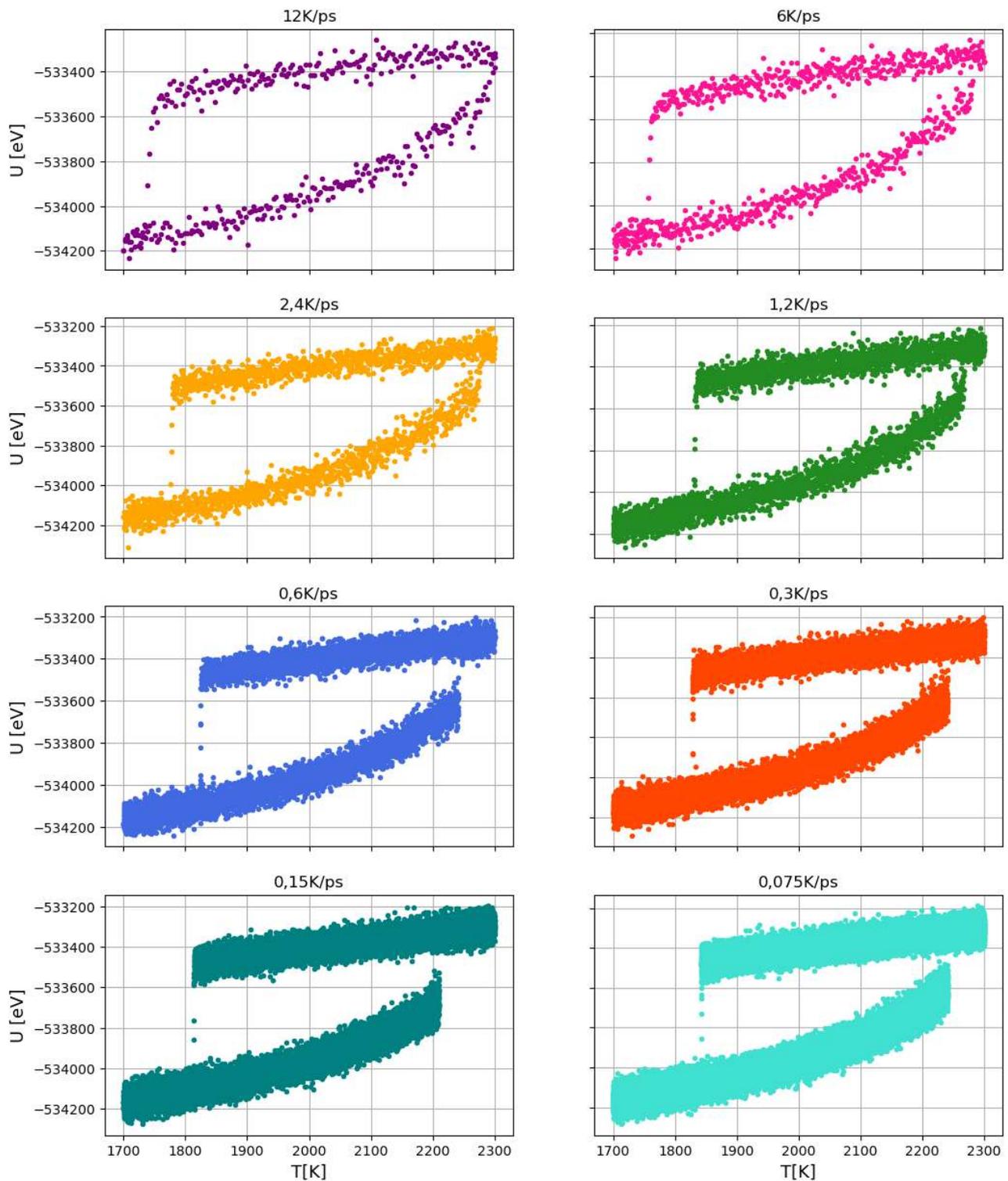


Figura 4.1: Gráficos de energía potencial total en función de la temperatura para distintas tasas de enfriamiento y calentamiento. El número de átomos se mantuvo constante en 2304 partículas de H y 1152 de O.

Utilizando las posiciones de las partículas es posible visualizarlas haciendo uso del programa Ovito [54]. En la figura 4.2 pueden observarse las partículas al final de cada simulación, coloreadas por el algoritmo Análisis de vecinos comunes (CNA) o Common Neighbor Analysis, más adelante en el trabajo se detalla el principio de clasificación del algoritmo. Si bien se esperaba que el resultado final de las simulaciones fueran cristales de O FCC y protones en fase líquida, esto no fue así en

Tasa de cambio [K/ps]	XVIII ->X		X ->XVIII	
	T objetivo [K]	T cin [K]	T objetivo [K]	T cin [K]
12	1736	1715,78	n/a	n/a
6	1757	1790,18	2282	2288,47
2,4	1775,5	1761,03	2274,8	2335,43
1,2	1830,8	1797,98	2267	2275,25
0,6	1823,9	1847,87	2241,5	2277,4
0,3	1828,03	1828,35	2240,75	2308,2
0,15	1813,93	1839,13	2210,55	2237,55
0,075	1842,54	1836,83	2252,39	2260,82

Tabla 4.1: Temperatura de transición de ambas transiciones, XVIII ->X corresponde a la transición de hielo superiónico a aislante, X ->XVIII a la inversa, para distintas tasas de cambio de la Temperatura, se muestran tanto la temperatura objetivo como la temperatura calculada a partir de la energía cinética .

todos los casos. Para la tasa de 12 K/ps, el calentamiento es tan abrupto que el sistema no alcanza a volver a la fase superiónica en el intervalo de temperatura observado. Esto puede observarse en la figura 4.1, en el gráfico superior izquierdo, y en la figura 4.2 que los oxígenos se encuentran todavía en un arreglo BCC. Para el resto de tasas de calentamiento, los protones ya están en fase líquida; no obstante, en algunos casos las partículas de O no han retornado a la configuración FCC original. Para las tasas de 6 K/ps, 1,2 K/ps 0,3 K/ps y 0,075 K/ps se observan franjas alternadas de estructuras FCC y hexagonal compacta (HCP), esto también es reportado en [55]. Además de las diferencias en la estructura cristalina, se ven discrepancias en la forma de la caja, en la mayoría de los casos, esta no volvió a su forma ortogonal.

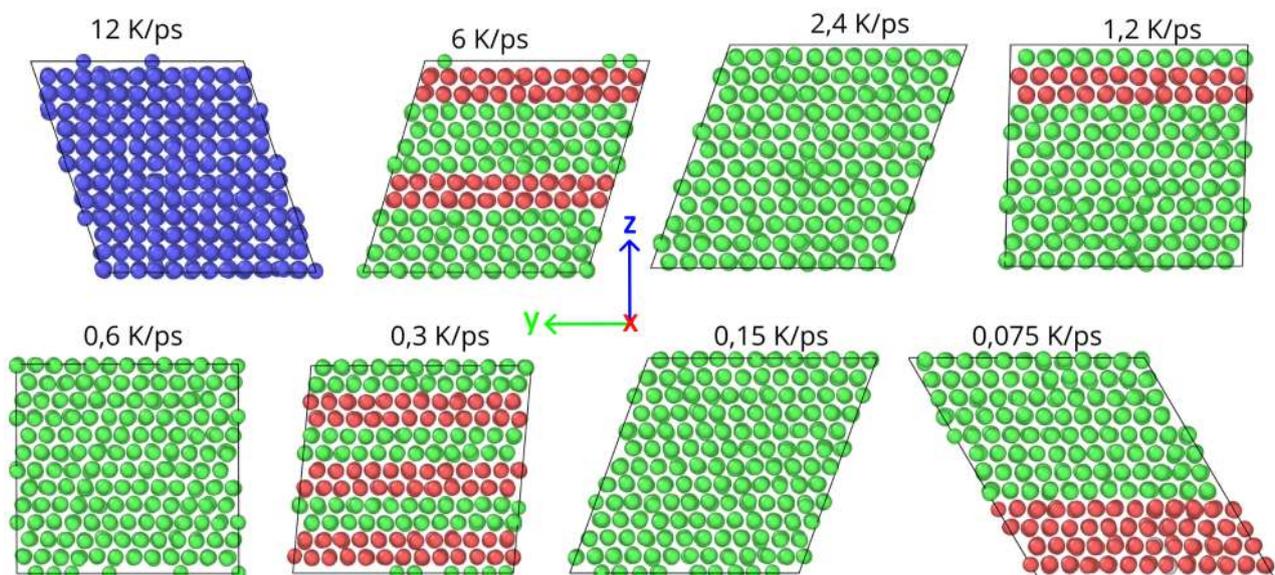


Figura 4.2: Posiciones de las partículas de O al finalizar la simulacion, luego de que el sistema fuera enfriado y calentado a distintas tasas. Las mismas se encuentran coloreadas con el Análisis de vecinos comunes, el color azul representa una estructura tipo BCC, el verde FCC y el rojo HCP.

4.2. Relaciones de Orientación de la transición martensítica

En la sección 2.2.2 se presentó que una forma de caracterizar las transiciones martensíticas es mediante las relaciones de orientación que se establecen entre los cristales presentes antes y después de la transición. Se observaron tanto relaciones del tipo Kurdjumov-Sachs como Nishiyama-Wasserman.

Para reconocer las relaciones de orientación se aislaron los átomos de O correspondientes al plano $(1\bar{1}1)$ (normales a la dirección z en Ovito), marcando con un color diferente los átomos de las direcciones de interés. Luego se dejó evolucionar el sistema, y luego de la transición se analizó, por comparación, a qué plano y direcciones cristalinas correspondían los átomos seleccionados (y coloreados) en el cristal BCC.

Las simulaciones correspondientes a las tasas de 6 K/ps, 1,2 K/ps, 0,6 K/ps, 0,3 K/ps y 0,075 K/ps muestran una relación de tipo K-S, en la variante $(1\bar{1}1)_{FCC} \parallel (011)_{BCC}$; $[\bar{1}01]_{FCC} \parallel [11\bar{1}]_{BCC}$. En la figura 4.3 a) se pueden observar los átomos correspondientes al plano $(1\bar{1}1)$ del borde superior de la caja, con los que se encuentran en la dirección $[\bar{1}01]$ coloreados en naranja. Esta selección fue realizada al principio de la simulación. A su derecha, en la figura 4.3 b), se observan los mismos átomos luego de la transición, en la fase BCC. Este plano corresponde a uno (011) , el rectángulo rojo se encuentra encerrando un átomo central de la red. En este caso los átomos coloreados en naranja se encuentran en la dirección $[11\bar{1}]$.

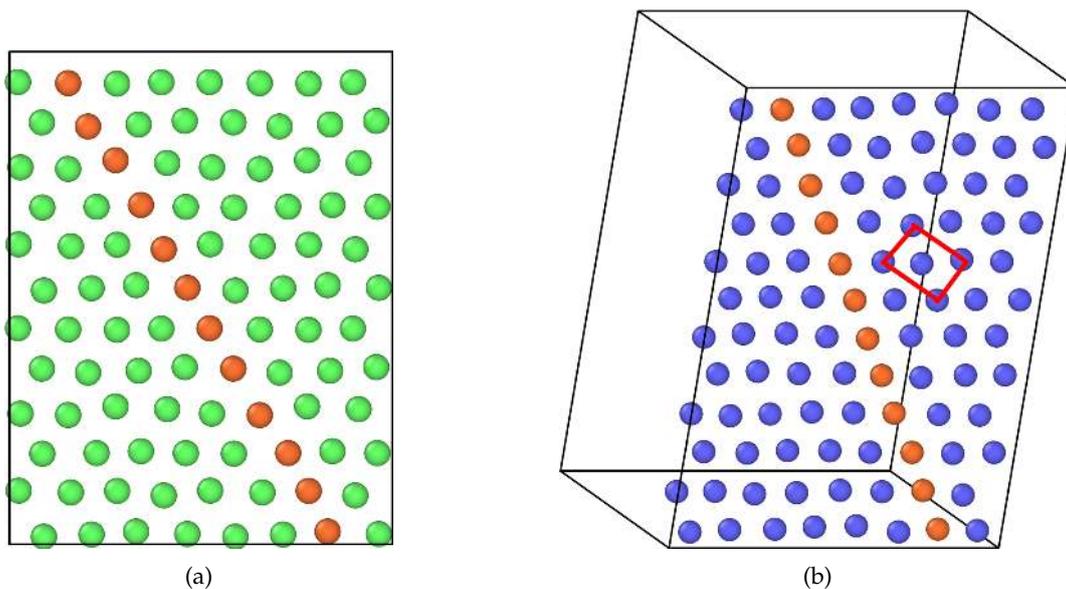


Figura 4.3: Posiciones de las partículas de oxígeno coloreadas por CNA para la simulación con tasa de cambio de 1,2 K/ps correspondientes al plano normal a la dirección $[001]$ en el marco de referencia de Ovito para a) al inicio de la simulación ($T = 2300$ K) cuando los átomos forman una red FCC estas corresponden al plano $(1\bar{1}1)$. En naranja se encuentran destacados los átomos en la dirección $[\bar{1}01]$. b) Luego de la transición para una $T = 1700$ K, los átomos forman una red BCC y el plano observado corresponde a uno (011) , el rectángulo rojo encierra un átomo del centro de la celda unidad. Los átomos coloreados en naranja corresponden a la dirección cristalina $[11\bar{1}]$.

El resto de las simulaciones, correspondientes a las tasas de 12 K/ps, 2,4 K/ps y 0,15 K/ps, muestran relación de orientación de tipo N-W, en su variante $(1\bar{1}1)_{FCC} \parallel (011)_{BCC}$ $[\bar{1}12]_{FCC} \parallel [0\bar{1}1]_{BCC}$. En la figura 4.4 se observan nuevamente las partículas de O correspondientes al plano $(1\bar{1}1)$ en la red

FCC y $(0\ 1\ 1)$ en la BCC. A diferencia de la relación K-S, ahora se destacan en naranja las direcciones $[\bar{1}\ 1\ 2]$ en la red FCC y $[0\ \bar{1}\ 1]$ para la BCC. Nuevamente el rectángulo rojo encierra el átomo central.

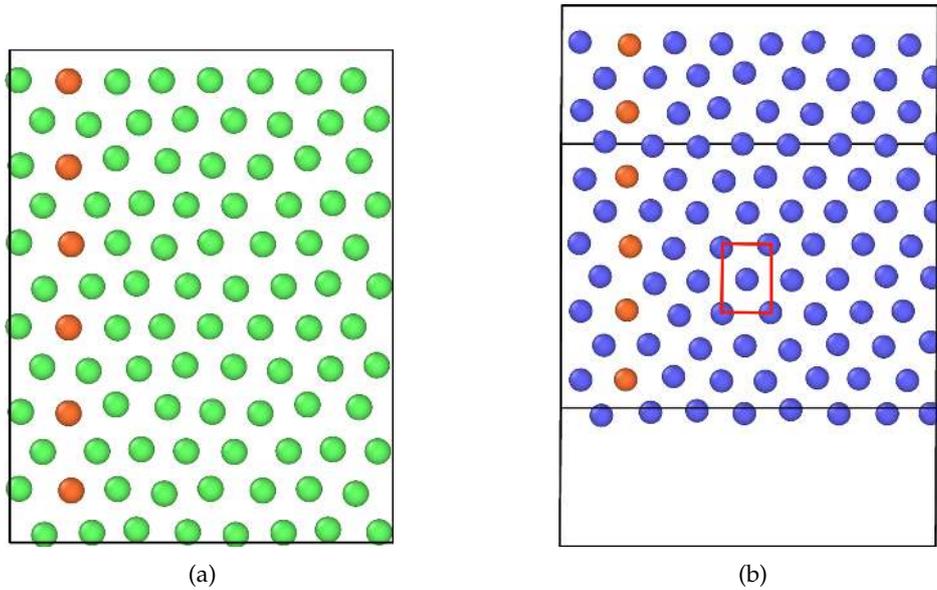
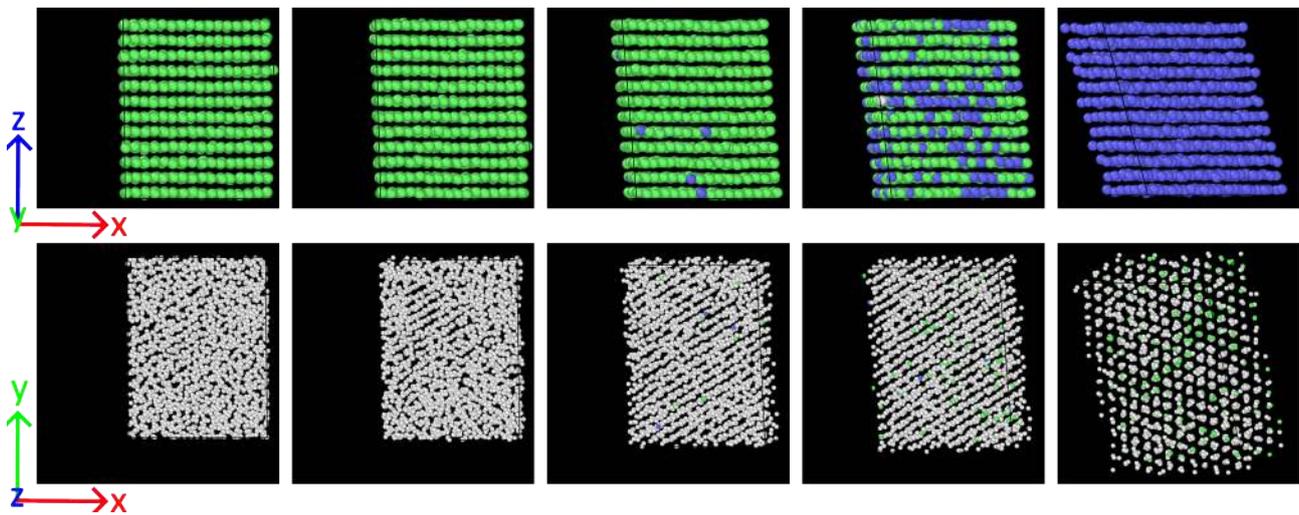


Figura 4.4: Posiciones de las partículas de oxígeno coloreadas por CNA para la simulación con tasa de cambio de $0,15\text{ K/ps}$ correspondientes al plano normal a la dirección $[0\ 0\ 1]$ en el marco de referencia de Ovito para a) al inicio de la simulación ($T = 2300\text{ K}$) cuando los átomos forman una red FCC estas corresponden al plano $(1\ \bar{1}\ 1)$. En naranja se encuentran destacados los átomos en la dirección $[\bar{1}\ 1\ 2]$. b) Luego de la transición para una $T = 1700\text{ K}$, los átomos forman una red BCC y el plano observado corresponde a uno $(0\ 1\ 1)$, el rectángulo rojo encierra un átomo del centro de la celda unidad. Los átomos coloreados en naranja corresponden a la dirección cristalina $[0\ \bar{1}\ 1]$.

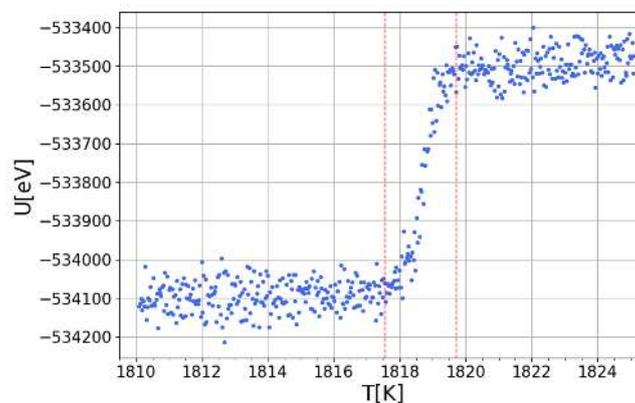
4.3. Cinética de la transición

A fin de visualizar en mayor detalle el mecanismo de la transición, se realizaron simulaciones a una tasa de cambio de T de $0,6\text{ K/ps}$ en las cuales se tomaron los datos termodinámicos cada 50 pasos y las posiciones de las partículas a intervalos de 10 pasos. Estas se limitaron a pocos grados alrededor de la temperatura de transición para dicha tasa debido a la gran cantidad de datos a registrar.

Para el ciclo de enfriamiento, los cálculos se llevaron a cabo entre los 1825 K y 1810 K . En la parte superior de la figura 4.5 puede observarse una secuencia de las posiciones de las partículas, tanto de O como de H, coloreadas por el algoritmo CNA. En la parte inferior se incluye además un gráfico de la energía potencial, en función de T para la simulación completa.



(a)



(b)

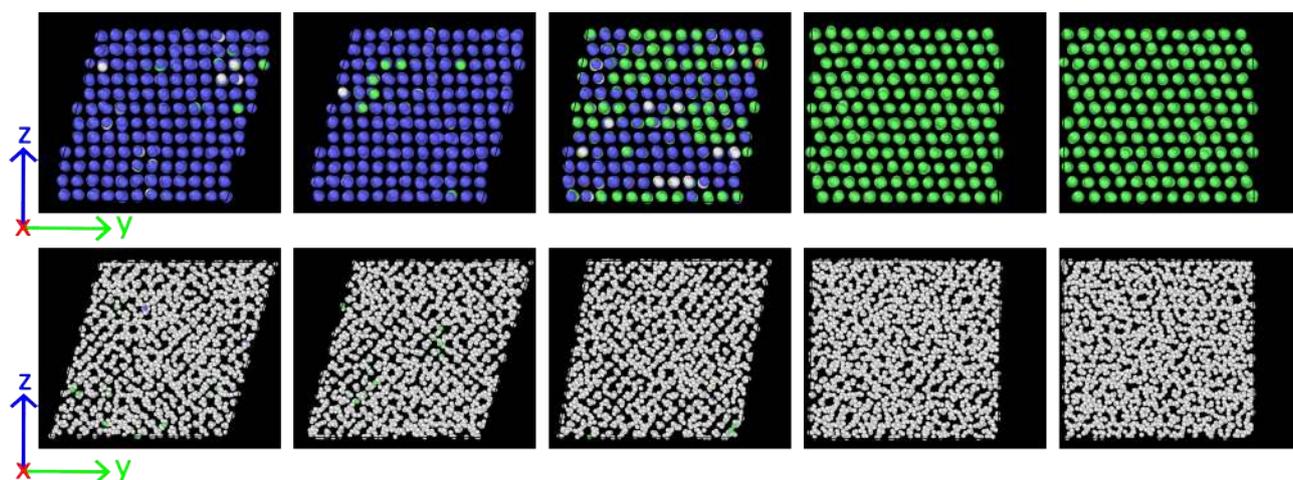
Figura 4.5: a) Secuencia de dumps de los oxígenos (superior), coloreados por CNA y los protones (inferior) en distintos tiempos de la simulación para la transición XVIII-X. Las imágenes de la izquierda corresponden a una temperatura objetivo $T = 1819,7$ K, las de la derecha a $T = 1817,54$ K con una diferencia de $0,54$ K entre imágenes sucesivas. Las partículas de O están vistas de frente, mientras que se muestra una vista superior de los protones. El código de color utilizado es, verde para FCC, azul BCC y blanco otro. b) Energía potencial total del sistema (1152 unidades estequiométricas) en función de la temperatura para el intervalo de temperaturas completo. El intervalo de temperaturas a los que se encuentran las partículas de las imágenes, se encuentra entre las líneas punteadas rojas.

Una manera mucho más conveniente de visualizar la cinética de la transición es en formato de video <https://youtu.be/hHW-E6ccHQo>. El mismo muestra nuevamente las partículas (O y protones por separado) durante la transición entre la fase superiónica y la fase aislante, se incluye el intervalo entre $1820,5$ K y los 1817 K. Además se incluye la gráfica de U vs T en tiempo real.

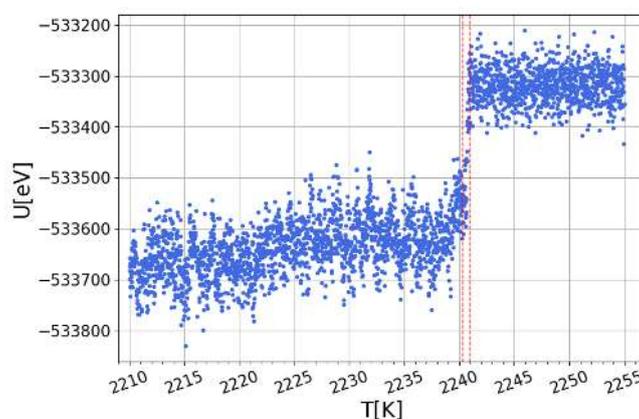
Como puede visualizarse en el video y en la figura 4.5, parece que la transición comienza con las partículas de H, originalmente comportándose como un fluido, ordenándose en una red cristalina, para luego los O sufrir una transformación martensítica de una red FCC a una BCC. Cuando T es de alrededor de 1819 K, el valor de U comienza a descender cuando aun los O siguen en estructura FCC.

De forma similar, para la fase de calentamiento del ciclo, se tomaron *dumps* de las partículas y datos termodinámicos con mayor frecuencia entre los 2210 K y 2255 K, capturando la transición. En la figura 4.6 pueden observarse las partículas de oxígeno e hidrógeno por separado, coloreadas por el

algoritmo CNA, debajo de ellas nuevamente se encuentra el gráfico de la energía potencial en función de la temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.6: a) Secuencia de *dumps* de los Oxígenos (superior), coloreados por CNA y los protones (inferior) en distintos tiempos de la simulación, para la transición X-XVIII. Las partículas de la izquierda tienen una temperatura objetivo de 2240,3 K, con una temperatura entre imágenes sucesiva de 0,15 K siendo la temperatura de las imágenes finales 2240,9 K. Todas las partículas están vistas desde la derecha de la caja. b) Gráfica de la energía potencial del sistema total (1152 unidades estequiométricas) en función de la temperatura. Las líneas punteadas rojas presentan las temperaturas mínima y máxima de las partículas en las imágenes de la figura.

Una vez más se cuenta con un video, disponible en el siguiente link <https://youtu.be/eZ89CPSyf2U> de las partículas durante la transición, junto con el gráfico de la energía potencial correspondiente. En este caso el video captura los átomos entre los 2235 K a los 2245 K. En esta transición de hielo X a hielo XVIII, las sub-transiciones, de sólido a fluido de los hidrógenos y de BCC a FCC los oxígenos, parecen ocurrir simultáneamente.

En ambos videos también se puede apreciar como se inclina la caja conforme avanza la simulación, es importante mencionar que en estas simulaciones no se aplicaron tensiones de cizallamiento. Ambas transiciones para los H carecen de sitios iniciales de nucleación (cristalinos o líquidos), esto condice con el alejamiento de la T de equilibrio y la presencia de nucleación homogénea descrita en la sección 2.2.1.

Si bien en el video para la transición XVIII->X se observa una desincronización entre las subtransiciones, es necesario cuantificar de alguna manera este hecho. La pregunta a responder en este caso es ¿cristalizan los hidrógenos antes de que los oxígenos pasen a formar una red FCC? Este aspecto se dilucida en la siguiente sección.

4.4. Parámetros de orden

Para responder la pregunta con la que finaliza la sección anterior es necesario introducir distintas maneras de reconocer una estructura cristalina [56].

- Filtrado por energía. Utilizado para distinguir partículas que pertenecen a una red cristalina de los que forman parte de un defecto basándose en el valor de su energía potencial. Actualmente poco utilizado.
- Parametro de simetría central [57] Utilizado para identificar defectos en redes con simetría central, como puede ser la FCC o BCC, si bien es invariante ante transformaciones lineales de la red, es altamente sensible a las fluctuaciones térmicas.
- Análisis de angulo de enlace [58]. Utilizado para distinguir las redes BCC, FCC y HCP, tomando como parámetro a analizar el angulo que forma el átomo con sus vecinos.
- Análisis de Vecinos comunes (CNA) [59] Utilizado para distinguir átomos en redes BCC, FCC HCP o icosaedro, es una descomposición de la función de distribución radial (FDR) según los alrededores del par. Dos átomos están ligados, o se dicen vecinos, si se encuentran a una distancia (o radio de corte) menor o igual a r_c uno del otro, r_c se define como la posición del primer mínimo de la FDR. Para clasificar un átomo, se calculan 3 índices en base a la estructura local del átomo. El primer índice corresponde a los vecinos comunes entre el átomo y su par; el segundo índice hace referencia al número de ligaduras entre dichos vecinos comunes, y el último es el número de ligaduras en la cadena continua más larga entre los vecinos comunes. Para cada átomo con N vecinos, se generan N ternas que son comparadas con una referencia.

El éxito del algoritmo para clasificar correctamente una partícula depende del radio de corte. A su vez el r_c depende de la red a identificar, en el caso de una red FCC solo se consideran primeros vecinos, pero para BCC, es necesario tomar una segunda capa. Para sistemas de una única fase eso no es un limitante sin embargo, en este trabajo, nos encontramos con sistemas en transición en los cuales se presentan mezclas de fases. Por ello se utilizaran variantes o extensiones del algoritmo.

- CNA Adaptativo [56] En esta propuesta se define un radio de corte para cada átomo a partir de la estructura con la cual se lo quiere comparar, utilizando un promedio pesado de las distancias de la partícula a sus vecinos. Si bien su costo computacional aumenta al probar distintas redes de referencia, el autor reporta que en la practica solo es un 25 % más costoso que el CNA convencional al identificar átomos en redes BCC, FCC o HCP.
- CNA de intervalo (CNA-i) [60] En condiciones de alta temperatura, las fluctuaciones en las posiciones de las partículas dificultan la eleccion del radio de corte, por lo que los métodos CNA anteriormente descriptos arrojan falsos negativos (las partículas son catalogadas como defectos u "otra" cuando pertenecen a la estructura cristalina). Esta variante

prueba los distintos r_c posibles, teniendo en cuenta las distancias del átomo central a sus distintos vecinos.

- Polyhedral Template Matching (PTM) [61] Diseñado para arrojar resultados con mayor fidelidad en sistemas a altas temperaturas, este método compara la desviación cuadrática media (DCM) de la posición de un átomo y sus primeros y segundos vecinos con una plantilla (template) de la red perfecta a reconocer, teniendo en cuenta posibles rotaciones y diferencias de escala. Los átomos se clasifican como perteneciente a la red (o no) si su DCM es menor (o mayor) que un cierto valor definido por el usuario. Si se quiere diferenciar entre distintos arreglos, se elige el que provee un DCM menor. Además de reconocer diversas estructuras cristalinas (FCC, BCC, HCP, cubica simple, diamante hexagonal, entre otras), el algoritmo provee información sobre la orientación del cristal, y opcionalmente el tensor de tensiones. Larsen et.al [61] reportan que a mayor temperatura, los valores de DCM son mayores y más dispersos, pero siempre dan con valores de DCM de 0,1 o menores.

La herramienta de visualización Ovito [54] implementa en su versión gratuita el parámetro de simetría central, las variantes de CNA mencionadas y PTM. Tanto para PTM y CNA, el visualizador colorea las partículas según la estructura con las que lo identifica. Como puede observarse en las figuras 4.5 y 4.6 (y en los videos) , el algoritmo CNA-i es capaz de identificar las estructuras que forman los oxígenos de manera satisfactoria, estos se encuentran coloreados de verde, correspondiente a la fase FCC del hielo XVIII o de azul cuando el arreglo es BCC, en el hielo X. También es capaz de identificar ambas fases durante la transición. Dado que la transición que sufren los protones es de tipo sólido-líquido, los efectos de la temperatura son mucho más apreciables, las partículas fluctúan alrededor de la posición de equilibrio y el algoritmo CNA-i no es capaz de reconocer el arreglo FCC en la fase aislante. En las figuras 4.5 y 4.6 se ve que la gran mayoría de los protones se encuentran de color gris, correspondiente a la categoría "otro" .

Teniendo en cuenta que el sub-sistema de los protones se encuentra cerca de punto de fusión, es razonable que el algoritmo CNA falle, en consecuencia se analizó la estructura utilizando PTM. Tomando como ejemplo el sistema a 1817 K en el ciclo de enfriamiento, se probó realizar el análisis con distintos valores de corte para el DCM. En la figura 4.7 se observan las partículas coloreadas y un gráfico de barras con el número de átomos reconocidos como FCC y los que no pertenecen al cristal.

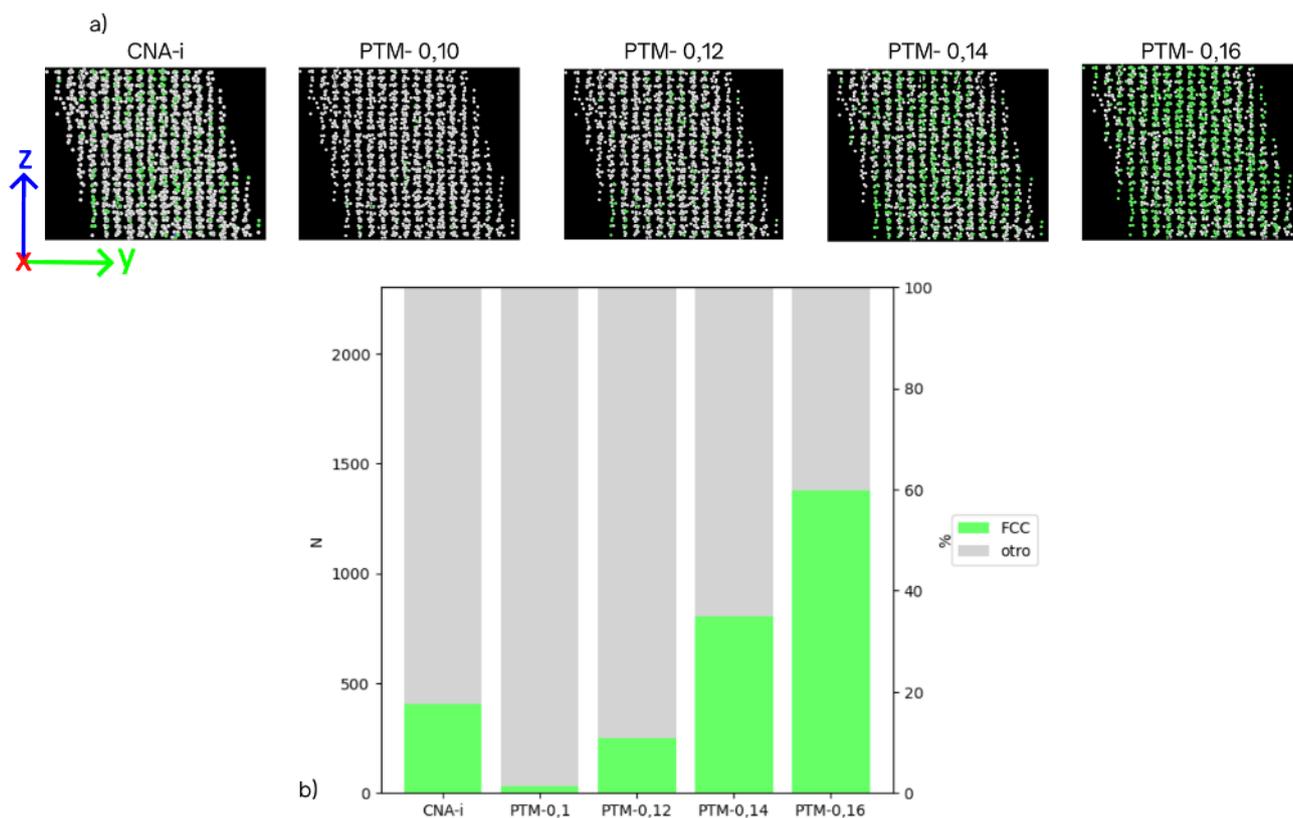


Figura 4.7: Análisis de estructura cristalina para las partículas de H a 1817 K a) imagen de las partículas coloreadas utilizando algoritmo de vecinos comunes y *Polyhedral template matching* utilizando distintos valores de corte para la desviación cuadrática media. Los átomos en verde son reconocidos como pertenecientes a la red FCC, y los grises corresponden a la categoría otro. b) número de átomos reconocidos por los distintos algoritmos como FCC y otro.

Para comprobar que la deficiencia de ambos algoritmos para reconocer la estructura se debe a las fluctuaciones térmicas, se sometió a la configuración inicial mostrada en la figura 4.7 a una minimización. Durante esta minimización se fijaron tanto las posiciones de los oxígenos como la forma de la caja. El proceso llegó a su fin al llegar a la tolerancia de fuerza que fue de 10^{-8} eV/Å. Durante el proceso se tomaron las posiciones de las partículas, puede observarse en la figura 4.8 de la izquierda la configuración final de las partículas. A simple vista las partículas se ven más ordenadas, además se observa que casi la totalidad de ellas, son reconocidas por CNA-i y por PTM como red FCC.

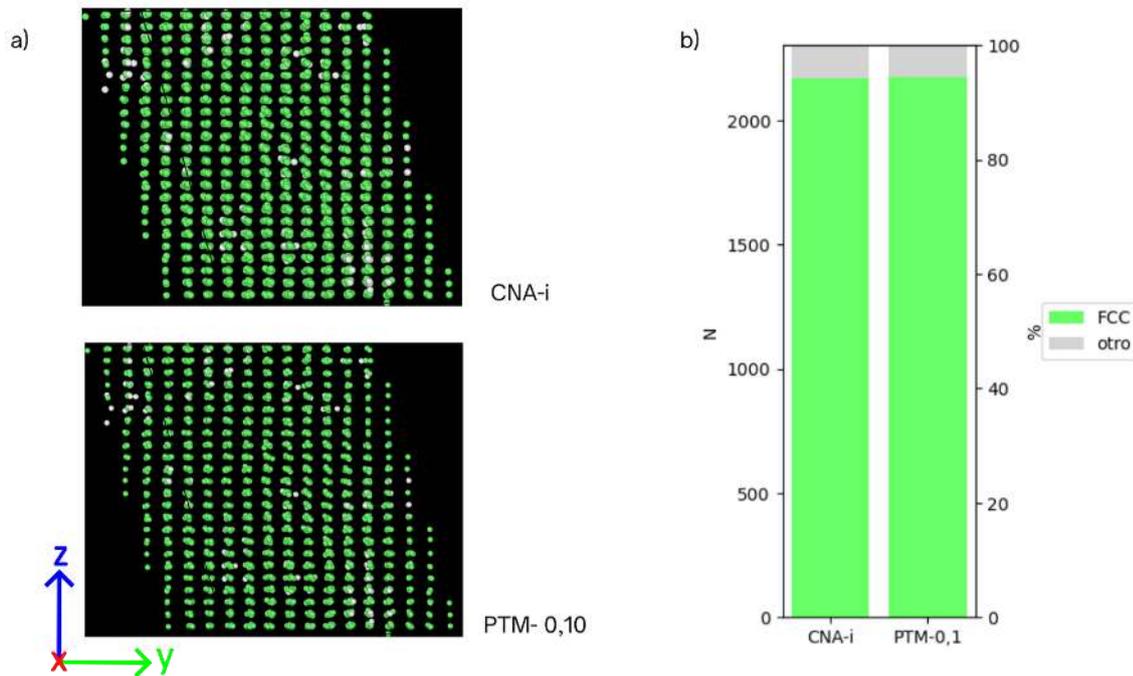


Figura 4.8: Análisis de estructura cristalina para las partículas de H a 1817 K luego de minimizar su energía a) imagen de las partículas coloreadas utilizando algoritmo de vecinos comunes (izquierda) y *Polyhedral template matching* utilizando un valor de corte para el DCM de 0,1. Los átomos en verde son reconocidos como pertenecientes a la red FCC, y los grises corresponden a la categoría otro. b) número de átomos reconocidos por los distintos algoritmos como FCC y otro.

Esto confirma que las fluctuaciones térmicas son las culpables de la dificultad para reconocer la estructura cristalina de los hidrógenos. Según los resultados reportados en [61], utilizando el algoritmo PTM, es posible aumentar la cota de corte del DCM para obtener mejores resultados a altas temperaturas. El histograma naranja de la figura 4.9, sugiere que un valor de corte de 0,2 es suficiente para reconocer la mayor parte de las partículas como red FCC. El problema con este valor de corte es que el algoritmo comienza a detectar partículas como pertenecientes a redes BCC y HCP, sugiriendo que es un valor demasiado alto para ser considerado confiable.

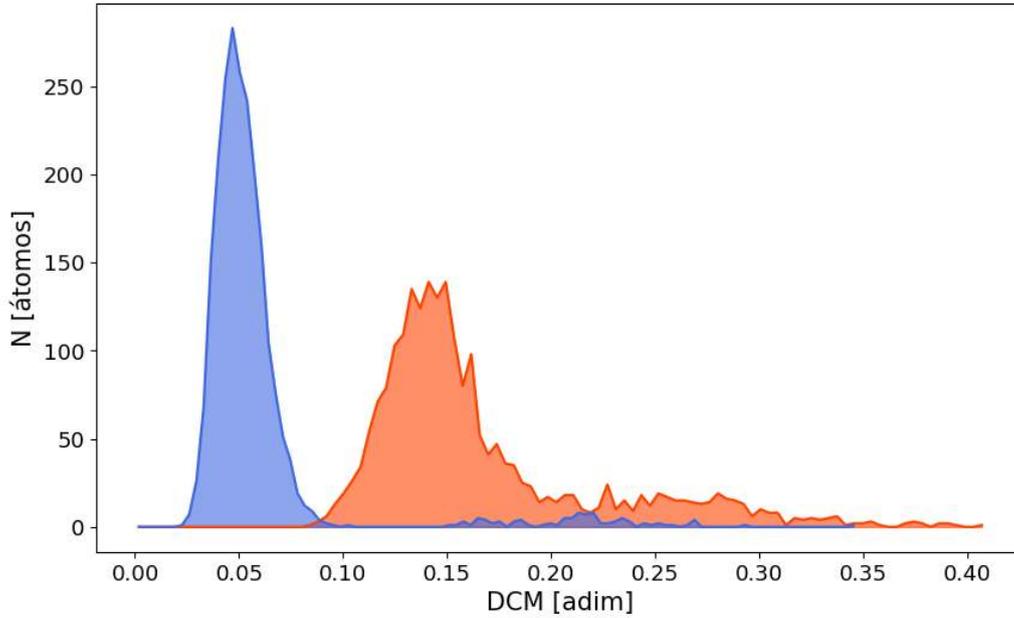


Figura 4.9: Histogramas de la desviación cuadrática media (DCM) del algoritmo *Polyhedral template matching* para las partículas de hidrógeno en una red FCC, en naranja a una temperatura de 1817 K, y en azul luego de realizar una minimización de la energía

Una característica que tienen en común todos estos algoritmos de reconocimiento de estructuras cristalinas utilizados es que son **locales**, es decir, clasifican un átomo como perteneciente a la red basándose en las relaciones que tiene con sus vecinos cercanos. Para cambiar el abordaje, e intentar reconocer como estructuras ordenadas los planos que forman los protones observados en la figura 4.5 y en los videos, se decidió utilizar el parámetro de orden **global** ρ definido por Allen y Tisdlesley en [62]

$$\rho(k) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (4.1)$$

donde N es el número total de partículas, \mathbf{r}_i es la posición de la i -ésima partícula y \mathbf{k} es un vector de la red recíproca de la red a identificar. Como se puede observar, el parámetro reúne las posiciones de todas las partículas del sistema en un único parámetro tal que, para un sólido cristalino el valor de $\rho(k)$ es de orden unitario, mientras que para un líquido, o un arreglo cristalino incorrecto, oscila alrededor de cero.

La elección del vector \mathbf{k} es de suma importancia en este proceso, ya que utilizar un vector incorrecto resulta en un valor del parámetro cercano a cero en todos los casos. En este trabajo el parámetro se utiliza para cuantificar lo observado cualitativamente en Ovito, que la transición líquido-sólido de los protones ocurre antes que la transición martensítica de los oxígenos. Es preciso encontrar vectores que produzcan una señal para únicamente una de las fases cristalinas a la vez.

Con el fin de facilitar la lectura y escritura, se refiere a vectores \mathbf{k}' , cuyas componentes son números enteros. La relación entre \mathbf{k} y \mathbf{k}' es la siguiente.

$$\mathbf{k}_{\text{FCC}} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{|\mathbf{k}'|a} * \mathbf{k}' \quad (4.2)$$

para las redes FCC y

$$\mathbf{k}_{\text{BCC}} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{|\mathbf{k}'|a} * \mathbf{k}' \quad (4.3)$$

para la red BCC, donde a es el parámetro de red. Los parámetros de red correspondientes se obtuvieron realizando un análisis de coordinación en Ovito obteniendo $a_H = 2.43 \text{ \AA}$ para la red FCC formada por los protones, $a_{O_{fcc}} = 3.04 \text{ \AA}$ y $a_{O_{bcc}} = 2.4 \text{ \AA}$ para las redes FCC y BCC que forman los oxígenos respectivamente.

Para las redes FCC la elección obvia es utilizar el vector $\mathbf{k}' = (1 \bar{1} 1)$, el $(0 0 1)$ en la orientación del sistema para los oxígenos y el $(1 0 0)$ para los protones. Sin embargo como puede observarse en la figura 4.10, la curva de color verde no cae a 0 luego de la transición como era de esperarse. Al calcular el valor de ρ utilizando el parámetro de red correspondiente a la red BCC (curva azul), se obtiene un valor más cercano a 1. Esto significa que el vector \mathbf{k} asociado al vector $\mathbf{k}' = (0 0 1)$, es un vector de la red recíproca de los oxígenos en ambos arreglos. Esto representa un problema, ya que no permite identificar claramente el cambio de fase. En el caso de los hidrógenos (curva naranja), el cambio de fase es claro, pero una vez que el sistema se encuentra cristalizado el valor de ρ fluctúa.

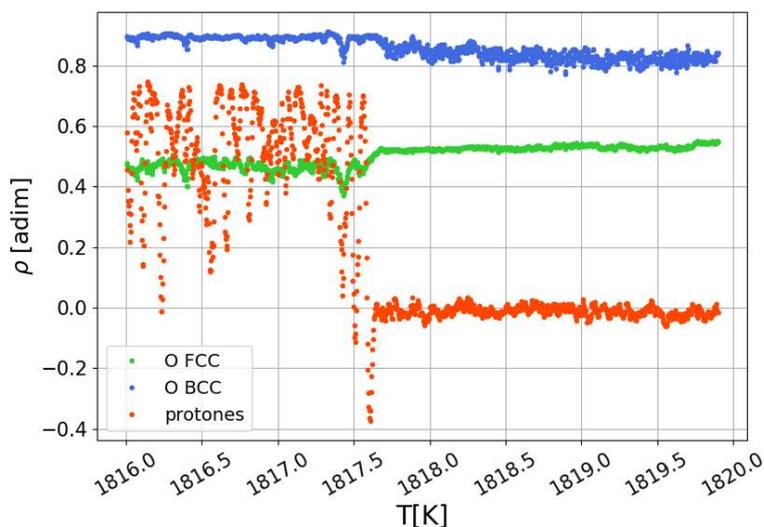


Figura 4.10: Parámetro de orden ρ en función de la temperatura para vectores de $\mathbf{k}' = (0 0 1)$ para las partículas de oxígeno y $\mathbf{k}' = (1 0 0)$ para los protones. La diferencia entre las curvas azul y verde es el parámetro de red utilizado, siendo $a_{O_{bcc}} = 2.44 \text{ \AA}$ para la curva azul, correspondiente a la red BCC y $a_{O_{fcc}} = 3.04 \text{ \AA}$ en el cálculo de los valores de la curva verde, correspondiente a la red FCC.

Luego de que intentar encontrar posibles direcciones para vectores de la red recíproca por inspección utilizando Ovito resultara un proceso demasiado lento, se creó un pequeño programa en Python utilizando las librerías de Ovito. El mismo recibe como entrada un archivo *dump* con las posiciones de las partículas en un instante, y el parámetro de red. E imprime como salida los vectores \mathbf{k}' para los cuales el valor del parámetro de red supera una cota definida por el usuario. En este caso las cotas elegidas fueron de 0,7 para las redes de los oxígenos en ambos casos y 0,4 para los protones.

El programa mencionado anteriormente arroja múltiples potenciales vectores. Al contrastar en Ovito, se ve que muchos de ellos no coinciden exactamente con el vector normal al plano de red real. Para este trabajo, basta con que el vector elegido arroje valores de parámetro mayores a 0,4 en la fase cristalina a reconocer, ya que oscila alrededor de 0 en otros casos. Por ello se decidió utilizar los vectores que presentaran menor variabilidad del parámetro en el rango de temperatura alrededor de

la transición, aún cuando el plano normal a estos no coinciden exactamente con el plano de red real. Los vectores elegidos se presentan en las tablas 4.2 y 4.3; al lector puede parecerle que los vectores resultan inusuales, esto se debe a la orientación del cristal en el sistema de referencia del visualizador Ovito.

En la figura 4.11 se visualiza el parámetro de orden global ρ para el ciclo de enfriamiento para los vectores \mathbf{k} que se encuentran en la tabla 4.2. Leyendo el gráfico de derecha a izquierda, se observa que alrededor de los 1819 K el orden los oxígenos en la red FCC comienza a decaer, para establecerse cercano a 0 alrededor de los 1818,5 K, temperatura a la cual desde el punto de vista de ρ hay un desorden generalizado, pues el valor para todas las estructuras es cercano a 0. Al descender T entre los 1818,5 K y los 1817,5 K, la curva azul correspondiente a la subred BCC de los O, comienza a aumentar pero decae nuevamente, para marcar un aumento a 0,7 recién alrededor de los 1817,5 K. En el caso de los protones (curva naranja), estos parecen ordenarse de forma gradual a partir de los 1818,5 K formando picos y valles hasta establecerse alrededor de 0,65 algo antes de los 1817,5 K. Desde este enfoque global, los protones se ordenan antes de que los O estén definitivamente en una red BCC. Algo importante para notar, es que el parámetro global no reconoce la mezcla de fases FCC y BCC de los oxígenos como una estructura ordenada.

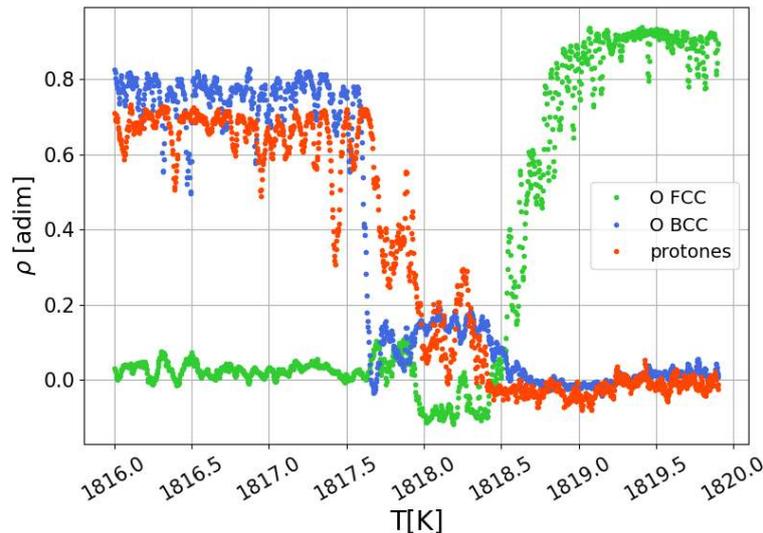


Figura 4.11: Parámetro de orden ρ en función de la temperatura para el ciclo de enfriamiento.

A fin de comparar estos resultados utilizando un parámetro local, en la figura 4.12 se encuentran graficados los valores relativos de partículas reconocidas como pertenecientes a cada red cristalina por CNA-i. Como primer diferencia notable se observa la deficiencia de CNA-i de reconocer la es-

	XVIII ->X	
	\mathbf{k}'	\mathbf{k}
O FCC	(0 17 6)	(0 3,375 1,191)
O BCC	(0 -20 11)	(0 -3,196 1,758)
Protones	(2 -3 5)	(1,452 -2,177 3,623)

Tabla 4.2: Valores de los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}' elegidos para las distintas fases, en el ciclo de enfriamiento (XVIII->X).

estructura de los protones, alcanzando un valor máximo de alrededor del 20%. Para el caso de los oxígenos, una diferencia con el parámetro global es que en este caso las mezclas de fase FCC y BCC sí son reconocidas como estructuras cristalinas. Localmente, las partículas identificadas como FCC comienzan a decaer recién alrededor de los 1818,5 K, representando una diferencia de 0,5 K respecto a ρ . También se observan picos y valles a contra-fase entre las fases FCC y BCC, cuando la fase FCC presenta un máximo local, la BCC se encuentra en un mínimo. Desde el punto de vista local, la deficiencia del algoritmo CNA-i en reconocer el orden de los protones dificulta el análisis.

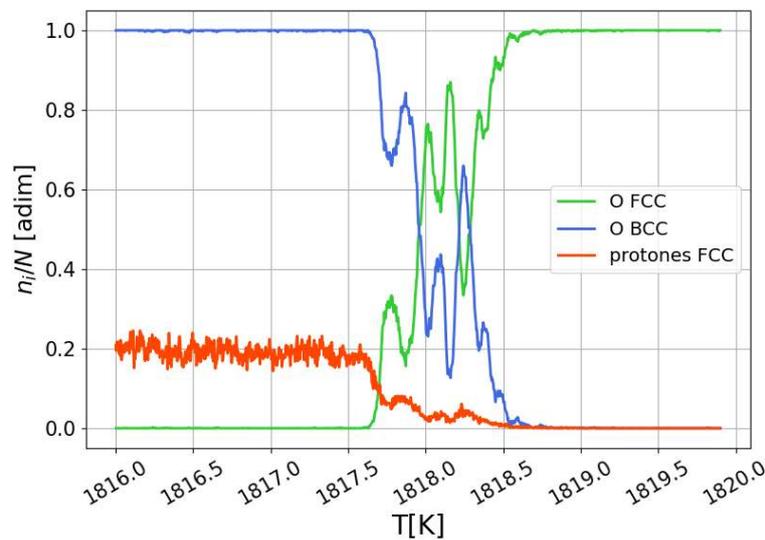


Figura 4.12: Número de partículas reconocidas como pertenecientes a la estructura cristalina por el algoritmo de análisis de vecinos comunes de intervalo n_i , sobre el número de partículas de una misma especie totales en función de la temperatura alrededor de la transición de fase en el ciclo de enfriamiento.

Combinando el parámetro de orden ρ para los protones y el número relativo de oxígenos en BCC dado por CNA-i en un mismo gráfico, ambos valores en función de T, se obtiene la figura 4.13. Es curioso como ambas curvas presentan estos picos y valles siendo que se encargan de reconocer estructuras diferentes mediante técnicas diferentes.

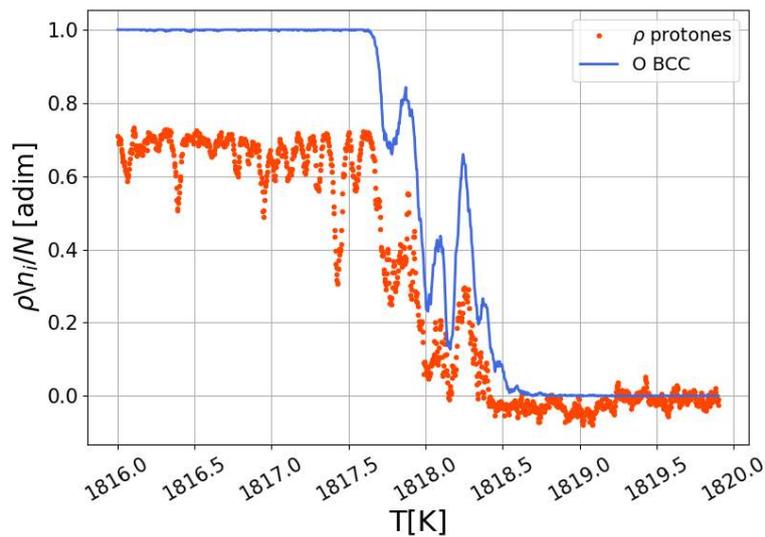


Figura 4.13: Comparación entre el parámetro de orden global ρ correspondiente a los protones en un arreglo FCC y la fracción del número de partículas de Oxígeno en BCC obtenido a partir del análisis de vecinos comunes de intervalo.

Teniendo en cuenta la similitud entre las curvas de la figura 4.13 se decidió monitorear los cambios que presenta la caja de simulación durante la transición. En la figura 4.14 se observa la caja de simulación antes y después de la transición, la coloración de las aristas y ángulos se establece para facilitar la visualización de las siguientes figuras.

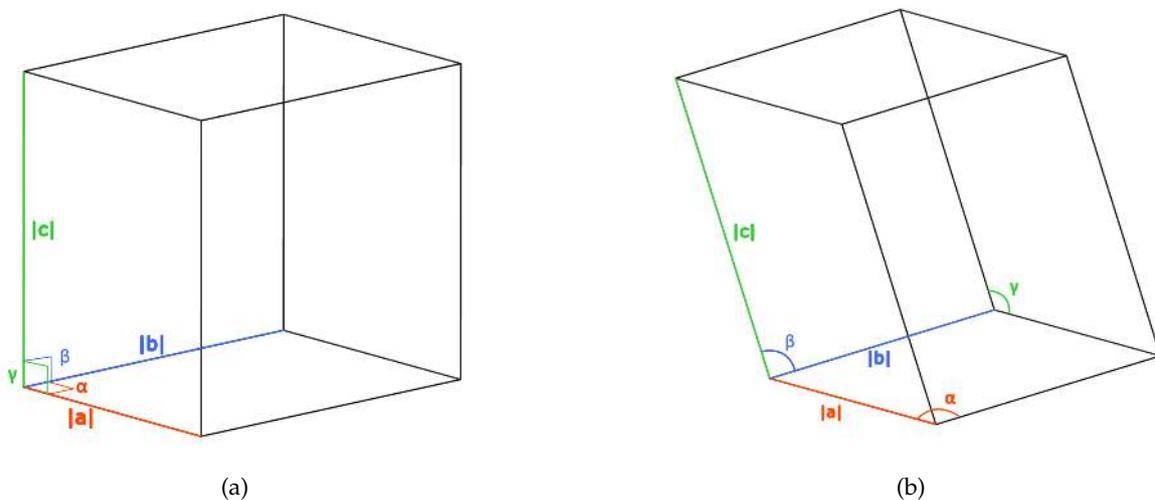


Figura 4.14: Esquema de la caja de simulación, a) antes de la transición con el sistema en fase superiónica y b) luego de que el sistema transicione a la fase aislante.

Observando la figura 4.15, en la que se encuentra graficada la magnitud de las aristas de la caja de simulación en función de T , se ve que la magnitud de b , inicialmente en la dirección y , también presenta estos picos y valles. En la figura 4.16 se encuentra la magnitud de los ángulos de la caja en función de la temperatura. α corresponde al ángulo entre a y b , β entre b y c y γ entre a y c . Inicialmente todos los ángulos son de 90° , correspondientes a una caja ortogonal, conforme la temperatura disminuye y el sistema transiciona, la caja se deforma, presentando picos y valles a las mismas temperaturas que el parámetro de orden ρ para los protones y el número relativo de partículas de

oxígeno en BCC.

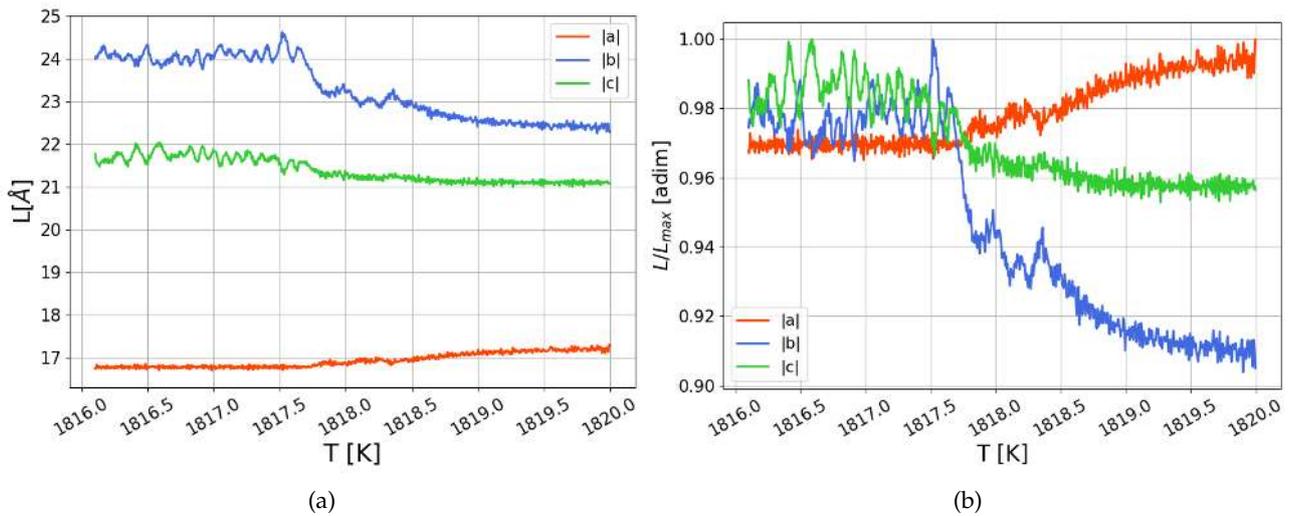


Figura 4.15: a) Magnitud de las aristas de la caja de simulación L en función de la temperatura, inicialmente a, b y c corresponden con la dirección x, y, z respectivamente. b) Magnitud normalizada de las aristas de la caja L . L_{max} corresponde al valor máximo alcanzado por cada arista en el intervalo de T observado.

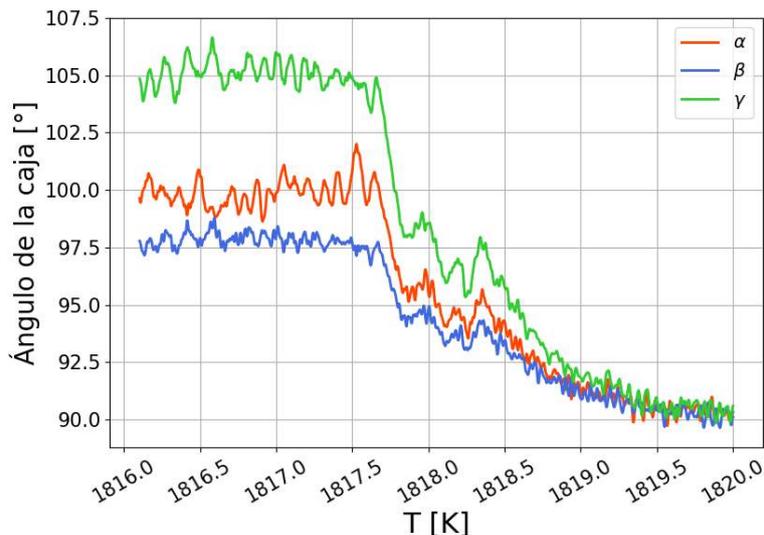


Figura 4.16: Ángulos de la caja en función de la temperatura T. Ciclo enfriamiento

Dejando de lado el ciclo de enfriamiento, correspondiente a la transición de hielo XVIII a hielo X, en lo que resta del capítulo se realiza un análisis similar de la transición inversa de hielo aislante X a superiónico XVIII. Como primer diferencia notable, es que esta transición ocurre a mucha mayor temperatura que su inversa, esto se debe al sobrecalentamiento del sistema. Los efectos de que el sistema se encuentre más caliente son evidentes, es aun más difícil reconocer las estructuras cristalinas.

En la figura 4.17 se observa el parámetro de orden global ρ en función de la temperatura. Los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}' utilizados se encuentran en la tabla 4.3. Los valores máximos alcanzados por el parámetro para las fases cristalinas del hielo X son menores que en la transición XVIII- \rightarrow X, esto probablemente se deba a la mayor magnitud de vibraciones térmicas del sistema.

	X -> XVIII	
	k'	k
O FCC	(12 7 -5)	(2,909 1,697 -1,212)
O BCC	(-11 8 8)	(-2,542 1,849 1,849)
Protones	(-12 0 17)	(-2,580 0 3,655)

Tabla 4.3: Valores de los vectores k y k' elegidos para las distintas fases, en el ciclo de calentamiento (X->XVIII).

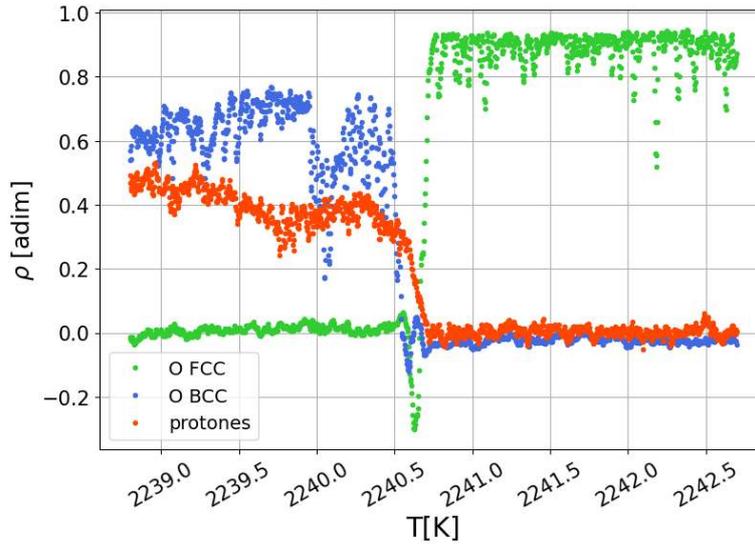


Figura 4.17: Parámetro de orden global, ciclo calentamiento

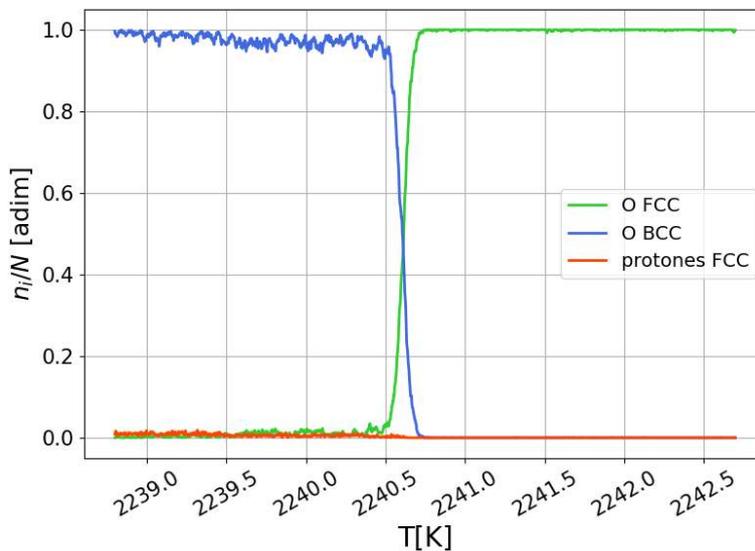


Figura 4.18: Fracción de partículas en determinada estructura, obtenido a partir de CNA. ciclo calentamiento

En este caso, se observa que las sub-transiciones ocurren simultáneamente, los protones fusionan mientras que los oxígenos pasan de red BCC a FCC. Además se contempla una diferencia en la "rapidez" de las transiciones, observando la figura 4.11, desde que el valor de ρ correspondiente a los

oxígenos en red FCC (curva verde) comienza a descender a los 1819 K hasta que tanto el valor de ρ para los protones como para los oxígenos en red BCC (curvas naranja y azul) se establecen en valores de alrededor de 0,65 y 0,7 respectivamente a los 1817,5 K hay una diferencia de 1,5 K, que para la tasa de enfriamiento de 0,6 K/ps se traduce en 2,5 ps. Viendo la figura 4.17, el intervalo es mucho menor; las curvas naranja y azul, nuevamente correspondientes al orden de los protones y a los oxígenos en BCC comienzan a descender alrededor de los 2240,5 K y la curva verde, que mide el orden de los oxígenos en una red FCC se encuentra en un valor de 0,9 a los 2240,75 K, obteniendo un intervalo de 0,25 K o 0,42 ps.

Capítulo 5

Borde de Grano

5.1. Introducción

Hasta ahora, en este trabajo, se han utilizado muestras iniciales de cristales perfectos; si bien es posible crearlos experimentalmente esto se limita a unos pocos materiales, en general metales puros. Dadas las condiciones extremas de presión y temperatura, y a los intrincados montajes experimentales necesarios para obtener muestras de hielo XVIII, no se tiene el control necesario para generar muestras cuya fase cristalina sea perfecta. Tampoco se espera que los cristales formados naturalmente que posiblemente se encuentran en Urano y Neptuno carezcan de imperfecciones. El querer acercarse a la realidad con las muestras a simular es una de las causas para introducir defectos en las muestras iniciales.

Otra razón por la cual es de gran interés introducir defectos en las estructuras cristalinas, es el rol que estos tienen durante las transiciones de fase. Como ejemplo ilustrativo puede mencionarse la transición de fase de hielo Ih a agua líquida, esta sucede en la superficie libre, que oficia de defecto en la red y sitio de nucleación de la fase líquida. Además estos afectan las propiedades físicas y mecánicas de los materiales.

Los defectos en la red cristalina se clasifican según su geometría o dimensión en:

- Defectos puntuales
 - Vacancia
 - Defecto Intersticial
 - Defecto de sustitución
- Defectos lineales o dislocaciones.
 - Dislocación de arista
 - Dislocación helicoidal
 - Mixta
- Defectos planares
 - Superficies libres
 - Bordos de Grano
 - Maclas

- Torsiones
- Fallas de apilamiento
- Defectos volumétricos.
 - Poro o vacío tridimensional
 - Precipitado tridimensional

El defecto elegido a introducir en la muestra inicial de hielo XVIII es un borde de grano; formando un bicristal. Generalmente los bordes de grano se presentan en policristales. Al cristalizar desde distintos puntos de nucleación en distintas orientaciones, al crecer; estos cristales se juntan formando un borde de grano. En la figura 5.1 puede observarse la muestra inicial utilizada. En la misma se visualizan los átomos pertenecientes a los granos y al borde y anti-borde para preservar las condiciones periódicas de contorno. El borde es de tipo $\Sigma 5$.

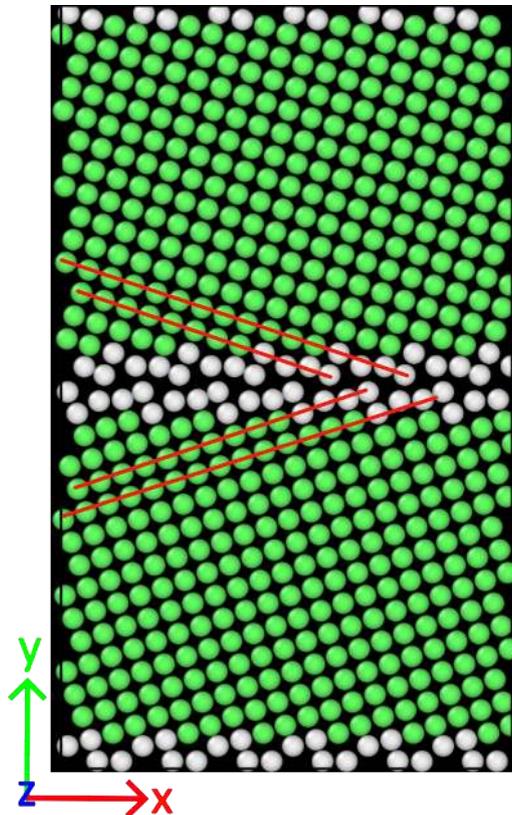


Figura 5.1: Átomos de oxígeno de la muestra inicial coloreados por CNA. En verde se observan los átomos reconocidos como FCC, en gris los pertenecientes a un defecto, en este caso el borde de grano. Las líneas rojas se encuentran a efectos de facilitar la visualización de la diferencia en las orientaciones de los granos.

5.2. Histéresis

Como se comentó al principio del capítulo, la presencia de defectos resulta en entornos favorables para que ocurran las transiciones de fase. A fin de observar como se comporta el material en presencia de un borde de grano se procedió a realizar distintas simulaciones entre hielo XVIII y hielo X. A la muestra de la figura 5.1, junto con los protones correspondientes; se la minimizó y relajó para luego

aumentar y disminuir su temperatura. Nuevamente se comenzó con el sistema a 2300 K y se lo llevó a 1700 K, en este caso solo se utilizaron 2 tasas de cambio distintas de 0,6 K/ps y 0,3 K/ps. Nuevamente todos los tiempos simulados y de cálculo se encuentran en la tabla A1 del apéndice.

En la figura 5.2 se observa la energía potencial del sistema en función de la temperatura. En el caso del ciclo de enfriamiento, para ambas tasas de cambio comparando con lo observado en la figura 4.1 para el cristal perfecto, no se aprecia una diferencia significativa en la temperatura de transición de hielo XVIII a hielo X. En el caso contrario para la transición aislante \rightarrow superiónico se ve un marcado descenso de la temperatura de transición, desde aproximadamente los 2240 K a alrededor de los 2000 K.

En este caso se eligió graficar en colores diferentes los ciclos de enfriamiento y calentamiento ya que al observar detenidamente, los valores de energía para la fase superiónica luego de las transiciones es menor a la energía inicial del sistema. Esto sugiere que el sistema no volvió al estado de partida.

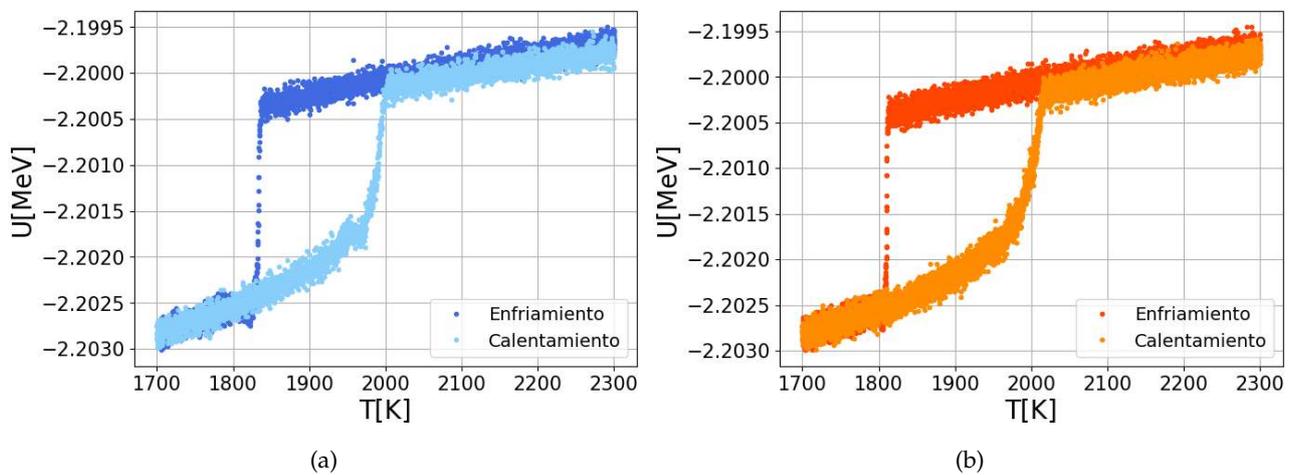
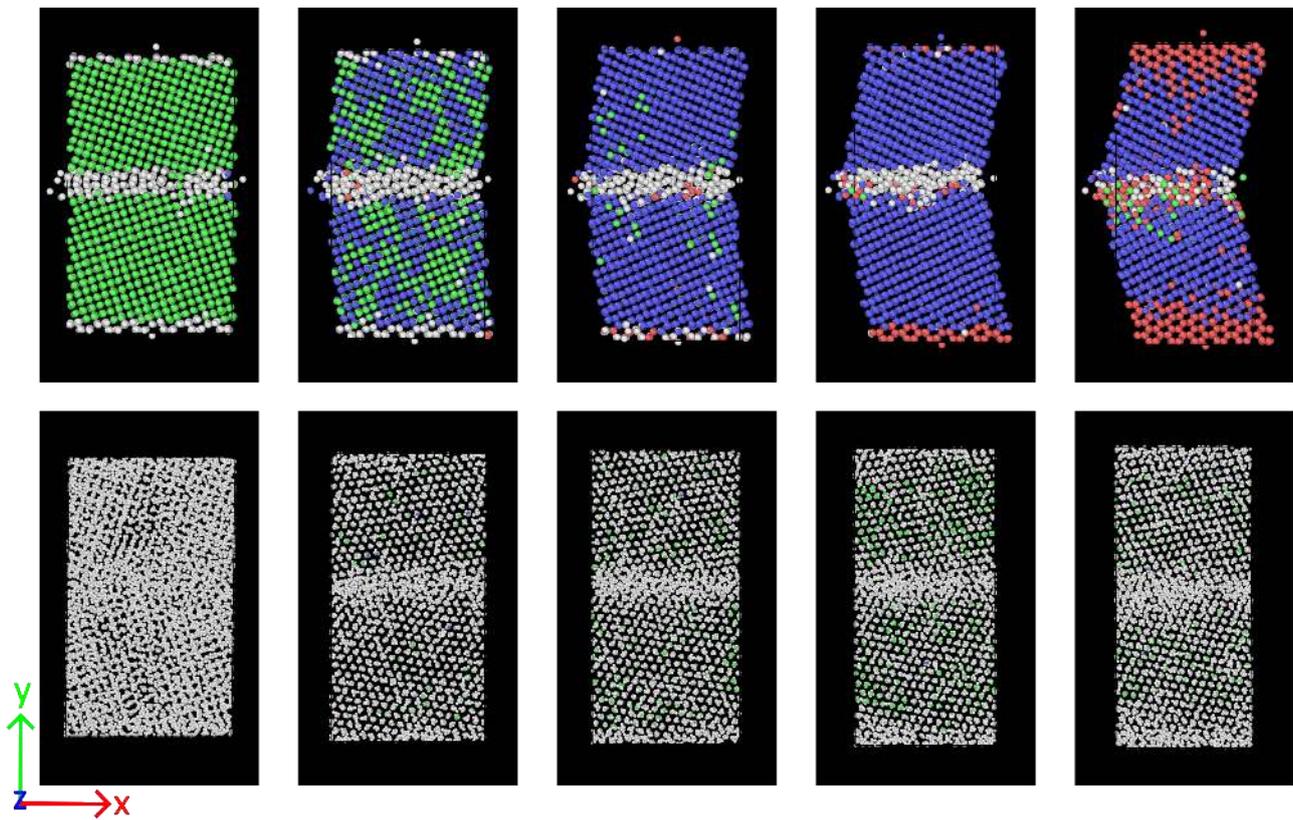


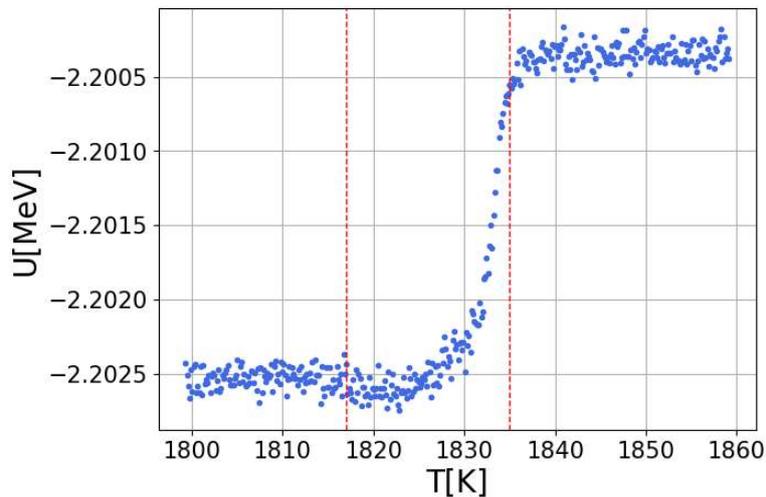
Figura 5.2: Energía potencial total (U) del sistema (4752 oxígenos, 9504 hidrógenos) en función de la temperatura (T) para el borde de grano para distintas tasas de cambio de la temperatura. En color más oscuro se observan los ciclos de enfriamiento y más claro de calentamiento. a) 0,6 K/ps. b) 0,3 K/ps

En las figuras 5.3 y 5.4 se pueden observar (vista superior) las partículas coloreadas por CNA-i alrededor de las transiciones para la simulación a una tasa de 0,6 K/ps; junto con la energía potencial en función de T . Enfocándonos primero en la figura 5.3, correspondiente a la transición de HS a hielo X; las primeras 2 imágenes nuevamente evidencian la desincronización entre las subtransiciones. El gráfico de U vs. T sugiere que en la primer imagen la transición ya comenzó, observando detenidamente, en los protones ya se comienza a ver un orden por capas.

En la imagen central, en la cual el sistema ya se encuentra en la fase aislante, puede verse como desde el borde de grano comienza a formarse un núcleo de partículas en un arreglo que CNA-i reconoce como hexagonal compacto (HCP). Posteriormente este núcleo comienza a expandirse, ganando terreno sobre la fase BCC. Si bien se esperaba que esta transición fuera muy similar a la del cristal perfecto debido a que ocurren a T cercanas, las imágenes coloreadas por CNA muestran que para las partículas de O esto no fue así.



(a)



(b)

Figura 5.3: Secuencia de *dumps* de las partículas de oxígeno (superior) y de hidrógeno (inferior) coloreadas por CNA-i alrededor de la transición en el ciclo de enfriamiento. Las partículas se observan desde arriba, quedando a la vista el plano x-y. Los colores corresponden a las estructuras, verde \rightarrow FCC, azul \rightarrow BCC, rojo \rightarrow HCP, blanco ninguna de las anteriores. Las imágenes de la izquierda corresponden a una temperatura objetivo de $T = 1835,3$ K la de la derecha de $T = 1817,3$ K. En la parte inferior de la figura se encuentra graficada la energía potencial total (U) (4752 oxígenos, 9504 hidrógenos) en función de la temperatura T. Las líneas punteadas rojas se encuentran a las temperaturas mínima y máxima de las partículas en las imágenes de la figura.

La figura 5.4, que muestra la transición inversa. Como primer diferencia con el cristal perfecto ya se había notado la disminución de la temperatura de transición. Con la información aportada por la

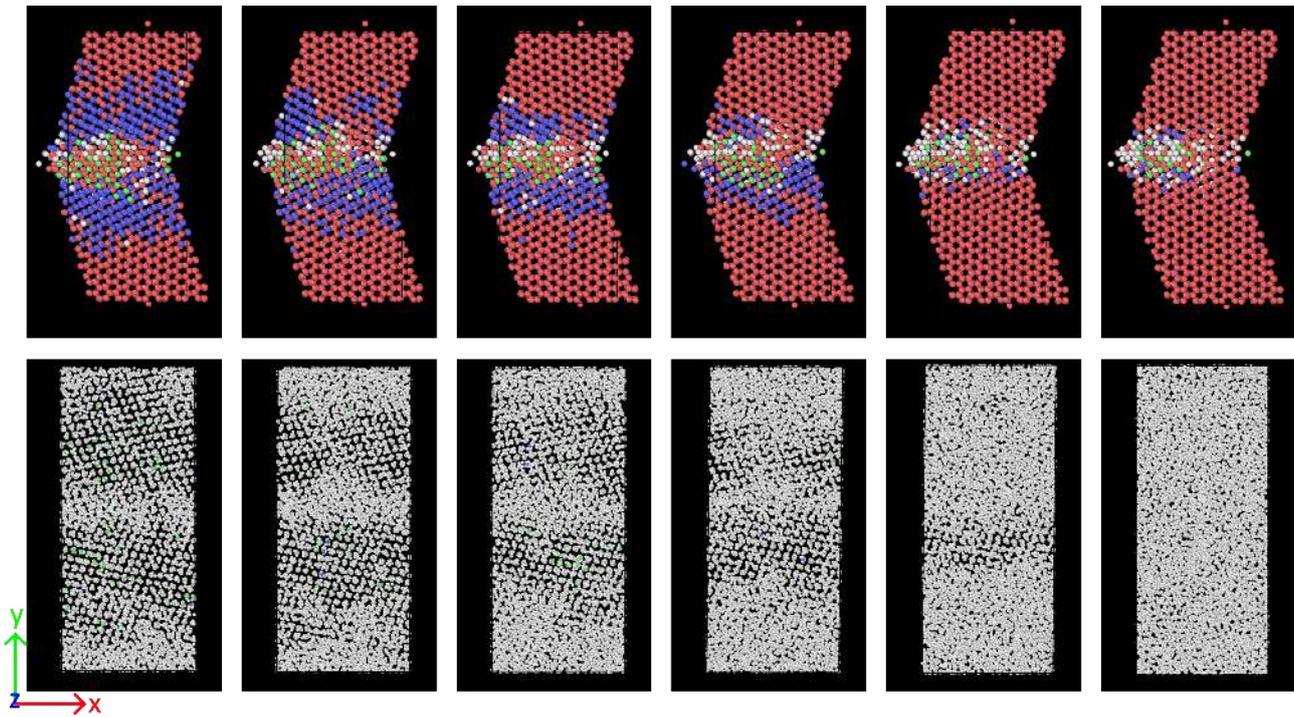
figura 5.3 , y la primer imagen de 5.4 ya se sabe que el punto de partida es drásticamente diferente. En lugar de partir de un monocristal de hielo X, se tiene una mezcla de fases BCC y HCP en los O y un bicristal de red FCC en los H.

Si bien nuevamente CNA-i falla en reconocer la estructura que forman los protones, desde la vista superior de la figura 5.4 es posible diferenciar visualmente las estructuras cristalizadas de aquellas que se encuentran en estado líquido. Siguiendo la secuencia de imágenes, se observa que en este caso, que la fase líquida comienza a crecer desde el borde de grano hacia el centro del cristal, a diferencia de la fusión homogénea exhibida por el CP. Es posible que esta sea una de las causas de la marcada diferencia entre las temperaturas de transición, en este caso el sistema tiene una superficie desde la cual la fase líquida puede crecer.

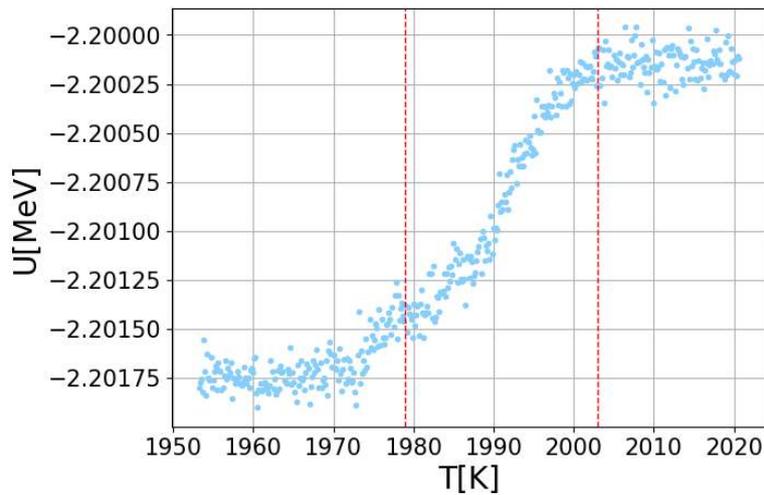
Para las partículas de O, es posible guiarse por el código de colores de CNA-i. Es pertinente mencionar que esta clasificación depende de qué algoritmo se utiliza, los resultados son diferentes al utilizar CNA Adaptable, sobretodo en los bordes entre las fases HCP y BCC. Se eligió utilizar CNA-i porque según lo reportado en [60], este realiza un mejor trabajo a la hora de resolver clasificaciones ambiguas (según CNA convencional, un átomo pertenece a ambas estructuras cristalinas), sin presentar un sesgo por alguna de las estructuras involucradas.

La fase HCP cada vez representa una mayor proporción del cristal, creciendo desde el borde de grano hacia el centro. En el estado final, donde los protones ya se encuentran en estado líquido, se observa que el anti-borde (o borde exterior) desaparece, convirtiéndose en parte del cristal de HCP. Como se hipotetizó al observar la diferencia en la energía potencial entre el HS inicial y esta fase final, el sistema de los O no vuelve a la estructura FCC original.

Al ver las imágenes de la figura 5.4 de ambas especies en conjunto, pareciera que la fase de HCP de los oxígenos se desencadena a partir del desorden de los protones. Es pertinente aclarar que la simulación a una tasa de 0,3 K/ps exhibe los mismos resultados. Inicialmente los protones comienzan a ordenarse, luego los oxígenos transicionan a una fase BCC, la fase HCP de los O comienza a crecer desde el BG. Para el ciclo de calentamiento el sistema termina con los O en HCP con un defecto en la zona central; mientras que los protones difunden.



(a)



(b)

Figura 5.4: secuencia de *dumps* de las partículas de oxígeno (superior) y de hidrógeno (inferior) coloreadas por CNA-i alrededor de la transición en el ciclo de calentamiento. Los colores corresponden a las estructuras, verde ->FCC, azul ->BCC, rojo ->HCP, blanco ninguna de las anteriores. Las partículas se observan desde arriba, quedando a la vista el plano x-y. Las imágenes de la izquierda corresponden a una temperatura objetivo de $T = 1978,7$ K las de la derecha de $2002,7$ K, obteniendo una diferencia de $4,8$ K entre imágenes sucesivas. En la parte inferior de la figura se encuentra graficada la energía potencial total (U) (4752 oxígenos, 9504 hidrógenos) en función de la temperatura T . Las líneas punteadas rojas se encuentran a las temperaturas mínima y máxima de las partículas en las imágenes de la figura.

5.3. Análisis estructural

Al analizar la estructura del material ya se vio que las altas fluctuaciones térmicas juegan un papel importante a la hora de determinar si un átomo pertenece a una red cristalina o no. Debido a esto en esta sección se trabaja con configuraciones de mínima energía. Para un primer acercamiento se minimizaron únicamente las posiciones de muestras a $T = 1700$ K, la menor temperatura disponible. Esto se realizó para ambas tasas trabajadas. Las dimensiones de la caja se mantuvieron constantes, en una primera etapa se minimizaron las posiciones de los protones, y luego las de las partículas de O.

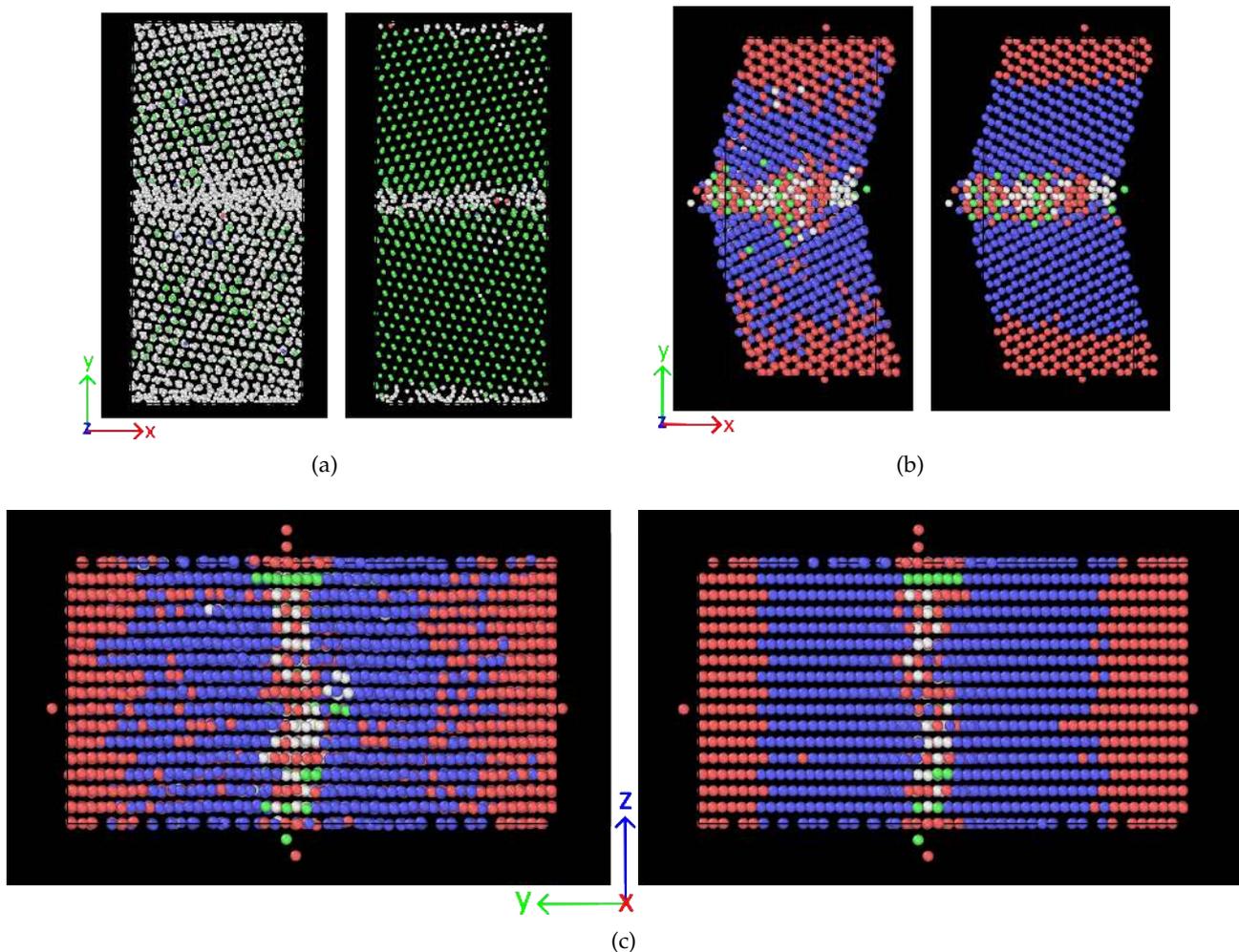


Figura 5.5: Partículas del borde de grano a una temperatura de 1700 K para una tasa de enfriamiento de 0,6 K/ps. Los átomos se encuentran coloreados por CNA-i, los de color verde corresponden a una estructura FCC, azul a BCC, rojo HCP y blanco a la categoría "otro". Las imágenes de la derecha corresponden a las configuraciones minimizadas. . a) hidrógenos b) oxígenos vistos desde arriba c) oxígenos vistos lateralmente.

En la figura 5.5 se observan las partículas coloreadas por CNA-i para la simulación a una tasa de 0,6 K/ps antes y después de realizar la minimización. En la figura a) se observan los protones vistos desde arriba; nuevamente se ve como al eliminar las fluctuaciones térmicas, el algoritmo CNA-i es capaz de reconocer la red FCC con éxito. Esto permite identificar con mayor claridad que los protones también forman un bicristal, y que la posición del borde y antiborde de grano es similar a la del BG

inicial, visible en la figura 5.1. Las imágenes b) y c) muestran las partículas de O vistas desde arriba y de forma lateral respectivamente. En este caso al comparar las imágenes del antes y después de las partículas de O se observa que el borde entre las fases BCC y HCP se ordena.

De forma similar en la figura 5.6 se observan las partículas para la simulación a tasa de $0,3 \text{ K/ps}$ a $T = 1700 \text{ K}$ coloreadas por CNA-i. En este caso además de observar el aumento de orden en general, en la imagen c) se ve claramente que aparece un defecto diferente al borde de grano inicial; una falla de apilamiento.

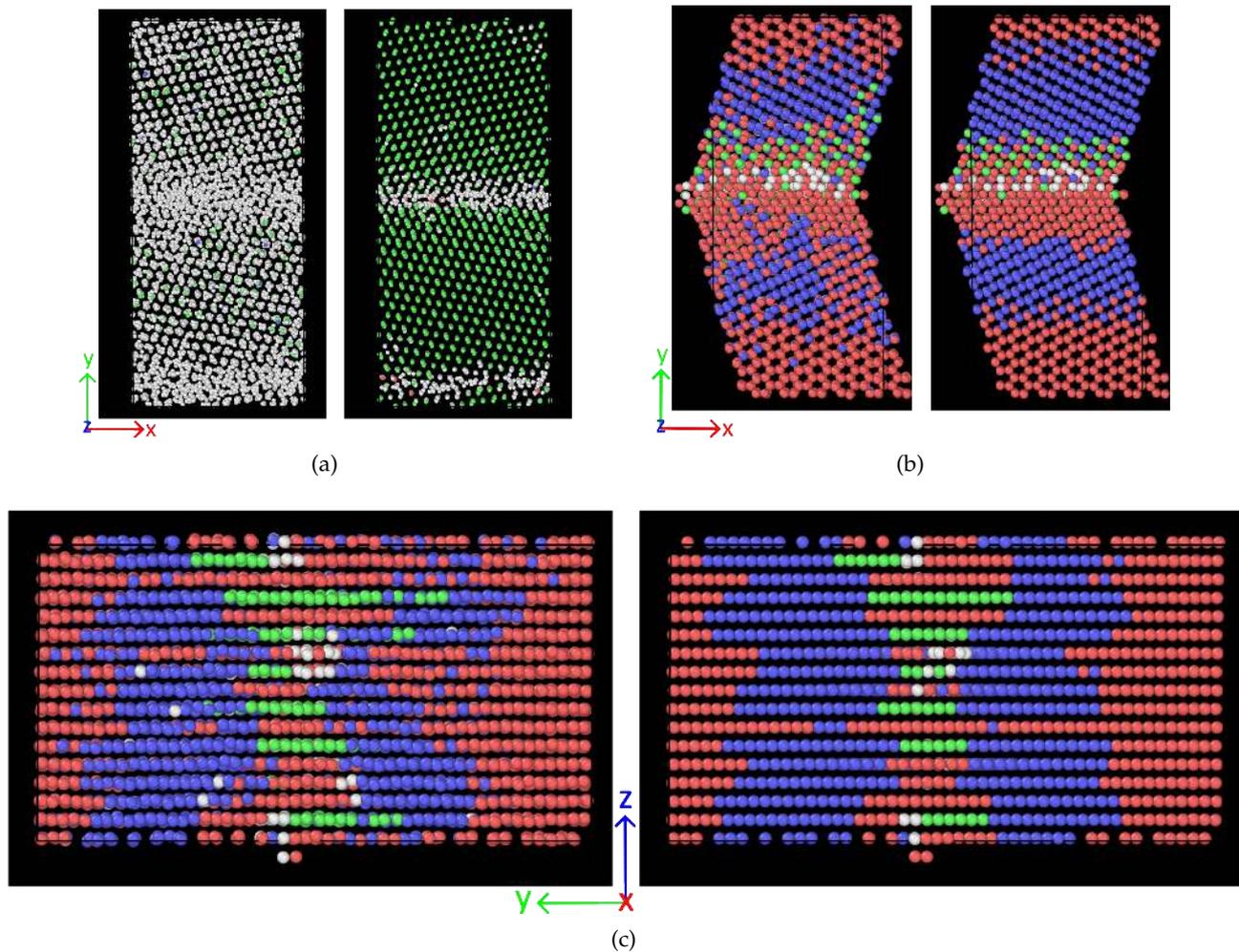


Figura 5.6: Partículas del borde de grano a una temperatura de 1700 K para una tasa de enfriamiento de $0,3 \text{ K/ps}$. Los átomos se encuentran coloreados por CNA-i, los de color verde corresponden a una estructura FCC, azul a BCC, rojo HCP y blanco a la categoría "otro". Las imágenes de la derecha corresponden a las configuraciones minimizadas. a) hidrógenos b) oxígenos vistos desde arriba c) oxígenos vistos lateralmente.

Se procedió a correr una simulación completa a una tasa de cambio de $0,6 \text{ K/ps}$ en la cual se minimizó la estructura y se generó el archivo correspondiente a estas posiciones cada 6 K . Con completa se refiere a el ciclo de enfriamiento y calentamiento. En este caso solo se minimizaron las partículas de O, dejando a los protones fuera del cálculo de la energía. En la figura 5.7 se observan las partículas de O a 1700 K antes y después de la minimización. Comparando con lo observado en la figura 5.5, en este caso los efectos de la minimización en la estructura cristalina son mucho más sutiles.

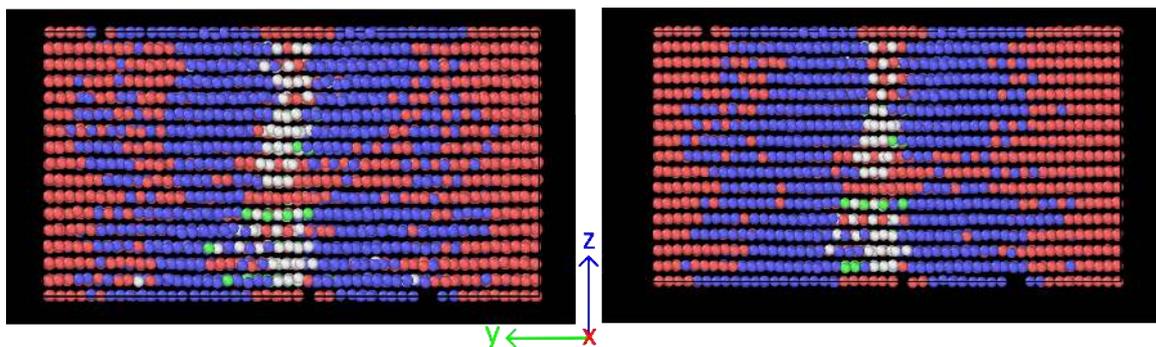


Figura 5.7: Partículas de O del bicristal a una T de 1700 K antes y después de minimizar su energía. Los átomos se encuentran coloreados por CNA-i, los de color verde corresponden a una estructura FCC, azul a BCC, rojo HCP y blanco a la categoría “otro”.

5.4. Ciclos sucesivos

Dado que la configuración final de las simulaciones para el bicristal es diferente de la inicial, resulta interesante estudiar que ocurre si se toma esta configuración final como punto de partida inicial. Esto fue realizado haciendo 4 ciclos de enfriamiento-calentamiento a una tasa de cambio de la temperatura de 0,6 K/ps. El primer ciclo corresponde a lo observado anteriormente, comenzando desde HS XVIII a 2300 K, el sistema se enfrió hasta los 1700 K. Luego esta fase final compuesta por los oxígenos en HCP y los hidrógenos en estado líquido sufrió el mismo proceso, y así sucesivamente hasta completar un total de 4 ciclos.

En la figura 5.8 se observan los gráficos de Energía potencial vs T para los ciclos sucesivos. Como era de esperarse en el primer ciclo se obtienen resultados similares a los mostrados en la figura 5.2 a). Para el segundo ciclo se observa una caída drástica en la T de la primer transición respecto del primer ciclo. En el caso de la transición del ciclo de calentamiento, la temperatura también desciende respecto del primer ciclo pero esta diferencia es menor. Para el tercer y cuarto ciclo los resultados son similares a los observados en el segundo ciclo.

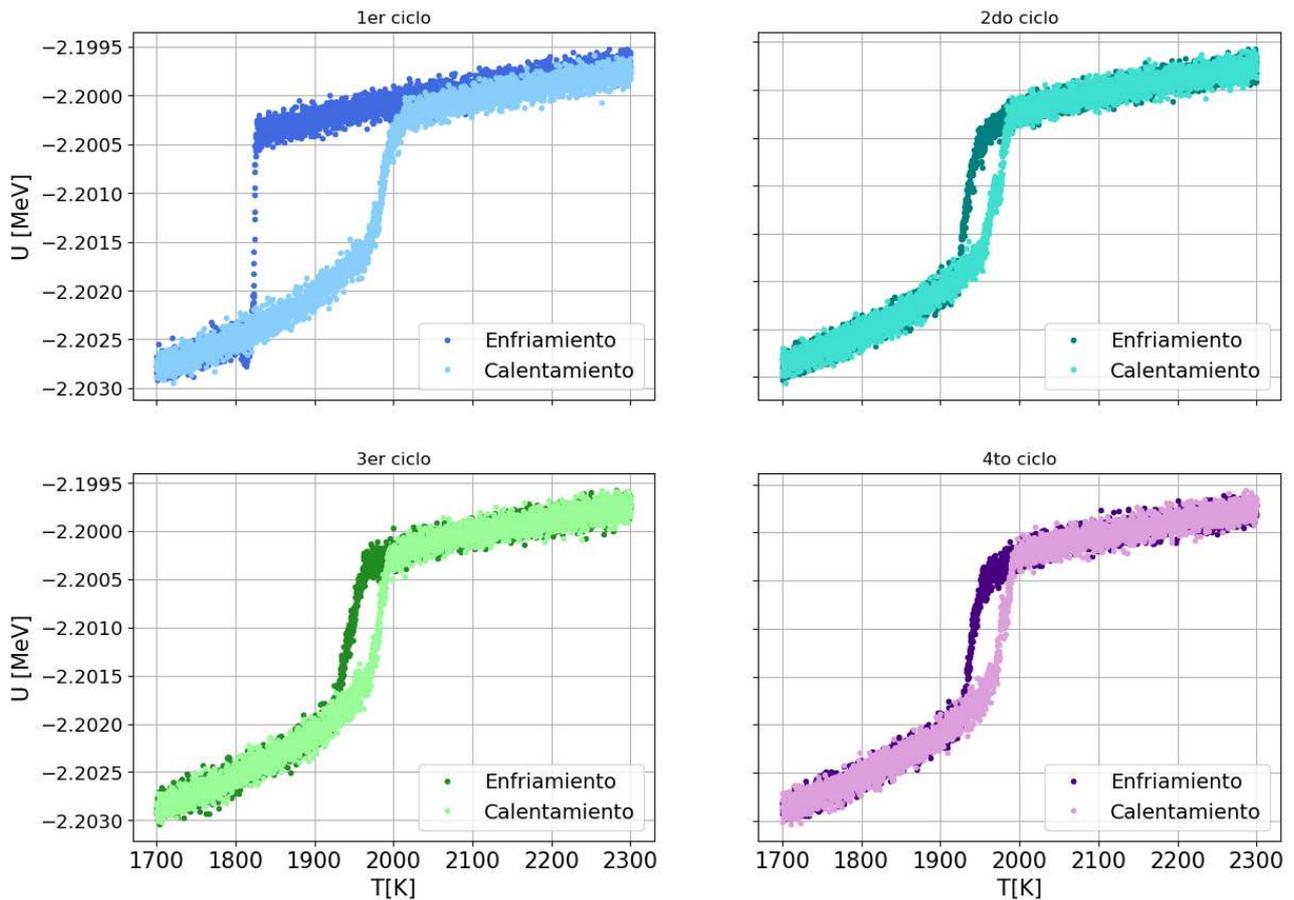


Figura 5.8: Energía potencial total (U) para el sistema compuesto por 4752 oxígenos y 9504 hidrógenos en función de la temperatura para el bicristal, ciclos sucesivos

Al mirar qué sucede con las partículas para el 2do ciclo de enfriamiento, en la figura 5.9 en los primeros 2 *dumps* de los protones se observan efectos de nucleación cristalina, ubicados contiguamente a la región con defectos del cristal HCP de los O. Al crecer esta región cristalina de los protones, también desde el centro, la región BCC de los O crece. Nuevamente los efectos de nucleación en los protones se correlacionan con un cambio en la temperatura de transición; en este caso un aumento.

En la siguiente figura, la 5.10 se encuentran las partículas durante el 2do ciclo de calentamiento. Se observa el proceso inverso al visto en la figura 5.9, los protones se fusionan desde el borde de grano y parte de los O pasan de una fase BCC a una HCP. También se nota que la primer región de protones en cristalizar, es la ultima en transicionar de sólido a líquido.

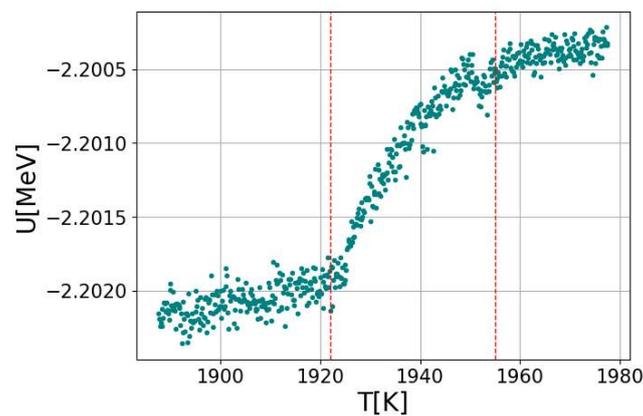
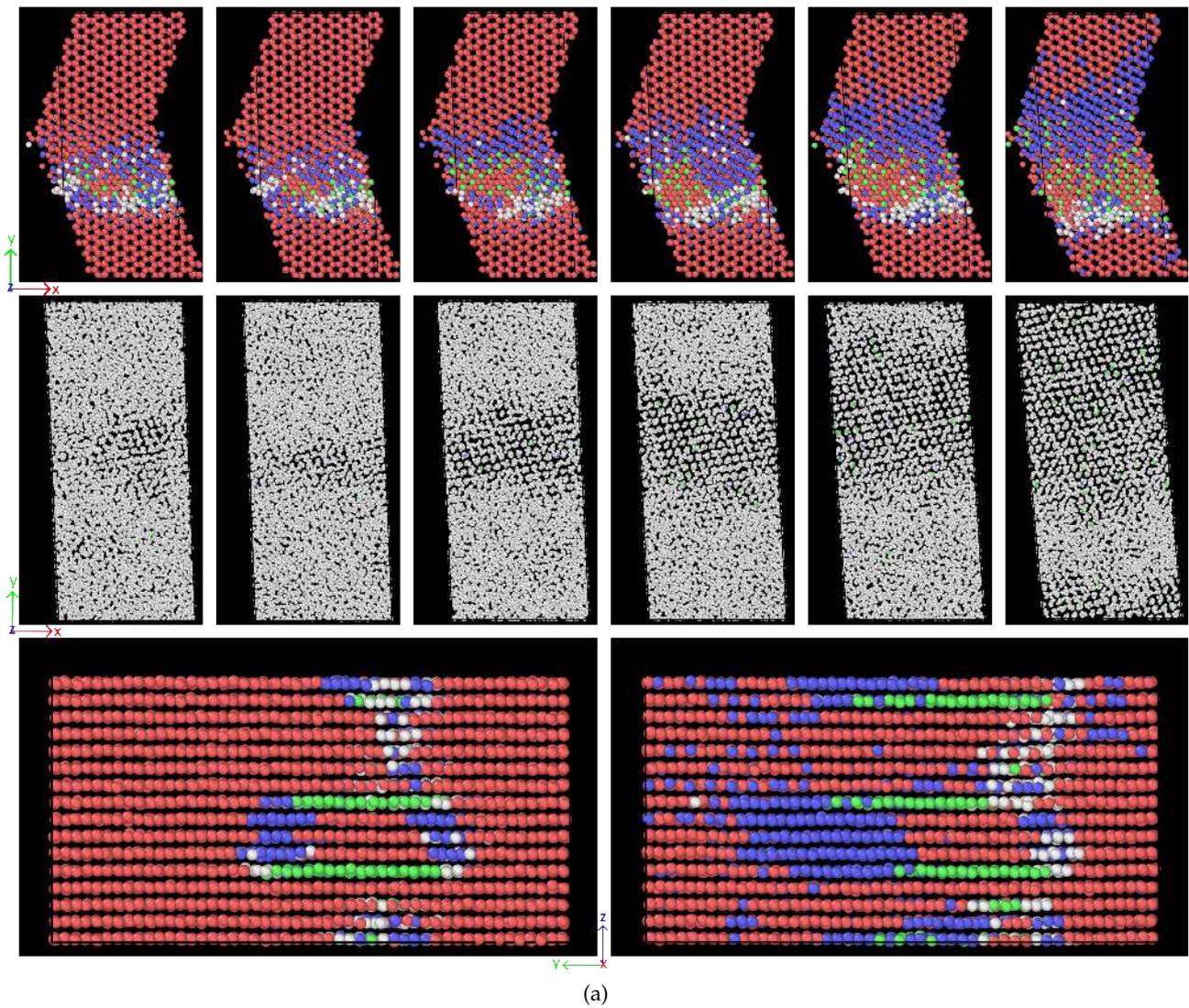


Figura 5.9: a) secuencia de *dumps* de las partículas de oxígeno (superior e inferior) y de hidrógeno (región central) coloreadas por CNA-i alrededor de la transición en el ciclo de enfriamiento del segundo ciclo. Los colores corresponden a las estructuras, verde \rightarrow FCC, azul \rightarrow BCC, rojo \rightarrow HCP, blanco \rightarrow "otro". Las partículas se observan desde arriba, quedando a la vista el plano x-y. Las imágenes de la derecha corresponden a una temperatura objetivo de $T = 1955$ K, las de la izquierda de $T = 1922$ K, obteniendo una diferencia de 6,6 K entre imágenes sucesivas. Gráfico de la energía potencial total (U) (4752 oxígenos, 9504 hidrógenos) en función de la temperatura T . Las líneas punteadas rojas se encuentran a las temperaturas mínima y máxima de las partículas en las imágenes de la figura.

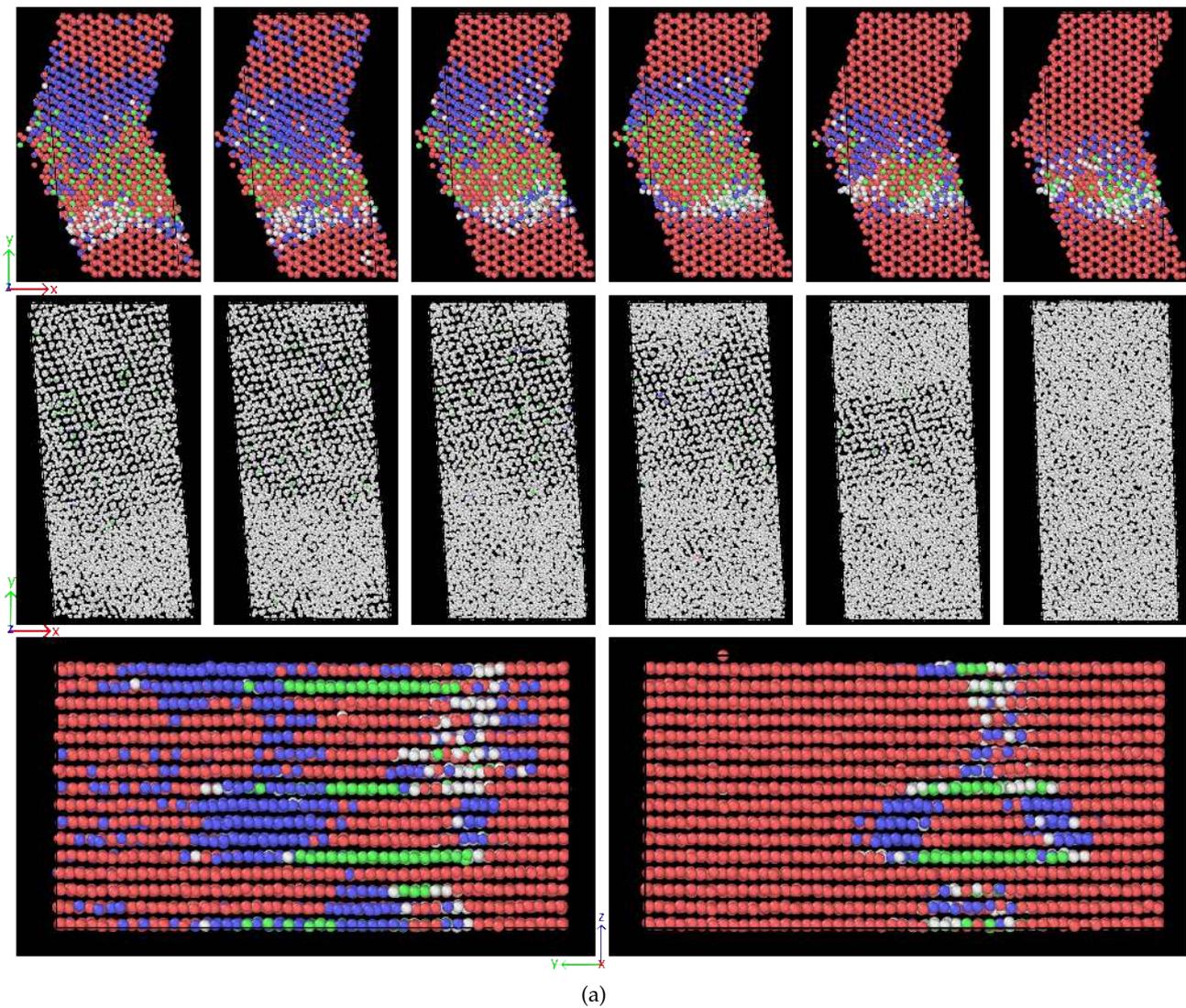


Figura 5.10: a) secuencia de *dumps* de las partículas de oxígeno (superior e inferior) y de hidrógeno (región central) coloreadas por CNA-i alrededor de la transición en el ciclo de enfriamiento del segundo ciclo. Las partículas se observan desde arriba, quedando a la vista el plano x-y. Las imágenes de la izquierda corresponden a una temperatura objetivo de 1944,5 K, las de la derecha de 1988 K, obteniendo una diferencia de 8,7 K entre imágenes sucesivas. b) Gráfico de la energía potencial total (U) en función de la temperatura T , el sistema está formado por un total de 4752 unidades estequiométricas. Las líneas punteadas rojas se encuentran a las temperaturas mínima y máxima de las partículas en las imágenes de la figura.

Se incluye la figura 5.11, correspondiente a la configuración minimizada de las partículas a 1700 K, justo antes de comenzar el segundo ciclo de calentamiento. En el apartado a), correspondiente a los protones, se observa en la configuración minimizada (coloreada por CNA-i) que hay un único borde de grano, en lugar de tener el borde y anti-borde del primer ciclo. En las figuras b) y c) en las que se observan los O, se observa que los bordes entre fases BCC y HCP se vuelven más definidos. En este caso también se observa una única región con defectos, una falla de apilamiento.

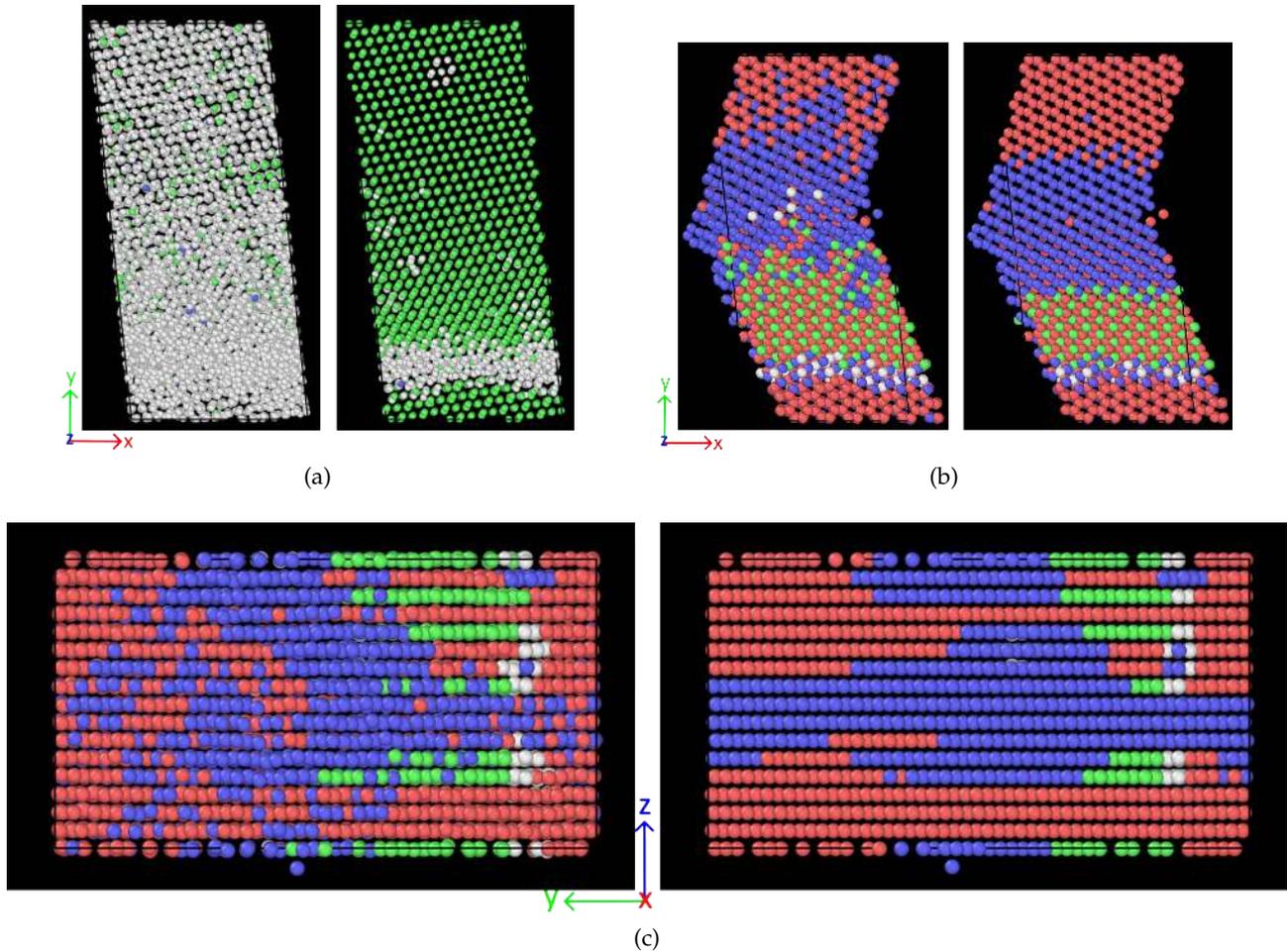


Figura 5.11: Partículas del borde de grano a una temperatura de 1700 K para una tasa de enfriamiento de 0,6 K/ps, luego del segundo ciclo de enfriamiento. Las imágenes de la derecha corresponden a las configuraciones minimizadas. a) hidrógenos b) oxígenos vistos desde arriba c) oxígenos vistos lateralmente. Todas las partículas se encuentran coloreadas por CNA-i siguiendo el código de color verde FCC, azul BCC, rojo HCP, blanco ninguno de los anteriores.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se estudiaron distintas transiciones de fase que involucran a la fase superiónica del agua, el hielo XVIII; utilizando simulaciones de dinámica molecular. En estas simulaciones se mantuvo constante la presión a 340 GPa y se modificó la temperatura del sistema entre los 1700 K y los 2300 K a distintas tasas de cambio; de esta forma también se exploró la fase sólida aislante hielo X.

6.1. Objetivos cumplidos

Teniendo en cuenta los objetivos definidos en la introducción, en la sección 1.3; estos han podido ser logrados con éxito.

- Se generaron muestras de Hielo superiónico XVIII utilizando las herramientas atomsk, LAMMPS y Python; generando muestras de distintos tamaños, con redes cristalinas iniciales perfectas y con defectos. El defecto generado fue un borde de grano con su respectivo anti-borde. Estas muestras luego fueron utilizadas para realizar simulaciones atomísticas.
- Se analizó el material tanto en condiciones de sobrecalentamiento, hielo X antes de transicionar a HS XVIII y en subenfriamiento (HS XVIII antes de transicionar a hielo X). Se observó que estas condiciones dependen de la tasa de cambio de la temperatura, y de la presencia o no de defectos. A mayor tasa de cambio de T, las transiciones se alejan de la T de equilibrio.
- Se analizó la estructura del material utilizando distintos parámetros, tanto locales como globales. Se llegó a la conclusión que los parámetros locales existentes fallan en reconocer la estructura cristalina de los protones a altas temperaturas. Utilizando un parámetro de orden global fue posible establecer que existe una desincronización entre la cristalización de los protones y la transición de los oxígenos de FCC a BCC. Pareciera que el arreglo de los protones en fase cristalina desencadena la transición martensítica. Sin embargo, para la transición de fase aislante a superiónica, ambas sub-transiciones ocurren de forma simultánea.
- Observando las posiciones de las partículas de hidrógeno durante las transiciones, en el caso del cristal perfecto no se observan fenómenos de nucleación, ni durante la cristalización, ni la fusión; pudiendo hablar de una fusión homogénea. Para el caso del bicristal, en la dirección de hielo X a fase superiónica sí se observa que los átomos de hidrógeno comienzan a fusionar desde el borde de grano hacia el centro del cristal. Para los ciclos sucesivos, también se observa nucleación en el caso de la cristalización de los protones. Estos fenómenos vienen aparejados

de un descenso en la temperatura de fusión y un aumento de la T de cristalización, encogiéndose el área encerrada por los ciclos de histéresis.

- La presencia del borde de grano y la transición de fase se afectan mutuamente. El borde de grano reduce considerablemente la presencia de subenfriamiento y sobrecalentamiento; y la transición de fase elimina el antiborde, ordenando los O en una red HCP. El borde central pasa a ser una falla de apilamiento.
- Se identificaron zonas en el bicristal en las cuales las partículas de O forman una red HCP y los protones se ordenan en una red FCC, actualmente esta no es una fase identificada para las condiciones de P y T trabajadas. Es posible que se trate de una fase espuria.
- La relación entre los parámetros de red entre las fases BCC y HCP del material en el bicristal, dificulta el correcto reconocimiento de la estructura al utilizar parámetros de orden locales.

6.2. Trabajo a futuro

Esta tesina se enfocó principalmente en los aspectos cinéticos y estructurales de transiciones de fase que involucran HS, sin adentrarse en el estudio de las cantidades termodinámicas que las caracterizan (más allá de la energía potencial en función de la temperatura). En este sentido, para determinar la temperatura de equilibrio entre el HS XVIII y el hielo X es necesario calcular sus respectivas energías libres de Gibbs en función de T , y determinar el punto de intersección. Esto fue recientemente realizado para la transición entre HS XVIII y el líquido superiónico en [63], pero aún resta hacerlo para la transición estudiada en este trabajo.

Otro aspecto para estudiar, es la dependencia que tienen los resultados presentados en este trabajo con el potencial utilizado. Como ya fue mencionado anteriormente, esto no deja de ser un modelo que describe la realidad. Para esto pueden desarrollarse DPs que se ajusten a una cantidad mayor de datos provenientes de DFT, mejorando la precisión de los resultados a obtener. Sería interesante ver si estos potenciales mejorados reproducen los resultados de este trabajo.

En cuanto al estudio del bicristal, restan hacer varios trabajos. Uno de ellos es estudiar la factibilidad de utilizar el parámetro de orden global ρ en la estructura, teniendo en cuenta que la presencia del borde de grano implica que es necesario encontrar un vector k de la red recíproca que funcione para ambos granos (en distintas orientaciones) a la vez. Otra tarea pendiente es continuar explorando distintas tasas de cambio de la temperatura.

Teniendo en cuenta las dificultades de los parámetros locales a la hora de reconocer las estructuras cristalinas en los rangos de presiones y temperaturas trabajados, otra opción para estudiar las muestras es explorar el espectro simulado de Difracción de Rayos X. Utilizando herramientas como Debyer es posible generar este espectro y compararlo con los resultados obtenidos en los experimentos [6]. Otra comparación posible podría ser realizada a partir del uso del programa ImageJ [64] sobre imágenes de las configuraciones atómicas obtenidas. Generando imágenes de una forma similar a las producidas en microscopía electrónica de alta resolución, sería posible realizar una transformada rápida de Fourier sobre las configuraciones obtenidas. El resultado sería similar a un patrón de difracción, sobre el cual se podría intentar indexar los spots y asociarlos a planos cristalográficos de la estructura.

Así como se introdujo un borde de grano en la muestra inicial, es posible crear muestras donde se introducen otros defectos; y estudiar como afectan y se ven afectados por la transición.

Una forma muy utilizada de estudiar transiciones de fase, es mediante la coexistencia de fases. En estos estudios se parte de una muestra inicial que consta de ambas fases a estudiar; y se varían los parámetros termodinámicos para determinar qué fase crece a costa de la otra. Dentro de esta tarea, la naturaleza dual de la transición entre el HS XVIII y el hielo X presenta desafíos que no han sido estudiados con anterioridad.

Apéndice

Las simulaciones del trabajo fueron llevadas a cabo en clusters de cálculo científico del Instituto de Física Gleb Wataghin de la Universidad Estatal de Campinas. Para todas se utilizó LAMMPS en GPU.

El cluster Coaraci permite utilizar GPUs en paralelo, en este caso se utilizaron 2 GPUs y 1 CPU core/GPU del nodo tipo B) Dell EMC PowerEdge R7525 con las siguientes configuraciones:

- 2 procesadores AMD EPYC 7402;
- 128GB de memoria DDR4;
- 1 SSD SATA de 480GB;
- 3 GPUs NVIDIA A30;
- 2 puertos Gigabit Ethernet;
- 1 puerto Mellanox InfiniBand ConnectX.

En la tabla A1 Se presentan los tiempos simulado, de cálculo y tiempo normalizado para las simulaciones realizadas. La tabla se encuentra dividida en 2 grupos. El primero contiene los detalles de las simulaciones que dieron lugar a los resultados del capítulo 4 cuya muestra consta de 3456 partículas. El último grupo corresponde a las simulaciones mencionadas en el capítulo 5, para una muestra de 14256 átomos en total .

Descripción	Tiempo simulado [ps]	Tiempo de cálculo [h]	Tiempo normalizado [s]/(átomos * paso)
CP 12 K/ps	125	0:43:37	3.029×10^{-6}
CP 6 K/ps	225	1:18:00	3.009×10^{-6}
CP 2,4 K/ps	525	3:02:13	3.013×10^{-6}
CP 1,2 K/ps	1025	5:52:16	2.983×10^{-6}
CP 0,6 K/ps	2025	11:40:30	3.003×10^{-6}
CP 0,3 K/ps	4025	23:09:11	2.996×10^{-6}
CP 0,15 K/ps	8028	46:19:20	3.015×10^{-6}
CP 0,075 K/ps	16025	91:55:40	2.992×10^{-6}
GB 0,6 K/ps	2015	41:26:41	2.597×10^{-6}
GB 0,3 K/ps	4015	82:11:25	2.585×10^{-6}
GB ciclos sucesivos	8015	162:58:27	2.567×10^{-6}
GB ciclo con min	2015	42:09:59	2.642×10^{-6}

Tabla A1: Descripción de los tiempos simulados y de cálculo para las simulaciones. El número total de átomos en cada muestra es de 3456 para el primer grupo y de 14256 para el segundo grupo. En todos los casos se utilizó 1 CPU core/GPU.

A continuación se incluye un script para una de las simulaciones a modo de ejemplo.

```
# ----- Variables

variable          rnd1          equal
↪ round(random(0, 999999, ${seed}))

variable          dt          equal    0.0005          # ps
↪ = 0.5 fs

variable          T_low       equal    1700          # Lower
↪ Temperature.

variable          T_high      equal    2300          # Higher
↪ temperature

variable          t_eq        equal    50000          #
↪ Equilibration steps

variable          t_ramp       equal    200000          # Steps for
↪ temperature ramp

variable          P_GPa       equal    340+($a-1)*25
variable          P0          equal    ${P_GPa}*10000
variable          t_ramp_ps   equal    ${t_ramp}*${dt}

# ----- Initialization

units            metal
boundary         p p p
atom_style       atomic
```

```

read_data          fcc-superionic.data

#group -> identify a collection of atoms as belonging to a group

group             o type 1
group             h type 2

mass              1 15.9994 # O
mass              2 1.00794 # H

neigh_modify      delay 0 one 100000 page 1000000

timestep          ${dt}

# ----- Potential
pair_style        deepmd
↳ /ruta/frozen_model_compress_X+XVIII_insul+superionic.pb
pair_coeff        * *
# ----- Output Variables

thermo_style      custom step pe ke temp press vol
thermo           100

velocity          all create ${T_high} ${rnd1} mom yes
fix              nph all nph aniso ${P0} ${P0} $(100.0*dt)
fix              langevin all langevin ${T_high} ${T_high}
↳ $(10*dt) ${rnd1} zero yes

variable pxx_gpa equal pxx/10000
variable pyy_gpa equal pyy/10000
variable pzz_gpa equal pzz/10000
variable pxy_gpa equal pxy/10000
variable pxz_gpa equal pxz/10000
variable pyz_gpa equal pyz/10000
variable volume equal vol
variable temp equal temp
variable energy equal pe
variable enthalpy equal enthalpy
variable pressure equal press/10000
variable step equal step
variable T_int equal $(v_T_high)
variable t_rate equal $((v_T_high-v_T_low)/v_t_ramp)

```

```

fix mydata all print 500 "${step} ${T_int} ${temp} ${pressure}
↪ ${energy} ${enthalpy} ${volume} ${pxx_gpa} ${pyy_gpa}
↪ ${pzz_gpa} ${pxy_gpa} ${pxz_gpa} ${pyz_gpa}" file
↪ output_${P_GPa}_${t_ramp_ps}ps_2.dat screen no title "#step T
↪ Tkin pressure energy enthalpy volume pxx pyy pzz pxy pxz pyz"

thermo_style      custom step pe ke etotal temp vol pxx pyy pzz pxy
↪ pxz pyz
thermo            100

# ----- Run equilibration

dump myDump all custom 100
↪ XVIII_${P_GPa}_${t_ramp_ps}ps-pos_2.dat element xu yu zu
dump_modify myDump element O H sort id append yes
run              ${t_eq}

# ----- Run Cooling Ramp

variable T_int equal ${T_high}-(v_step-${t_eq})*${t_rate}
unfix langevin
unfix nph
undump          myDump
change_box      all triclinic
dump myDump all custom 1000
↪ XVIII_${P_GPa}_${t_ramp_ps}ps-pos_2.dat element xu yu zu
dump_modify myDump element O H sort id append yes
fix            nph all nph x ${P0} ${P0} $(100.0*dt) y ${P0}
↪ ${P0} $(100.0*dt) z ${P0} ${P0} $(100.0*dt) xy 0 0
↪ $(100.0*dt) xz 0 0 $(100.0*dt) yz 0 0 $(100.0*dt)
fix            langevin all langevin ${T_high} ${T_low}
↪ $(10*dt) ${rnd1} zero yes
run            ${t_ramp}

# ----- Run Heating Ramp

unfix langevin
variable T_int equal
↪ ${T_low}+(v_step-${t_eq}-${t_ramp})*${t_rate}

fix            langevin all langevin ${T_low} ${T_high}
↪ $(10*dt) ${rnd1} zero yes
run            ${t_ramp}

```


Bibliografía

- ¹P. W. Bridgman, «Water, in the Liquid and Five Solid Forms, under Pressure», *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* **47**, 441 (1912).
- ²T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks y N. Uras-Aytemiz, «Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields», *Reviews of Modern Physics* **84**, 885-944 (2012).
- ³P. Demontis, R. LeSar y M. L. Klein, «New High-Pressure Phases of Ice», *Physical Review Letters* **60**, 2284-2287 (1988).
- ⁴C. Cavazzoni, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi y M. Parrinello, «Superionic and Metallic States of Water and Ammonia at Giant Planet Conditions», *Science* **283**, 44-46 (1999).
- ⁵B. Militzer y H. F. Wilson, «New Phases of Water Ice Predicted at Megabar Pressures», *Physical Review Letters* **105**, 10.1103/physrevlett.105.195701 (2010).
- ⁶M. Millot, F. Coppari, J. R. Rygg, A. Correa Barrios, S. Hamel, D. C. Swift y J. H. Eggert, «Nanosecond X-ray diffraction of shock-compressed superionic water ice», *Nature* **569**, 251-255 (2019).
- ⁷M. Millot, S. Hamel, J. R. Rygg, P. M. Celliers, G. W. Collins, F. Coppari, D. E. Fratanduono, R. Jeanloz, D. C. Swift y J. H. Eggert, «Experimental evidence for superionic water ice using shock compression», *Nature Physics* **14**, 297-302 (2018).
- ⁸R. Chau, A. C. Mitchell, R. W. Minich y W. J. Nellis, «Electrical conductivity of water compressed dynamically to pressures of 70–180 GPa (0.7–1.8 Mbar)», *The Journal of Chemical Physics* **114**, 1361-1365 (2001).
- ⁹N. Nettelmann, R. Helled, J. Fortney y R. Redmer, «New indication for a dichotomy in the interior structure of Uranus and Neptune from the application of modified shape and rotation data», *Planetary and Space Science* **77**, 143-151 (2013).
- ¹⁰M. French, M. P. Desjarlais y R. Redmer, «Ab initio calculation of thermodynamic potentials and entropies for superionic water», *Physical Review E* **93**, 10.1103/physreve.93.022140 (2016).
- ¹¹R. Helled, N. Nettelmann y T. Guillot, «Uranus and Neptune: Origin, Evolution and Internal Structure», *Space Science Reviews* **216**, 10.1007/s11214-020-00660-3 (2020).
- ¹²K. M. Soderlund y S. Stanley, «The underexplored frontier of ice giant dynamos», *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **378**, 20190479 (2020).
- ¹³R. Redmer, T. R. Mattsson, N. Nettelmann y M. French, «The phase diagram of water and the magnetic fields of Uranus and Neptune», *Icarus* **211**, 798-803 (2011).
- ¹⁴S. Stanley y J. Bloxham, «Convective-region geometry as the cause of Uranus' and Neptune's unusual magnetic fields», *Nature* **428**, 151-153 (2004).
- ¹⁵S. STANLEY y J. BLOXHAM, «Numerical dynamo models of Uranus' and Neptune's magnetic fields», *Icarus* **184**, 556-572 (2006).
- ¹⁶A. E. Gleason, D. R. Rittman, C. A. Bolme, E. Galtier, H. J. Lee, E. Granados, S. Ali, A. Lazicki, D. Swift, P. Celliers, B. Militzer, S. Stanley y W. L. Mao, «Dynamic compression of water to conditions in ice giant interiors», *Scientific Reports* **12**, 10.1038/s41598-021-04687-6 (2022).

- ¹⁷N. Goldman, L. E. Fried, I.-F. W. Kuo y C. J. Mundy, «Bonding in the Superionic Phase of Water», *Physical Review Letters* **94**, 10.1103/physrevlett.94.217801 (2005).
- ¹⁸W. J. Nellis, «The unusual magnetic fields of Uranus and Neptune», *Modern Physics Letters B* **29**, 1430018 (2015).
- ¹⁹G. Zgrablich, *Elementos de Mecánica estadística* (Universidad autónoma metropolitana, 2009).
- ²⁰H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd (John Wiley y sons, 1985).
- ²¹A. Peter y J. de Paula, *Atkin's physical chemistry*, 8th (W.H. Freeman y Company, 2005).
- ²²R. K. Pathria y P. D. Beale, «The statistical basis of thermodynamics», en *Statistical Mechanics* (Elsevier, 2011).
- ²³S. Z. Cheng, «Thermodynamics and Kinetics of Phase Transitions», en *Phase Transitions in Polymers* (Elsevier, 2008), págs. 17-59.
- ²⁴N. Zenji, *Martensitic Transformation*, 1st (Academic Press, 1978).
- ²⁵E. C. Bain y N. Dunkirk, «The nature of martensite», *trans. AIME* **70**, 25-47 (1924).
- ²⁶F. Ercolessi, *A Molecular dynamics primer* (1997).
- ²⁷A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott y S. J. Plimpton, «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales», *Comp. Phys. Comm.* **271**, 108171 (2022).
- ²⁸M. E. Tuckerman, *Statistical mechanics: Theory and molecular simulation*, en, 2.^a ed., Oxford Graduate Texts (Oxford University Press, London, England, ago. de 2023).
- ²⁹L. Verlet, «Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules», *Phys. Rev.* **159**, 98-103 (1967).
- ³⁰M. S. Daw y M. I. Baskes, «Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals», *Phys. Rev. B* **29**, 6443-6453 (1984).
- ³¹J. L. Abascal y C. Vega, «A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005», *The Journal of chemical physics* **123** (2005).
- ³²Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **123**, 714-733 (1929).
- ³³W. Kohn y L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).
- ³⁴T. Wen, L. Zhang, H. Wang, W. E y D. J. Srolovitz, «Deep potentials for materials science», *Materials Futures* **1**, 022601 (2022).
- ³⁵T. B. Blank, S. D. Brown, A. W. Calhoun y D. J. Doren, «Neural network models of potential energy surfaces», *The Journal of Chemical Physics* **103**, 4129-4137 (1995).
- ³⁶J. Behler y M. Parrinello, «Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces», *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007).
- ³⁷J. Behler, «Four Generations of High-Dimensional Neural Network Potentials», *Chemical Reviews* **121**, 10037-10072 (2021).
- ³⁸J. Han, L. Zhang, R. Car y W. E, «Deep Potential: A General Representation of a Many-Body Potential Energy Surface», *Communications in Computational Physics* **23**, 10.4208/cicp.oa-2017-0213 (2018).
- ³⁹L. Zhang, J. Han, H. Wang, R. Car y W. E, «Deep Potential Molecular Dynamics: A Scalable Model with the Accuracy of Quantum Mechanics», *Physical Review Letters* **120**, 10.1103/physrevlett.120.143001 (2018).

- ⁴⁰Y. Zhang, H. Wang, W. Chen, J. Zeng, L. Zhang, H. Wang y W. E, «DP-GEN: A concurrent learning platform for the generation of reliable deep learning based potential energy models», *Computer Physics Communications* **253**, 107206 (2020).
- ⁴¹Y. LeCun, Y. Bengio y G. Hinton, «Deep learning», *Nature* **521**, 436-444 (2015).
- ⁴²J. Zeng, D. Zhang, D. Lu, P. Mo, Z. Li, Y. Chen, M. Rynik, L. Huang, Z. Li, S. Shi, Y. Wang, H. Ye, P. Tuo, J. Yang, Y. Ding, Y. Li, D. Tisi, Q. Zeng, H. Bao, Y. Xia, J. Huang, K. Muraoka, Y. Wang, J. Chang, F. Yuan, S. L. Bore, C. Cai, Y. Lin, B. Wang, J. Xu, J.-X. Zhu, C. Luo, Y. Zhang, R. E. A. Goodall, W. Liang, A. K. Singh, S. Yao, J. Zhang, R. Wentzcovitch, J. Han, J. Liu, W. Jia, D. M. York, W. E, R. Car, L. Zhang y H. Wang, «DeePMD-kit v2: A software package for deep potential models», *The Journal of Chemical Physics* **159**, 10.1063/5.0155600 (2023).
- ⁴³H. Wang, L. Zhang, J. Han y W. E, «DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics», *Computer Physics Communications* **228**, 178-184 (2018).
- ⁴⁴L. Zhang, H. Wang, R. Car y W. E, «Phase Diagram of a Deep Potential Water Model», *Phys. Rev. Lett.* **126**, 236001 (2021).
- ⁴⁵D. Lu, W. Jiang, Y. Chen, L. Zhang, W. Jia, H. Wang y M. Chen, «DP Compress: a Model Compression Scheme for Generating Efficient Deep Potential Models», 10.48550/ARXIV.2107.02103 (2021).
- ⁴⁶V. Molinero y E. B. Moore, «Water Modeled As an Intermediate Element between Carbon and Silicon», *The Journal of Physical Chemistry B* **113**, 4008-4016 (2008).
- ⁴⁷W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey y M. L. Klein, «Comparison of simple potential functions for simulating liquid water», *The Journal of Chemical Physics* **79**, 926-935 (1983).
- ⁴⁸J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. García Fernández y C. Vega, «A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice», *The Journal of Chemical Physics* **122**, 10.1063/1.1931662 (2005).
- ⁴⁹M. W. Mahoney y W. L. Jorgensen, «A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions», *The Journal of Chemical Physics* **112**, 8910-8922 (2000).
- ⁵⁰S. J. Marrink, A. H. de Vries y A. E. Mark, «Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations», *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 750-760 (2003).
- ⁵¹H. Wang, L. Zhang, J. Han y W. E, «DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics», *Computer Physics Communications* **228**, 178-184 (2018).
- ⁵²F. Matusalem, J. Santos Rego y M. de Koning, «Plastic deformation of superionic water ices», *Proceedings of the National Academy of Sciences* **119**, 10.1073/pnas.2203397119 (2022).
- ⁵³P. Hirel, «Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files», *Computer Physics Communications* **197**, 212-219 (2015).
- ⁵⁴A. Stukowski, «Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool», *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2009).
- ⁵⁵B. Cheng, M. Bethkenhagen, C. J. Pickard y S. Hamel, «Phase behaviours of superionic water at planetary conditions», *Nature Physics* **17**, 1228-1232 (2021).
- ⁵⁶A. Stukowski, «Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials», *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **20**, 045021 (2012).
- ⁵⁷C. L. Kelchner, S. J. Plimpton y J. C. Hamilton, «Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation», *Physical Review B* **58**, 11085-11088 (1998).
- ⁵⁸P. J. Steinhardt, D. R. Nelson y M. Ronchetti, «Bond-orientational order in liquids and glasses», *Physical Review B* **28**, 784-805 (1983).
- ⁵⁹D. Faken y H. Jónsson, «Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics», *Computational Materials Science* **2**, 279-286 (1994).

- ⁶⁰P. M. Larsen, «Revisiting the Common Neighbour Analysis and the Centrosymmetry Parameter», 10.48550/ARXIV.2003.08879 (2020).
- ⁶¹P. M. Larsen, S. Schmidt y J. Schiøtz, «Robust structural identification via polyhedral template matching», *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **24**, 055007 (2016).
- ⁶²A. M.P. y T. D.J, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, 1989).
- ⁶³V. Fidalgo Cândido, F. Matusalem y M. de Koning, «Melting conditions and entropies of superionic water ice: Free-energy calculations based on hybrid solid/liquid reference systems», *The Journal of Chemical Physics* **158**, 10.1063/5.0138987 (2023).
- ⁶⁴C. T. Rueden, J. Schindelin, M. C. Hiner, B. E. DeZonia, A. E. Walter, E. T. Arena y K. W. Eliceiri, «ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data», *BMC Bioinformatics* **18**, 10.1186/s12859-017-1934-z (2017).