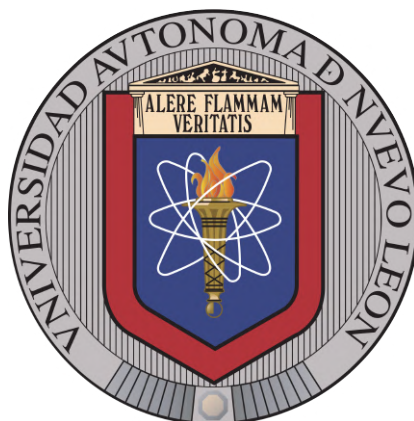


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOALEACIONES
DE PtNi

POR

JAIRO ANDRÉS MARTÍNEZ URIBE

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SEPTIEMBRE 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOALEACIONES
DE PtNi

POR

JAIRO ANDRÉS MARTÍNEZ URIBE

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

SEPTIEMBRE 2026



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis «Propiedades mecánicas de nanoaleaciones de PtNi », realizada por el alumno Jairo Andrés Martínez Uribe, con número de matrícula 1815479, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial .

El Comité de Tesis

Dr. Sergio Javier Mejía Rosales
Presidente

Dr. Carlos Luna Criado
Secretario

Dr. Miguel Angel Gracia Pinilla
Vocal

Vo. Bo.

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, septiembre 2026

DEDICATORIA

Para mi padre, porque durante el tiempo de esta maestría nuestra relación alcanzó una cercanía que atesoro profundamente. Tuve la fortuna de disfrutar como nunca de su compañía, de compartir más tiempo a su lado y de descubrir, cada vez mejor, la gran persona que era. Por esos momentos, por su compañía y por todo lo que significaron para mí, gracias.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, simplemente gracias por estar conmigo cuando los necesité y por siempre esperar lo mejor de mí.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y por el respaldo institucional otorgado durante mi formación académica.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti), por el apoyo económico otorgado mediante la beca de posgrado y el apoyo para proyecto de ciencia de frontera, el cual fue fundamental para poder dedicarme al desarrollo de mis estudios de Maestría en Ingeniería Física Industrial.

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM) y al Centro de Investigación Científica en Ciencias Físico Matemáticas (CICFIM), por proporcionar el espacio académico, la infraestructura y las condiciones necesarias para llevar a cabo mi formación de maestría.

Al Dr. Sergio Javier Mejía Rosales, por aceptar dirigir este trabajo de tesis, por su guía durante el desarrollo de la investigación, así como por sus valiosos consejos, apoyo, confianza y orientación académica, los cuales fueron esenciales para la culminación de este proyecto.

A Romy, por estar siempre dispuesta a ayudarnos con cualquier cosa que necesitemos y por hacer que el día a día en el posgrado sea mucho más sencillo. Gracias por tu amabilidad, paciencia y buena disposición, pero sobre todo por la cercanía y

el buen ambiente que siempre has tenido con todo el equipo de trabajo. Tu apoyo ha sido una parte importante de esta etapa y es algo que agradezco sinceramente.

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria	IV
Agradecimientos	V
Nomenclatura	XIII
1. Resumen	1
2. Introducción	4
2.1. Antecedentes o historia del arte	4
2.1.1. Nanociencia y nanotecnología	4
2.1.2. Nanoestructuras metálicas	5
2.1.3. El rol de las simulaciones en nanociencia	11
2.2. Justificación o motivación	12
2.3. Hipótesis	13
2.4. Objetivos	13
2.4.1. Generales	13

2.4.2. Específicos	13
3. Marco Teórico	14
3.1. Fundamentos de dinámica molecular	14
3.1.1. Espacio Fase	15
3.1.2. Ensambls estadísticos	15
3.1.3. Ensamble microcanónico (NVE)	18
3.1.4. Propiedades Termodinámicas en el Ensamble NVE	20
3.1.5. Ensamble canónico (NVT)	20
3.1.6. Potenciales de interacción	25
3.2. Propiedades mecánicas	28
3.2.1. Estructura cristalina	28
3.2.2. Esfuerzo y deformación	31
3.2.3. Dislocaciones	34
3.2.4. Microscopía Electrónica	38
3.2.5. Análisis de Fase Geométrica	43
4. Metodología	46
4.1. Diseño del estudio	46
4.2. Materiales y Equipo	47
4.3. Muestra	49
4.3.1. Uso de simulaciones	51

5. Resultados	55
5.1. Respuesta mecánica bajo compresión	55
5.2. Efecto de la composición y el ordenamiento químico	59
5.3. Módulo de Young y constantes elásticas	60
5.4. Evolución de defectos en nanopartículas	65
5.5. Análisis GPA y estimación de composición local	83
6. Conclusiones y perspectivas	86
6.1. Conclusiones	86
6.2. Perspectivas	87
A. Códigos utilizados	90
A.1. Simulación STEM mediante abTEM	90
A.2. Sistema en bulto en LAMMPS	92
A.3. Nanopartículas en LAMMPS	94

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Propiedades de un nanomaterial 0D	6
2.2. Propiedades de un nanomaterial 1D	8
2.3. Propiedades de un nanomaterial 2D	9
2.4. Propiedades de un nanomaterial 3D	11
3.1. Espacio fase de un sistema de partículas	16
3.2. Esquema general de una simulación de dinámica molecular	25
3.3. Siete redes cristalinas	30
3.4. Dislocaciones de borde y de tornillo	34
3.5. Configuración básica de un microscopio STEM	40
5.1. Esfuerzo y dislocaciones en sistemas en bulto	56
5.2. Esfuerzo y dislocaciones en nanopartículas	58
5.3. Ley de Vegard en sistemas Pt–Ni	60
5.4. Módulo de Young por composición y tamaño de grano	61
5.5. Módulo de Young direccional en monocristales	62

5.6. Constantes elásticas en función de la composición	64
5.7. Análisis DXA de nanopartícula de Ni	66
5.8. Análisis DXA de nanopartícula de Pt	67
5.9. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 0 grados	70
5.10. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 45 grados	71
5.11. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ a 0 grados	72
5.12. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ a 45 grados	73
5.13. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ a 0 grados	74
5.14. Análisis DXA de aleación $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ a 45 grados	75
5.15. Análisis DXA de nanopartícula de Ni a 0 grados	76
5.16. Análisis DXA de nanopartícula de Pt a 0 grados	77
5.17. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 0 grados	78
5.18. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ a 45 grados	79
5.19. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ a 0 grados	80
5.20. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ a 45 grados	81
5.21. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ a 0 grados	82
5.22. Análisis DXA de intermetálico $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ a 45 grados	83
5.23. Análisis GPA de nanopartículas Pt–Ni estratificadas	84

ÍNDICE DE TABLAS

5.1. Constantes elásticas y propiedades mecánicas de Ni y Pt comparadas con valores experimentales.	65
--	----

NOMENCLATURA

Símbolo/Acrónimo	Definición
<i>Pt</i>	Platino
<i>Ni</i>	Níquel
<i>MD</i>	Molecular Dynamics
<i>STEM</i>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<i>GPA</i>	Geometric Phase Analysis
<i>NVE</i>	Ensamble microcanónico
<i>NVT</i>	Ensamble canónico
<i>NPT</i>	Ensamble isotérmico-isobárico
<i>EAM</i>	Embedded Atom Method
<i>MEAM</i>	Modified Embedded Atom Method
<i>SC</i>	Simple Cubic
<i>BCC</i>	Body-Centered Cubic
<i>FCC</i>	Face-Centered Cubic
<i>HCP</i>	Hexagonal Close-Packed
<i>TEM</i>	Transmission Electron Microscopy
<i>XRD</i>	X-ray Diffraction
<i>ADF</i>	Annular Dark Field
<i>HAADF</i>	High-Angle Annular Dark Field
<i>DXA</i>	Dislocation Extraction Algorithm
<i>EELS</i>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<i>EDX</i>	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
<i>STM</i>	Scanning Tunneling Microscopy
<i>SNR</i>	Signal-to-Noise Ratio
<i>LAMMPS</i>	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
<i>GPU</i>	Graphics Processing Unit
<i>VRAM</i>	Video Random Access Memory
<i>CUDA</i>	Compute Unified Device Architecture
<i>OVITO</i>	Open Visualization Tool
<i>GMS</i>	Gatan Microscopy Suite
Å	Ångström
<i>nm</i>	Nanómetro
K	Kelvin
<i>GPa</i>	Gigapascal

CAPÍTULO 1

RESUMEN

Jairo Andrés Martínez Uribe.

Candidato para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial .

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

Título del estudio: PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOALEACIONES DE PTNi .

Número de páginas: 106.

Las nanoaleaciones de Ni-Pt conforman una familia de materiales de alto interés por sus diversas aplicaciones, particularmente en catálisis y electroquímica, donde se incluyen sensores y componentes funcionales de celdas solares. Bajo este escenario surgen preguntas sobre estas aleaciones, como qué propiedades emergen como producto del ordenamiento específico de la aleación, y cómo la superficie, la heterogeneidad y la microestructura se vuelven variables capaces de afectar dichas propiedades.

En específico, persiste una incógnita: cómo la distribución de elementos afecta las propiedades mecánicas del sistema, en particular cuando se busca establecer una relación entre la respuesta mecánica y la información estructural que se puede obtener mediante microscopía electrónica de alta resolución. En este contexto, las observaciones de microscopía pueden no ser concluyentes por sí mismas, lo que abre la oportunidad de complementar los estudios experimentales mediante simulaciones, como una herramienta situada entre la teoría y el experimento, debido a que en dinámica molecular es posible tener control total de las condiciones microscópicas de cada caso de estudio.

Con esta motivación, esta tesis plantea usar simulaciones de dinámica molecular para estudiar la relación entre las propiedades mecánicas, la composición y la distribución de especies químicas, además de contrastar los resultados de simulación con microscopía electrónica de alta resolución, con el fin de buscar una correlación entre cada una de las variables definidas. Este enfoque computacional permite medir simultáneamente variables mecánicas y estructurales con alta resolución temporal y espacial, así como controlar de manera explícita la composición y la microestructura.

Para esto, se define una serie de sistemas de simulación con el fin de someterlos a un proceso de carga por compresión y analizar su respuesta mecánica. Los sistemas se construyen considerando diferencias entre elementos de bulto y nanopartículas, variaciones en composición y diferencias en la distribución de especies químicas, con el objetivo de analizar cómo cada una de estas características influye en las propiedades mecánicas de las aleaciones.

Como producto de los procesos de compresión, se obtienen datos de *stress-strain* para todos los materiales. En el caso de las simulaciones de sistemas en bulto, se observa un máximo en el módulo elástico para los compuestos intermetálicos, centrado en la composición NiPt. En el caso de las nanopartículas, se observa una tendencia al aumento del módulo elástico proporcional a la composición de Pt. Respecto a las variaciones estructurales, en general, el módulo elástico disminuye conforme aumenta el número de granos en el sistema. En el régimen de deformación plástica, conforme aumenta el número de fronteras de grano, se observa una tendencia a mantener constante la tensión en el material, a diferencia de los sistemas monocristalinos, donde la tensión se acumula hasta que ocurre un nuevo reordenamiento atómico.

Para analizar las diferencias entre el ordenamiento de aleación y el compuesto intermetálico en nanopartículas, se estudia la distribución del *stress* de von Mises. En los sistemas de aleación, esta cantidad tiende a acumularse en la superficie, mientras que en los sistemas intermetálicos se produce una distribución más homogénea del *stress* de von Mises en todo el volumen hasta alcanzar el límite elástico. En contraste, para los sistemas en bulto, la distribución del *stress* de von Mises se observa de manera más homogénea en ambos casos durante el régimen elástico.

Finalmente, mediante microscopía electrónica simulada y su posterior análisis de fase geométrica, es posible observar diferencias en los mapas de *strain* atribuibles a efectos de composición del orden del 10 % en distintas zonas del material con suficiente claridad. Esto permite establecer la posibilidad de utilizar esta técnica como complemento para obtener información sobre la composición local del material. Sin embargo, también se presentan limitantes asociadas con el uso de variaciones isotrópicas del *strain*, debido a que se requiere un marco de referencia respecto al cual se mide dicha deformación.

Firma del asesor: Dr. Sergio Javier Mejía Rosales

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN

2.1 ANTECEDENTES O HISTORIA DEL ARTE

2.1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

La nanociencia comenzó a consolidarse durante la segunda mitad del siglo XX, particularmente a partir de la década de 1960, cuando se planteó de manera explícita la posibilidad de manipular átomos y moléculas individualmente.. Esta perspectiva permitió el desarrollo de métodos y procedimientos orientados al control de sistemas en la nanoescala, incluyendo avances como la escritura a nivel atómico y la creación de estructuras con espesores de apenas unos cuantos átomos [1]. En este contexto, la nanociencia se basa en el estudio del comportamiento, las propiedades y los fenómenos que manifiestan los materiales en la nanoescala [1].

A partir de estos planteamientos, el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología permitió ampliar las formas de estudiar, modificar y aprovechar la materia en escalas cada vez más pequeñas. Al reducir las dimensiones de los materiales hasta el orden nanométrico, emergen propiedades físicas, químicas, ópticas y electrónicas que no necesariamente se observan en el material macroscópico [2]. Esta capacidad de diseñar y fabricar estructuras del orden de moléculas, o incluso de dimensiones

menores, ha impulsado nuevos campos de aplicación, entre ellos la administración localizada y dirigida de fármacos en nanomedicina, el desarrollo de dispositivos fotosensibles a escala nanométrica y la miniaturización progresiva de componentes electrónicos, como los transistores [3].

Una cuestión importante en el estudio de la nanociencia es establecer el intervalo en el que un sistema puede considerarse nanométrico. No hay una única respuesta universalmente aceptada, ya que la definición puede variar entre autores; sin embargo, una aproximación ampliamente utilizada considera nanomateriales a aquellos sistemas que presentan al menos una de sus dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nanómetros (nm). Bayada [4] adopta esta perspectiva, la cual es consistente con el prefijo nano, asociado con una escala de 10^{-9} m. Para dimensionar esta escala, puede señalarse que las dimensiones características de los nanomateriales son aproximadamente 10,000 veces menores que las de una célula sanguínea.

2.1.2 NANOESTRUCTURAS METÁLICAS

1) Puntos cuánticos (quantum dots, 0D)

Los puntos cuánticos o (quantum dots) son nanocristales semiconductores cuyas dimensiones son comparables o inferiores al radio de Bohr del excitón [5]. Esta reducción espacial confina a los portadores de carga en las tres dimensiones, dando lugar a niveles de energía discretos [6], esto hace que podamos encontrar sus estados de carga y excitaciones discretizadas a lo largo de las 3 dimensiones espaciales, es decir son solo puntos en el espacio, sus densidades de estados resultan en distribuciones delta de Dirac centradas en estos puntos. Al ser tan pequeños exhiben propiedades como emitir luz en función del tamaño que posean.

Algunos usos que poseen son:

- 1) **Etiquetas biológicas y entrega de fármacos:** En biología y medicina,

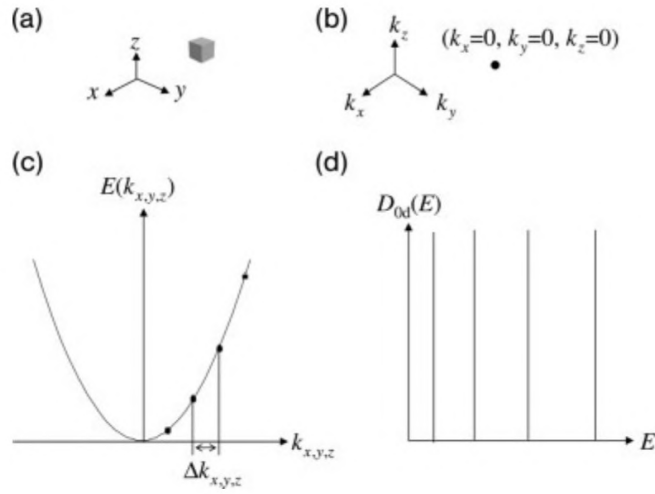


FIGURA 2.1: (a) Una representación de un nanomaterial 0D en el espacio. (b) Su representación en el espacio recíproco es solo un punto. (c) Gráfica de sus niveles de energía, todos son discretos en cualquier dirección del espacio. (d) Su densidad de estados está dada solo por funciones delta correspondientes a sus niveles de energía discretos. Imagen tomada de Fundamental Principles of Quantum Dots, Parak et al. (2010) [6]

los quantum dots se usan como marcadores fluorescentes aprovechando su fluorescencia característica, se pueden usar como transporte de fármacos y en terapias fototérmicas [7][8].

- 2) **Sensores:** Al poder adaptar sus propiedades ópticas los quantum dots resultan especialmente útiles en campos relacionados como sensores ópticos o químicos con aplicaciones en biología, de fibras ópticas con usos de detección remota en tiempo real, inmovilización de superficies sólidas dopándolas con quantum dots para mantener la funcionalidad de los receptores en la superficie en el tiempo [9].

II) Nanoestructuras unidimensionales (1D)

Los nanoalambres o (nanowires) son estructuras también llamadas en el contexto de la nanotecnología como estructuras 1D, ya que una de sus dimensiones puede salir de la escala nano con esto el movimiento de los electrones en el material está confinado a la dirección sobre la cual se desarrolla el cable, una definición más específica es en el caso de semiconductores una varilla de carácter sólido que posea un diámetro menor al límite de la nanoescala (100nm) y esta puede estar compuesta de varios metales o solo uno [10]. Una de sus características más atractivas es que al igual que los semiconductores, se pueden dopar para modificar sus propiedades [11] y generar un campo de estudio en ese tema.

Algunos usos que poseen son:

- 1) **Electrónicas:** Los semiconductores 1D presentan aplicaciones que se enfocan en la transducción electrónica con dependencia de superficie aplicada para sensores biológicos y de gas, también generación y almacenamiento de energía y una promesa de ser un avance en la miniaturización, eficiencia y capacidades de semiconductores [12].
- 2) **Nanomedicina:** En particular las estructuras ferroeléctricas 1D se presentan en el área de nanomedicina en el desarrollo de terapias dirigidas y

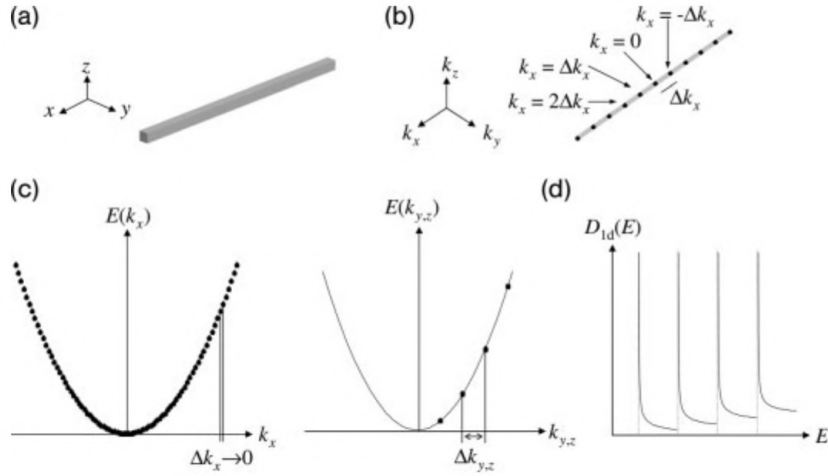


FIGURA 2.2: (a) Una representación de un nanomaterial 1D en el espacio. (b) Su representación en el espacio recíproco es una línea en la dirección de replicación de su estructura. (c) Gráfica de sus niveles de energía, en el eje paralelo al nanowire sus niveles de energía forman un casi continuo mientras que en las demás direcciones presentan estados discretos. (d) Su densidad de estados está dada por una relación $\sqrt{E}^{-1}$. Imagen tomada de Fundamental Principles of Quantum Dots, Parak et al. (2010) [6]

sistemas de administración de fármacos, haciendo uso de sus propiedades mecánicas y eléctricas [13].

III) Nanoestructuras bidimensionales (2D)

Los nanomateriales 2D o las nanoláminas son materiales que pueden ser aislados como una superficie de espesor monoatómico, o de espesores menores a los 10 nm [14], la nanoestructura 2D más conocida es el grafeno que también fue la primera en ser aislada pero también existen estructuras de otros materiales. Por ejemplo los cristales no estratificados, las nanoestructuras 2D que presentan estructura no estratificada están compuestos en mayor medida de aleaciones de metales y metales puros [15].

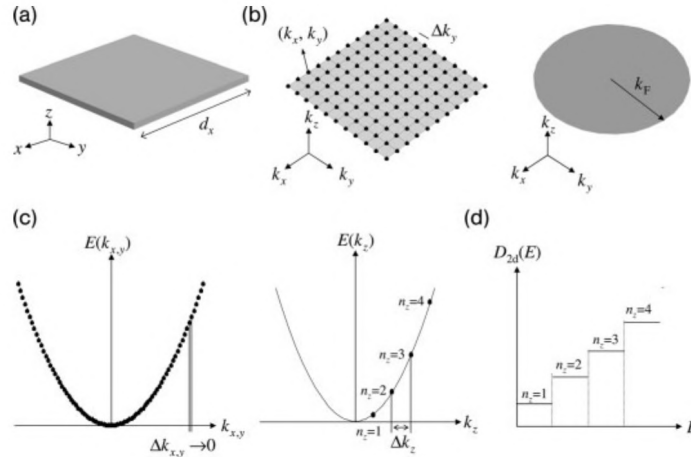


FIGURA 2.3: (a) Una representación de un nanomaterial 2D en el espacio. (b) Su representación en el espacio recíproco es un plano. (c) Gráfica de sus niveles de energía, en su eje normal al plano presenta estados discretos, sobre el plano presenta estados casi continuos. (d) Su densidad de estados está dada por escalones de energía . Imagen tomada de Fundamental Principles of Quantum Dots, Parak et al. (2010) [6]

Algunos usos:

- 1) **Nanoelectrónica:** Las nanoestructuras 2D muestran ser prometedoras en los campos de comunicación, computación y en nanoláseres. Todo de-

rivado de sus propiedades químicas, eléctricas, ópticas etc. Esto a raíz de sus estructuras estratificadas y por las propiedades emergentes del dopaje que se les pueda inducir [16].

- 2) **Entrega de fármacos:** La forma de las nanoestructuras 2D, una gran superficie, hace que sea una forma con muy buen grado de eficiencia a la hora de entregar fármacos. Sus propiedades ópticas y de atenuación de rayos X hacen que sean de especial interés en tratamientos de foto y radioterapia para combatir el cáncer. Si se integran con otras nanopartículas funcionales es posible crear con ellas nanosondas para crear imágenes multimodales de tumores [17].

IV) Nanoestructuras tridimensionales (3D)

En comparativa con las estructuras anteriores, las nanoestructuras 3D son materiales que presentan sus tres dimensiones fuera de la nanoescala, pero para entrar en esta categoría deben presentar características del tamaño nanométrico en sus tres direcciones espaciales, además deben de ser combinaciones de nanoestructuras de orden inferior, es decir deben de ser combinaciones de quantum dots, estructuras 1D y 2D [18].

Usos:

- 1) **Nanoelectrónica:** Se ha observado que es prometedor el estudio de las nanoestructuras 3D para su uso en campos como el almacenamiento de energía electroquímica, electrodos para conversión de esta. Aún es un área en desarrollo y presenta retos que pueden ayudar a generar un futuro con energía más eficiente y por tanto más sostenible [19]

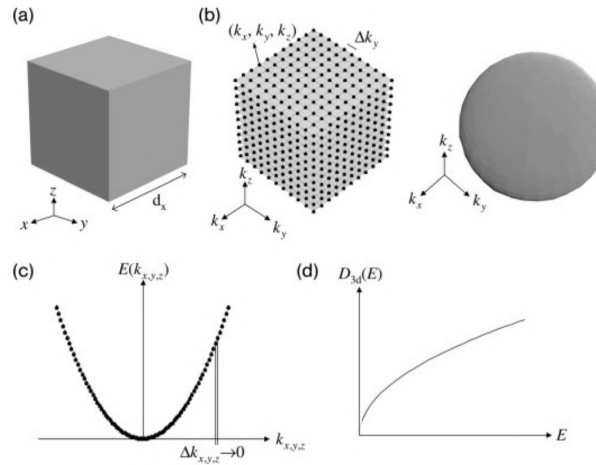


FIGURA 2.4: (a) Una representación de un nanomaterial 3D en el espacio. (b) Su representación en el espacio es un elemento de volumen. (c) Gráfica de sus niveles de energía, presenta estados de energía casi continuos en todos sus ejes (d) Su densidad de estados está dada por $\sqrt{E}$. Imagen tomada de Fundamental Principles of Quantum Dots, Parak et al. (2010) [6]

2) **Gestión de contaminantes:** Debido a la gran superficie de contacto que presentan las nanoestructuras 3D resultan ideales para la absorción, transformación y detección de contaminantes, en particular estructuras de grafeno presentan características destacables en eliminación de tintes y solventes orgánicos [20]

2.1.3 EL ROL DE LAS SIMULACIONES EN NANOCIENCIA

La generación de conocimiento científico se ha sustentado históricamente en dos desarrollos complementarios: la experimentación, basada en la observación y medición de fenómenos, y la teoría, orientada a formular modelos que expliquen y predigan el comportamiento de los sistemas. En conjunto, ambas constituyen la base del método científico y han permitido el desarrollo de gran parte del conocimiento disponible en las ciencias naturales. En este contexto, las simulaciones computacionales ocupan una posición intermedia: no pertenecen exclusivamente al ámbito experimental ni

al teórico, sino que integran elementos de ambos. Por un lado, se fundamentan en modelos físicos previamente establecidos; por otro, permiten reproducir condiciones, observar tendencias y explorar sistemas cuya complejidad dificulta su tratamiento analítico o experimental directo. Por ello, las simulaciones pueden considerarse una herramienta metodológica propia dentro de la investigación científica [21].

Toda simulación computacional parte del supuesto de que el sistema estudiado puede describirse mediante el modelo físico en el que se fundamenta. En este sentido, la simulación conserva una relación directa con la teoría; sin embargo, su valor metodológico radica en que permite explorar sistemas con un nivel de complejidad difícil o incluso inviable de abordar mediante métodos puramente analíticos. Tradicionalmente, los modelos físicos buscan reducir los sistemas a sus componentes y relaciones fundamentales, conservando los elementos esenciales del fenómeno estudiado. Las simulaciones amplían esta aproximación al permitir incorporar mayor número de variables, interacciones y grados de libertad, manteniendo al mismo tiempo la posibilidad de obtener resultados reproducibles y comparables con observaciones experimentales.

2.2 JUSTIFICACIÓN O MOTIVACIÓN

Las nanoaleaciones de Pt-Ni son importantes en la práctica por presentar usos diversos, podemos destacar usos como la catálisis en procesos químicos para acelerar reacciones, como por ejemplo en Ding et al., [22] utiliza para la evolución eficiente del hidrógeno. También presentan usos en sectores de sensores electroquímicos, Xiao et al., [23] utiliza nanomarcos de Pt-Ni para utilizarlos como contraelectrodos en celdas solares, entre otras aplicaciones hacen que sean un objeto de estudio interesante y del cual emergen incógnitas sobre sus propiedades. Una de las incógnitas sobre estos sistemas es cómo la distribución de los elementos afecta las propiedades mecánicas; las mediciones experimentales por microscopía electrónica no son concluyentes, por lo que la comparación con resultados de simulación toma relevancia.

2.3 HIPÓTESIS

La determinación simultánea de propiedades mecánicas y composición en simulaciones de dinámica molecular (MD) de nanopartículas de PtNi con resolución espacial y temporal suficientemente alta para comparar con microscopía electrónica de alta resolución, entonces es posible estimar la composición local con alta verosimilitud a los sistemas reales.

2.4 OBJETIVOS

2.4.1 GENERALES

Desarrollar métodos de física computacional para analizar e identificar correlaciones entre las propiedades mecánicas y la composición de las nanopartículas, así como estructuras en defectos cristalinos.

2.4.2 ESPECÍFICOS

1. Determinar las fases estructurales de las nanopartículas de PtNi en función del esfuerzo aplicado.
2. Correlacionar los resultados de simulación de STEM y posterior GPA con el grado de composición local.
3. Diseñar un algoritmo que identifique estructuras cristalinas en regiones de dislocaciones utilizando métodos de análisis de vecinos comunes.
4. Evaluar el efecto del tamaño de grano en las propiedades estructurales de las nanopartículas.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 FUNDAMENTOS DE DINÁMICA MOLECULAR

Las simulaciones de dinámica molecular (MD) emergen ante la necesidad y la oportunidad de generar conocimiento por medios alternos al experimental y el teórico, esta técnica computacional permite simular el movimiento atómico y molecular de sistemas materiales, proporcionando una oportunidad al desarrollo de conocimientos en el ámbito de los materiales desde una perspectiva complementaria a la experimental. La esencia de MD radica en la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para cada elemento en el sistema, lo que resulta en la representación del comportamiento dinámico y estructural de los materiales. Este enfoque se basa en la premisa de que el movimiento de cada átomo o molécula está definido por las fuerzas que actúan sobre él, estas son derivadas de un potencial de interacción, ya sea a través de campos de fuerza o potenciales intermoleculares desarrollados desde la teoría a la experiencia empírica [24].

Dentro de la dinámica molecular, la trayectoria de cada partícula se determina integrando sus ecuaciones de movimiento a lo largo del tiempo. Esta integración numérica nos vincula directamente la fuerza experimentada por una partícula, obtenida del potencial de interacción, con su cambio en su momento, siguiendo la segunda

ley de Newton. Para llevar a cabo esta integración, se utilizan algoritmos numéricos, que nos entregan soluciones aproximadas para las posiciones y velocidades de las partículas en intervalos discretos de tiempo, permitiendo así una representación aproximada pero con detalle y dinámica del sistema en estudio [25].

3.1.1 ESPACIO FASE

En MD a la hora de tratar con sistemas de N partículas, al tener discretizado el número de elementos en el sistema, podemos designar sus magnitudes individuales a los grados de libertad del sistema, más en concreto podemos llegar a cada configuración posible del sistema representarla como un punto en el espacio, en el espacio fase del sistema, en el espacio fase de N partículas con M grados de libertad tenemos $N \times M$ dimensiones para poder representar todos los estados posibles del sistema, esto no significa que todo el espacio se llena con configuraciones del sistema, nosotros imponemos restricciones a las cantidades físicas permitidas para nuestro sistema, como la energía, estas restricciones forman un volumen del espacio solución donde se puede describir la evolución temporal de nuestro sistema como un “recorrido” a lo largo del espacio fase (sus posibles configuraciones).

3.1.2 ENSAMBLES ESTADÍSTICOS

La siguiente sección está ampliamente basada en la obra de Allen, M et al (2017). Computer simulation of liquids [24].

En física normalmente aprendemos a trabajar los sistemas usando de ejemplo un cuerpo en alguna configuración en el espacio y aplicando la física de sus interacciones con su medio, para ello podemos considerar un cuerpo únicamente en el espacio y tenemos un sistema clásico de cualquier asignatura de física, ahora al representar conjuntos grandes de partículas en el espacio como lo son los sistemas que

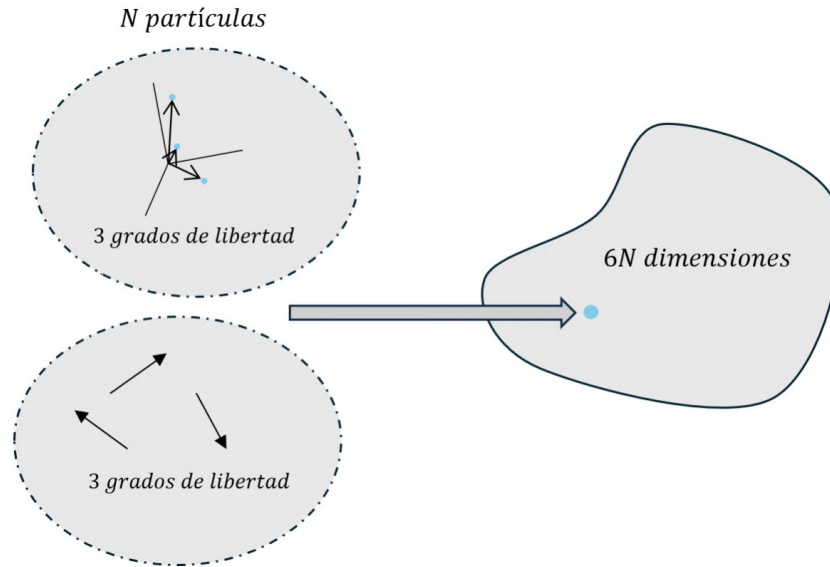


FIGURA 3.1: Representación del espacio fase para N partículas con 6 grados de libertad cada una.

se trabajan en dinámica molecular surgen propiedades de sistemas termodinámicos en ellos, como lo son la temperatura T , presión P , densidad ρ , entre otras. Estas podemos obtenerlas de ecuaciones de la termodinámica y sus ecuación de estado, estas variables son las que nos dicen el estado macroscópico del sistema o sus variables observables, debemos notar que estas no dependen de cada una de las variables asociadas a cada partícula del sistema como su posición o momento, que como definimos antes podemos representar como un punto del espacio fase llamémoslo el punto Γ (3.1) para cada instante en el tiempo t , por lo que $\Gamma(t)$ nos representa la configuración del sistema al tiempo t , ahora con este dato podemos definir el valor al instante t de una magnitud observable llamada A asociada a nuestro sistema por ejemplo la temperatura T , dado que nuestro sistema evoluciona en el tiempo A también lo hace, por tanto $A(\Gamma(t))$ evoluciona en el tiempo, pero sabemos que existen observables que con condiciones de aislamiento estas pueden conservarse en el tiempo, sin embargo los estados del sistema siguen interaccionando entre sí en cada instante, por lo que se vuelve asumible definir A_m como la cantidad medible en un experimento, como el promedio en el tiempo sobre un intervalo suficientemente largo para que se cubran

la mayoría de los estados de $\Gamma(t)$, por lo que podemos definir:

$$A_m = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} A(\Gamma(t)) dt \quad (3.1)$$

dado que en simulaciones no podemos considerar un intervalo continuo de tiempo tenemos que usar intervalo de tiempo discretizado en N partes de manera que $\delta t = T/N$, con T el intervalo de tiempo a evaluar, con esto podemos transformar la ecuación (3.1) al caso discreto reescribiéndola de la forma:

$$A_m = \langle A(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(\Gamma(t_n)) \quad (3.2)$$

Ahora, el cálculo del promedio temporal de A resulta inviable computacionalmente para un intervalo de tiempo que abarque suficientes valores de A , para ello podemos usar la propuesta de Gibbs [26], que plantea que podemos reemplazar el promedio en el tiempo por el promedio del promedio de estados del conjunto, esto definido por una densidad de probabilidad P . Gibbs demuestra en su propuesta que la probabilidad total es una constante en el tiempo, derivándola al considerar que los estados de un sistema no se pueden crear ni destruir espontáneamente, y tratando cambios infinitesimales en la densidad de estados e invariancia entre cambios de coordenadas para representar un mismo estado, al normalizar la densidad de estados obtenemos la densidad de probabilidad del espacio fase de nuestro sistema, la densidad de probabilidad se encuentra determinada por los parámetros observables de un sistema por lo que resulta mucho más conveniente para trabajar, que sus parámetros microscópicos.

Esto nos da otra manera de definir nuestros observables, en vez de tomar su promedio temporal podemos utilizar su promedio sobre todas las configuraciones del sistema con su probabilidad asociada y nos permite reescribir (3.2) como:

$$A_m = \langle A \rangle_{ensamble} = \langle A | P \rangle = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) P(\Gamma) \quad .$$

3.1.3 ENSAMBLE MICROCANÓNICO (NVE)

3.1.3.1 FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS DEL ENSAMBLE NVE EN DINÁMICA MOLECULAR

El ensemble NVE, también conocido como el ensemble microcanónico, mantiene la energía, el número de partículas y el volumen de un sistema fijo mientras permite que la dinámica varíe la energía cinética y potencial. A continuación, se presenta una exploración de los fundamentos matemáticos del ensemble NVE tal como se aplica en la dinámica molecular (MD) [27]:

3.1.3.2 LEYES DE CONSERVACIÓN Y ECUACIONES DE MOVIMIENTO

ECUACIONES DE MOVIMIENTO DE NEWTON La descripción matemática fundamental del ensemble NVE son las ecuaciones de movimiento de Newton, que describen cómo se mueven las partículas a lo largo del tiempo. Para un sistema de N partículas, las ecuaciones son [28]:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r}_i),$$

donde:

- m_i es la masa de la partícula i ,
- $\vec{r}_i$ es el vector de posición de la partícula i ,
- $\vec{F}_i$ es la fuerza sobre la partícula debida a la energía potencial U .

Estas ecuaciones se resuelven numéricamente utilizando algoritmos como Verlet o Verlet con velocidad para determinar la trayectoria de cada partícula a lo largo del tiempo.

3.1.3.3 ENERGÍA CINÉTICA Y ENERGÍA POTENCIAL

La energía total en el ensamble NVE es la suma de la energía cinética (K) y la energía potencial (U):

$$E = K + U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N).$$

La energía cinética depende de las velocidades (v_i) de las partículas, mientras que la energía potencial depende de sus posiciones y de la naturaleza de las interacciones entre los átomos.

LEYES DE CONSERVACIÓN El ensamble NVE conserva varias propiedades:

- **Energía Total:** La suma de las energías cinética y potencial se mantiene constante.
- **Momento:** El momento total del sistema permanece constante, a menos que actúe una fuerza externa.
- **Momento Angular:** Se conserva si no hay fuerzas externas.

3.1.3.4 ALGORITMOS DE INTEGRACIÓN

ALGORITMO DE VERLET Uno de los métodos de integración más utilizados en simulaciones de DM es el algoritmo de Verlet [29][30]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2,$$

donde:

- Δt es el paso de tiempo,
- $\vec{r}_i(t)$ es la posición actual,

- $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ es la posición en el paso de tiempo anterior,
- $\vec{F}_i(t)$ es la fuerza sobre la partícula i en el tiempo t .

Este algoritmo aproxima la trayectoria de las partículas con suficiente estabilidad numérica mientras mantiene la conservación de energía en escalas de tiempo largas.

ALGORITMO DE VERLET CON VELOCIDAD Otro enfoque importante es el algoritmo de Verlet con Velocidad, que calcula simultáneamente posiciones y velocidades [31][32]:

$$\begin{aligned}\vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}(\Delta t)^2, \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t)}{2m_i}\Delta t.\end{aligned}$$

Este método proporciona una estimación más precisa de las velocidades y ayuda a mantener un consumo de energía constante a lo largo de la simulación.

3.1.4 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS EN EL ENSAMBLE NVE

TEMPERATURA En el ensamble NVE, la temperatura está relacionada con la energía cinética a través del teorema de equipartición de la energía:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y la suma incluye a todas las partículas.

3.1.5 ENSAMBLE CANÓNICO (NVT)

Uno de los ensambles más utilizados en dinámica molecular es el ensamble canónico, o ensamble NVT, en el cual se estudia un sistema con número de partículas N , volumen V y temperatura T constantes. A diferencia del ensamble NVE,

donde la energía total del sistema se conserva, en el ensamble NVT el sistema puede intercambiar energía con un reservorio térmico, de tal forma que la temperatura promedio se mantiene fija [33].

Si el sistema se encuentra en equilibrio, la probabilidad asociada a cada microestado s está dada de forma proporcional por el factor de Boltzmann:

$$P(s) \propto e^{-\frac{E(s)}{k_B T}}, \quad (3.3)$$

donde $E(s)$ es la energía del microestado, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en grados Kelvin del sistema. En MD, la energía de un sistema de N partículas puede escribirse como la suma de una contribución cinética y una contribución potencial, dependientes de las posiciones y velocidades de cada partícula del sistema:

$$E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.4)$$

donde, m_i es la masa de la partícula i , $\mathbf{v}_i$ es su velocidad, $\mathbf{r}_i$ es su posición y V representa la energía potencial del sistema, determinada por las interacciones entre las partículas.

A partir de esta expresión podemos preguntarnos por la probabilidad de encontrar una componente particular de la velocidad, por ejemplo v_x , para una partícula de masa m . Como la parte cinética de la energía asociada a esta componente es

$$K_x = \frac{1}{2} m v_x^2, \quad (3.5)$$

al sustituir esta contribución en el factor de Boltzmann se obtiene:

$$P(v_x) \propto e^{-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}}, \quad (3.6)$$

podemos notar que esta expresión tiene la forma de una distribución gaussiana. Al normalizarla, se obtiene:

$$P(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}}, \quad (3.7)$$

con una desviación estándar dada por:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{k_B T}{m_i}}. \quad (3.8)$$

De esta manera, cada componente de la velocidad de una partícula en equilibrio térmico sigue una distribución normal centrada en cero, cuya desviación estándar depende directamente de la temperatura e inversamente de la masa de la partícula. Este resultado es importante porque constituye la base para asignar velocidades iniciales en una simulación de dinámica molecular a temperatura T , ya que las velocidades se generan de acuerdo con una distribución de Maxwell–Boltzmann.

3.1.5.1 CONTROL DE TEMPERATURA

Con la distribución de Maxwell–Boltzmann establecemos las velocidades iniciales compatibles con una temperatura deseada, pero surge un problema: durante la evolución temporal del sistema la temperatura instantánea puede fluctuar debido al intercambio continuo entre energía cinética y energía potencial. Por ello, en una simulación NVT se introduce un mecanismo de control térmico, conocido como termostato, cuya función es mantener la temperatura promedio alrededor de un valor objetivo T .

En términos generales, la temperatura instantánea se relaciona con la energía cinética del sistema mediante:

$$T = \frac{2K}{gk_B}, \quad (3.9)$$

donde K es la energía cinética total y g es el número de grados de libertad activos del sistema. Para un sistema tridimensional, si se elimina el movimiento del centro de masa, se toma como:

$$g = 3(N - 1). \quad (3.10)$$

Uno de los termostatos más utilizados para generar el ensamble canónico es el termostato de Nosé–Hoover, este parte de la propuesta de Nosé de tratar el problema desde un sistema extendido compuesto por el sistema original y el baño térmico con el que este intercambia energía. En el sistema extendido Nosé añade una coordenada adicional s junto a su momento conjugado p_s [34] asociados al reservorio térmico. Junto a las coordenadas originales del sistema Nosé aproxima el sistema por el siguiente Hamiltoniano extendido:

$$H = \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(\vec{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s. \quad (3.11)$$

Con base en el trabajo de Nosé, Hoover reformula el sistema extendido en ecuaciones del movimiento directamente aplicables a MD al introducir un término asociado al baño térmico ξ :

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (3.12)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \xi \mathbf{p}_i, \quad (3.13)$$

esta variable puede tomar valores positivos o negativos, actuando como un mecanismo de retroalimentación: si la energía cinética instantánea es mayor que la esperada para la temperatura objetivo, el término $-\xi \mathbf{p}_i$ reduce las velocidades; si la energía cinética es menor, el termostato aumenta la energía cinética del sistema.

El cambio en ξ puede escribirse como:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \right), \quad (3.14)$$

donde Q es un parámetro asociado a la masa efectiva del termostato. Este parámetro controla la velocidad a la que el baño térmico responde ante las fluctuaciones de temperatura del sistema. Una forma común de expresarlo es:

$$Q = gk_B T \tau^2, \quad (3.15)$$

donde τ es el tiempo característico de relajación del termostato.

3.1.5.2 ALGORITMO DE VERLET EN NVT

Para el ensamble NVT también se puede construir el algoritmo de Verlet para las ecuaciones del movimiento implementando la formulación de Nosé-Hoover de la siguiente manera [35]:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \left[\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \xi(t)\mathbf{v}_i(t) \right] \Delta t^2, \quad (3.16)$$

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \xi(t)\mathbf{v}_i(t) \right], \quad (3.17)$$

$$\xi \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \xi(t) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(t) - gk_B T \right], \quad (3.18)$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) - gk_B T \right], \quad (3.19)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} - \xi(t + \Delta t) \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right]. \quad (3.20)$$

3.1.6 POTENCIALES DE INTERACCIÓN

El uso de potenciales interatómicos recae en las bases mismas de MD, estos contienen la física de los sistemas a modelar, es decir es el medio de comunicación entre los datos que usamos para la simulación y su estado de evolución temporal. Esto hace que los resultados, precisión y fiabilidad de lo obtenido por medio de simulaciones se vea directamente influido por el potencial de interacción, ya que este determina cómo es nuestra representación simulada de la realidad [35]. Dada la variedad de sistemas que abarca el campo de simulaciones han surgido como producto una serie de potenciales interatómicos, cada uno enfocado en atacar un problema en específico.

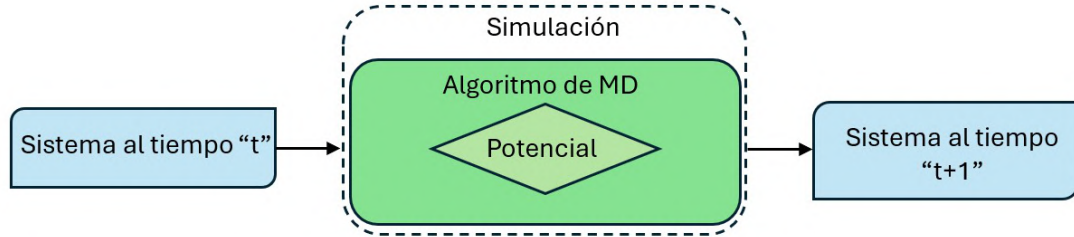


FIGURA 3.2: Representación visual de las partes de una simulación.

La selección adecuada del potencial de interacción es indispensable para la precisión y fiabilidad de las simulaciones en MD. Estos potenciales varían desde formulaciones en base a datos experimentales, hasta modelos teóricos fundamentados en principios de la teoría cuántica. Con una adecuada elección y aplicación de estos

potenciales, la MD es capaz de representar un amplio espectro de interacciones, incluyendo enlaces covalentes, interacciones de van der Waals y fuerzas electrostáticas, esto la vuelve una herramienta con bastante potencial para poder ser partícipe en el desarrollo del conocimiento.

La capacidad de MD para proporcionar perspectivas sobre las propiedades dinámicas y estructurales de los materiales ha generado resultados particulares, desde reportar compuestos teóricamente estables antes que sean sintetizados hasta determinar propiedades, en particular, en la exploración de nanoaleaciones [36]. Al permitir un análisis detallado de cómo los átomos y moléculas interactúan y evolucionan con el tiempo.

Para nuestro estudio en particular necesitamos un tipo de potencial que pueda representar las interacciones entre elementos metálicos, en este caso los potenciales a pares resultan insuficientes al replicar las interacciones entre elementos metálicos debido a que la fuerza para un átomo es producto de la densidad electrónica producida por todos los átomos en conjunto en un vecindario local definido [35].

3.1.6.1 EMBEDDED ATOM MODEL

Para sistemas metálicos se presenta el Embedded Atom Model (EAM) , este es una aproximación a la energía entre átomos considerando las interacciones entre un átomo y sus vecinos, en este caso el potencial se modela considerando la energía que se necesita para “embeber” un átomo dentro de la densidad electrónica local producto de sus vecinos [35], dicha energía puede calcularse de la siguiente manera:

$$E_{\text{EAM}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3.21)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}), \quad (3.22)$$

donde $F_i(\rho_i)$ es la energía de embebimiento, ρ_i es la densidad electrónica local en el átomo i , $\phi_{ij}(r_{ij})$ es la contribución de pares y r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j .

3.1.6.2 MODIFIED EMBEDDED ATOM MODEL

Los metales de transición se agrupan en tres filas de la tabla periódica correspondientes al llenado de orbitales 3d, 4d y 5d, esto hace que las interacciones en la banda d sean relevantes para los metales de transición [37]. Una consecuencia de esto es que las fuerzas no dependen únicamente de la distancia entre los pares de átomos, sino que la geometría de la configuración también es una variable influyente en el cómputo de fuerzas, es decir las interacciones angulares contribuyen de manera significativa al resultado de energía potencial de cada átomo [38]. Dado que en los metales de transición se encuentran tanto el Pt como el Ni, hace que el considerar las interacciones angulares sea una característica deseable para el potencial a elegir, con base en el potencial EAM surge la versión Modified Embedded Atom Model (MEAM), donde se mantiene la forma funcional del potencial EAM añadiendo contribuciones angulares a la densidad ρ_i , e introduciendo un factor de apantallamiento S_{ij} que modifica la interacción a pares dependiendo del entorno local del átomo. Para un potencial MEAM calculamos la energía de la siguiente manera:

$$E_{\text{MEAM}} = \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3.23)$$

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma_i), \quad (3.24)$$

$$\Gamma_i = \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left(\frac{\rho_i^{(k)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2, \quad (3.25)$$

donde $\bar{\rho}_i$ es la densidad electrónica efectiva, esta reemplaza a la densidad radial del EAM $\rho_i^{(0)}$, mientras que $\rho_i^{(1)}, \rho_i^{(2)}, \rho_i^{(3)}$ son los términos angulares del entorno y $t_i^{(k)}$ es un término que asigna un peso a las contribuciones angulares.

3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

3.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

El término estructura cristalina se refiere a una disposición ordenada y periódica de átomos, iones o moléculas en un material llamado cristal. En este ordenamiento se encuentra codificada toda la geometría del cristal, además también determina en gran medida sus propiedades físicas y químicas, ejemplos de ello son la dureza, el punto de fusión, la conductividad eléctrica y térmica, y la respuesta óptica. Los cristales son el análogo a los átomos en la materia en el contexto de nanoestructuras, son las piezas mínimas con las que se crean estructuras más grandes que mantengan estabilidad [39].

3.2.1.1 TIPOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

En los sólidos cristalinos, los átomos se organizan siguiendo estructuras ordenadas periódicas en las tres dimensiones del espacio. Aunque la diversidad de estructuras cristalinas es muy amplia, todas son reducibles a combinaciones de siete sistemas cristalinos fundamentales [40]:

1. Triclínico: En este todos los ejes presentan diferentes longitudes y todos sus ángulos son diferentes entre sí.
2. Monoclínico: Nos presenta tres ejes de longitudes diferentes compuestos por un ángulo recto y otros dos iguales, pero diferentes a 90 grados.
3. Ortorrómbico: en este arreglo sus tres ejes mantienen ángulos rectos entre sí pero todos tienen diferente longitud, el sistema ortorrómbico presenta tres variaciones, puede presentar un átomo incrustado en su base, un átomo incrustado en su centro o átomos incrustados en sus caras.

4. Tetragonal: es de carácter similar al cúbico, en este sus ejes también mantienen ángulos rectos entre sí, pero en esta distribución uno de los ejes es de diferente longitud, presenta variación con un átomo incrustado en su centro.
5. Trigonal: Esta estructura presenta sus tres ejes de la misma longitud, pero no presentan ángulos rectos en ninguno de sus ejes.
6. Hexagonal: esta estructura presenta dos ejes de la misma longitud separados por un ángulo de 120 grados, y su tercer eje se encuentra perpendicular al plano que forman los dos anteriores.
7. Cúbico: como el nombre indica, son estructuras que forman un cubo, sus tres ejes son iguales y forman ángulos rectos entre sí mismos llamada cúbica simple (SC), presenta dos variaciones con un átomo incrustado en el centro llamada cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y con átomos incrustados en el centro de cada cara denominada cúbica centrada en las caras (FCC).

En la siguiente imagen, basada en Murr [40] nos da una representación clara de las siete redes cristalinas que existen en la naturaleza; podemos ver con letras latinas (a, b, c) representados los ejes de los arreglos y con letras griegas (α, β, γ) los ángulos entre los ejes.

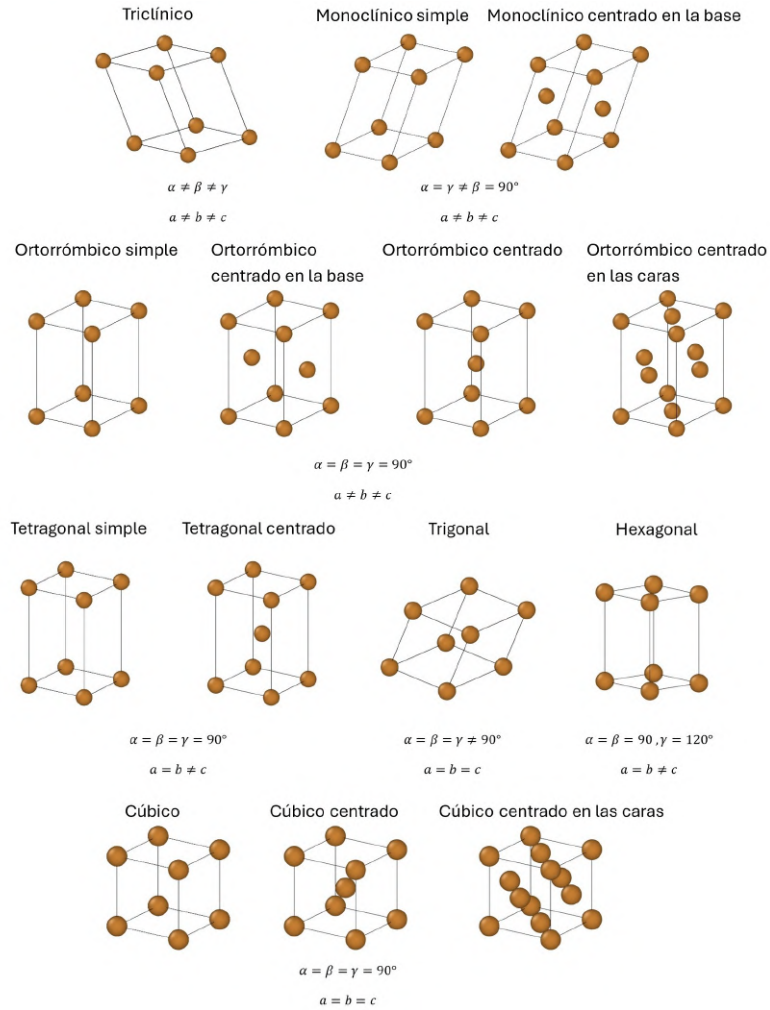


FIGURA 3.3: Visualización de las 7 redes cristalinas con sus variantes, (a, b, c) representan la longitud de los ejes y (α, β, γ) representan los ángulos entre ellos.

3.2.2 ESFUERZO Y DEFORMACIÓN

El esfuerzo (stress) y deformación (strain) son conceptos importantes en el campo de ciencia de materiales. Para la ingeniería y la física el uso de estos conceptos es una herramienta para analizar el comportamiento de materiales bajo múltiples condiciones de carga, lo cual a su vez es usado para en el diseño y seguridad en numerosas aplicaciones cotidianas, desde infraestructura civil hasta ingeniería aeroespacial [41] [42].

3.2.2.0 DEFINICIÓN Y TIPOS DE ESFUERZO

Stress se define como la fuerza interna por unidad de área que resiste la deformación, distribuida dentro de un cuerpo. Los tipos primarios de Stress incluyen:

- **Stress Axial:** Este actúa a lo largo del eje del cuerpo y puede ser de dos formas tensil (estiramiento) o compresivo (compresión).
- **Stress de Corte:** Actúa en paralelo a la sección transversal del material, esto hace que las capas se deslicen una contra otra.
- **Stress Volumétrico:** Ocurre de manera uniforme en todo el material, normalmente es inducido por presiones hidrostáticas que afectan la deformación volumétrica.

3.2.2.0 FORMULACIÓN MATEMÁTICA

El Stress σ puede ser matemáticamente expresado como la fuerza F aplicada sobre un área A , dada por la ecuación: $\sigma = \frac{F}{A}$

3.2.2.0 DEFINICIÓN Y TIPOS DE DEFORMACIÓN

Strain representa la deformación o desplazamiento por unidad de longitud que un material experimenta en respuesta al Stress. Los tipos de Strain incluyen:

- **Strain Lineal:** Cambio en longitud dividido por la longitud original, a menudo debido al Stress axial.
- **Strain de Corte:** Cambio angular que ocurre cuando el material está sujeto a Stress de corte.
- **Strain Volumétrico:** Cambio en volumen dividido por el volumen original, asociado con Stress volumétrico.

3.2.2.0 RELACIÓN STRESS-STRAIN

La relación entre Stress y Strain en materiales elásticos está caracterizada por la Ley de Hooke, que establece: $\sigma = E\epsilon$ donde E es el módulo de Young de elasticidad, y ϵ es el Strain.

MÓDULOS DE ELASTICIDAD

- **Módulo de Young (E):** Mide la rigidez, definido para Strain lineal.
- **Módulo de Corte (G):** Definido para Strain de corte.
- **Módulo Volumétrico (K):** Definido para Strain volumétrico.

3.2.2.0 APLICACIONES PRÁCTICAS

Entender el comportamiento de los materiales bajo Stress y Strain es importante para predecir cómo las estructuras podrían comportarse bajo carga. Las apli-

caciones incluyen:

- **Evaluación Crítica de Ingeniería:** El análisis de Stress y Strain ayuda en la evaluación del potencial de fallo en materiales y estructuras, se usa para evaluar la seguridad en los diseños de ingeniería [43].
- **Diseño de Factores de Seguridad:** Al entender el máximo Stress que los materiales pueden soportar antes del fallo, se pueden diseñar factores de seguridad para edificios, puentes y maquinaria [44].
- **Predicción del Comportamiento Material:** Los datos de Stress y Strain usados en ciencia de materiales para predecir cómo se comportarán nuevos materiales bajo diferentes condiciones de carga [45].
- **Avances en Pruebas de Materiales:** Técnicas modernas como el análisis de imagen digital y pruebas de emisión acústica proporcionan nuevas formas de medir Stress y Strain, permitiendo evaluaciones materiales más precisas [46].

3.2.2.0 EJEMPLOS DE LA INDUSTRIA

- En **aeroespacial**, el análisis de Stress se utiliza para diseñar aeronaves que puedan resistir fuerzas extremas durante el vuelo y aterrizaje.
- En **ingeniería civil**, ayuda en el diseño de estructuras que deben resistir diversas fuerzas constantemente.
- La **biomecánica** utiliza Stress y Strain para entender las fuerzas que actúan sobre el cuerpo humano, se usa para implantes médicos y dispositivos de asistencia.

3.2.3 DISLOCACIONES

3.2.3.0 FUNDAMENTOS DE LAS DISLOCACIONES

Las dislocaciones son defectos cristalinos que alteran la periodicidad característica de los átomos en una red cristalina. Representan una fuente considerable de deformación en los materiales, ya que su movimiento y acumulación afectan las propiedades mecánicas y físicas [47]. Las dislocaciones se clasifican generalmente en dos tipos principales [48][49]:

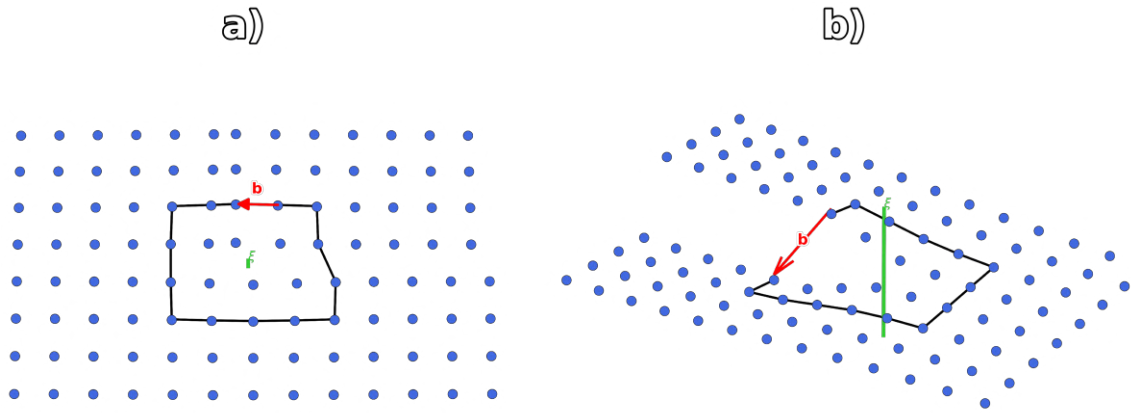


FIGURA 3.4: Representación simplificada de a) una dislocación de borde y b) una dislocación de tornillo, el vector de *burgers* b de cada dislocación se encuentra marcado en rojo y la línea de dislocación ξ en verde.

- **Dislocaciones de Borde:** El vector *burgers* es perpendicular a la línea de dislocación figura 3.4a), lo que genera un desplazamiento que provoca la inserción o eliminación de un plano extra en la red.
- **Dislocaciones de Tornillo:** El vector de *burgers* es paralelo a la línea de dislocación figura 3.4b), creando una estructura helicoidal en la red.

3.2.3.0 EFECTO DEL TAMAÑO EN LA FORMACIÓN DE DISLOCACIONES

A medida que el tamaño de los materiales disminuye, la nucleación de dislocaciones se ve afectada por la alta proporción superficie-volumen. Esto da como resultado:

- **Reducción en el movimiento de las dislocaciones:** Las interfaces o superficies actúan como barreras.
- **Mayor sensibilidad a las tensiones superficiales:** Aumenta la presencia de dislocaciones.

3.2.3.0 DEFORMACIONES MECÁNICAS EN NANOMATERIALES

Las deformaciones mecánicas son producto de cambios en la forma o dimensiones de un material producido por una carga externa a la que este está sometido. En los nanomateriales, estas deformaciones pueden inducir dislocaciones que alteran la estructura y las propiedades del material. Debido a las dimensiones reducidas de los nanomateriales, las dislocaciones generadas por deformaciones mecánicas pueden tener un impacto significativo comparado con los materiales convencionales a nuestra escala [50].

3.2.3.0 FUNDAMENTOS DE LAS DEFORMACIONES MECÁNICAS

TIPOS DE DEFORMACIÓN [51]

- **Elástica:** Es reversible. Cuando se elimina la carga, el material recupera su forma original.
- **Plástica:** Es irreversible. El material permanece deformado después de que la carga es retirada.

RELACIÓN ENTRE DISLOCACIONES Y DEFORMACIONES PLÁSTICAS La deformación plástica en los materiales se produce mediante el movimiento de dislocaciones a través del plano cristalino. A medida que una dislocación se desplaza, causa un desplazamiento de átomos en la red, generando una deformación permanente [50].

3.2.3.0 APARICIÓN DE DISLOCACIONES EN NANOMATERIALES BAJO CARGA

EFFECTO DEL TAMAÑO EN LA DEFORMACIÓN En nanomateriales, el alto ratio de superficie a volumen y el confinamiento espacial alteran el comportamiento típico de las dislocaciones, generando efectos como:

- **Dislocaciones Limitadas por Superficie:** Las superficies actúan como barreras que restringen el movimiento de las dislocaciones.
- **Nucleación Fácil:** Las dislocaciones pueden formarse con cargas menores debido a la mayor energía superficial.

3.2.3.0 MECANISMOS DE FORMACIÓN

- **Síntesis y Procesamiento:** Las tensiones residuales generadas durante la síntesis pueden inducir deformaciones y dislocaciones.
- **Aplicación de Cargas Externas:** Las dislocaciones pueden surgir por esfuerzos externos, como compresión, torsión o tracción.
- **Interacción con Otros Defectos:** Las interfaces entre nanomateriales pueden favorecer la nucleación de dislocaciones bajo carga.

3.2.3.0 EFECTOS DE LAS DISLOCACIONES EN LA DEFORMACIÓN DE NANOMATERIALES

- **Endurecimiento por Dislocación:** La acumulación de dislocaciones puede fortalecer los nanomateriales al incrementar la resistencia al movimiento de otras dislocaciones.
- **Relajación de Tensiones:** Las dislocaciones también pueden redistribuir las tensiones localizadas, permitiendo que el material absorba más carga sin fracturarse.
- **Fragilización:** La acumulación desordenada de dislocaciones puede causar microfisuras que conduzcan a una rápida fractura.

3.2.3.0 MÉTODOS DE ANÁLISIS

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS TEM La TEM proporciona una resolución a escala atómica, permitiendo observar directamente las dislocaciones en nanomateriales bajo diferentes tipos de carga [52].

DIFRACCIÓN DE RAYOS X, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS (XRD) El análisis de los perfiles de difracción permite identificar la densidad de dislocaciones y cómo cambian con la deformación [53].

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS (AFM) Detecta la topografía superficial, mostrando las marcas de deslizamiento producidas por el movimiento de dislocaciones en la superficie del material [54].

3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.2.4.0 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

PRINCIPIOS DE OPERACIÓN La Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) es un método que emplea un haz de electrones altamente enfocado, escaneado sobre una muestra en un patrón de trama controlado. Con este enfoque se permite la generación de imágenes de alta resolución de la muestra, esto debido principalmente debido al volumen de interacción del haz de electrones con la muestra [55].

INTERACCIONES HAZ-MUESTRA Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, esta interacción puede darse de diversas formas, puede ser que este sea dispersado de forma elástica, donde el electrón mantiene su energía pero presenta cambios en su dirección, o puede ser dispersado inelásticamente, donde pierde energía debido a interacciones con los electrones y núcleos de los átomos presentes en la muestra. Estas interacciones proporcionan información que se puede usar para interpretar la composición estructural y elemental de la muestra [56][57].

ÓPTICA ELECTRÓNICA Y LENTES La calidad de la óptica electrónica, particularmente los lentes condensadores y objetivos, juega un papel crucial en determinar la resolución y calidad de la imagen de STEM. Los correctores de aberración son frecuentemente empleados para mejorar el enfoque del haz de electrones, mejorando así la resolución de la imagen más allá de los límites impuestos por las aberraciones esféricas y cromáticas.

3.2.4.0 COMPONENTES CLAVE

- **Cañones de Electrones:** Proporcionan una fuente coherente de electrones ya sea a través de la emisión de campo (proporcionando una dispersión de energía baja y alta coherencia) o fuentes termoiónicas.
- **Lentes Condensadoras:** Enfocan el haz de electrones en un punto fino sobre la muestra. La capacidad de ajustar el ángulo de convergencia del haz afecta tanto la resolución como la profundidad de campo.
- **Detectores:** Diferentes tipos de detectores (ADF, de campo brillante, de ángulo anular alto de campo oscuro (HAADF)) se utilizan para recolectar electrones que han interactuado con la muestra, ofreciendo diferentes tipos de contraste e información sobre la muestra.
- **Etapas de la Muestra:** Etapas de precisión alta que pueden moverse en XYZ y, a menudo, inclinarse, permitiendo vistas detalladas y variadas de la muestra.

3.2.4.0 MÉTODO MULTISLICE

FUNDAMENTOS DEL MÉTODO MULTISLICE El Método Multislice es una técnica computacional utilizada ampliamente para simular el paso de electrones a través de una muestra en STEM. Este método modela la muestra de forma que se representa como una serie de láminas delgadas, cada una es capaz de difractar el haz incidente de electrones. Conforme el haz electrónico pasa a través de cada lámina, su función de onda se modifica en función al potencial proyectado de la lámina, y luego se propaga a la siguiente lámina y así recurrentemente sobre cada lámina utilizando métodos de transformada de Fourier [58][59].

MARCO MATEMÁTICO

- **Propagación de Onda:** La función de onda del electrón $\psi(x, y, z)$ se propaga

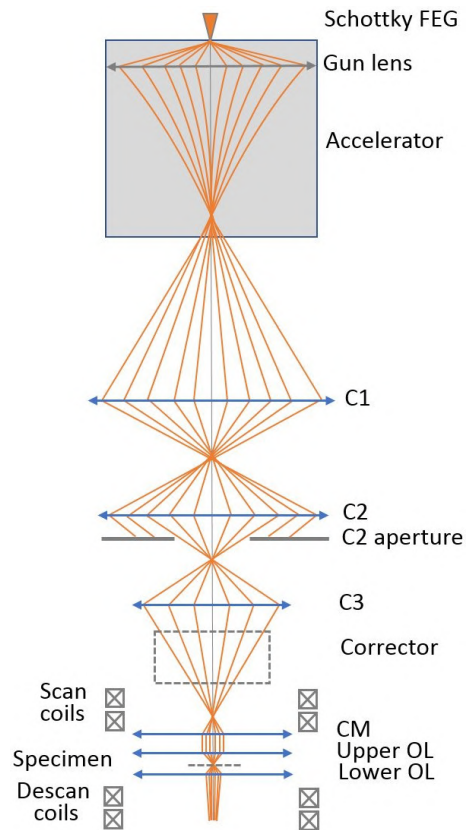


FIGURA 3.5: Diagrama que muestra la configuración básica de un microscopio (tomada de [60])

de una lámina a la siguiente de forma recurrente resolviendo para cada vez la ecuación de Schrödinger usando una serie de fases que tienen en cuenta tanto la dispersión dentro de las láminas como el espacio libre entre ellas.

- **Transformada de Fourier:** Entre láminas, la función de onda se transforma en representaciones de espacio recíproco para simular su propagación a través del espacio libre. Esto incluye consideraciones sobre la coherencia del haz cuando interactúa con la siguiente lámina y los efectos potenciales de las fases y las amplitudes alteradas causadas por los componentes de la lámina.

3.2.4.0 APLICACIONES EN IMÁGENES

- El método Multislice es de carácter principal para predecir cómo diferentes materiales difractarán electrones, ayudando en la interpretación de imágenes complejas de STEM y el diseño de materiales con propiedades específicas.
- También se utiliza para simular imágenes donde las condiciones experimentales resultan especialmente complicadas o poco prácticas de lograr, proporcionando información útil desde otra perspectiva sobre el comportamiento del material bajo condiciones variadas.

3.2.4.0 APLICACIONES PRÁCTICAS

CIENCIA DE MATERIALES El STEM es ampliamente utilizado para estudiar la estructura atómica de materiales. Este permite a los científicos observar y analizar la disposición de átomos dentro de una muestra, detectar la presencia de defectos y comprender la cristalografía del material [61][62][63].

NANOTECNOLOGÍA En nanotecnología, el STEM se utiliza para caracterizar el tamaño, forma y composición de nanopartículas. Esta caracterización es importante

en la síntesis de nanopartículas para aplicaciones dirigidas como sistemas de entrega de fármacos y catálisis [64][65][66].

3.2.4.0 TÉCNICAS AVANZADAS

- **Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS):** A menudo utilizada con STEM, EELS analiza la energía perdida por los electrones a medida que interactúan con el material, proporcionando información sobre la composición elemental y la estructura electrónica del material [67].
- **Espectroscopía Dispersiva de Energía de Rayos X (EDX):** Utilizada en conjunto con STEM para realizar análisis elemental y caracterización química. EDX detecta rayos X emitidos por el material cuando es impactado por el electrón, cada elemento produciendo una señal característica de rayos X [68].

3.2.4.0 INVESTIGACIONES Y DESARROLLOS RECIENTES

Los avances recientes en la tecnología STEM incluyen el desarrollo de correctores de aberración para contrarrestar imperfecciones en la lente y mejorar la resolución. Además, la integración de muestreo automatizado y técnicas avanzadas de procesamiento de imágenes han expandido las capacidades de STEM, permitiendo una mayor detalle y análisis más exhaustivo.

3.2.5 ANÁLISIS DE FASE GEOMÉTRICA

3.2.5.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL ANÁLISIS DE FASE GEOMÉTRICA

El Análisis de Fase Geométrica (GPA) es una técnica de carácter cuantitativo que emplea la extracción de fase para investigar la aparición de deformaciones microscópicas y nanoscópicas en materiales. El método tiene como base fundamental el principio de que cualquier cambio local en la fase de una onda transmitida o reflejada por un material tiene una correlación directamente con cambios producidos en la estructura del material, tales como la tensión o los defectos [69].

3.2.5.1 PRINCIPIOS BÁSICOS

En el GPA, la fase geométrica se refiere a la variación en la fase observada a través de una imagen, esta es obtenida típicamente mediante técnicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) o la microscopía de efecto túnel de barrido (STM). La variación de fase es provocada por las perturbaciones estructurales que se presentan en el material, las cuales afectan las ondas de los electrones o fotones que pasan a través o se reflejan desde la superficie [70].

El desplazamiento de fase en el GPA se describe matemáticamente por la relación:

$$\phi(x, y) = 2\pi(g_u(x, y)m + g_v(x, y)n)$$

donde (x, y) son las coordenadas en el plano de la imagen, g_g representa el vector de la red recíproca del material, $u(x, y), v(x, y)$ denotan el campo de desplazamiento en cada punto, y m, n son enteros que compensan el problema del envoltorio de fase.

3.2.5.1 MARCO MATEMÁTICO

La técnica de GPA aprovecha el análisis de la transformada de Fourier para aislar y cuantificar la información de fase incrustada dentro de las imágenes de alta resolución. El proceso comienza con la adquisición de una imagen seguida de su transformación del espacio real al espacio recíproco usando una transformada de Fourier:

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-i2\pi ux} dx$$

donde $f(x)$ es la función que representa la intensidad de la imagen y $F(u)$ es su transformada de Fourier, mapeando la intensidad de la imagen en información de frecuencia.

3.2.5.1 EXTRACCIÓN DE FASE

Para extraer la información de fase:

1. Se calcula la transformada de Fourier de la imagen, produciendo un espectro de frecuencias.
2. Se aplican filtros para seleccionar frecuencias específicas que corresponden a la periodicidad de interés relacionada con los vectores de la red recíproca.
3. Se aplica una transformada de Fourier inversa al espectro filtrado para reconstruir la imagen modulada en fase.

3.2.5.1 MEJORA DE LA SEÑAL

La relación señal-ruido (SNR) en el GPA es crucial para una extracción de fase precisa. Técnicas como funciones de ventaneo y apodización se emplean para gestionar la fuga espectral y mejorar la claridad de la información de fase. Además,

se pueden usar algoritmos iterativos para refinar los mapas de fase, corrigiendo cualquier aberración o errores inducidos por ruido.

3.2.5.1 ANÁLISIS CUANTITATIVO

El mapa de fase extraído revela el campo de desplazamiento $u(x, y), v(x, y)$, a partir del cual se pueden calcular la tensión y otras propiedades del material. Los componentes del tensor de tensión se derivan diferenciando el campo de desplazamiento: $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})$. Esta diferenciación se realiza típicamente usando métodos numéricos como diferencias finitas o métodos espectrales más sofisticados, dependiendo de la resolución y precisión requeridas [71].

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1 DISEÑO DEL ESTUDIO

El estudio se desarrolló mediante simulaciones de dinámica molecular utilizando el software **LAMMPS**, con el objetivo de analizar la respuesta mecánica de nanopartículas bimetálicas y compuesto en bulto de platino-níquel (Pt-Ni) bajo condiciones de compresión controlada. Se utilizó un enfoque sistemático que permite explorar el efecto de la proporción de los elementos constituyentes, la distribución de granos cristalinos y la geometría de las nanopartículas sobre sus propiedades mecánicas.

Las simulaciones se diseñaron siguiendo una estructura de ramificación, en la que se variaron cuatro factores principales:

- (I) Tipo de sistema bulto o nanopartícula
- (II) La proporción atómica de Pt y Ni (0 %, 25 %, 50 %, 75 % y 100 % de Pt)
- (III) La estequiometría de la composición (aleación o compuesto intermetálico)
- (IV) La configuración estructural, considerando nanopartículas policristalinas con diferente número y orientación de granos.

Cada combinación se simuló bajo condiciones de temperatura constante utilizando el ensamble **NVT** o **NPT** dependiendo del si tenemos nanopartícula o bulto respectivamente, seguido de un protocolo de compresión uniaxial para obtener curvas esfuerzo-deformación (stress-strain). Este diseño permitió cuantificar la influencia relativa de la proporción entre elementos y de la microestructura en el comportamiento elástico y plástico del sistema, así como observar transformaciones estructurales inducidas por la deformación a escala atómica.

4.2 MATERIALES Y EQUIPO

El estudio se desarrolla enteramente en el ámbito de simulaciones. A continuación, se enumeran los recursos de hardware y software empleados:

4.2.0 HARDWARE

- **Equipo 1:**

- CPU: Intel Core i7 12700
- RAM: 64 GB DDR4 3600 MHz
- GPU: Nvidia RTX 4090 (24 GB VRAM)

- **Equipo 2:**

- CPU: Intel Core i7 12700
- RAM: 64 GB DDR4 3600 MHz
- GPU: Nvidia RTX 4070 Ti (12 GB VRAM)

- **Equipo 3:**

- CPU: Intel Core i7 9700

- RAM: 48 GB DDR4 3600 MHz
- GPU: Nvidia RTX 4070 Ti (12 GB VRAM)

4.2.0 SOFTWARE

- Sistema Operativo: Ubuntu 22.04.4 LTS
- Nvidia Driver: 535.161.07
- CUDA Driver: 12.2
- LAMMPS v2Aug2023
- Visual Studio Code v1.99
- Python 3.10.14 con los siguientes paquetes:
 - numpy 1.26.4
 - pandas 2.2.2
 - scipy 1.14.1
 - hdf5 1.12.2
 - hyperspy 2.1.1
 - ovito 3.10.6
 - pyprismatic 2.0
 - abtem 2.1.3
- OVITO (Basic) v3.12.2
- Prismatic v2.0.0
- Digital Micrograph GATAN (GMS) v3.61.4719.0 con módulo ER-C GPA 2.1

4.3 MUESTRA

La muestra del estudio consiste en un conjunto cúbico creado con el software AtomsK, todos los sistemas muestra son creados bajo el mismo sistema y se modifican posteriormente para variabilidad del experimento, tenemos dos variantes principales por característica de creación de la muestra, los sistemas monocristalinos que son producto de la replicación de una celda unitaria predefinida en el espacio, y los policristalinos creados mediante un archivo de parámetros de policristal. En los archivos empleados en este trabajo, la caja de simulación estándar se especifica como:

box 80 80 80

lo cual corresponde a una longitud de lado de $80 \text{ \AA} = 8 \text{ nm}$.

El volumen de esta caja se rellenó replicando una **celda unitaria de entrada** (formato **.xsf**) correspondiente a la composición cristalina deseada. Se utilizaron cinco archivos de celda unitaria, uno por cada composición:

- Ni_unitcell.xsf (Pt 0 % – Ni 100 %)
- PtNi3_unitcell.xsf (Pt 25 % – Ni 75 %)
- PtNi_unitcell.xsf (Pt 50 % – Ni 50 %)
- Pt3Ni_unitcell.xsf (Pt 75 % – Ni 25 %)
- Pt_unitcell.xsf (Pt 100 % – Ni 0 %)

Las constantes de red utilizadas para generar las estructuras de cada aleación fueron [72]:

- Pt (FCC): $a = 3.92 \text{ \AA}$
- Pt₃Ni (L1₂): $a = 3.83 \text{ \AA}$

- PtNi ($L1_0$): $a = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 3.62 \text{ \AA}$
- PtNi₃ ($L1_2$): $a = 3.63 \text{ \AA}$
- Ni (FCC): $a = 3.52 \text{ \AA}$

Para controlar manualmente la microestructura policristalina, se usaron archivos **NG-Sk.txt** (con $N = 2, 3, 4, 5$ granos y tres réplicas $S1-S3$), los cuales contienen: (i) la definición de la caja con **box** y (ii) N líneas **node**. Cada línea **node** define un grano mediante su posición (x, y, z) en $\text{\AA}$ y su orientación cristalina a través de tres rotaciones en grados aplicadas alrededor de los ejes $X \rightarrow Y \rightarrow Z$:

$$\text{node } x \ y \ z \ \alpha \ \beta \ \gamma.$$

La generación de cada muestra se realizó combinando la celda unitaria **.xsf** con el archivo **NG-Sk.txt** correspondiente mediante:

```
atomska --polycrystal <unitcell>.xsf <NG-Sk>.txt <output> cfg
```

Sumando todo lo anterior nos da una muestra de 75 sistemas bulto y 75 sistemas nanopartícula todos estos en compuesto intermetálico, para tener muestra en aleación se produce una redistribución de los elementos químicos en cada sistema de manera aleatoria pero respetando la proporción del sistema original lo que nos da 75 nuevos sistemas en formato nanopartícula y 75 nuevos en bulto pero sin ninguna disposición ordenada de elementos químicos, lo que nos da la muestra en formato aleación.

4.3.1 USO DE SIMULACIONES

4.3.1.1 CAJA DE SIMULACIÓN

Las simulaciones se realizaron en LAMMPS, describiendo los script de entrada tenemos el uso de unidades `metal`, con condiciones de frontera periódicas en las tres direcciones del espacio (`boundary p p p`). Las interacciones del potencial utilizado permiten aceleración con el paquete Kokkos en GPU por lo que se añade el sufijo (`kk`) a todo que tiene la opción disponible. La configuración inicial de cada sistema se lee desde un archivo `data` de LAMMPS con `read_data`. En los sistemas Ni–Pt se definieron los grupos atómicos como Ni (tipo 1) y Pt (tipo 2) como característica del potencial.

4.3.1.2 POTENCIAL DE INTERACCIÓN MEAM

El potencial MEAM utilizado para describir las interacciones Ni–Pt se define mediante dos archivos: una librería (`library.meam`) y un archivo de aleación (`Ni-Pt.meam`), cargados en LAMMPS con `pair_style meam/kk` y `pair_coeff ... library.meam Ni Pt Ni-Pt.meam Ni Pt`. En el archivo de aleación se especifican parámetros generales del modelo y los parámetros de enlace para las interacciones propias (Ni–Ni, Pt–Pt) y cruzadas (Ni–Pt). Para todas las interacciones se utiliza un radio de corte $r_c = 4.0$.

4.3.1.3 MINIMIZACIÓN

Previo a la dinámica, las estructuras se relajan mediante una minimización de energía. En el protocolo de bulto se utilizó minimización por gradiente conjugado (`min_style cg`) con tolerancias de 10^{-9} para energía y fuerza y límites máximos

de 10^6 iteraciones y evaluaciones. En el protocolo de nanopartícula se aplica extra una relajación elástica de la caja en x e y mediante `fix box/relax x 0.0 y 0.0` durante la minimización, seguido de `unfix` para continuar con la dinámica.

4.3.1.4 TERMALIZACIÓN

Las velocidades iniciales se asignan con distribución gaussiana a $T = 300$ K (`velocity all create 300.0 (seed) rot yes mom yes dist gaussian`) donde (seed) es la semilla para la generación de velocidades. Se utiliza un paso de tiempo $\Delta t = 0.001$ (unidades `metal`). La termalización se realizó mediante ensamble NVT a 300 K con `fix nvt` durante 15000 pasos.

En el caso de bulto, después del primer NVT se ejecutó una etapa NPT isotrópica a 300 K y $P = 0$ durante 15000 pasos, con el objetivo de estabilizar la temperatura y presión antes de la deformación.

4.3.1.5 COMPRESIÓN

Se emplearon dos métodos de carga, según el tipo de muestra.

En el protocolo de bulto, la deformación se aplicó de manera homogénea en la dirección z mediante `fix deform` con una tasa de deformación impuesta (`erate`) y `remap x`. Durante la deformación se utilizó un ensamble NPT anisotrópico a 300 K manteniendo $P = 0$ en las direcciones transversales (x y y) para permitir que el sistema experimente su dinámica en esas direcciones.

En el protocolo de nanopartícula, la compresión se implementó mediante dos planos tipo *indent* (indentador) en la dirección z : un plano superior móvil (`fix indent ... hi`) y un plano inferior (`fix indent ... lo`) fijo. La posición del plano superior se actualiza mediante una variable que depende del paso de tiempo, esto

genera una velocidad de compresión.

4.3.1.6 BULTO

El protocolo de bulto corresponde a un sólido periódico sin superficie, representado por una caja completamente periódica (**boundary p p p**). La deformación se aplicó por **fix deform** en la dirección z , y la deformación se calcula como:

$$\varepsilon = \frac{L_z^0 - L_z}{L_z^0},$$

donde L_z^0 es la longitud inicial de la caja y L_z su valor en cualquier instante t . El esfuerzo efectivo se estima a partir de la componente p_{zz} , convirtiendo de bar a GPa y aplicando una normalización por el área de referencia $A_0 = L_x^0 L_y^0$:

$$\sigma \propto 10^{-4} p_{zz} \frac{L_x L_y}{L_x^0 L_y^0}.$$

La simulación de deformación se ejecutó por 350000 pasos y se registraron pares (ε, σ) de forma periódica en un archivo de salida **Strain_<input>.txt**.

4.3.1.7 NANOPARTÍCULA

El protocolo de nanopartícula (NP) se ejecutó con la misma parametrización, pero aplicando compresión mediante planos tipo *indent*. La longitud inicial en la dirección de carga se obtuvo con:

$$L_z = z_{\text{máx}} - z_{\text{mín}},$$

a partir de las funciones **bound(all,zmax)** y **bound(all,zmin)**. Se definen dos planos de compresión localizados fuera de la estructura, aproximadamente a $\pm 2 \text{ \AA}$ de los extremos, con el objetivo de comprimir la nanopartícula en z . La deformación se define con respecto a la separación entre el plano superior y el extremo inferior de la muestra, y el esfuerzo se calcula a partir del componente de fuerza del plano

superior (`f_3[3]`), aplicando un factor de conversión usado en el script. Los pares (ε, σ) se escriben cada 100 pasos en el archivo `Strain_<input>_NP.txt`. La etapa de compresión se ejecutó por 2,000,000 pasos.

4.3.1.8 CANTIDADES COMPUTADAS

Durante las simulaciones se computaron magnitudes termodinámicas globales. En ambos protocolos se registran temperatura, energía potencial, energía cinética y presión mediante `thermo_style`. Para estudiar la respuesta mecánica posteriormente se calcularon:

- **Energía potencial por átomo:** `compute pe/atom (c_arrrs)`.
- **Stress atómico:** `compute stress/atom (c_toss)`, usado para obtener una medida local de estado tensional.
- **Stress de von Mises:** calculado como una variable atómica (`v_VM`) a partir de las componentes del tensor de stress atómico, y almacenado en archivos de trayectoria (`dump ... v_VM`).
- **Curvas esfuerzo–deformación:** deformación ε y esfuerzo σ escritos de forma periódica en archivos `Strain_<input>.txt` (bulto) y `Strain_<input>_NP.txt` (nanopartícula).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

La siguiente sección del documento está ampliamente basada en los resultados publicados en [73].

5.1 RESPUESTA MECÁNICA BAJO COMPRESIÓN

Las propiedades mecánicas de los sistemas considerados se analizaron a partir de curvas esfuerzo–deformación y de la densidad de dislocaciones en función de la deformación, tanto para sistemas en bulto como para nanopartículas. Se consideraron composiciones monometálicas, compuestos intermetálicos y aleaciones aleatorias de Pt–Ni. Debido a que la aparición de defectos cristalinos en el régimen plástico cambia de una corrida de simulación a otra, los detalles puntuales de cada curva en esta región son menos representativos que las tendencias generales. Por ello, en las figuras 5.1 y 5.2 se muestran conjuntos característicos para sistemas en bulto y nanopartículas, respectivamente. En los sistemas en bulto, la aparición de defectos lineales puede introducir efectos asociados con las imágenes periódicas de la caja de simulación; por esta razón, se realizaron pruebas preliminares con sistemas más grandes, obteniendo comportamientos similares, lo que respalda la confiabilidad de las tendencias observadas [74].

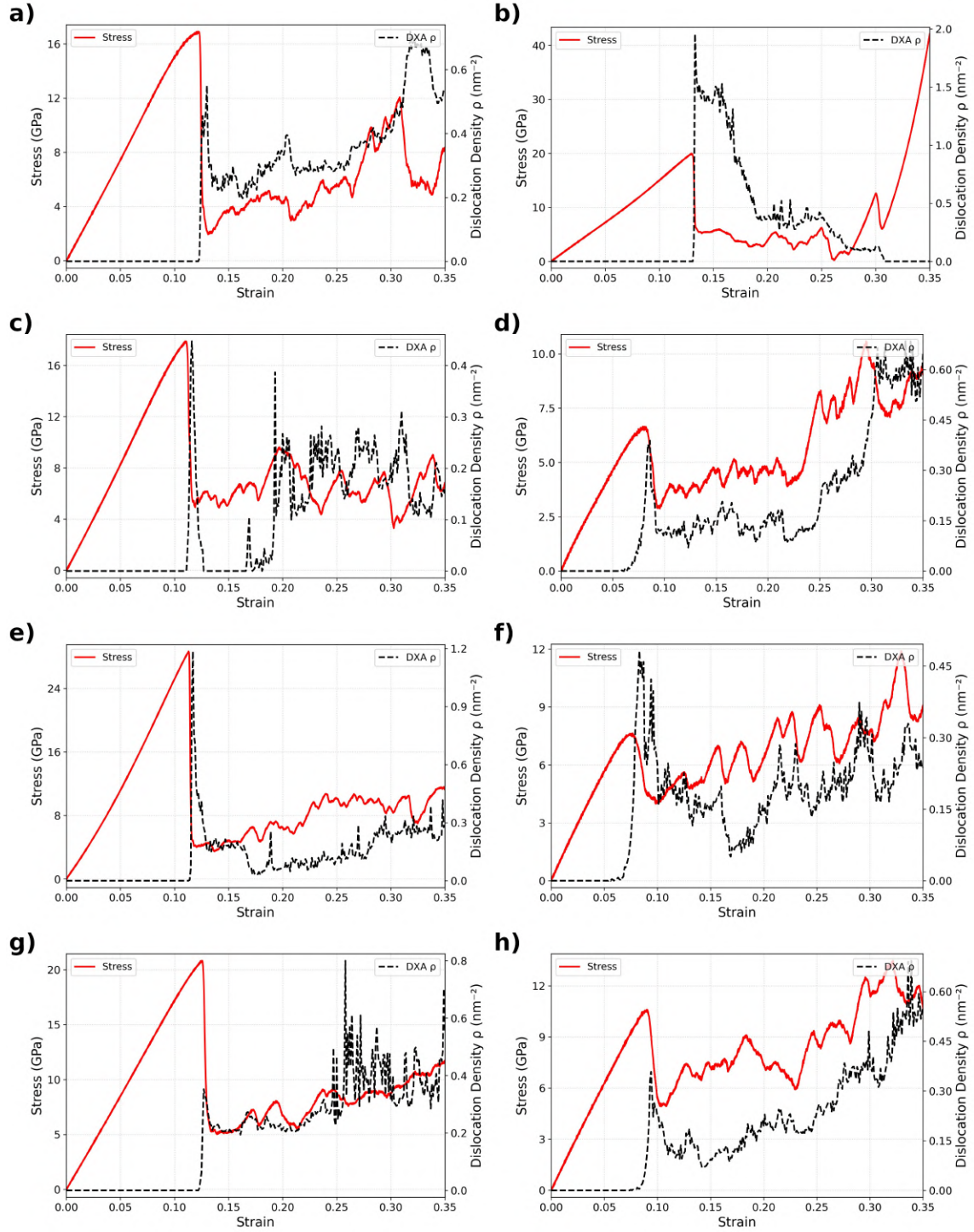


FIGURA 5.1: Curvas de esfuerzo y densidad de dislocaciones en función de la deformación para sistemas en bulto: a) Ni, b) Pt, c) $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ intermetálico, d) $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ aleación, e) $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ intermetálico, f) $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ aleación, g) $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ intermetálico y h) $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ aleación.

En los sistemas monocristalinos en bulto se obtuvieron curvas esfuerzo–deformación para níquel puro, platino puro y compuestos intermetálicos con composiciones $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ y $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$. En general, se observó una variabilidad importante en el régimen plástico, particularmente para los sistemas de Ni y Pt puros, donde la amplitud de las fluctuaciones de esfuerzo aumenta conforme avanza la deformación. Estas fluctuaciones se relacionan con la aparición de maclas en la estructura, especialmente a deformaciones altas, lo que contribuye al endurecimiento observado hacia el final de la compresión. La formación de maclas fue más frecuente en los metales puros que en los compuestos intermetálicos.

El análisis muestra que los cambios abruptos en el esfuerzo suelen estar asociados con incrementos repentinos en la densidad de dislocaciones, aunque la correlación no siempre es directa. Los sistemas monometálicos en bulto presentan las curvas de densidad de dislocaciones más suaves, mientras que las aleaciones aleatorias muestran mayor ruido y fluctuaciones durante la deformación. En cambio, los compuestos intermetálicos presentan una evolución menos ruidosa que sus contrapartes de aleación aleatoria con la misma composición. Esto puede atribuirse a la periodicidad de la estructura ordenada, que impone regularidad sobre los procesos de nucleación de dislocaciones y produce una evolución más determinista de la densidad de dislocaciones.

Al final del régimen elástico, la aparición de planos de dislocación marca el inicio de la deformación plástica. La relación entre las caídas de esfuerzo y los incrementos en la densidad de dislocaciones es consistente con la idea de que la generación rápida de dislocaciones libera esfuerzo almacenado en el material y facilita transiciones estructurales hacia estados energéticamente más favorables. El endurecimiento observado en el régimen plástico puede asociarse con la proliferación de dislocaciones y con sus interacciones posteriores, que incrementan la resistencia del material a deformaciones adicionales [75, 76, 77].

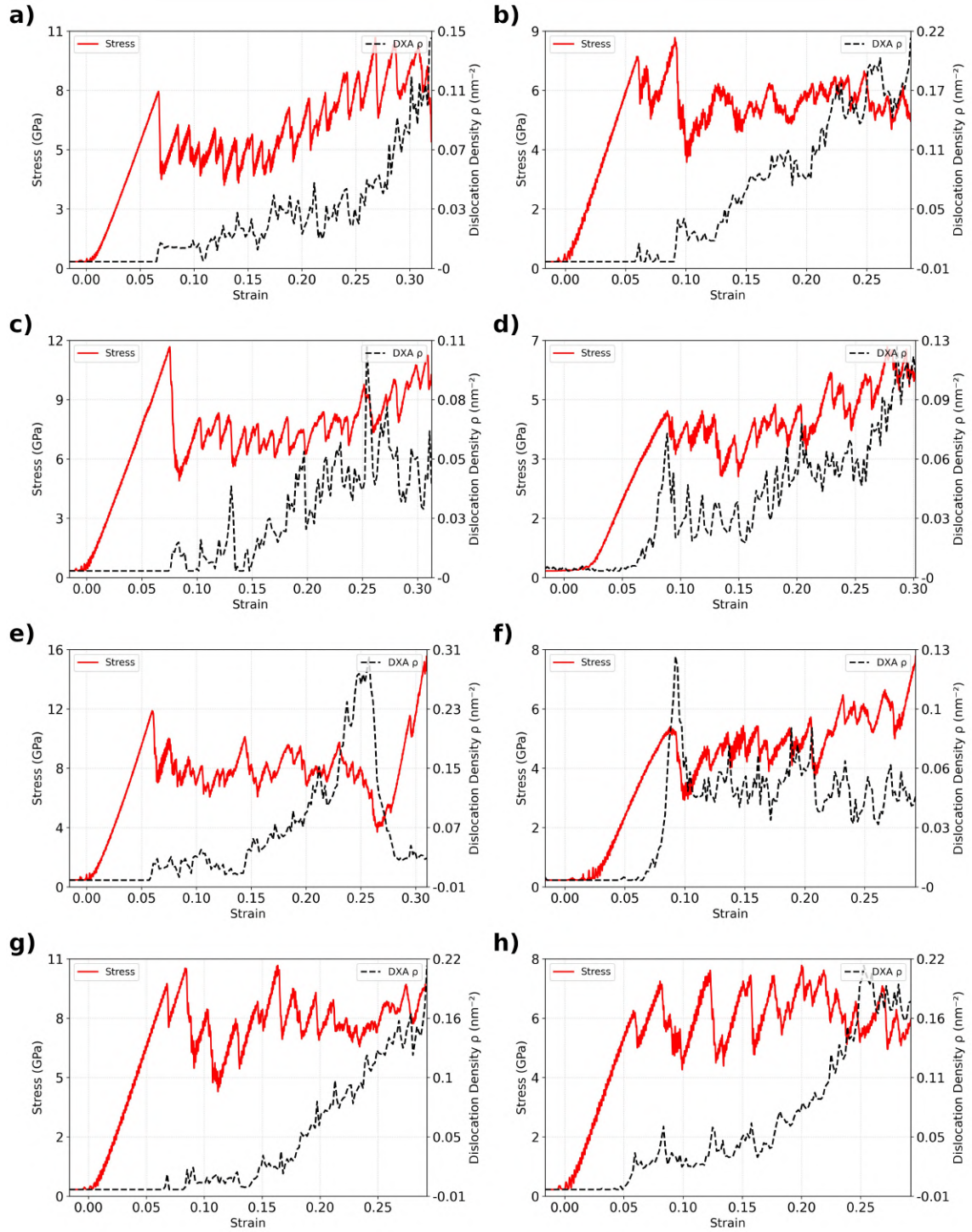


FIGURA 5.2: Curvas de esfuerzo y densidad de dislocaciones en función de la deformación para nanopartículas: a) Ni, b) Pt, c) $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ intermetálico, d) $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ aleación, e) $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ intermetálico, f) $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ aleación, g) $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ intermetálico y h) $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ aleación.

En las aleaciones aleatorias, la producción de dislocaciones durante la deformación plástica fue menos abrupta que en los compuestos intermetálicos, con un incremento más monotónico de la densidad de dislocaciones conforme aumenta la deformación. Las caídas de esfuerzo también fueron menos pronunciadas que en los intermetálicos, lo que sugiere que la ausencia de una estructura cristalina preordenada favorece una liberación gradual del esfuerzo mediante la formación de defectos.

En las nanopartículas, las caídas de esfuerzo fueron en general menores que en los sistemas en bulto, y la liberación de esfuerzo mediante formación de dislocaciones fue menos eficiente. A deformaciones altas, algunas composiciones, como $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ y $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$, mostraron endurecimiento por deformación, evidenciado por niveles de esfuerzo superiores al máximo del régimen elástico. Este endurecimiento puede originarse por la coalescencia e interacción de líneas de dislocación, que forman planos de dislocación más extensos y capaces de sostener esfuerzos mayores.

5.2 EFECTO DE LA COMPOSICIÓN Y EL ORDENAMIENTO QUÍMICO

Aunque las aleaciones Pt–Ni en bulto tienden a seguir la ley de Vegard, también es posible encontrar desviaciones por deformación y distorsiones de red cerca de fronteras de grano en sistemas policristalinos o por efectos superficiales en nanopartículas [78]. En los modelos de aleación aleatoria, tanto en bulto como en nanopartículas, se verificó que el potencial MEAM usado para los sistemas Pt–Ni [72] produce distancias interatómicas promedio ligeramente mayores que las predichas por la ley de Vegard. Esta diferencia se vuelve más evidente al acercarse a la composición $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$, como se muestra en la figura 5.3.

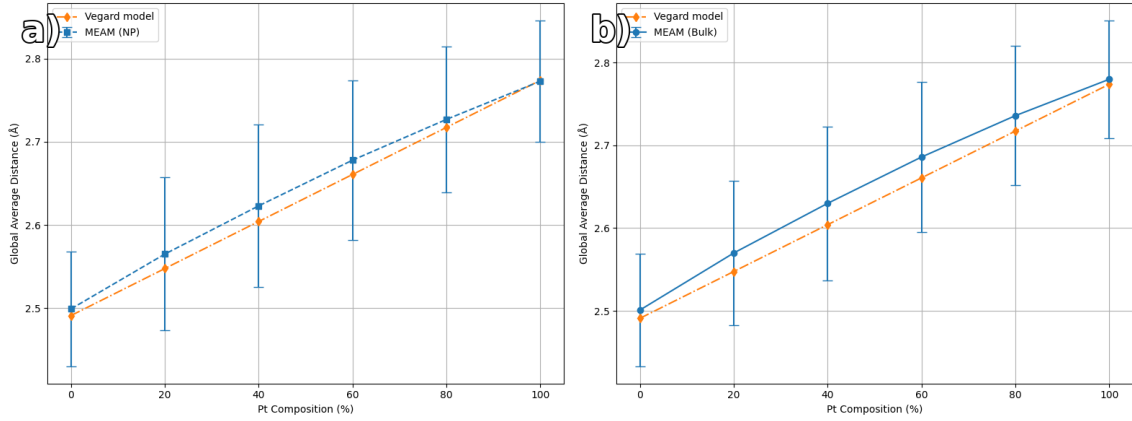


FIGURA 5.3: Comparación entre el modelo de la ley de Vegard y la distancia interatómica promedio obtenida con el potencial MEAM para sistemas Pt–Ni: a) nanopartículas y b) sistemas en bulto.

La comparación entre sistemas en bulto y nanopartículas revela diferencias claras en el comportamiento elástico. Las nanopartículas presentan menor compresibilidad máxima y menores valores de esfuerzo máximo que sus contrapartes en bulto, lo cual es consistente con su menor capacidad para acomodar la deformación en todas las direcciones espaciales. Este desplazamiento entre respuestas mecánicas se mantiene aun cuando ambos formatos conservan tendencias cualitativas similares.

5.3 MÓDULO DE YOUNG Y CONSTANTES ELÁSTICAS

Se generaron mapas del módulo de Young en función de la composición y del tipo de sistema para compuestos intermetálicos y aleaciones aleatorias, considerando muestras en bulto y nanopartículas. Estos resultados se muestran en la figura 5.4. En general, el módulo de Young aumenta al disminuir el número de granos en muestras en bulto, como se espera para materiales con menor contribución de fronteras de grano [79]. En las aleaciones aleatorias, el módulo disminuye al incrementar el contenido de platino, en concordancia con observaciones previas [78]. Sin embargo, en los

compuestos intermetálicos, el máximo del módulo aparece cerca de la composición equiatómica $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$.

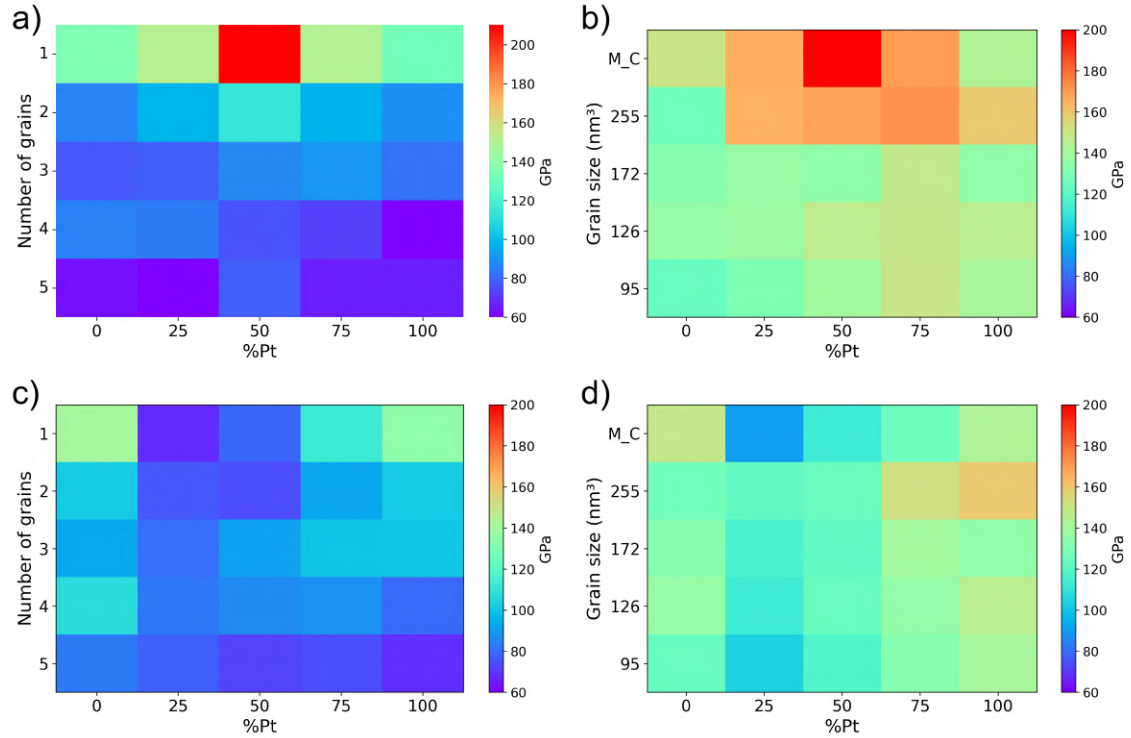


FIGURA 5.4: Valores del módulo de Young obtenidos mediante ajuste lineal de las curvas esfuerzo–deformación para cada combinación de composición y tamaño de grano: a) nanopartículas intermetálicas, b) sistemas intermetálicos en bulto, c) nanopartículas en aleación y d) sistemas en aleación en bulto.

En el régimen elástico, la composición $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ presenta el mejor desempeño mecánico global, tanto en bulto como en nanopartículas. Los resultados de dinámica molecular muestran una rigidez mayor, reflejada en módulos de Young más altos y en esfuerzos superiores para deformaciones elásticas comparables. Además, esta composición muestra una respuesta elástica no lineal más marcada, lo que sugiere una respuesta más robusta bajo compresión uniaxial. Al comparar mapas de deformación con la misma escala de visualización, se observa un desplazamiento sistemático entre nanopartículas y sistemas en bulto: ambos siguen tendencias de deformación seme-

jantes, pero los intervalos absolutos de deformación se desplazan, excepto en el caso equiatómico, que se mantiene comparativamente estable en ambas configuraciones.

El tensor de constantes elásticas se calculó para sistemas monocristalinos en bulto, considerando tanto aleaciones como compuestos intermetálicos. A partir de estas constantes se determinó el módulo de Young para distintas direcciones espaciales. Los resultados se resumen en la figura 5.5, donde se observa que el máximo del módulo en los sistemas intermetálicos ocurre para el compuesto $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ cuando la dirección de compresión es paralela a los planos $\{100\}$. También se aprecia que la dependencia direccional del módulo de Young aumenta conforme se incrementa el contenido de níquel.

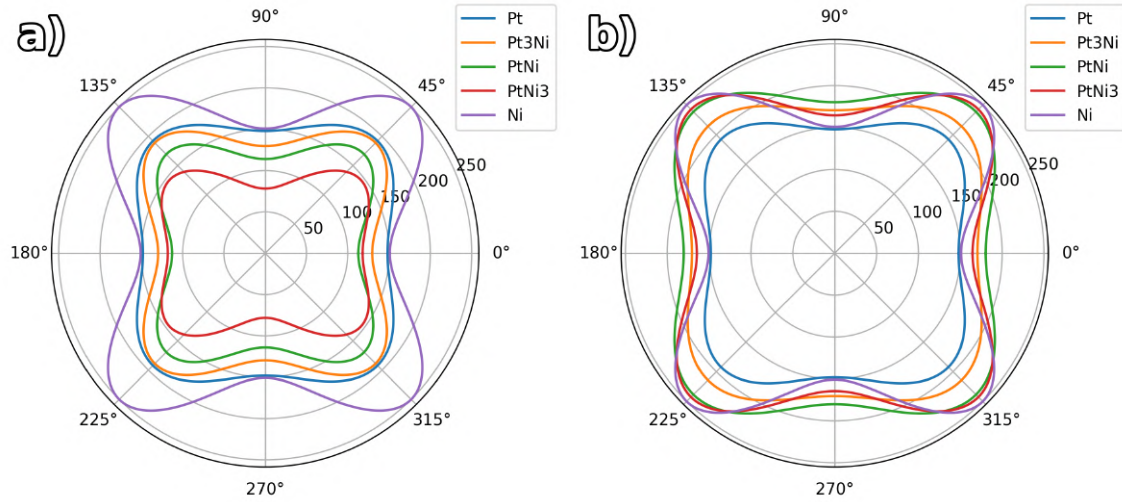


FIGURA 5.5: Módulo de Young direccional para sistemas monocristalinos en bulto sobre el plano xz , obtenido a partir del tensor de constantes elásticas de cada material. El eje Z corresponde a 0 grados y el eje X a 90 grados: a) aleación y b) compuesto intermetálico.

El intervalo de valores del módulo de Young difiere de manera importante entre sistemas en bulto y nanopartículas, así como entre compuestos intermetálicos y aleaciones aleatorias. Los sistemas en bulto, en particular los intermetálicos, alcanzan

los valores más altos de módulo, mientras que las nanopartículas y las aleaciones aleatorias presentan intervalos reducidos. En la tabla 5.1 se muestran las constantes elásticas obtenidas para los elementos puros y, cuando están disponibles, su comparación con valores experimentales reportados. La figura 5.6 muestra una visualización de las constantes elásticas independientes en función de la composición.

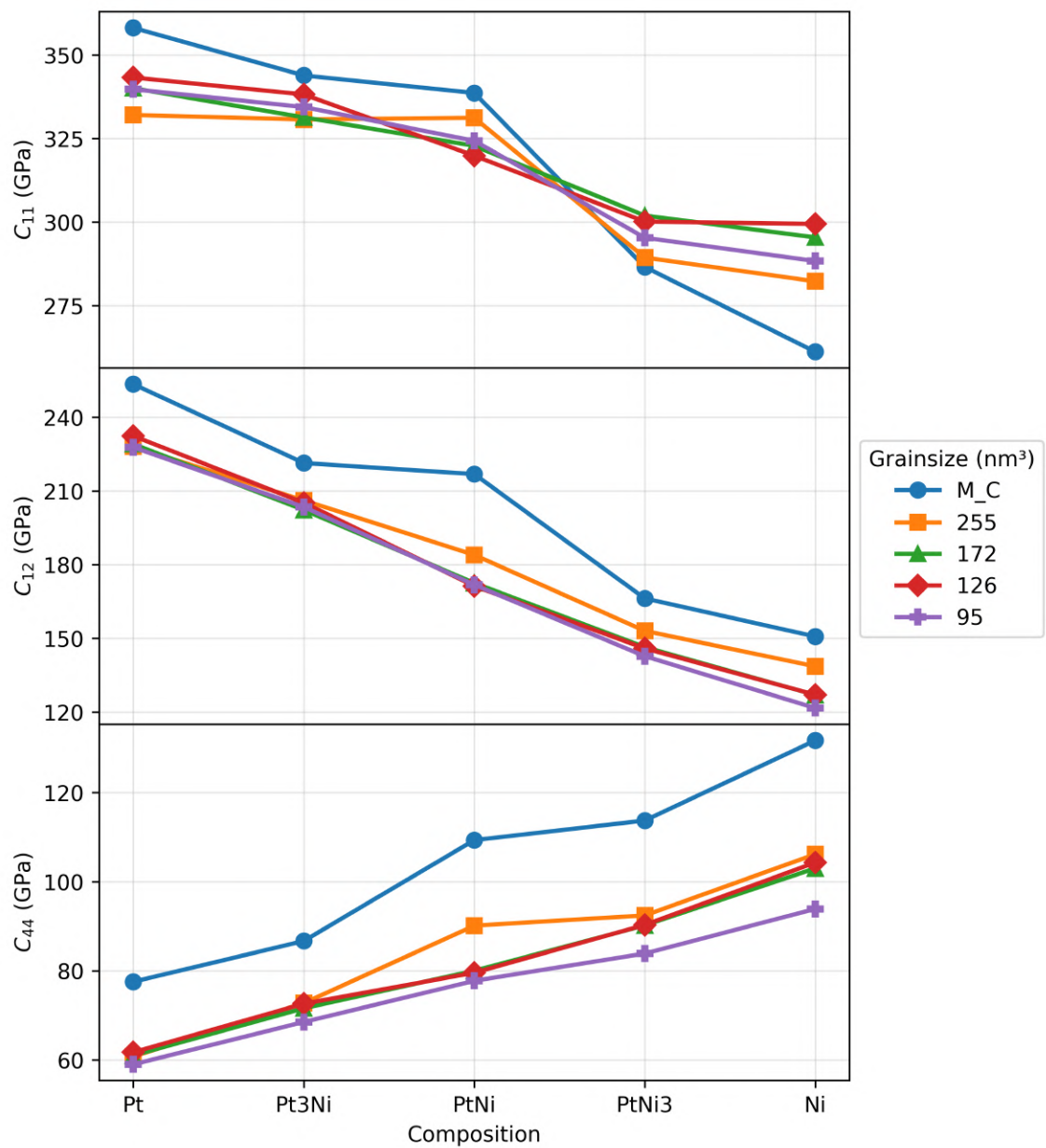


FIGURA 5.6: Constantes elásticas normales, constantes de acoplamiento normal y constantes de corte en función de la composición de la aleación, calculadas para un elemento representativo de volumen del material en bulto. Los colores identifican distintos tamaños de grano, mientras que los datos en azul corresponden a sistemas monocristalinos.

TABLA 5.1: Constantes elásticas y propiedades mecánicas de Ni y Pt comparadas con valores experimentales.

Constante	Ni [GPa]	Valor exp.	Pt [GPa]	Valor exp.
C_{11}	261.22	250 [80]	358.12	373.42 [81]
C_{12}	150.76	151 [80]	253.51	241.74 [81]
C_{44}	131.71	123.5 [80]	77.54	77.65 [81]
Bulk Modulus	187.58	—	288.38	276.3 [82]
Shear Modulus 1	131.71	—	77.54	—
Shear Modulus 2	55.23	—	52.31	—
Poisson's Ratio	0.366	0.37 [80]	0.4145	—

5.4 EVOLUCIÓN DE DEFECTOS EN NANOPARTÍCULAS

También se encontró un patrón consistente al comparar sistemas en bulto con nanopartículas. Las configuraciones en bulto muestran, en general, valores más altos del límite elástico, como si sus distribuciones de deformación y esfuerzo estuvieran desplazadas hacia valores mayores respecto al caso nanométrico. Sin embargo, las nanopartículas presentan mayor heterogeneidad interna, con distribuciones de deformación que varían entre regiones distintas. Esta heterogeneidad puede observarse directamente en perfiles lineales de mapas de deformación obtenidos mediante GPA y se manifiesta como concentraciones locales de deformación, las cuales influyen en la respuesta mecánica global y pueden favorecer mecanismos de falla o deformación que no aparecen en sistemas en bulto [83].

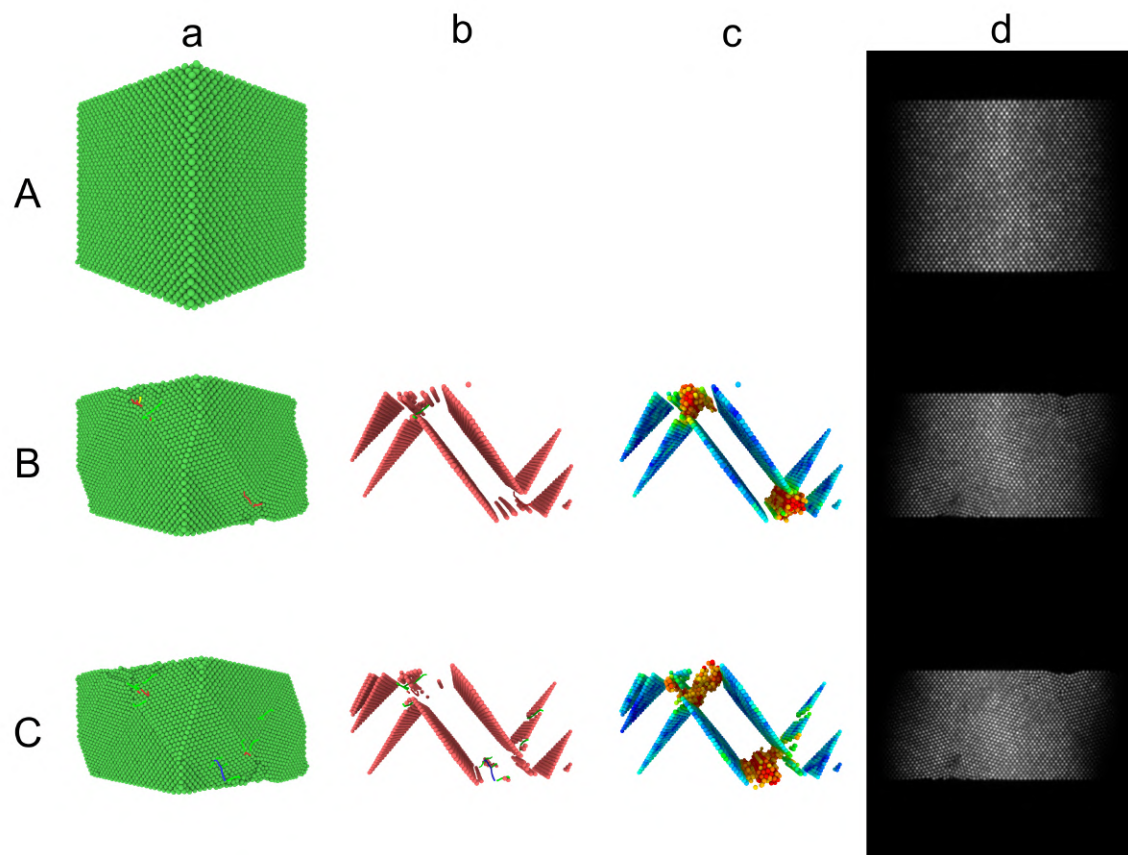


FIGURA 5.7: Nanopartícula de Ni al 100 % observada desde distintas perspectivas de deformación y análisis estructural: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

En los sistemas ricos en Ni, la formación de planos de dislocación es menor que en los sistemas con bajo contenido de Ni, como se observa en la figura 5.7. Además, estos planos tienden a separarse entre sí conforme aumenta la deformación, en lugar de generar nuevos planos. Este comportamiento contrasta con los sistemas ricos en Pt, figura 5.8, donde el número de planos aumenta de forma más marcada durante la compresión. Los sistemas ricos en Ni también presentan menores valores

acumulados de esfuerzo de von Mises durante la compresión que los compuestos ricos en Pt. Esto indica una dependencia composicional de los mecanismos de nucleación y propagación de dislocaciones, donde un mayor contenido de platino podría favorecer una actividad de dislocaciones más distribuida y dinámica.

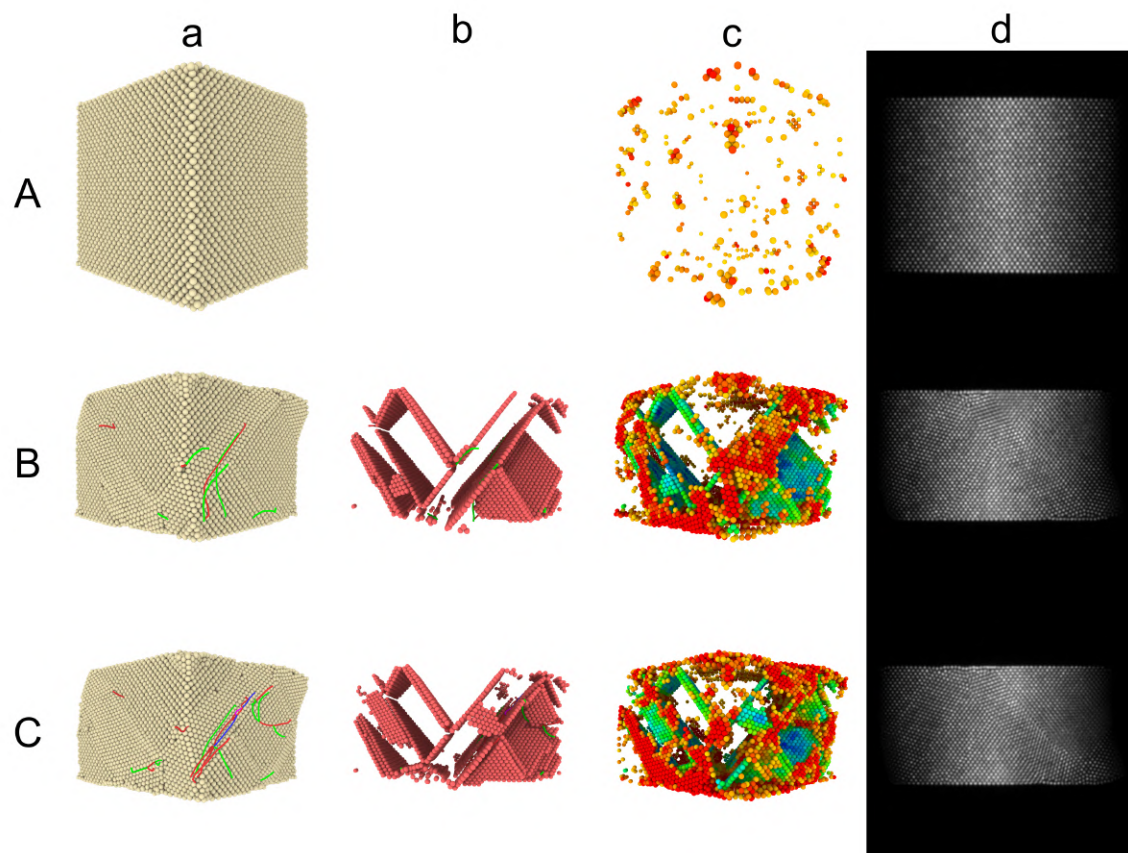


FIGURA 5.8: Nanopartícula de Pt al 100 % observada desde distintas perspectivas de deformación y análisis estructural: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

Las figuras 5.9–5.22 complementan y amplían el análisis anterior mostrando nanopartículas $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ con $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0 , observadas desde dife-

rentes perspectivas y a distintos niveles de deformación. En conjunto, estas figuras permiten analizar la evolución estructural de las nanopartículas en función tanto de la composición química como del ordenamiento atómico, incluyendo configuraciones de aleaciones químicamente desordenadas y compuestos intermetálicos ordenados.

En cada figura, las filas A, B y C corresponden a valores de deformación de 0, 0.12 y 0.20, respectivamente. A una deformación de 0.12, todos los sistemas ya han superado su límite elástico. La columna a) muestra la configuración atómica con el análisis del algoritmo de extracción de dislocaciones (DXA) superpuesto. La columna b) presenta únicamente los átomos identificados como pertenecientes a entornos HCP locales, junto con las líneas de dislocación correspondientes. La columna c) muestra los planos HCP y los átomos con un esfuerzo local de von Mises mayor que 6 GPa, mientras que la columna d) presenta la correspondiente imagen STEM simulada.

El análisis de la columna c) en las figuras 5.9–5.22 revela una dependencia clara de la distribución del esfuerzo local de von Mises respecto a la concentración de Pt. En general, las nanopartículas ricas en Pt alcanzan valores locales de esfuerzo de von Mises más altos, tanto en el interior de la partícula como, particularmente, en su superficie. Por el contrario, conforme aumenta el contenido de Ni, las regiones con los esfuerzos locales más altos se encuentran más fuertemente localizadas en el interior de la nanopartícula y cerca de las intersecciones de los planos que presentan entornos HCP locales.

Este comportamiento resulta particularmente evidente en el sistema de Ni puro mostrado en la figura 5.15 y en los sistemas intermetálicos ricos en Ni mostrados en las figuras 5.21 y 5.22. En estos casos, casi todos los átomos con valores locales de esfuerzo de von Mises mayores que 6 GPa se encuentran dentro o cerca de las regiones delimitadas por los planos HCP asociados con las dislocaciones generadas. Esta correlación espacial indica que la acumulación local de esfuerzo y la deformación irreversible se encuentran estrechamente relacionadas con la nucleación y propagación de defectos cristalinos.

El análisis de la columna c) también revela diferencias entre las nanopartículas intermetálicas y sus contrapartes de aleación químicamente desordenada. En general, las nanopartículas intermetálicas presentan una menor concentración de regiones superficiales con valores de esfuerzo de von Mises mayores que 6 GPa. En contraste, las nanopartículas de aleación muestran una distribución más extendida de átomos altamente esforzados a lo largo de sus superficies. Este comportamiento sigue la tendencia composicional descrita previamente, donde la magnitud y la extensión espacial del esfuerzo superficial generalmente aumentan conforme se incrementa el contenido de Pt.

La columna b) proporciona información adicional sobre la formación de entornos HCP, los cuales, en metales FCC, se encuentran comúnmente asociados con fallas de apilamiento y mecanismos de deformación mediados por dislocaciones. La nanopartícula de Ni puro de la figura 5.15 y las nanopartículas intermetálicas ricas en Ni de las figuras 5.21 y 5.22 presentan una menor cantidad de planos HCP o una distribución espacial más localizada que los correspondientes sistemas intermetálicos ricos en Pt. Sin embargo, en las nanopartículas de aleación químicamente desordenada no se identifica una dependencia composicional igualmente clara, debido a la distribución más heterogénea de los defectos estructurales.

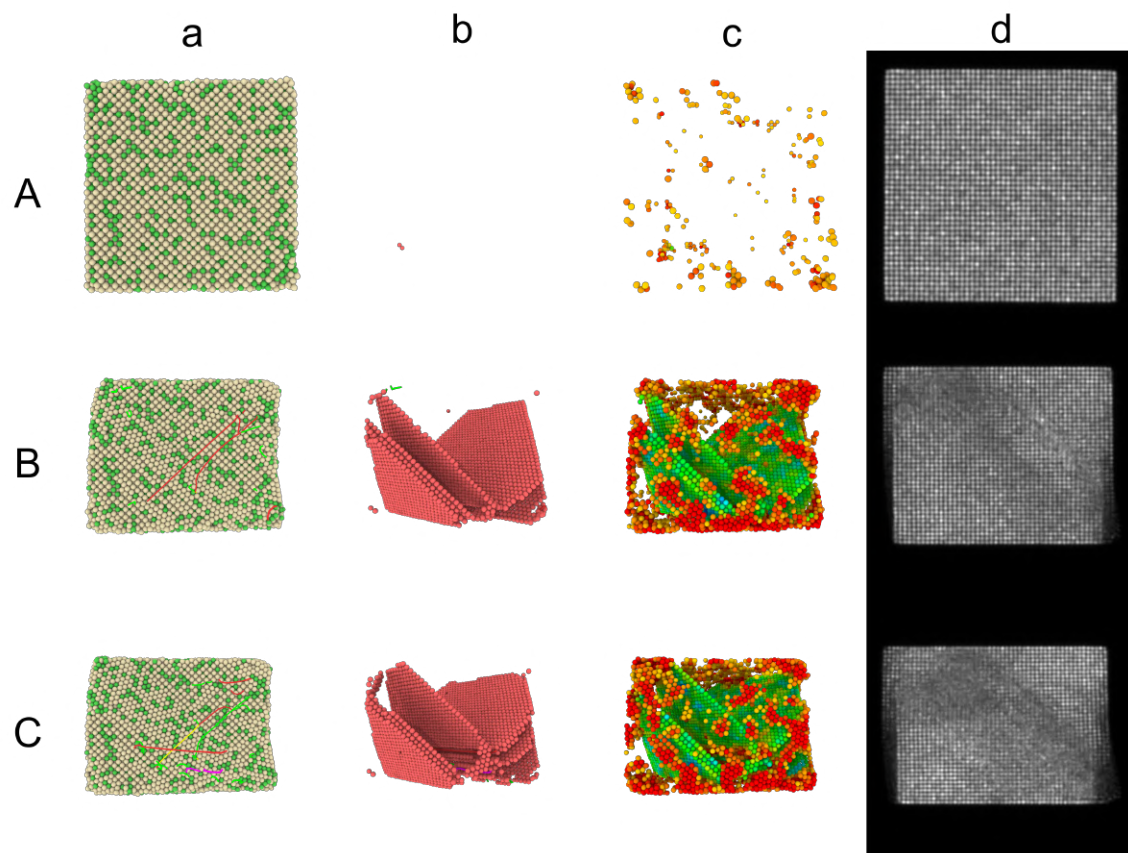


FIGURA 5.9: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

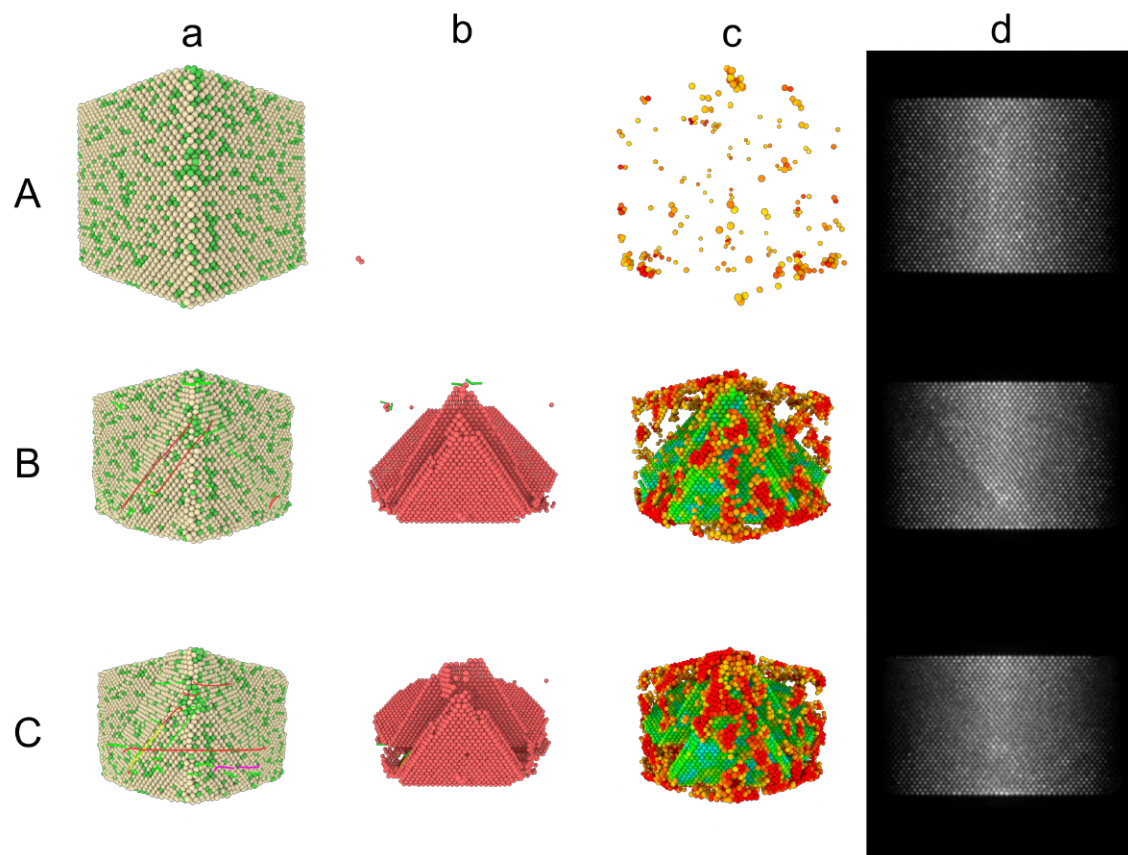


FIGURA 5.10: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

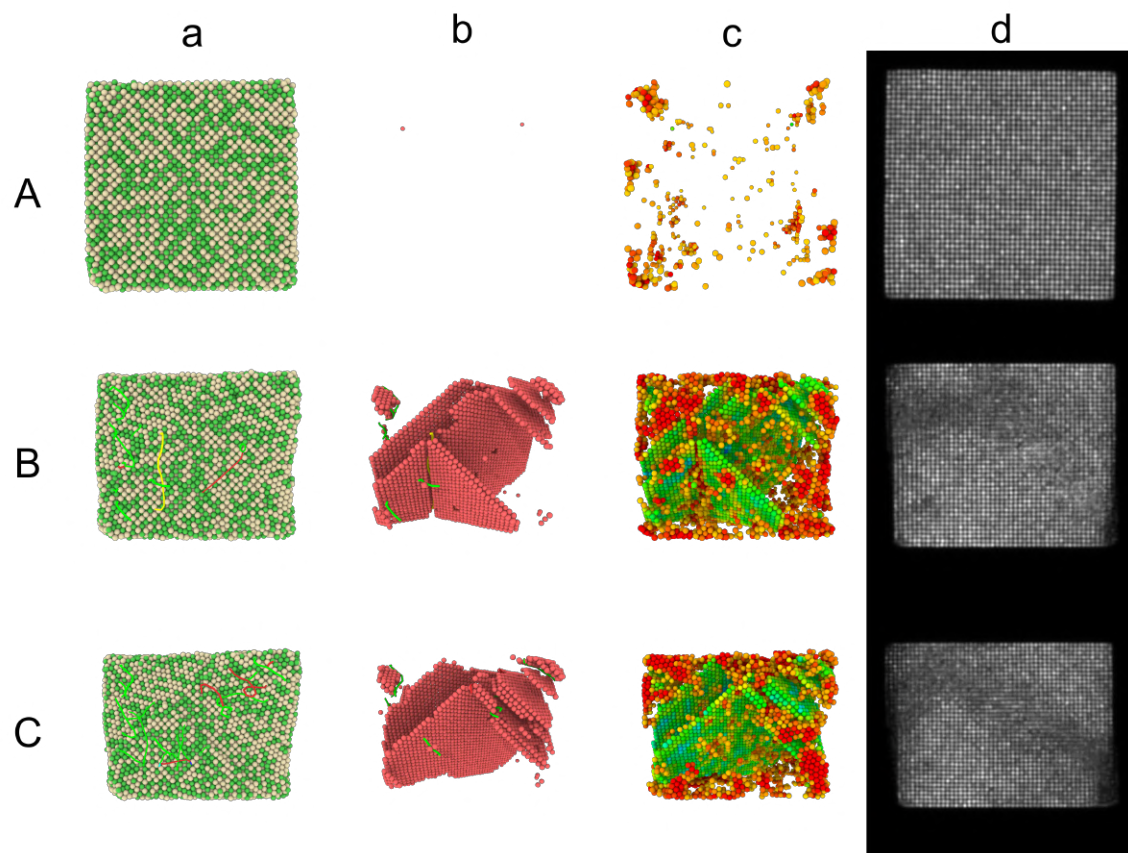


FIGURA 5.11: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

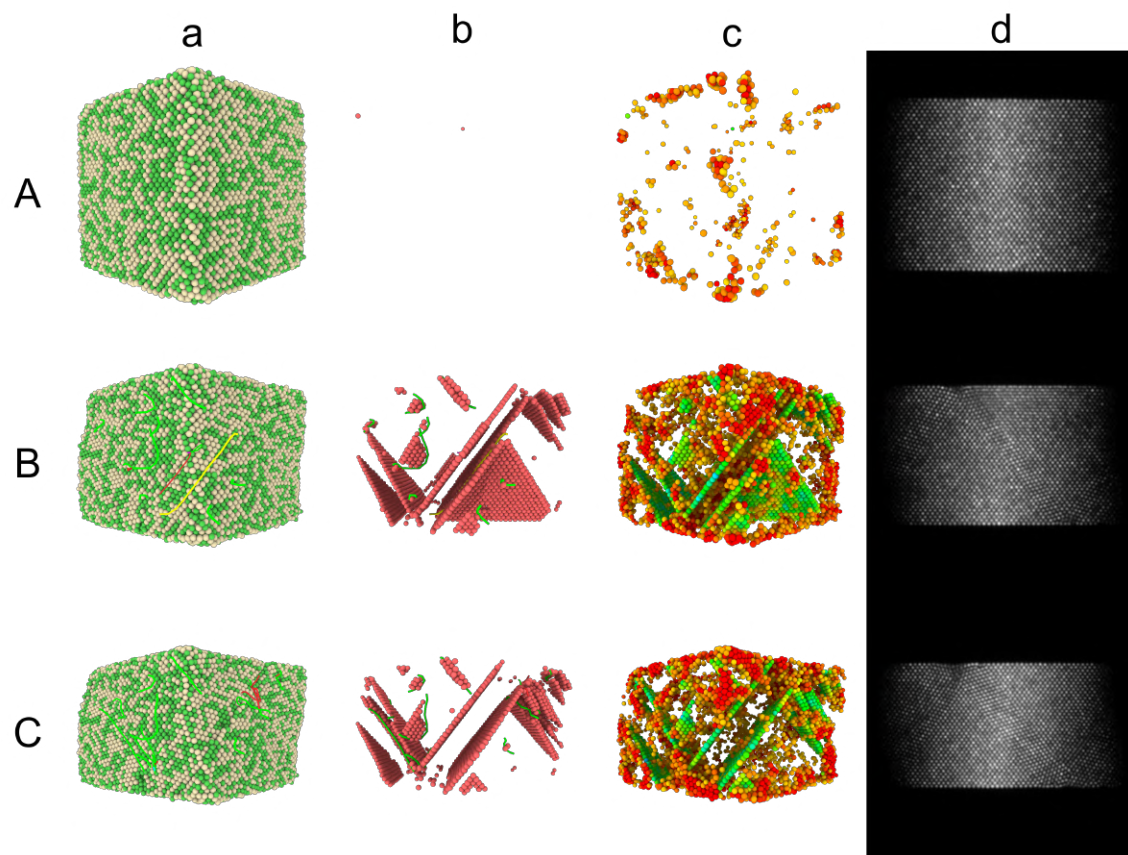


FIGURA 5.12: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

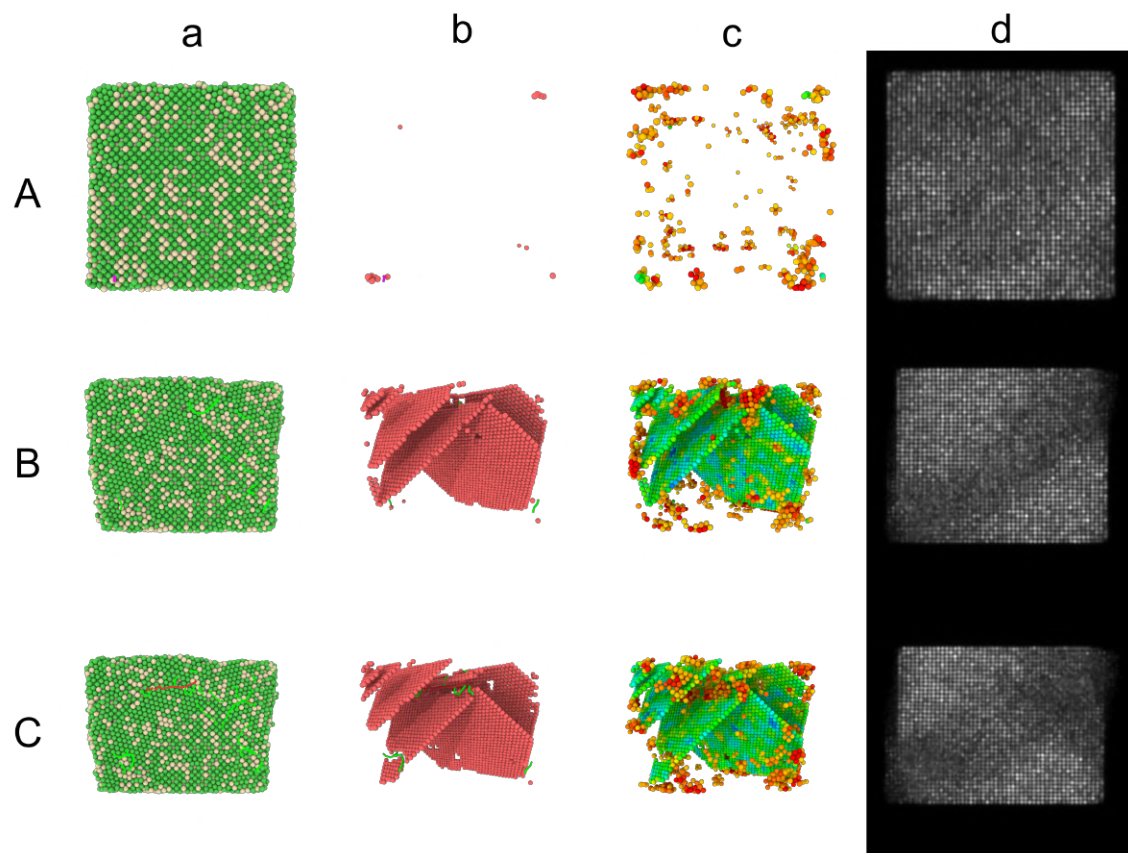


FIGURA 5.13: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

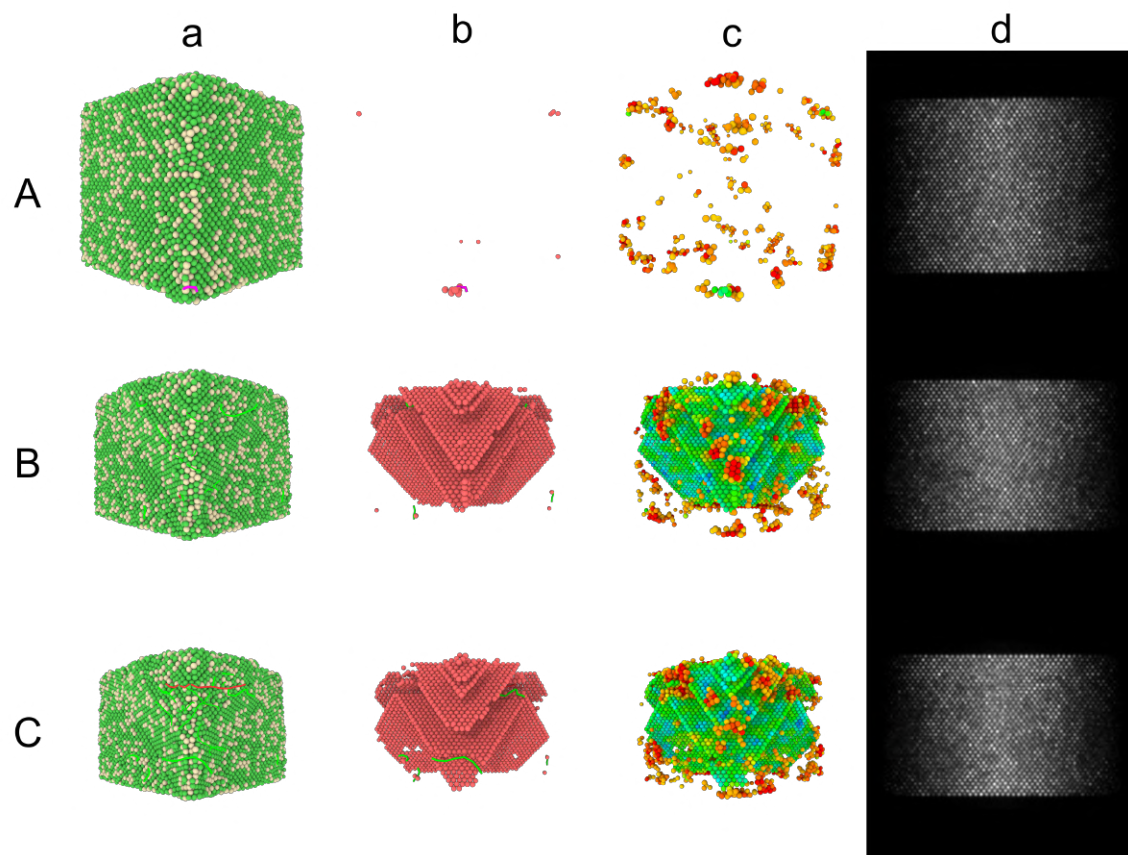


FIGURA 5.14: Nanopartícula de aleación $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

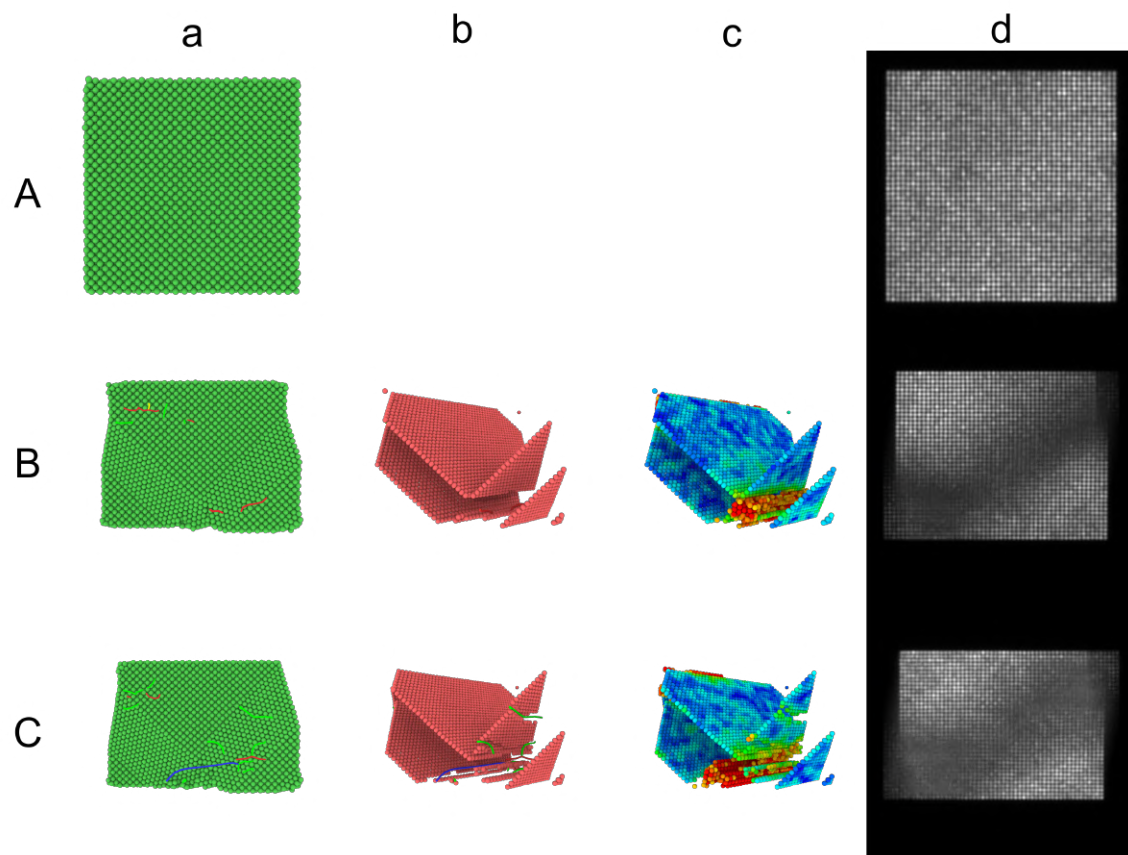


FIGURA 5.15: Nanopartícula de Ni al 100 % observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

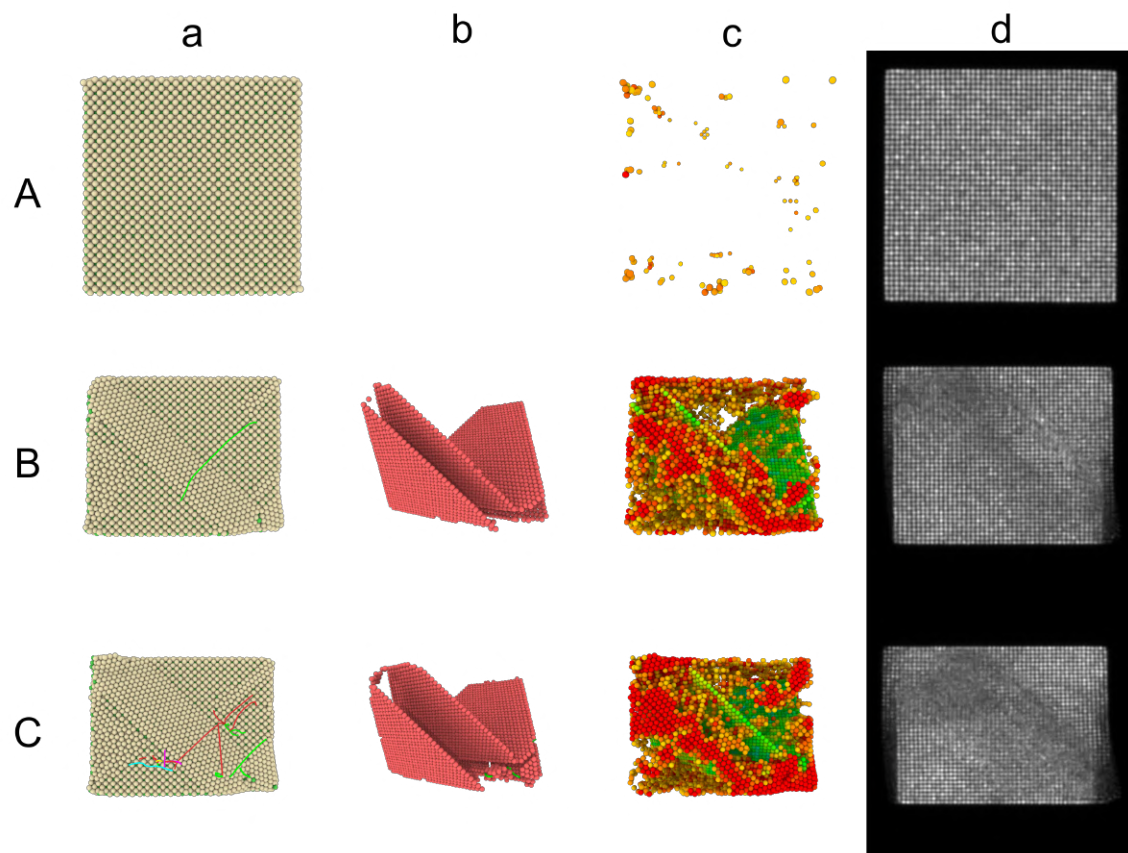


FIGURA 5.16: Nanopartícula de Pt al 100% observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

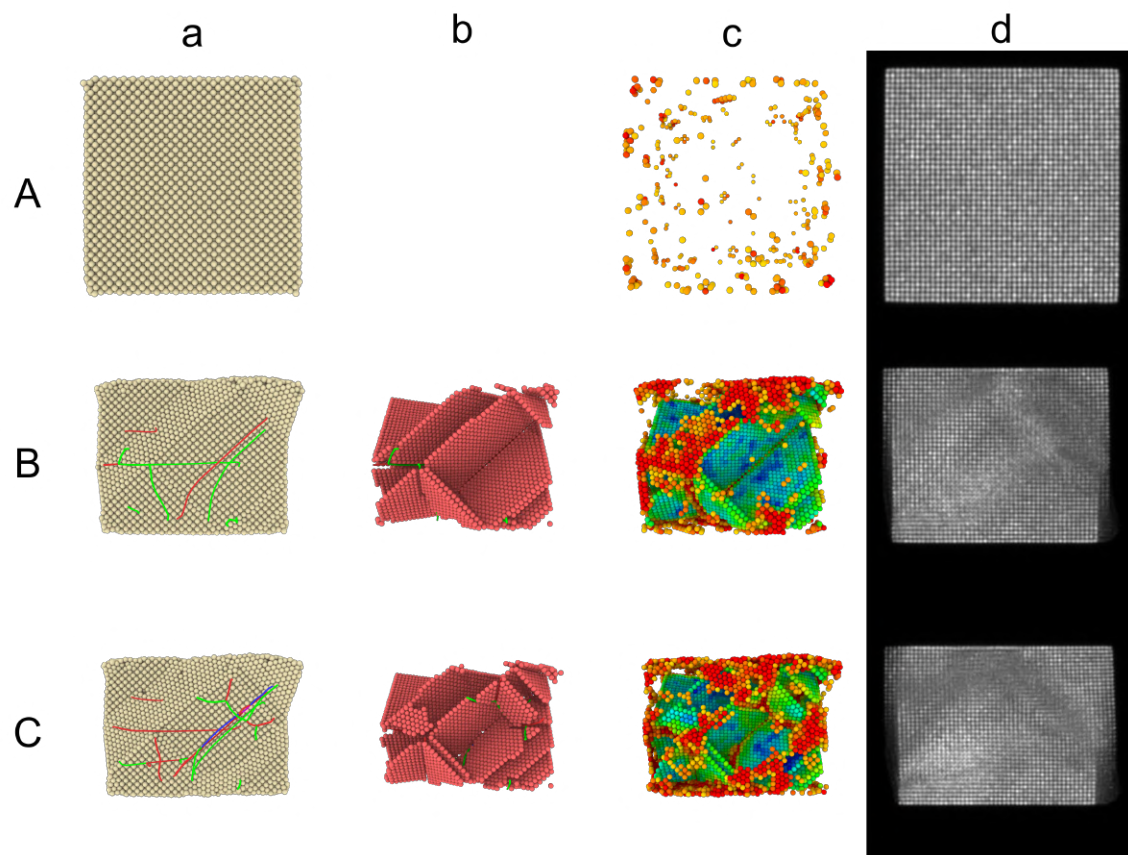


FIGURA 5.17: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

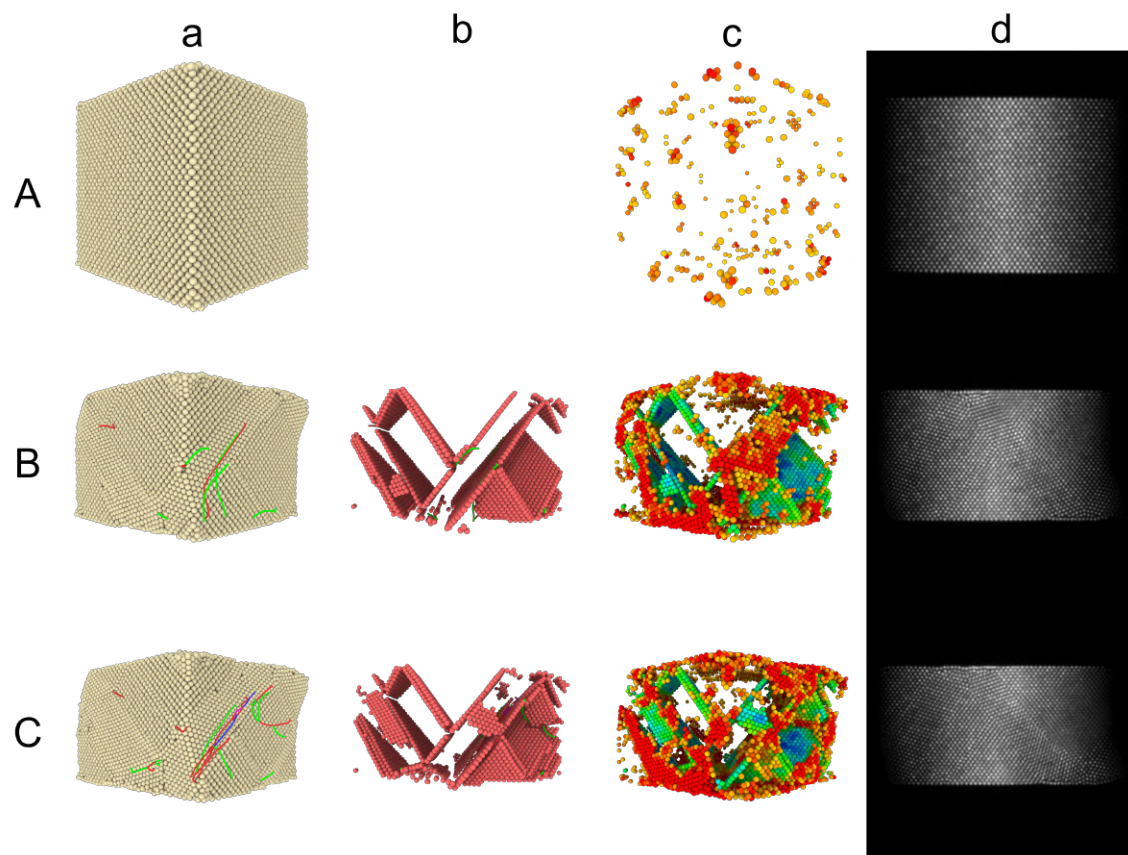


FIGURA 5.18: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

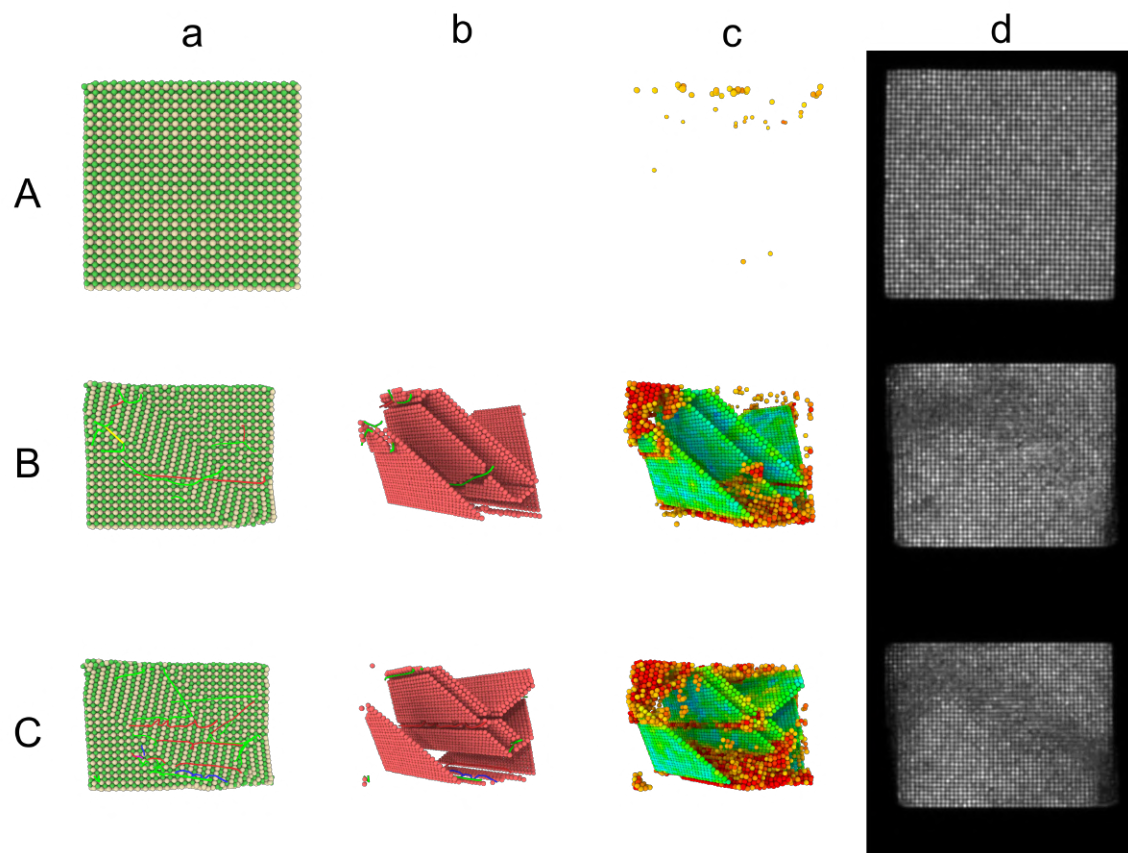


FIGURA 5.19: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

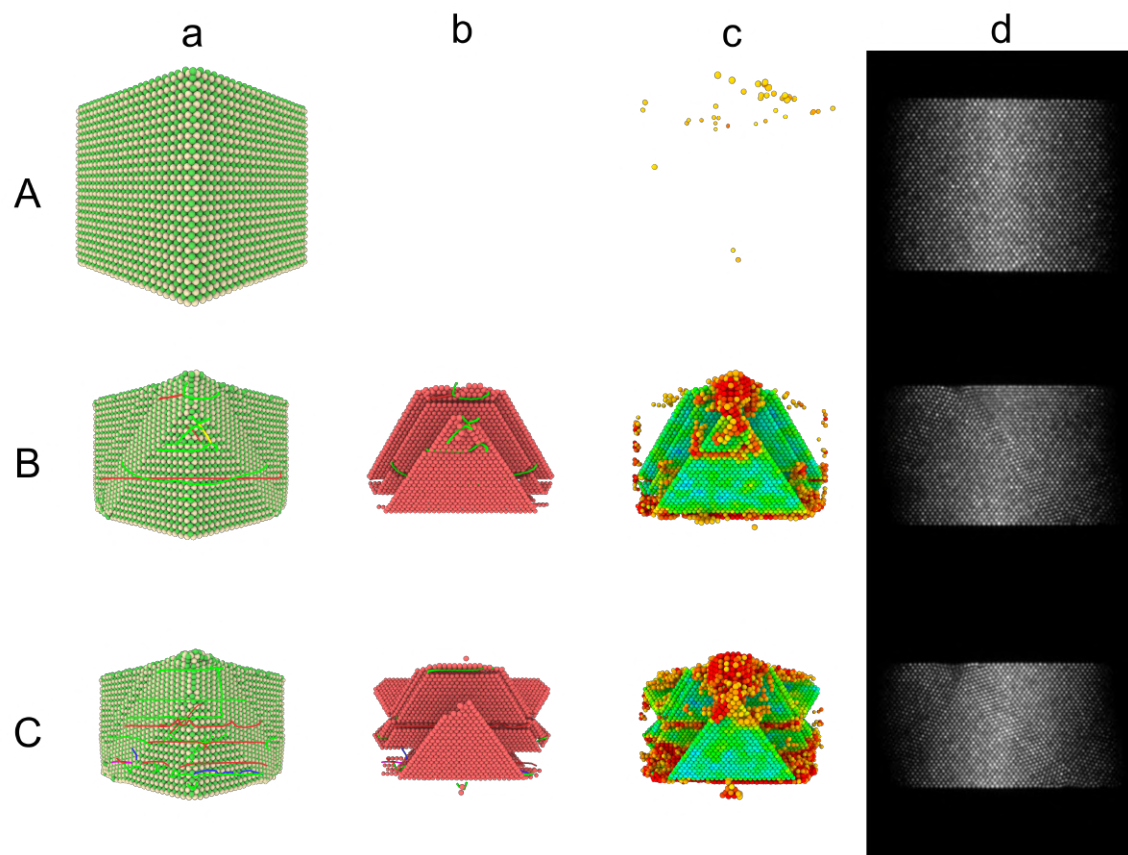


FIGURA 5.20: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

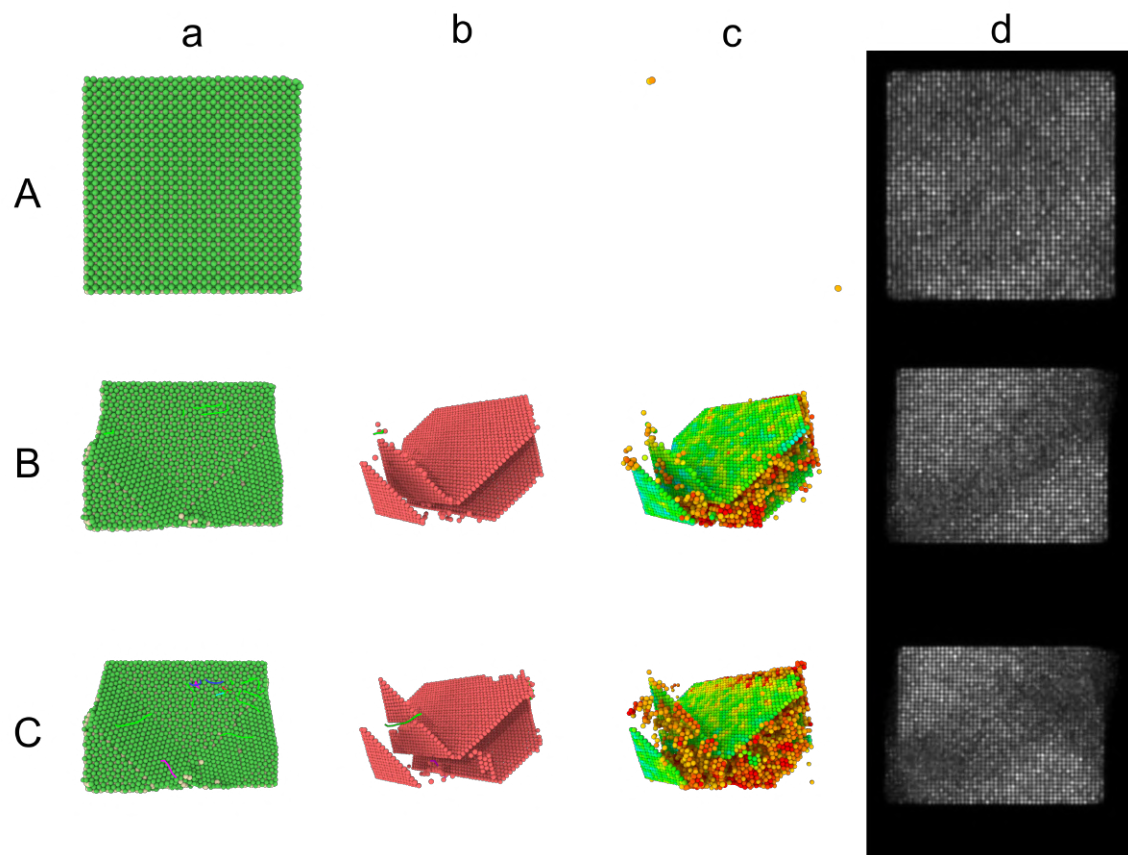


FIGURA 5.21: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ observada desde la perspectiva de 0° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

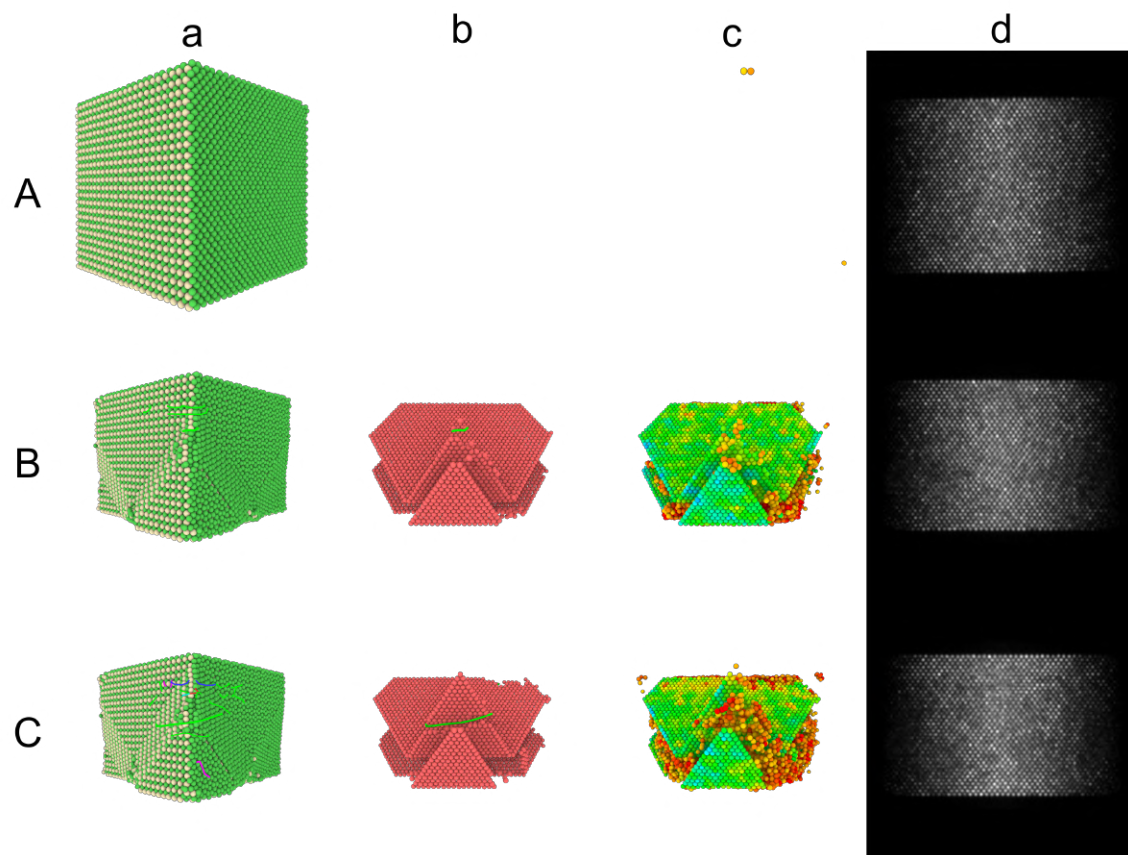


FIGURA 5.22: Nanopartícula intermetálica $\text{Pt}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$ observada desde la perspectiva de 45° en el análisis de deformación y estructura: A) deformación igual a 0, B) deformación igual a 0.12, con todos los sistemas ya fuera del límite elástico, y C) deformación igual a 0.20; a) vista con análisis DXA superpuesto, b) solo planos HCP y líneas de dislocación, c) planos HCP y átomos con esfuerzo de von Mises mayor que 6 GPa, y d) vista simulada de STEM.

5.5 ANÁLISIS GPA Y ESTIMACIÓN DE COMPOSICIÓN LOCAL

Para evaluar la posibilidad de relacionar deformación local y composición, se utilizaron modelos de nanopartículas Pt–Ni estratificadas, termalizadas mediante

dinámica molecular, con el fin de producir micrografías STEM simuladas y sus mapas de deformación correspondientes mediante análisis de fase geométrica. Las cuatro regiones de cada nanopartícula, identificadas como R_1 , R_2 , R_3 y R_4 en la figura 5.23, difieren en composición, aumentando el contenido de Ni en 10 % al pasar de R_i a R_{i+1} .

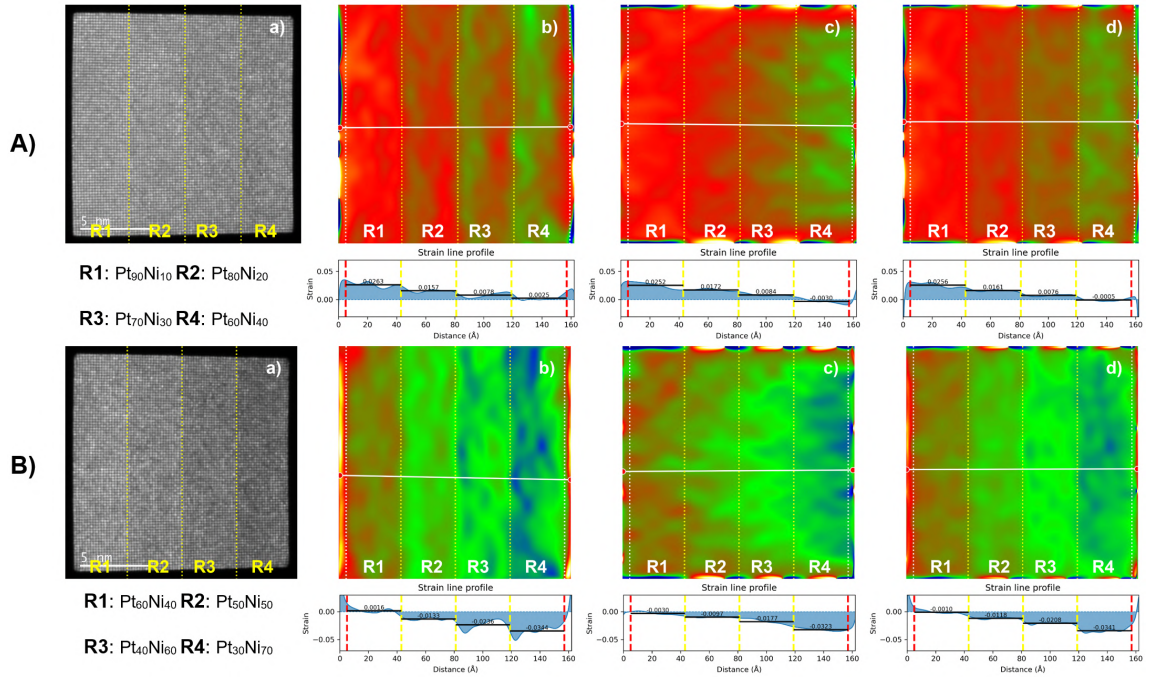


FIGURA 5.23: Análisis de fase geométrica de una nanopartícula dividida en franjas con distintas composiciones: A) regiones desde Pt_{0.9}Ni_{0.1} hasta Pt_{0.6}Ni_{0.4}, y B) regiones desde Pt_{0.6}Ni_{0.4} hasta Pt_{0.3}Ni_{0.7}; a) vista STEM, b) mapa de deformación ϵ_{xx} , c) mapa de deformación ϵ_{yy} y d) mapa de dilatación. Debajo de b), c) y d) se muestra el perfil lineal de deformación sobre la línea blanca indicada en cada mapa.

Como se aprecia en la figura 5.23, diferencias de composición tan pequeñas como 10 % producen cambios de deformación de red suficientemente grandes para distinguir regiones vecinas en los modelos. Este efecto es especialmente claro en los mapas ϵ_{xx} , donde diferencias de deformación del orden de 0.01 permiten separar visualmente dos regiones contiguas. Los mapas ϵ_{yy} no muestran una discriminación

tan clara, pero los mapas de dilatación vuelven a evidenciar diferencias detectables a simple vista. Si bien no es inesperado que los mapas de deformación estén correlacionados con la composición en aleaciones, como se ha estudiado previamente [84], el resultado relevante en este caso es que la combinación de dinámica molecular, STEM simulado y GPA permite discriminar composiciones $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ que difieren apenas en $\Delta x = 0.1$.

La sensibilidad del GPA al tamaño de partícula también fue evidente: las nanopartículas más grandes produjeron características periódicas más claras, lo que sugiere que el tamaño del sistema influye en la confiabilidad de la cuantificación de deformación. Esta capacidad de discriminación composicional fina es importante para comprender variaciones locales en propiedades mecánicas, ya que incluso cambios pequeños en composición pueden inducir modificaciones significativas en la distribución de deformación y en la respuesta global del material [85]. La idealidad de los modelos hace que la correlación entre deformación y composición sea más directa; sin embargo, en nanopartículas reales, la mezcla entre diferencias composicionales, irregularidades de forma y defectos cristalinos puede disminuir la claridad de esta diferenciación mediante mapas de deformación [86].

La comparación directa con resultados experimentales queda fuera del alcance de esta tesis; sin embargo, puede consultarse en el trabajo experimental relacionado [73], donde, gracias a distintas colaboraciones, fue posible comparar el efecto de la composición de nanopartículas de Pt–Ni sobre los mapas de deformación obtenidos mediante análisis geométrico de fase (GPA).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSIONES

En esta tesis se analizó de manera conjunta el efecto de composición, ordenamiento químico y escala del sistema sobre la respuesta mecánica de aleaciones de Pt–Ni sometidas a compresión uniaxial. Los resultados obtenidos mediante MD muestran que aunque detalles de los procesos en deformación plástica son variables entre cada corrida de simulación debido al carácter propio estocástico de la nucleación de defectos y la propia MD, se conservan tendencias generales que permiten relacionar la respuesta del material con la estructura y composición de cada sistema.

La comparación entre sistemas en bulto y nanopartícula reveló que la diferencia de escala entre estos modifica de manera significativa la respuesta elástica y los mecanismos de deformación. En general los sistemas en bulto presentan mayores módulos elásticos, esfuerzos máximos y límites elásticos, mientras que las nanopartículas desarrollan distribuciones internas de deformación y esfuerzo más heterogéneas. En estas, la formación de dislocaciones producen caídas de esfuerzo menores que en su contraparte de bulto pero con más constancia y regularidad, lo que nos indica que la liberación de esfuerzos acumulados ocurre de manera menos eficiente que los sistemas de bulto.

El análisis estructural mostró que la concentración de Pt modifica la distribución del esfuerzo local y la formación de defectos cristalinos. Las nanopartículas ricas en contenido de Pt presentan valores locales de esfuerzo de von Mises más altos y distribuidos tanto en el interior como en la superficie, además de una mayor formación de planos HCP. Mientras que en los sistemas ricos en Ni, los esfuerzos se encuentran localizados alrededor de los planos HCP y de las intersecciones entre defectos.

Finalmente la prueba de concepto desarrollada en este trabajo sobre el uso del análisis de fase geométrica, GPA, para identificar variaciones locales de composición en nanoestructuras abre también una ruta importante de investigación futura. Aunque los resultados obtenidos muestran que es posible relacionar cambios en los mapas de deformación con diferencias estructurales y composicionales locales, la aplicación directa de esta metodología a imágenes experimentales requiere considerar un conjunto más amplio de factores. En una micrografía real influyen variables adicionales, como la orientación de la muestra respecto al eje del haz de electrones, la calidad de alineación, los efectos asociados al escaneo, como el *flyback*, el ruido térmico, la estabilidad de la muestra, la respuesta instrumental y las condiciones específicas de adquisición. Estos factores pueden modificar la intensidad, la resolución y la interpretación local de la imagen, por lo que resulta necesario evaluar de manera sistemática el alcance y las limitaciones del método.

6.2 PERSPECTIVAS

Una forma natural de mejorar y continuar cualquier trabajo de simulación consiste en avanzar hacia simulaciones realizadas bajo condiciones cada vez más cercanas a las experimentales, particularmente mediante la reducción progresiva de las tasas de deformación y el aumento de los tiempos físicos simulados. Esta posibilidad se vuelve cada vez más viable debido al desarrollo constante de algoritmos de simulación más eficientes, así como al incremento sostenido en la capacidad del hardware

disponible, especialmente en unidades de procesamiento gráfico y arquitecturas de cómputo paralelo. Estos avances permitirían explorar con mayor detalle la evolución de los mecanismos de deformación, la nucleación y propagación de dislocaciones, la acumulación local de esfuerzos y la transición entre los regímenes elástico y plástico bajo condiciones menos aceleradas.

Adicionalmente, el uso de potenciales de interacción basados en inteligencia artificial representa una dirección particularmente prometedora. Estos potenciales buscan conservar una precisión cercana a métodos de mayor costo computacional, como los cálculos de primeros principios, pero con una eficiencia compatible con simulaciones atomísticas de gran escala. En el contexto de las nanoaleaciones metálicas, su implementación podría permitir el estudio de sistemas más grandes, tiempos de simulación más extensos y tasas de deformación más cercanas a las experimentales. De esta manera, sería posible construir una conexión más directa entre la respuesta mecánica obtenida por simulación y aquella observada en condiciones reales, fortaleciendo la interpretación física de las propiedades mecánicas calculadas.

En el campo de microscopía electrónica y GPA la continuación de este trabajo consistiría en estudiar distintos sistemas nanoestructurados bajo diferentes orientaciones cristalográficas, calidades de imagen y condiciones de ruido, con el objetivo de establecer criterios más robustos para la identificación de variaciones composicionales mediante GPA. En particular, sería relevante comparar imágenes ideales obtenidas por simulación con imágenes degradadas de manera controlada, así como con micrografías experimentales, para determinar hasta qué punto las diferencias locales de composición pueden distinguirse de otros efectos asociados a la geometría, la deformación elástica, los defectos cristalinos o las condiciones de adquisición. Este tipo de análisis permitiría definir rangos de confiabilidad para la metodología y establecer protocolos más precisos para su aplicación en sistemas reales.

Particularmente para la microscopía electrónica, también existe una oportunidad significativa para desarrollar herramientas de interpretación directa de imáge-

nes mediante inteligencia artificial. En este contexto, los métodos de aprendizaje automático podrían utilizarse para reconocer patrones asociados a dislocaciones, variaciones locales de composición, diferencias en la geometría interna de las nanopartículas, cambios de fase o regiones con distinta respuesta mecánica. La combinación de imágenes de microscopía simulada con información atomística obtenida por dinámica molecular resulta especialmente atractiva, ya que permite generar bases de datos donde los defectos, las composiciones locales y las configuraciones estructurales son conocidos de antemano. Esto ofrece una ventaja importante frente al análisis puramente experimental, donde muchas veces la interpretación de la imagen requiere inferencias indirectas.

Además, los avances recientes en unidades de procesamiento gráfico han hecho posible realizar simulaciones de microscopía electrónica de sistemas con cientos de miles de átomos bajo condiciones cada vez más realistas, con un costo computacional muy accesible con el hardware apropiado. Esta capacidad abre la posibilidad de construir conjuntos de datos extensos y físicamente fundamentados para entrenar algoritmos capaces de identificar defectos previamente caracterizados mediante dinámica molecular. En una etapa posterior, dichos algoritmos podrían aplicarse a micrografías experimentales para asistir en la detección automática de defectos, la identificación de regiones composicionalmente distintas y la correlación entre estructura local y respuesta mecánica.

APÉNDICE A

CÓDIGOS UTILIZADOS

A.1 SIMULACIÓN STEM MEDIANTE ABTEM

Listing A.1: Script reducido para la simulación STEM en abTEM

```
1  import abtem
2  import h5py
3  import hyperspy
4  from ase.io import read
5
6  abtem.config.set({"device": "gpu", "fft": "fftw"})
7
8  atoms = read("Input.xyz")
9  atoms.center(vacuum=5)
10
11 frozen_phonons = abtem.FrozenPhonons(atoms, 3, sigmas=0.1)
12 potential = abtem.Potential(
13     frozen_phonons,
14     gpts=2048,
15     slice_thickness=2,
16 )
17
18 s_matrix = abtem.SMatrix(
19     potential=potential,
```

```
20     energy=200e3,
21     semiangle_cutoff=10,
22     interpolation=4,
23 )
24
25 ctf = abtem.CTF(
26     Cs=0,
27     C5=-5e-6 * 1e10,
28     defocus="scherzer",
29     energy=s_matrix.energy,
30 )
31 cut_a,cut_b=s_matrix.cutoff_angles
32 cutoff_angle=int(min(cut_a,cut_b))-2
33
34 scan = abtem.GridScan(
35     start=(0, 0),
36     end=(1, 1),
37     fractional=True,
38     potential=potential,
39     sampling=0.20,
40 )
41
42 detector = abtem.FlexibleAnnularDetector()
43 measurement = s_matrix.scan(scan=scan, detectors=detector, ctf=ctf)
44 measurement.to_gpu()
45 measurement.compute({"device": "gpu"})
46
47 #####
48
49 Tensor_AD=[]
50 for i in range(0,cutoff_angle+1):
51     dAD=flexible_measurement.integrate_radial(i,i+1)
52     signal_AD=dAD.to_hyperspy()
53     data_ad=signal_AD.data
54     Tensor_AD.append(data_ad)
55
```

```
56
57 with h5py.File(STEM_out.h5", "w") as f:
58     d = f.create_dataset(
59         "Tensor_AnularDetector",
60         data=Tensor_AD,
61         dtype="float32",
62         compression="gzip",
63         compression_opts=4,
64         shuffle=True,
65         chunks=True
66     )
67     d.attrs["description"] = "Tensor de la simulación STEM"
```

A.2 SISTEMA EN BULTO EN LAMMPS

Listing A.2: Entrada reducida de LAMMPS para compresión de sistemas en bulto

```
1  units          metal
2  boundary       p p p
3  package        kokkos newton on neigh half binsize 2.8
4  atom_style     atomic
5  atom_modify    map array sort 0 0.0
6
7  variable file_name  string ${input_file}.lmp
8  variable dump_name  string dump_${input_file}.lammps
9  variable strain_name string Strain_${input_file}.txt
10
11 read_data ${file_name}
12 group Ni type 1
13 group Pt type 2
14
15 pair_style meam/kk
16 pair_coeff * * library.meam Ni Pt Ni-Pt.meam Ni Pt
17
18 variable temperature equal 300.0
```

```
19 variable timestep      equal 0.001
20
21 min_style cg
22 minimize 1.0e-9 1.0e-9 1000000 1000000
23
24 compute arrs all pe/atom
25 reset_timestep 0
26 timestep ${timestep}
27 velocity all create ${temperature} 682000 rot yes mom yes dist gaussian
28
29 fix 1 all nvt temp 300.0 300.0 0.1
30 thermo_style custom step temp pe ke press
31 thermo 1000
32 run 15000
33 unfix 1
34
35 reset_timestep 0
36 fix 2 all npt temp 300.0 300.0 0.1 iso 0.0 0.0 1.0
37 thermo_style custom step temp pe ke press
38 thermo 1000
39 run 15000
40 unfix 2
41
42 reset_timestep 0
43 fix 5 all nvt temp 300.0 300.0 0.1
44 variable tmp equal bound(all,zmax)-bound(all,zmin)
45 variable maxz equal bound(all,zmax)
46 variable mixz equal bound(all,zmin)
47 thermo_style custom step temp pe ke press v_tmp v_maxz v_mixz
48 thermo 1000
49 run 15000
50 unfix 5
51
52 reset_timestep 0
53 variable tmp equal lz
54 variable lz0 equal ${tmp}
```

```

55 variable tmp1 equal lx
56 variable lx0 equal ${tmp1}
57 variable tmp2 equal ly
58 variable ly0 equal ${tmp2}
59
60 variable strainrate equal -1.0e9
61 variable strainrate1 equal "v_strainrate/1.0e12"
62
63 fix 1 all npt temp 300.0 300.0 0.1 x 0.0 0.0 1.0 y 0.0 0.0 1.0
64 fix 2 all deform 1 z erate ${strainrate1} units box remap x
65
66 variable strain equal "(v_lz0-lz)/v_lz0"
67 variable stress equal "((0.0001*pzz)*(lx*ly))/(v_ly0*v_lx0)"
68 fix def6 all print 100 "${strain}          ${stress}" file ${strain_name} screen
    no
69
70 compute toss all stress/atom NULL
71 variable VM atom "((0.0001)/(1.41421*39.304))*((c_toss[1]-c_toss[2])^2+(c_toss
    [2]-c_toss[3])^2+(c_toss[3]-c_toss[1])^2+6*((c_toss[4])^2+(c_toss[5])^2+(
    c_toss[6])^2))^(1/2)"
72
73 dump 1 all custom 1000 ${dump_name} id type x y z vx vy vz fx fy fz v_VM
74 dump_modify 1 element Ni Pt
75
76 thermo 10000
77 thermo_style custom step temp v_strain v_stress ke pe press v_lx0 v_ly0 v_lz0
    lx ly lz
78 run 350000
79
80 undump 1
81 unfix 2

```

A.3 NANOPARTÍCULAS EN LAMMPS

Listing A.3: Entrada reducida de LAMMPS para compresión de nanopartículas

```
1  units          metal
2  boundary       p p p
3  package        kokkos newton on neigh half binsize 2.8
4  atom_style     atomic
5  atom_modify    map array sort 0 0.0
6
7  variable file_name string ${input_file}.lmp
8  variable dump_name string dump_${input_file}_NP.lammps
9  variable strain_name string Strain_${input_file}_NP.txt
10
11 read_data ${file_name}
12 group Ni type 1
13 group Pt type 2
14
15 pair_style meam/kk
16 pair_coeff * * library.meam Ni Pt Ni-Pt.meam Ni Pt
17
18 compute arrs all pe/atom
19 compute toss all stress/atom NULL
20
21 neighbor 0.3 bin
22 neigh_modify delay 10
23
24 fix 1 all box/relax x 0.0 y 0.0
25 minimize 1.0e-9 1.0e-9 10000 100000
26 unfix 1
27
28 velocity all create 300.0 682000 rot yes mom yes dist gaussian
29
30 thermo 1000
31 timestep 0.001
32 fix 2 all nvt temp 300.0 300.0 0.1
33
34 variable tmp equal bound(all,zmax)-bound(all,zmin)
35 variable zmi equal bound(all,zmin)
```

```
36 variable zma equal bound(all,zmax)
37 thermo_style custom step temp pe ke press v_tmp v_zma v_zmi
38 run 15000
39
40 variable lenz equal ${tmp}
41 variable zm equal ${zmi}
42 variable zma equal ${zma}
43 variable zmix equal "(v_zma + 2.0)"
44 variable zmi equal "(v_zm - 2.0)"
45 variable zeta equal "(v_zmix - dt*0.015*elaplong)"
46
47 fix 3 all indent 10 plane z v_zeta hi units box
48 fix 4 all indent 10 plane z v_zmi lo units box
49
50 variable strain equal "(v_lenz - (v_zeta - v_zm))/v_lenz"
51 variable stress equal "(f_3[3])/((v_lenz*(10^-10))^2)*(1/6.242e18)*(1/1e-10)
    *(1e-6)"
52 variable VM atom "((0.0001)/(1.41421*39.304))*((c_toss[1]-c_toss[2])^2+(c_toss
    [2]-c_toss[3])^2+(c_toss[3]-c_toss[1])^2+6*((c_toss[4])^2+(c_toss[5])^2+(
    c_toss[6])^2))^(1/2)"
53
54 dump 3 all custom 10000 ${dump_name} id type x y z vx vy vz fx fy fz v_VM
55 dump_modify 3 element Ni Pt
56
57 fix def4 all print 100 "${strain}          ${stress}" file ${strain_name} screen
    no
58
59 thermo 1000
60 thermo_style custom step temp pe ke v_zeta f_3[3] f_4[3] v_strain v_stress
    press
61 run 2000000
```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Richard P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5):22–36, 1960.
- [2] George M. Whitesides. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, 1(2):172–179, 2005.
- [3] Aaron D. Franklin. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications. *Science*, 349(6249):aab2750, 2015.
- [4] Samer Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, and F. Rizzolio. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25, 2019.
- [5] Zifei Chen, Anjay Manian, Asaph Widmer-Cooper, Salvy P. Russo, and Paul Mulvaney. Semiconductor quantum dots in the cluster regime. *Chemical Reviews*, 125(9):4359–4396, 2025.
- [6] W. Parak, L. Manna, and T. Nann. Fundamental principles of quantum dots. *Nanotechnology*, pages 73–96, 2010.
- [7] Margarida M Barroso. Quantum dots in cell biology. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 59:237 – 251, 2011.
- [8] C. Matea, T. Mocan, Tabaran Flaviu, T. Pop, O. Moşteanu, C. Puia, C. Iancu, and L. Mocan. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications. *International Journal of Nanomedicine*, 12:5421 – 5431, 2017.

-
- [9] P. Jorge, M. Martins, T. Trindade, J. Santos, and F. Farahi. Optical fiber sensing using quantum dots. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 7:3489 – 3534, 2007.
- [10] C. Thelander, P. Agarwal, S. Brongersma, J. Eymery, L. F. Feiner, A. Forchel, M. Scheffler, W. Riess, B. Ohlsson, U. Gösele, and L. Samuelson. Nanowire-based one-dimensional electronics. *Materials Today*, 9:28–35, 2006.
- [11] N. Ramgir, Yang Yang, and M. Zacharias. Nanowire-based sensors. *Small*, 6 16:1705–22, 2010.
- [12] S. Barth, F. Hernandez-Ramírez, J. Holmes, and A. Romano-Rodríguez. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress in Materials Science*, 55:563–627, 2010.
- [13] Longyue Liang, Xueliang Kang, Yuanhua Sang, and Hong Liu. One-dimensional ferroelectric nanostructures: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Science*, 3(7):1500358, 2016.
- [14] Isadora Berlanga Mora et al. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0d, 1d y 2d. 2013.
- [15] Yang Ma, Bin Li, and Shubin Yang. Ultrathin two-dimensional metallic nanomaterials. *Materials Chemistry Frontiers*, 2:456–467, 2017.
- [16] Xia Liu, Samuel Tobias Howell, Ana Conde-Rubio, G. Boero, and J. Brugger. Thermomechanical nanocutting of 2d materials. *Advanced Materials*, 32, 2020.
- [17] Liang Cheng, Xianwen Wang, Fei Gong, Teng Liu, and Zhuang Liu. 2d nanomaterials for cancer theranostic applications. *Advanced Materials*, 32, 2019.
- [18] Ke Wang, Qian Ma, Caixin Qu, Hong-Tao Zhou, Miao Cao, and Shudong Wang. Review on 3d fabrication at nanoscale. *AUTEX Research Journal*, 23:350 – 369, 2022.

-
- [19] Huaping Zhao and Yong Lei. 3d nanostructures for the next generation of high-performance nanodevices for electrochemical energy conversion and storage. *Advanced Energy Materials*, 10(28):2001460, 2020.
- [20] Yi Shen, Qile Fang, and Baoliang Chen. Environmental applications of three-dimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. *Environmental science & technology*, 49 1:67–84, 2015.
- [21] Furio Ercolessi. A molecular dynamics primer. *Spring college in computational physics, ICTP, Trieste*, 19, 1997.
- [22] Jiabao Ding, Yujin Ji, Youyong Li, and Guo Hong. Monoatomic platinum-embedded hexagonal close-packed nickel anisotropic superstructures as highly efficient hydrogen evolution catalyst. *Nano letters*, 2021.
- [23] Yaoming Xiao, Gaoyi Han, Yanping Li, Miaoyu Li, and Jeng-Yu Lin. Three-dimensional hollow platinum–nickel bimetallic nanoframes for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 278:149–155, 2015.
- [24] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 06 2017.
- [25] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982.
- [26] Josiah Willard Gibbs. Elementary principles in statistical mechanics, September 2010.
- [27] S. Toxvaerd. Ensemble simulations with discrete classical dynamics. *The Journal of chemical physics*, 139 22:224106, 2013.
- [28] K. D. Hammonds and D. Heyes. Shadow hamiltonian in classical nve molecular dynamics simulations involving coulomb interactions. *The Journal of chemical physics*, 154 17:174102, 2021.

-
- [29] R. Gillilan and K. Wilson. Shadowing, rare events, and rubber bands. a variational verlet algorithm for molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97:1757–1772, 1992.
- [30] Niels Grønbech-Jensen and O. Farago. A simple and effective verlet-type algorithm for simulating langevin dynamics. *Molecular Physics*, 111:983 – 991, 2012.
- [31] Hiroshi C. Watanabe. Stability of velocity-verlet- and liouville-operator-derived algorithms to integrate non-hamiltonian systems. *The Journal of chemical physics*, 149 15:154101, 2018.
- [32] Feng Jian. Optimized modified velocity verlet algorithm for dissipative particle dynamics simulations. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006.
- [33] K. Vollmayr-Lee. Introduction to molecular dynamics simulations. *American Journal of Physics*, 2020.
- [34] Julius Jellinek and R. Stephen Berry. Generalization of nosé’s isothermal molecular dynamics: Necessary and sufficient conditions of dynamical simulations of statistical ensembles. *Phys. Rev. A*, 40:2816–2818, Sep 1989.
- [35] H. Rafii-Tabar. Modelling the nano-scale phenomena in condensed matter physics via computer-based numerical simulations. *Physics Reports*, 325(6):239–310, 2000.
- [36] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, 2008.
- [37] D G Pettifor. Theory of the crystal structures of transition metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(2):367, feb 1970.
- [38] John A. Moriarty. Analytic representation of multi-ion interatomic potentials in transition metals. *Phys. Rev. B*, 42:1609–1628, Jul 1990.

-
- [39] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Nashville, TN, 8 edition, 2004.
- [40] Lawrence E. Murr. *Crystallography Principles*, pages 139–147. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [41] X. Yun and L. Gardner. Stress-strain curves for hot-rolled steels. *Journal of Constructional Steel Research*, 133:36–46, 2017.
- [42] J. Teng, T. Jiang, L. Lam, and Yaozhi Luo. Refinement of a design-oriented stress-strain model for frp-confined concrete. *Journal of Composites for Construction*, 13:269–278, 2009.
- [43] D. Venerus. A critical evaluation of step strain flows of entangled linear polymer liquids. *Journal of Rheology*, 49:277–295, 2005.
- [44] Seung-Pil Kim, Jeongho Kim, D. Sohn, Hyukjoon Kwon, and Myoungsu Shin. Stress-based vs. strain-based safety evaluations of spent nuclear fuel transport casks in energy-limited events. *Nuclear Engineering and Design*, 355:110324, 2019.
- [45] R. Sorrentino, R. Aversa, V. Ferro, Tommaso Auriemma, F. Zarone, M. Ferrari, and A. Apicella. Three-dimensional finite element analysis of strain and stress distributions in endodontically treated maxillary central incisors restored with different post, core and crown materials. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 23 8:983–93, 2007.
- [46] R. Ainsworth. The assessment of defects in structures of strain hardening material. *Engineering Fracture Mechanics*, 19:633–642, 1984.
- [47] M. Chisholm, Sharvan Kumar, and P. Hazzledine. Dislocations in complex materials. *Science*, 307:701 – 703, 2005.
- [48] Dominik Steinberger, Hengxu Song, and S. Sandfeld. Machine learning-based classification of dislocation microstructures. *Frontiers in Materials*, 2019.

-
- [49] J. Warner, E. R. Margine, M. Mukai, A. Robertson, F. Giustino, and A. Kirkland. Dislocation-driven deformations in graphene. *Science*, 337:209 – 212, 2012.
- [50] J. Pelleg. Deformation in nanomaterials. *Mechanical Properties of Nanomaterials*, 2021.
- [51] V. Pozdnyakov and A. Glezer. Structural mechanisms of plastic deformation in nanocrystalline materials. *Physics of the Solid State*, 44:732–737, 2002.
- [52] J. Kikuchi and K. Yasuhara. Transmission electron microscopy (tem). 2012.
- [53] A. Bunaciu, Elena Gabriela Udriștioiu, and H. Aboul-Enein. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45:289 – 299, 2015.
- [54] A. Trache and G. Meininger. Atomic force microscopy (afm). *Current Protocols in Microbiology*, 8, 2008.
- [55] J. Oelerich, L. Duschek, J. Belz, A. Beyer, S. Baranovskii, and K. Volz. Stemsalabim: A high-performance computing cluster friendly code for scanning transmission electron microscopy image simulations of thin specimens. *Ultramicroscopy*, 177:91–96, 2017.
- [56] P. Nellist. Scanning transmission electron microscopy. *Definitions*, 2020.
- [57] Cheng Sun, E. Müller, M. Meffert, and D. Gerthsen. On the progress of scanning transmission electron microscopy (stem) imaging in a scanning electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 24:99 – 106, 2018.
- [58] L. Rangel DaCosta, H. Brown, Philipp M. Pelz, A. Rakowski, Natolya Barber, P. O’Donovan, P. McBean, L. Jones, J. Ciston, M. Scott, and C. Ophus. Prismatic 2.0 - simulation software for scanning and high resolution transmission electron microscopy (stem and hrtm). *Micron*, 151:103141, 2021.
- [59] Earl J. Kirkland. The transmission electron microscope. 2010.

-
- [60] Benedikt Haas. *Development of quantitative diffraction and imaging based techniques for scanning transmission electron microscopy*. PhD thesis, 05 2017.
- [61] J. Liu. Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticle systems. *Journal of electron microscopy*, 54 3:251–78, 2005.
- [62] T. Slater, E. Lewis, and S. Haigh. Recent progress in scanning transmission electron microscope imaging and analysis: Application to nanoparticles and 2d nanomaterials. pages 168–192, 2016.
- [63] Xin Li, O. Dyck, Sergei V. Kalinin, and S. Jesse. Compressed sensing of scanning transmission electron microscopy (stem) with nonrectangular scans. *Microscopy and Microanalysis*, 24:623 – 633, 2018.
- [64] A. Sousa and R. Leapman. Development and application of stem for the biological sciences. *Ultramicroscopy*, 123:38–49, 2012.
- [65] N. Hondow, J. Harrington, R. Brydson, S. Doak, Neenu Singh, Bella B. Manshian, and Andy P. Brown. Stem mode in the sem: A practical tool for nanotoxicology. *Nanotoxicology*, 5:215 – 227, 2011.
- [66] P. Jornsano, G. Thollet, J. Ferreira, K. Masenelli-Varlot, C. Gauthier, and A. Bogner. Electron tomography combining esem and stem: a new 3d imaging technique. *Ultramicroscopy*, 111 8:1247–54, 2011.
- [67] R.F. Egerton. Electron energy-loss spectroscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 2003.
- [68] D. Shindo and T. Oikawa. Energy dispersive x-ray spectroscopy. *Japanese journal of tribology*, 51:81–102, 2002.
- [69] J. Rouviere and E. Sarigiannidou. Theoretical discussions on the geometrical phase analysis. *Ultramicroscopy*, 106 1:1–17, 2005.

- [70] Hongye Zhang, Zhanwei Liu, Huihui Wen, Huimin Xie, and Chao Liu. Subset geometric phase analysis method for deformation evaluation of hrtem images. *Ultramicroscopy*, 171:34–42, 2016.
- [71] Kyou-Hyun Kim. Digitalmicrograph script source listing for a geometric phase analysis. *Applied Microscopy*, 45(2):101–105, June 2015.
- [72] Jin-Soo Kim, Donghyuk Seol, Joonho Ji, Hyo-Sun Jang, Yongmin Kim, and Byeong-Joo Lee. Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the pt-m ($m = \text{al, co, cu, mo, ni, ti, v}$) binary systems. *Calphad*, 59:131–141, 2017.
- [73] Jairo A. Martínez-Uribe, Joaly Delgado-Alvarez, J. Jesús Velázquez Salazar, Daniel Bahena Uribe, Miguel José-Yacamán, and Sergio J. Mejía-Rosales. Local strain in pt–ni bulk and nanoparticles. *Chemistry*, 8(7), 2026.
- [74] Wei Cai, Vasily V. Bulatov, Jinpeng Chang, Ju Li, and Sidney Yip. Periodic image effects in dislocation modelling. *The Philosophical Magazine A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 83:539–567, 01 2003.
- [75] Juan A. de la Rosa Abad, Alejandra Londoño-Calderón, Eduardo M. Bringa, Germán J. Soldano, S. Alexis Paz, Ulises Santiago, Sergio Mejía-Rosales, Miguel José Yacamán, and Marcelo M. Mariscal. Soft or hard? investigating the deformation mechanisms of au–pd and pd nanocubes under compression: An experimental and molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125:25298–25306, 11 2021.
- [76] Juan A. de la Rosa Abad, Eduardo M. Bringa, Sergio Mejía-Rosales, and Marcelo M. Mariscal. On the mechanical response in nanoalloys: the case of nico. *Faraday Discussions*, 242:23–34, 06 2022.
- [77] Jonathan Amodeo and Khalid Lizoul. Mechanical properties and dislocation nucleation in nanocrystals with blunt edges. *Materials & Design*, 135:223–231, 09 2017.

-
- [78] Konrad Eiler, Jordina Fornell, Cristina Navarro-Senent, Eva Pellicer, and Jordi Sort. Tailoring magnetic and mechanical properties of mesoporous single-phase ni-pt films by electrodeposition. *Nanoscale*, 12:7749–7758, 01 2020.
- [79] Arash Kardani, A. Montazeri, and Herbert M. Urbassek. Computational analysis of the mechanical properties of ta/cu nanocomposite dental implants: On the role of incoherent interfaces. *Metals and Materials International*, 29:2385–2397, 01 2023.
- [80] S. G. Epstein and O. N. Carlson. The elastic constants of nickel-copper alloy single crystals. *Acta Metallurgica*, 13(5):487–491, 1965.
- [81] S. M. Collard and R. B. McLellan. High-temperature elastic constants of platinum single crystals. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(4):699–702, 1992.
- [82] Manabu Yokoo, Nobuaki Kawai, Kazutaka G. Nakamura, Ken-ichi Kondo, Yoshinori Tange, and Taku Tsuchiya. Ultrahigh-pressure scales for gold and platinum at pressures up to 550 gpa. *Phys. Rev. B*, 80(10):104114, Sep 2009.
- [83] Jonathan Amodeo and Laurent Pizzagalli. Modeling the mechanical properties of nanoparticles: a review, 05 2021.
- [84] Luciano A. Montoro, G. Medeiros-Ribeiro, and Antonio J. Ramírez. Novel approach for high-resolution elastic behavior assessment of alloyed strained nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:12409–12415, 07 2010.
- [85] Carlos E. Rufino Da Silva, Daniel Bahena Uribe, Philip Asare, J. Jesús Velázquez Salazar, Jairo A. Martínez-Urbe, Sergio J. Mejía-Rosales, Juan Pedro Palomares-Báez, and Miguel José Yacamán. Ni-pt alloy nanoparticles studies: Microscopy and molecular dynamics insights. *MRS Advances*, 01 2026.
- [86] Raphaël Chattot, O. Le Bacq, Vera Beermann, Stefanie Köhl, Juan Herranz, Sebastian Henning, Laura Kühn, Tristan Asset, Laure Guétaz, Gilles Renou, Jakub Drnec, P. Bordet, A. Pasturel, Alexander Eychmüller, Thomas J. Schmidt,

Peter Strasser, Laëtitia Dubau, and Frédéric Maillard. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis. *Nature Materials*, 17:827–833, 07 2018.