

SIMULACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO DEL AGI DOPADO CON
NANOPARTÍCULAS DE AG

NELSON FABIÁN VILLEGAS BORRERO



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
2011

NOTA DE APROBACIÓN

El trabajo de grado titulado **Simulación del calor específico del Agl dopado con nanopartículas de Ag** presentado por el estudiante **NELSON FABIÁN VILLEGAS BORRERO**, para optar al título de Físico, fue revisado por el jurado y calificado como:

Aprobado

Diego Peña Lara, Ph. D.

Director

Jurado

SIMULACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO DEL AGÍ DOPADO CON
NANOPARTÍCULAS DE AG

NELSON FABIÁN VILLEGAS BORRERO
1984

Trabajo de grado presentado a la UNIVERSIDAD DEL VALLE como requisito
parcial para optar al título de FÍSICO

Director: Diego Peña Lara

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
SEPTIEMBRE DE 2011

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA

NELSON FABIÁN VILLEGAS BORRERO

SIMULACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO DEL AGI DOPADO CON
NANOPARTÍCULAS DE AG

Temas y palabras claves

- Calor específico.
- Modelo fenomenológico.
- Transiciones de fases.
- Nanopartículas de plata.
- Sistema superiónico.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por brindarme las oportunidades.

Agradezco a mi Padre, Nelson Villegas por su apoyo incondicional.

Agradezco a los profesores Diego Peña Lara y Rubén Antonio Vargas, por aceptarme y ayudarme con la dirección de este trabajo.

A Yina por su compañía.

Agradezco a la Universidad del Valle, por su formación académica y personal.

»A mi padre Nelson Villegas, por su esfuerzo infinito

Índice general

Resumen	7
1. Introducción	1
2. Aspectos teóricos	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Transiciones de fases	6
2.3. Clasificación de las transiciones de fases	8
2.4. Electrolito sólido o conductor superiónico	10
2.5. Defectos en cristales	13
2.6. Modelo de Huberman	16
2.7. Densidad aleatoria de los portadores	18
2.8. Calor específico	18
2.9. Métodos numéricos	20
2.9.1. Método de Newton-Raphson	21
3. Resultados y análisis	23
3.1. Generalidades	23

3.2. Técnica experimental	23
3.3. Técnica computacional	24
4. Conclusiones	29
Bibliografía	31
A. Programa para simular el calor específico	33

Índice de figuras

2.1. Superficie tridimensional para un sistema fluido característico	7
2.2. Diagrama de fases en el plano TP para un fluido característico	8
2.3. Diagrama de fases en el plano TP para un fluido característico	9
2.4. Comportamiento cualitativo del potencial de Gibbs molar g y sus derivadas en una transición de primer orden [2].	10
2.5. Barrera de potencia en un sistema iónico	12
2.6. Representación esquemática del potencial de Gibbs	13
2.7. Defectos puntuales en un cristal: vacancias y defectos sustitucional e in- tersticial	14
2.8. Defectos en cristales iónicos: Frenkel	16
2.9. Defectos en cristales iónicos: Schottky	16
2.10. Método de Newton-Raphson	22
3.1. Datos experimentales del calor específico como función de la temperatura .	24
3.2. Gráfica de las tres raíces de la energía libre	25
3.3. Comportamiento del logaritmo de la densidad de portadores como función de la «temperatura»	25
3.4. Primer ajuste del calor específico	26

3.5. Segundo ajuste del calor específico	27
3.6. Ajuste del calor específico con una probabilidad de 0,98	27
3.7. Ajuste del calor específico con una probabilidad de 0,99	28

Resumen

Hoy en día se destaca una serie de compuestos capaces de conducir iones a través de su estructura, esto es, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones pueden migrar. A estos compuestos se les conoce, genéricamente, como electrólitos sólidos o conductores superiónicos. El AgI es uno de estos compuestos y juega un papel importante en el desarrollo de baterías de estado sólido. Estudios experimentales muestran que el AgI presenta un incremento abrupto en la conductividad, un calor latente y generalmente un cambio en la simetría de la red, características típicas de una transición de primer orden en $T_t = 420$ K.

En el presente trabajo se ajustaron los datos experimentales del calor específico del AgI dopado con nanopartículas de plata obtenidos a través de la técnica de calorimetría ac con un modelo fenomenológico basado en la energía libre con una probabilidad de dilución p en los portadores de carga. Los resultados obtenidos muestran una excelente concordancia entre los datos experimentales y los datos simulados sólo para el caso $p = 1$. Con base en estos resultados se muestra que en la transición todos los portadores de carga

deben participar y, de esta forma, seguir entendiendo la dinámica de transporte en los sistemas iónicos.

CAPÍTULO 1

Introducción

Las propiedades eléctricas en un material son, en muchas veces, tan importantes como sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, para transferir la energía eléctrica a grandes distancias, se requiere de materiales con una alta **conductividad eléctrica** para evitar pérdidas por calentamiento. De otro lado, se requiere también materiales que sean «perfectamente» *aislantes* para evitar cortocircuitos y procesos de arco entre los conductores.

Una de las características importantes en un material sólido es su capacidad de transportar *carga eléctrica* o CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA, mediante el movimiento de «partículas» denominadas *electrones*, sin embargo, en otros materiales el movimiento es originando por *iones* y, por tanto, se habla de CONDUCTIVIDAD IÓNICA.

En general, la conductividad de un material depende de numerosos factores: Tipo de enlace, defectos de red, microestructuras, dopaje, velocidad de difusión (en conductores iónicos), entre otros. Por tal razón, la conductividad es la *magnitud física* que presenta un

amplio rango de variación. Ejemplo de ello es que para los aislantes su conductividad es del orden de 10^{-22} S/m, en *semiconductores* varía entre 10^{-6} a 10^{-4} S/m y en *conductores* llega a ser mayores de 10^7 S/m.

Para el caso de los conductores iónicos que presentan una estructura cristalina, una conductividad entre 10^{-16} a 10^{-2} S/m se denominan CRISTALES IÓNICOS, sin embargo, si ésta se ubica en el orden de 10^{-1} a 10^3 S/m, se denominan CONDUCTORES SUPERIÓNICOS por que tienen una conductividad similar a las *disoluciones electrolíticas*. Los superiónicos presentan una estructura rígida pero dentro de ella algunos iones forman una subred móvil. Estructuralmente tienen un gran número de posiciones vacantes y una barrera de potencial pequeña para que un ion pueda saltar de un hueco a otro. Su conductividad aumenta como función de la temperatura, y, por lo tanto, hay más energía para que los iones puedan moverse y, además, aumenta el número de defectos.

La familia de los conductores superiónicos ha sido estudiada por varias décadas tanto desde el punto de vista teórico, para entender la dinámica del transporte de carga, como experimentalmente ya que han sido propuestos como materiales en la aplicación de baterías de estado sólido, celdas de combustible, entre otros, por su larga vida, alta densidad de energía y ausencia de fugas. Sin embargo, su alta conductividad iónica en moderadas altas temperaturas, hace que se investigue en cómo doparlos para que su conductividad sea a bajas temperaturas.

Varias teorías han sido propuestas para describir la dinámica del transporte de carga y una ellas se denomina TEORÍA FENOMENOLÓGICA ya que se basa en una **densidad de energía libre**, $\mathcal{F}[\eta]$, como una función de la densidad de portadores iónicos, η , donde se tienen en cuenta las interacciones más importantes entre los portadores de carga y los defectos. Se minimiza la función $\mathcal{F}[\eta]$ con respecto a η y se obtiene una ecuación trascendental que se resuelve numéricamente.

En el presente trabajo, el conductor superiónico AgI fue dopado con nanopartículas de plata y se midió el **calor específico**. Los resultados mostraron que la temperatura de transición de la fase β (poco conductora) a la α (superiónica) se corrió aproximadamente de 3 K a 10 K hacia abajo con respecto del AgI puro y se ajustaron muy bien los datos

experimentales a través de una función de energía libre fenomenológica. Por tanto, el trabajo se encuentra dividido en:

- ☞ La revisión de los conceptos teóricos de transición de fases, transporte iónico, modelo fenomenológico de Huberman, cálculo del calor específico, simulaciones numéricas se encuentra en el capítulo 2.
- ☞ Los análisis y los ajustes de los resultados se muestran en el capítulo 3.
- ☞ Las conclusiones y los futuros trabajos que quedaron se ilustran en el capítulo 4.
- ☞ El algoritmo para los ajustes del sistema estudiado se da en el anexo A.

CAPÍTULO 2

Aspectos teóricos

2.1. Generalidades

Se define un SISTEMA (TERMODINÁMICO) como un sistema macroscópico cuyas características microscópicas (las posiciones y velocidades de las partículas son funciones del tiempo), son inaccesibles pero sus características estadísticas (asociadas con magnitudes físicas medibles) son accesibles.

El ESTADO (TERMODINÁMICO) de un sistema se representa por un conjunto mínimo de variables identificables que definen la totalidad de las propiedades macroscópicas asociadas con él, p. ej., en un sistema homogéneo pueden estar presentes tres estados: sólido (S), líquido (L) y gaseoso (G). El conjunto mínimo de variables que identifica el sistema es: La presión (P), el volumen (V) o la densidad (ρ) y la temperatura (T). Estas variables se denominan VARIABLES DE ESTADO y se pueden medir [1].

La temperatura se mide poniendo el sistema en contacto con un termómetro y esperando un tiempo suficientemente largo para que el termómetro y el sistema alcancen el equilibrio, la presión se mide con un barómetro y la geometría del sistema se «mide» en función de su volumen. Sin embargo, T depende de las propiedades especiales de la sustancia termométrica utilizada y la geometría se caracteriza no solo por V sino por su forma.

Un hecho importante es que en la mayoría de los sistemas, sus propiedades termodinámicas son independientes de su forma, por tanto, V es el único dato geométrico que se utiliza. Excepto cuando la relación área/volumen es muy pequeña la superficie se debe considerar.

Se dice que ocurre una TRANSFORMACIÓN DE ESTADO en un sistema si, como mínimo, cambia de valor una variable de estado dentro del mismo a lo largo del tiempo.

Se puede tener en el mismo estado porciones con propiedades homogéneas, e. d., que no dependen de las coordenadas y se denominan *fases*. Por ejemplo, el hierro en su estado sólido tiene dos fases: ferromagnética y paramagnética. La transformación de una fase en otra al variar un *parámetro de control* se conoce mejor como TRANSICIÓN DE FASES. El término fase es más ampliamente utilizado en lugar de estado.

Las transiciones de fases se clasifican como de **primer orden**, **segundo orden**, **tercer orden**, etc. Las transiciones de segundo orden en adelante se conocen también como TRANSICIONES CONTINUAS. La clasificación se basa en el **parámetro de orden** [2].

El sistema que se estudiará se denomina ELECTRÓLITO SÓLIDO porque es un sólido con una elevada conductividad iónica, es un intermedio entre un cristal típicamente iónico y electrólito líquido. La alta conductividad se debe a su estructura especial [3]:

- ☞ Presenta una «subred regular» con iones en posiciones fijas más una «subred líquida» que permite el movimiento libre de iones.
- ☞ Tiene una gran concentración de especies móviles y pequeña energía de activación para los iones.

La dinámica para explicar la conductividad iónica de un electrólito sólido es a través de

un modelo por saltos ya que el sistema presenta defectos cristalinos intrínsecos y se modela por medio de teorías fenomenológicas como es el modelo introducido por Huberman [4].

El sistema AgI dopado con nanopartículas de Ag presenta una transición de fases de primer orden, donde el parámetro de orden es la densidad de portadores y ésta se obtuvo a través de medidas del calor específico y los datos experimentales se ajustaron con el modelo de Huberman [4] donde la ecuación trascendental que se obtuvo se resolvió por métodos numéricos [5].

2.2. Transiciones de fases

Una FASE de un sistema se define como una región en el espacio de las variables termodinámicas donde un potencial termodinámico es analítico, e.d., dos estados de un sistema pertenecen a la misma fase si es posible pasar de una a otra por un camino que no tenga discontinuidad en ninguna de sus propiedades termodinámicas (entropía S , magnetización M , calor específico, entre otras).

Eventualmente, algunas *variables intensivas* como P o ρ pueden variar continuamente con las coordenadas, p. ej., un fluido en equilibrio termodinámico en el campo gravitatorio; en este caso ρ y/o P son más elevadas en la parte inferior. En este trabajo se despreciaran los efectos cuantitativos asociados al campo gravitatorio [1].

Un sistema homogéneo prototipo de estudiar es el agua. Cuando se encuentra a presión atmosférica, $P = P_0$ y temperatura entre 273.15 K y 373.15 K se dice que está en la fase líquida; se solidifica cuando T desciende por debajo de 273.15 K y se evapora al calentarse por encima de 373.15 K. Al variar T y manteniendo P constante se aprecian las diferentes transiciones de fases.

Las propiedades de la fase sólida son diferentes de las fases líquida y gaseosa, por tanto, hay un cambio de las propiedades del sistema cuando se presenta una transición o un cambio de fase, pero sin embargo, en la coexistencia de las fases, el *potencial químico*, μ , debe ser el mismo y la *energía libre* de Gibbs, G , de Helmholtz, A , o cualquier otra debe cambiar (brusca o continuamente).

La condición de estabilidad termodinámica asegura que la energía libre debe ser un mínimo. Para un sistema descrito por las variables (V, T) , su estado de equilibrio se da en término del potencial de Helmholtz $A[T, V]$, mientras que para un sistema descrito por (T, P) el potencial de Gibbs $G[T, P]$ es el adecuado.

Las variables termodinámicas (P, V, T) , no son independientes, están relacionados entre sí mediante la ECUACIÓN DE ESTADO:

$$f[P, V, T] = 0 \quad (2.1)$$

que define una superficie en un espacio tridimensional como se aprecia en la fig. 2.1:

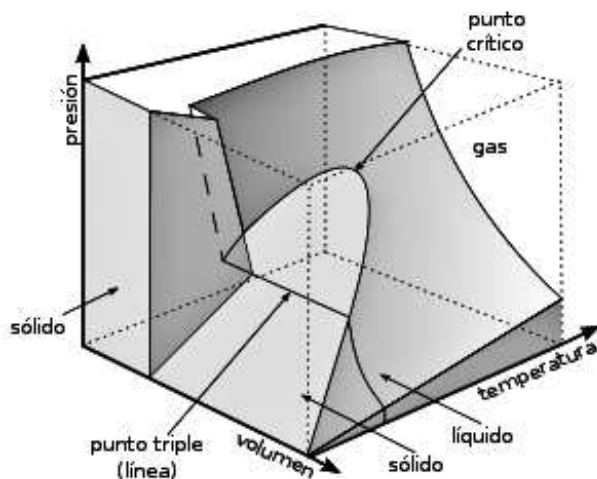


Figura 2.1: Diagrama de fases tridimensional de un sistema fluido característico [6].

Para visualizar mejor la fig. 2.1 determinada por la ec. (2.1), es conveniente considerar la proyección sobre el plano TP , como se muestra esquemáticamente en la figura 2.2. En el plano PT hay tres regiones que corresponden a las fases: sólido, líquido y gaseoso. Cada punto sobre las curvas representa una fase de equilibrio en donde dos o tres fases pueden coexistir, p. ej., las fases S y G están en equilibrio a lo largo de la CURVA DE SUBLIMACIÓN, las fases L y S están en equilibrio a lo largo de la CURVA DE FUSIÓN, las fase L y G están en equilibrio a lo largo de la CURVA DE VAPORIZACIÓN y el PUNTO TRIPLE representa el equilibrio de tres las fases (S, L y G coexisten). Sin embargo, la curva de vaporización termina abruptamente en un punto especial denominado punto crítico con

coordenadas (T_c, P_c) , temperatura y presión crítica, respectivamente. Esto significa que L puede convertirse en G, o que G puede convertirse en L, de una manera continua sin cruzar la línea de transición de fases. En este sentido, no existe diferencia fundamental entre las fases L y G, más allá del punto crítico. De otro lado, no hay evidencia confirmada que la curva de fusión termine en otro punto crítico [2].

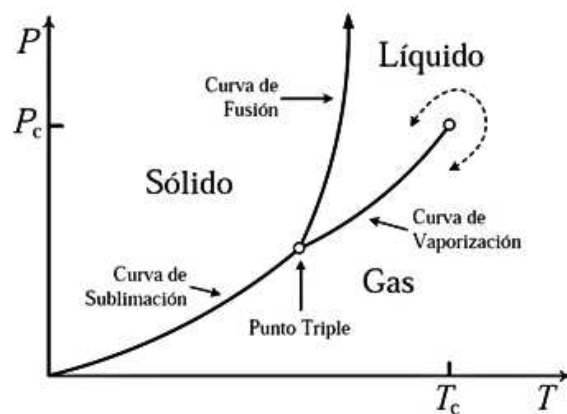


Figura 2.2: Proyección de la fig. 2.1 sobre el plano TP [2].

En la figuras 2.3 se ilustra el plano PT donde se tienen *regiones de coexistencia*, característica de un diagrama de fases donde las variables son mixtas, en otras palabras, una variable intensiva (P) y otra extensiva (V). Además ilustra cómo la diferencia entre las densidades de las fases G y L, $\rho_G - \rho_L$, sirve como medida que al acercarse al punto crítico, la diferencia tiende a cero, en otras palabras se tiene un parámetro que caracteriza el sistema tal que a bajas temperaturas $T < T_c$ es diferente de cero y para $T \geq T_c$ es cero; tal parámetro se denomina PARÁMETRO DE ORDEN.

2.3. Clasificación de las transiciones de fases

Una transición de fases emerge cuando hay una singularidad en la energía libre o en algunas de sus derivadas, ejemplos de ello es cuando la materia pasa de $S \rightleftharpoons L$, de conductora $\rightleftharpoons$ superconductora, de paramagnético $\rightleftharpoons$ ferromagnético o de fluido $\rightleftharpoons$ superfluido.

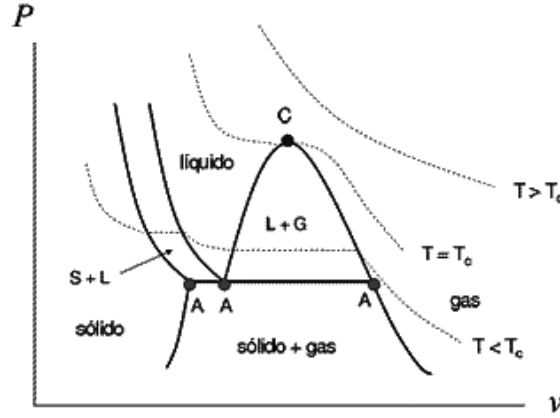


Figura 2.3: Proyección de la fig. 2.1 sobre el plano VP . Los puntos A corresponden al punto triple y el punto C corresponde al punto crítico [2].

Paul Ehrenfest propuso un criterio para clasificar las transiciones: Una transición de fases es de orden n , si la derivada n -ésima de la energía libre, F , (puede ser de Gibbs o de Helmholtz) con respecto a uno de sus argumentos P, V o T tiene una discontinuidad en la transición de fases. Si $\partial^n F / \partial K^n$ es discontinua al cruzar una línea de coexistencia, entonces la transición es de orden n , como se observa en la fig. 2.4a y b, donde $n = 1$, $K = P$ o T y $g[P]$ o $F = g[T]$, respectivamente.

La clasificación de Ehrenfest falla porque cuando fue formulada no se sabía que cantidades como el calor específico divergen, en lugar de exhibir una simple discontinuidad, como lo implica su clasificación. Así por ejemplo el calor específico a campo magnético constante $C_B = -\beta^2 \partial^2 \mu / \partial \beta^2$, en el modelo de Ising ferromagnético bidimensional, diverge logarítmicamente (de acuerdo con Onsager) cuando $T \rightarrow T_c$ y se tiene una transición de segundo orden, sin embargo, C_B no es discontinuo y, según Ehrenfest, la transición sería de tercer orden.

Para resolver este inconveniente, Michael Ellis Fisher [7] define una transición de fase de orden n si:

- ☞ Hay una *singularidad* en la n -ésima derivada de un potencial termodinámico apropiado con respecto a T o a un campo de ordenamiento externo apropiado¹, en otras

¹Por ejemplo, para un sistema ferromagnético, el campo de ordenamiento es el campo magnético $\mathbf{H}$

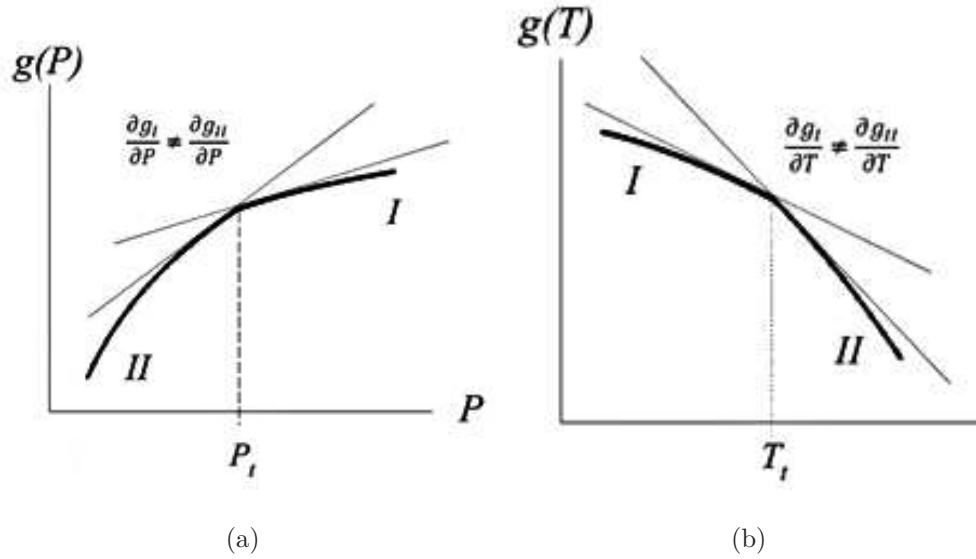


Figura 2.4: Comportamiento cualitativo del potencial de Gibbs molar g y sus derivadas en una transición de primer orden [2].

palabras hay discontinuidad, es infinito, no existe, entre otras.

☞ Se absorbe o se libera energía en forma de calor durante la transición, e. d., hay presencia o no de *calor latente*.

2.4. Electrólito sólido o conductor superiónico

El electrólito sólido o conductor superiónico es un sólido iónico que exhibe una alta conductividad por debajo de su punto de fusión y es comparable con la del electrólito líquido ($\approx 1,0 \text{ S/cm}$). Los electrólitos sólidos han recibido considerable atención tanto desde los puntos de vista experimental, teórico y de simulación porque presentan nuevos procesos de difusión iónica en estado sólido y su aplicación avanzada en electroquímica, principalmente en procesos de conversión entre energía química y eléctrica en dispositivos como baterías, sensores, condensadores y celdas de combustible [8].

Un cristal iónico está constituido por un conjunto de iones de signos contrarios que se mantienen unidos por fuerzas de carácter electrostático (*enlace iónico*). Cada ion tiende a

y para un fluido es μ o P .

rodearse del máximo número de iones de signo contrario, dando estructuras en las que el número de cationes y aniones debe ser el adecuado para mantener la neutralidad eléctrica.

Los iones tienden a empaquetarse de manera que se minimice la energía y esto se cumple cuando:

- (a) Las cargas de los iones son neutralizadas por los vecinos inmediatos, es decir, los vecinos de los cationes son aniones y viceversa.
- (b) Los empaquetados tienden a ser lo más compactos posible, sin que la distancia entre dos iones sea menor que la suma de los respectivos radios iónicos, de manera que si se considera los iones esféricos, serían tangentes los unos a los otros.

Los electrolitos sólidos tienen algunas características generales, un gran número de iones de una especie deben ser móviles. Esto requiere un gran número de vacancias y/o sitios intersticiales accesibles. Los sitios vacíos son necesarios para que los iones se muevan en la red [9]:

- ☞ Las vacancias e intersticios deben tener una energía de activación similar a la del pozo de potencial para que puedan saltar los iones entre los sitios vecinos. Un pozo de potencial muy alto da una localización muy estable del ion.
- ☞ La estructura debe ser una red tridimensional penetrada por canales abiertos.
- ☞ Los iones, generalmente aniones, deben ser polarizables.

Experimentalmente se interpreta que la conductividad en estos sistemas tiene lugar mediante el salto de iones desde una posición hasta otra donde se encuentre disponible y la probabilidad que ocurra depende de T (activada térmicamente). Como se observa en la fig. 2.5, los iones deben superar una barrera de potencial (de altura E_a) para salir de su pozo energético y acceder a una posición vecina; la frecuencia efectiva de salto será mayor cuanto mayor sea T . A una temperatura dada, y en equilibrio, el número de iones que saltan a las distintas posiciones es estadísticamente el mismo, por lo tanto, no se produce un desplazamiento efectivo de la carga eléctrica en alguna dirección. Sin

embargo, al someterse el sistema bajo la presencia de un campo eléctrico, se favorecerán los saltos de iones en la dirección marcada por dicho campo, produciendo la aparición de una corriente iónica en la misma dirección.

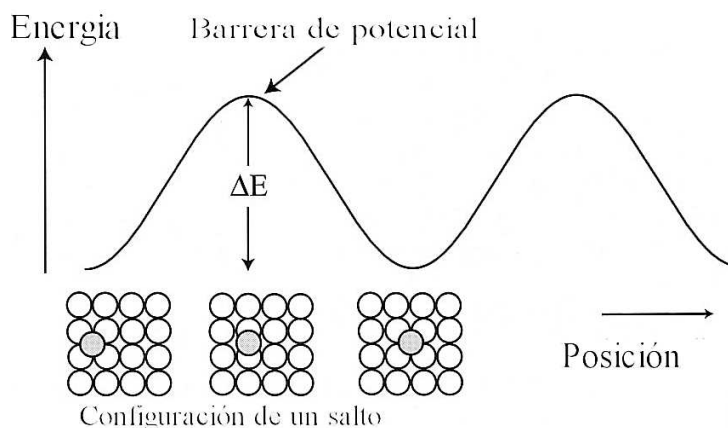


Figura 2.5: Barrera de potencial de altura E_a para un sistema iónico.

En un cristal perfecto los iones están rígidos en sus sitios reticulares, por tanto, es difícil que un ion se desplace por la red. En un cristal real los iones están vibrando alrededor de sus posiciones reticulares y puede haber un número pequeño o un número grande de iones que no están en sus sitios reticulares.

La presencia de defectos intrínsecos hasta cierta concentración conlleva a una reducción en la energía libre. Por ejemplo, consideremos el efecto de la falta de un solo ion en un cristal perfecto, e. d., se requiere de cierta cantidad de energía, ΔH para su formación. La creación de este solo defecto causa un incremento considerable en la entropía configuracional dada por el principio de Boltzmann, $\Delta S = k_B \ln[\Omega]$ donde la probabilidad Ω es proporcional a la cantidad de iones móviles que contenga el cristal. Otro cambio en la entropía, más pequeño que el de la configuracional, se debe a la distorsión de la estructura cristalina en la vecindad del defecto. Ya que la entropía para la formación de un defecto aumenta, su energía libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ decrece. Si, por el contrario, una gran cantidad de defectos están presentes, el cambio de entropía debido a la creación de nuevos defectos se reduce porque el cristal está muy desordenado (en términos de sitios ocupados y desocupados). La energía requerida para crear más defectos puede ser mayor

que cualquier subsecuente ganancia en entropía y, a causa de esto, una alta concentración de defectos no sería estable.

Entre estos dos extremos cae la mayoría de los cristales reales. Un mínimo en la energía libre, como el mostrado en la figura 2.6 ocurre para una cantidad de defectos bajo condiciones de equilibrio termodinámico en el cristal. El número de defectos presentes en un cristal se incrementa con T , asumiendo que ΔH y ΔS son independientes de la misma. El tipo de defecto que predomine en un material particular es el defecto que sea más fácil de formar, es decir, el defecto con energía de formación más pequeña y para el cual el mínimo valor de energía libre está asociado con su más alta concentración [10].

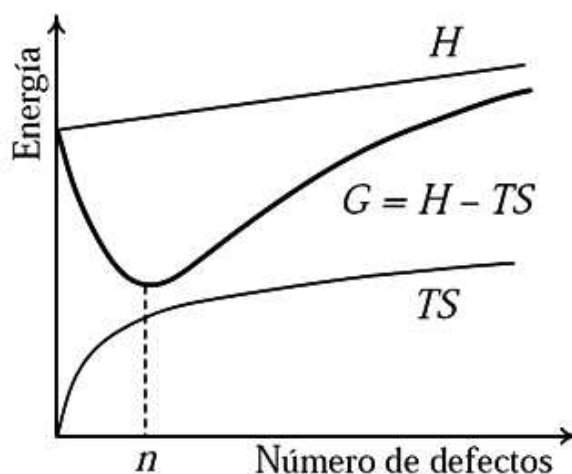


Figura 2.6: Representación esquemática del potencial de Gibbs.

2.5. Defectos en cristales

La estructura cristalina es un concepto teórico con el cual se explica muchas propiedades que exhiben los materiales, sin embargo plantear que material sea cristalino es una idealización, ya que en un material real su estructura difiere de la cristalina. Esas diferencias se interpretan como DEFECTOS CRISTALINOS y para propósitos de estudio, se clasifican en:

- **VACANCIAS.** Son puntos de red vacíos en la estructura cristalina. Son lugares donde idealmente deberían estar ocupados, sin embargo, están vacíos.
- **DEFECTOS SUSTITUCIONALES.** En teoría un material puro está formado por átomos idénticos, sin embargo hay la posibilidad que un átomo original sea reemplazado por otro.
- **DEFECTOS INTERSTICIALES:** Son puntos donde hay átomos que ocupan regiones intermedias entre posiciones estructurales.

La fig. 2.7 ilustra las ideas anteriores

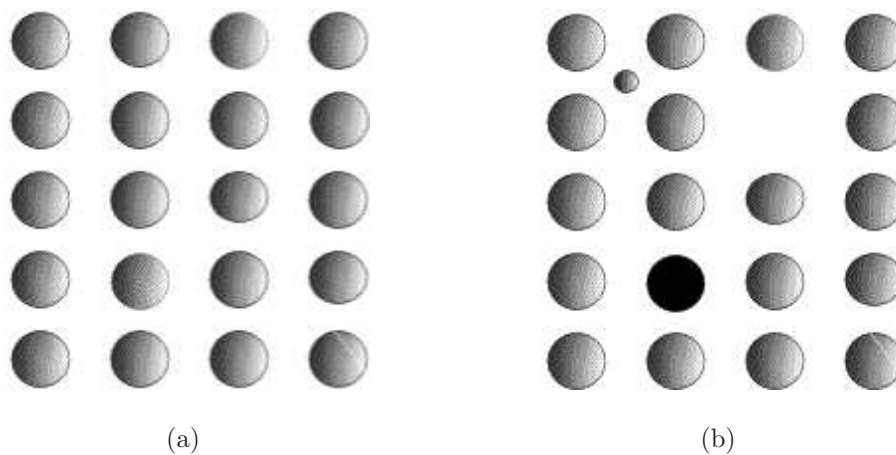


Figura 2.7: Defectos puntuales en un cristal; vacancias: (a) Estructura perfecta. (b) Estructura con vacancias, átomos sustitucionales e intersticiales

Los tipos de defectos puntuales más importantes en el contexto de la movilidad iónica en cristales son las vacancias y los intersticios porque son los responsables de la conductividad en los cristales iónicos. Yakov Frenkel y Walter Hermann Schottky estudiaron los defectos puntuales y postularon que para mantener el balance de carga, los defectos deben estar presentes en pares [10].

Cuando un ion (o átomo) se transfiere a una posición intersticial, se denomina DEFECTO FRENKEL. Si se tiene N posibles sitios reticulares, N' sitios intersticiales y n es el

número de defectos Frenkel, el número total de arreglar intersticios y vacancias es:

$$\Omega = \frac{N!}{(N' - n)!n!} \frac{N!}{(N - n)!n!} \quad (2.2)$$

Como $S = k_B \ln[\Omega]$ y utilizando la aproximación de Stirling se tiene:

$$S \approx k_B \{ (N' \ln[N'] - N') + (N \ln[N] - N) - (N' - n) \ln[N' - n] - (N - n) \ln[N - n] - 2n \ln[n] \} \quad (2.3)$$

Si E_F es la energía requerida para formar un defecto Frenkel

$$F = U - TS = nE_F - k_B \{ (N' \ln[N'] - N') + (N \ln[N] - N) - (N' - n) \ln[N' - n] - (N - n) \ln[N - n] - 2n \ln[n] \} \quad (2.4)$$

donde n se determina minimizando la energía libre:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_F = k_B T \ln \left[\frac{(N' - n)(N - n)}{n^2} \right]$$

Para el caso $n \ll N, N'$, se llega a

$$E_F \approx k_B T \ln \left[\frac{N' N}{n^2} \right] \quad \Rightarrow \quad n = \sqrt{N' N} e^{-0.5 \beta E_F} \quad (2.5)$$

siendo $\beta = 1/k_B T$.

Los defectos Frenkel explican la conductividad en algunas sales iónicas y haluros alcalinos. Los portadores de carga son los iones (no los electrones) y se demuestra comparando el transporte de carga al transporte de masa. En la figura 2.8 se ilustran los defectos Frenkel.

Una imperfección debida a una vacancia se denomina DEFECTO SCHOTTKY y se crea por la transferencia de un ion (o átomo) desde su sitio reticular original a la superficie del material. Si hay N sitios y n vacancias, siguiendo los mismos pasos anteriores se llega a una razón entre las vacancias y los sitios ocupados:

$$\frac{n}{N - n} = e^{\beta E_S} \quad (2.6)$$

con E_S la energía para promover una vacancia. En un cristal iónico, las vacancias se forman en pares para mantener la neutralidad local. En la figura 2.9 se ilustran los defectos Schottky.

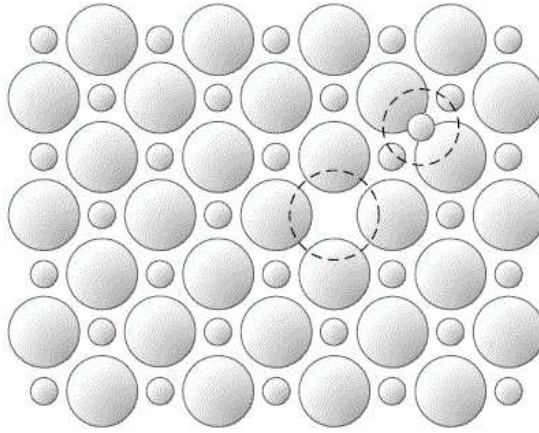


Figura 2.8: Defectos puntuales en un cristal iónicos: Frenkel.

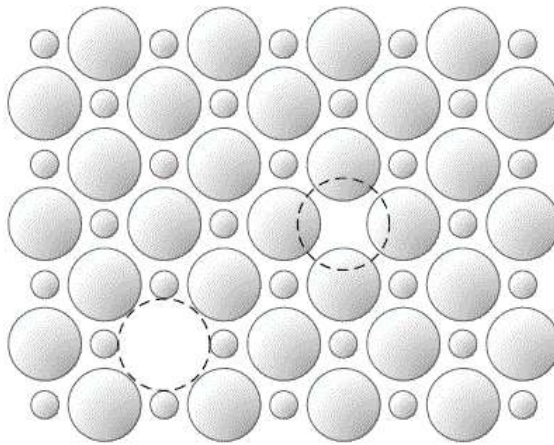


Figura 2.9: Defectos puntuales en un cristal iónicos: Schottky.

2.6. Modelo de Huberman

Una teoría de efectos cooperativos para tratar de explicar el comportamiento del calor específico en sólidos iónicos se debe al Huberman [4]. Esta teoría se basa en que la densidad de portadores (η) es el principal causante del comportamiento anómalo en los electrolitos sólidos, depende de algunos parámetros, predice un incremento de la conductividad con la temperatura y afirma un cambio abrupto en el parámetro de orden (η) lo que significa que se tiene una transición de primer orden.

La base de esta teoría es una densidad de energía fenomenológica, e. d., tiene unos

parámetros ajustables que se deben interpretar y relacionar con el sistema a estudiar. El estado fundamental es un cristal ordenado perfectamente sin defectos presentes y con un número de sitios intersticiales disponibles por ion. Cuando la temperatura aumenta el sistema exhibe desorden formándose los PARES FRENKEL (principales responsables de la conductividad iónica).

Los modelos basados en el ajuste de parámetros introducidos y que se deben interpretar se denominan MODELOS FENOMENOLÓGICOS. La densidad de energía libre por ion, $\mathcal{F}[\eta_i]$, tiene la forma:

$$\mathcal{F}[\eta_i] = U_i \eta_i - U \eta_i^2 + 2k_B T \left(\eta_i \ln[\eta_i] + (1 - \eta_i) \ln[1 - \eta_i] + \frac{3}{2} \ln[\eta_i] + \ln[\Gamma] \right) \quad (2.7)$$

donde U_i es la energía de activación para promover un átomo en un sitio intersticial y U es la interacción atractiva entre pares. El factor $\Gamma = \omega'/\omega$ es la razón de la frecuencia fonónica intersticial localizada a la de la red, e. d., se tiene en cuenta los cambios en la constante elástica de los iones cuando van a sitios intersticiales. La ec. (2.7) describe un cristal perfectamente ordenado en $T = 0$ si $U_i > U$.

La expresión (2.7) es una ecuación variacional cuyo parámetro variacional η se obtiene minimizándolo:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \eta_i} \right)_{\eta_i = \bar{\eta} = 0} \quad (2.8)$$

y se interpreta como la DENSIDAD DE CONCENTRACIÓN DE DEFECTOS. Resolviendo la expresión (2.8), se llega a la ecuación trascendental:

$$\eta_i = \frac{1}{1 + \Gamma^{\frac{3}{2}} e^{0,5\tau \left(1 - \frac{2\eta_i}{x}\right)}} \quad (2.9)$$

donde $\tau = U_i/k_B T$ y $x = U_i/U$, son parámetros adimensionales.

La ec. (2.9) admite tres soluciones para algunos valores dados de los parámetros y la configuración de equilibrio $\eta_i = \bar{\eta}_i$ es aquella donde se tiene un mínimo absoluto en la energía libre a una temperatura dada.

La expresión (2.9) se utilizó para ajustar el salto de los datos experimentales del logaritmo de la conductividad del sistema 0.1NaI–0.9AgI [11] como función de $1/1000$ veces el inverso de la temperatura, sin embargo, el comportamiento en todo rango de

temperatura no fue muy bueno: Los datos experimentales muestran un comportamiento creciente no lineal, los ajustes muestran un crecimiento lineal.

2.7. Densidad aleatoria de los portadores

Para explicar todo el comportamiento de $\ln[\sigma]$ como función de $1000/T$ en todo el rango de temperatura, se introdujo una densidad de probabilidad en η , e. d., no todos los η participan desde un inicio, en otras palabras la densidad debe estar activada térmicamente (implícitamente en η). La función de distribución de probabilidad $P[\eta_i]$ aleatoria es [12]:

$$P[\eta_i] = p\delta[\eta_i - \eta] + (1 - p)\delta[\eta_i] \quad (2.10)$$

donde p es la probabilidad que el portador participe en la transición y $(1 - p)$ que no participe. La media configuracional viene dada por:

$$\mathcal{F}[\eta] = \int f[\eta_i]P[\eta_i]d\eta_i \quad (2.11)$$

por tanto, la densidad de energía libre modificada será:

$$\mathcal{F}[\eta_i] = pU_i\eta_i - p^2U\eta_i^2 + 2k_B T \left\{ p\eta_i \ln[p\eta_i] + (1 - p\eta_i) \ln[1 - p\eta_i] + \frac{3}{2} \ln[p\eta_i] \ln[\Gamma] \right\} \quad (2.12)$$

La expresión (2.12) toma en cuenta la probabilidad que no todos los portadores participan en la conducción y se aplicó al sistema AgI-KI [13] con excelentes resultados.

2.8. Calor específico

La razón entre el calor (δQ) que se suministra a un sistema y la variación de temperatura (dT) provocada se denomina CAPACIDAD TÉRMICA (C):

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.13)$$

y expresa la capacidad de almacenar energía en un sistema cuando se incrementa la temperatura, pero también puede ser la oposición a dicho cambio de T en la medida en que cuanto mayor sea C mayor debe ser el calor suministrado para lograr la misma variación de temperatura, por tanto, se puede hablar de una «inercia térmica».

El CALOR ESPECÍFICO (c) es la capacidad térmica intercambiada por unidad de masa de dicha sustancia al incrementarse T :

$$c_x = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (2.14)$$

donde el subíndice x significa bajo que condiciones se realizan las medidas, p. ej., si se hace a presión constante ($x = P$), a volumen constante ($x = V$), entre otras.

De la primera ley de la termodinámica [6]:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.15)$$

y de la relación

$$d(TS) = TdS + SdT$$

se obtiene

$$d\mathcal{F} \equiv d(U - TS) = -SdT, \quad \text{para } V \text{ constante} \quad (2.16)$$

o

$$S = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}$$

donde $\mathcal{F}$ es la energía libre propuesta en [4], por tanto:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \eta_i} \right)_{\eta_i = \bar{\eta}_i} = - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial \eta_i} \right)_{\eta_i = \bar{\eta}_i} \quad (2.17)$$

y el exceso del calor específico δc viene dado por:

$$\Delta c = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (2.18)$$

y se calcula del hecho que $\bar{\eta}_i$ corresponde a un mínimo de la energía libre $\mathcal{F}[\eta_i]$:

$$\begin{aligned}\Delta c &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \\ &= -T \frac{d}{dn} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial T} \right) \frac{\partial n}{\partial T} \\ &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)^2\end{aligned}\tag{2.19}$$

La ecuación que se debe resolver para obtener el comportamiento del calor específico se obtuvo de la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \eta^2} = -2U + 2k_B T \left(\frac{1}{\eta - \eta^2} \right)\tag{2.20}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} = k_B \frac{\ln \left[\frac{\eta}{1-\eta} \right] + \frac{3}{2} \ln[\Gamma]}{U - k_B T \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{(1-\eta)} \right)}\tag{2.21}$$

donde

$$\tau = \frac{U_i}{k_B T} \quad x = \frac{U_i}{U}$$

Introduciendo (2.20) y (2.21) en (2.19) se obtiene:

$$\Delta c = \frac{2\eta(1-\eta) \left(\ln \left[\frac{\eta}{1-\eta} \right] + \frac{3}{2} \ln[\Gamma] \right)^2}{\frac{2\tau\eta(1-\eta)}{x} - 1}\tag{2.22}$$

Para el caso de tener presente la distribución de probabilidad (2.10), la expresión (2.22) se modifica a:

$$\Delta c[p] = \frac{2p\eta(1-p\eta) \left(\ln \left[\frac{p\eta}{1-p\eta} \right] + \frac{3}{2} \ln[\Gamma] \right)^2}{\frac{2\tau p\eta(1-p\eta)}{x} - 1}\tag{2.23}$$

2.9. Métodos numéricos

La ec. (2.9) no tiene solución analítica y, por tanto, se debe recurrir a métodos iterativos para obtenerla. Los MÉTODOS NUMÉRICOS son técnicas para formular problemas matemáticos de tal forma que puedan resolverse usando operaciones aritméticas. Hay muchos tipos de métodos numéricos y comparten una característica común: invariablemente se deben realizar un buen número de tediosos cálculos aritméticos.

2.9.1. Método de Newton-Raphson

Este método es uno de los más usados por llegar al resultado del problema planteado de forma muy rápida. Se basa en trazar rectas tangentes que «toman la forma» de la función por medio de su primera derivada. Supóngase una función $f[x]$ a la que se desea calcular su raíz. Evaluando un valor x_i , cercano a la raíz de $f[x]$, se traza la recta tangente a la curva en el punto $(x_i, f[x_i])$; ésta cruza al eje x en un punto x_{i+1} que será nuestra siguiente aproximación a la raíz x_r . Para calcular el punto x_{r+1} , calculamos primero la ecuación de la recta tangente. Sabemos que tiene pendiente

$$m = f'[x] \quad (2.24)$$

y, por lo tanto, la ecuación de la recta tangente es:

$$y - f[x_i] = f'[x_i](x - x_i) \quad (2.25)$$

hacemos $y = 0$:

$$-f[x_i] = f'[x_i](x - x_i) \quad (2.26)$$

y despejamos x :

$$x = x_i - \frac{f[x_i]}{f'[x_i]} \quad (2.27)$$

que es la fórmula iterativa de Newton-Raphson para calcular la siguiente aproximación:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f[x_i]}{f'[x_i]}, \quad \text{para} \quad f'[x_i] \neq 0 \quad (2.28)$$

como se ilustra en la fig. 2.10

Note que el método de Newton-Raphson no trabaja con intervalos donde nos asegure que encontraremos la raíz, y de hecho no tenemos ninguna garantía de que nos aproximemos a dicha raíz. Desde luego, existen ejemplos donde este método no converge a la raíz, en cuyo caso se dice que el método diverge. Sin embargo, en los casos donde si converge a la raíz lo hace con una rapidez impresionante, por lo cual es uno de los métodos preferidos por excelencia.

También observe que en el caso de que $f'[x] = 0$, el método no se puede aplicar. De hecho, vemos geométricamente que esto significa que la recta tangente es horizontal y por

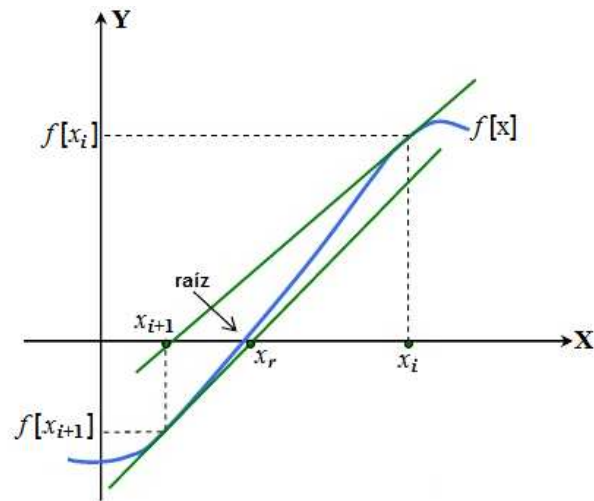


Figura 2.10: Método de Newton-Raphson donde x_{i+1} es el punto por donde pasa la recta tangente.

lo tanto no intercepta al eje X en ningún punto, a menos que coincida con éste, en cuyo caso x_i mismo es una raíz de $f[x]$.

CAPÍTULO 3

Resultados y análisis

3.1. Generalidades

El estudio sobre el ajuste del comportamiento del calor específico para el sistema conductor iónico AgI dopado con nanopartículas de plata en diferentes porcentajes se basó en los datos experimentales obtenidos por el joven investigador Deiby Giraldo Noreña y dirigido por el profesor Hernando Correa Gallego de la Universidad del Quindío.

3.2. Técnica experimental

Los reactivos de AgI (comerciales) y las nanopartículas de plata (Aldrich), se mezclaron en sus correspondientes concentraciones a temperatura ambiente, con un determinado tiempo de maceración. Se prepararon las muestras a partir de las concentraciones preesta-

blecidas con sus respectivos tratamientos térmicos, para su posterior medición. Las medidas de calor específico en las muestras de estudio se realizaron en el equipo de calorimetría ac de alta resolución disponible en el Laboratorio de Optoelectrónica de la Universidad del Quindío. Para optimizar las medidas, se construyó un *chopper* electromecánico programable en frecuencia ajustable. En la fig. 3.1 se ilustra el comportamiento de los datos experimentales del calor específico como función de la temperatura normalizada T/T_t , siendo T_t la temperatura de transición.

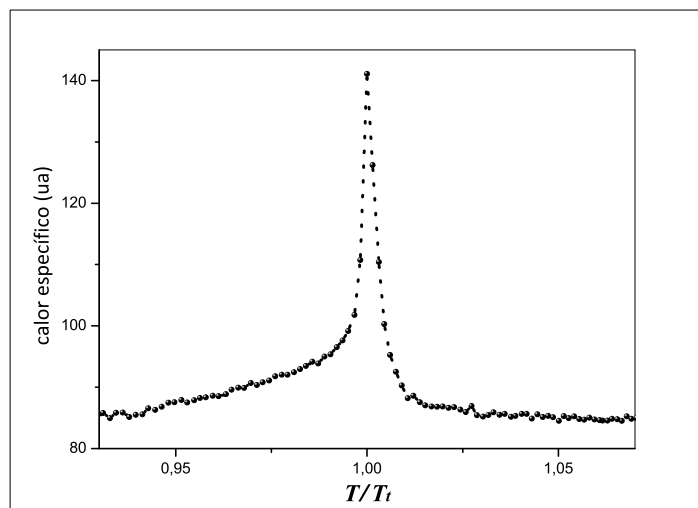


Figura 3.1: Datos experimentales del calor específico como función de la temperatura normalizada T/T_0 . La línea de puntos es una guía para los ojos.

3.3. Técnica computacional

Para resolver la ec. (2.9) se debe conocer los intervalos donde puedan estar las raíces y para esto la fig. 3.2 ilustra tres raíces para los siguientes valores de los parámetros:

$$\Gamma = 0,5 \quad x = 1,15 \quad \tau = 10$$

Los tres intervalos donde se encuentran las raíces son: $\eta_1 \in [0; 0,1]$, $\eta_2 \in [0,3; 0,4]$ y $\eta_3 \in [0,9; 1,1]$.

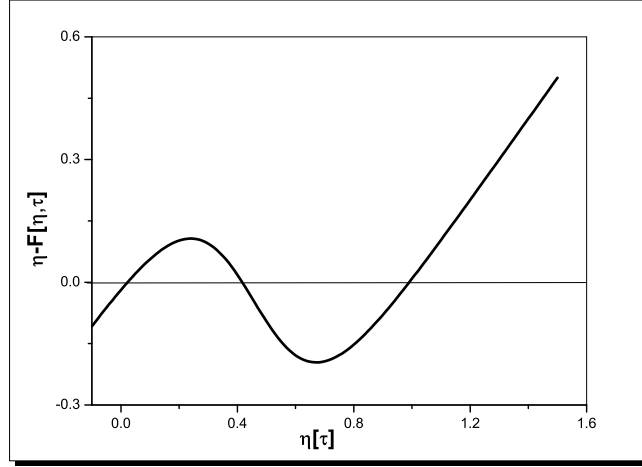


Figura 3.2: Gráfica del lado derecho de la expresión (2.7) para $\Gamma = 0, 5$; $x = 1, 15$ y $\tau = 10$.

Teniendo los intervalos de las tres raíces, se implementa el método iterativo para generar la evaluación de la función $\mathcal{F}[\eta_i]$. Se encontró que para $\eta_i = 0, 34$ y $\tau = 8, 31$ la densidad de energía $\mathcal{F}[\eta]$ experimenta un salto como se ilustra en la fig. 3.3 que es un comportamiento característico de una transición de primer orden.

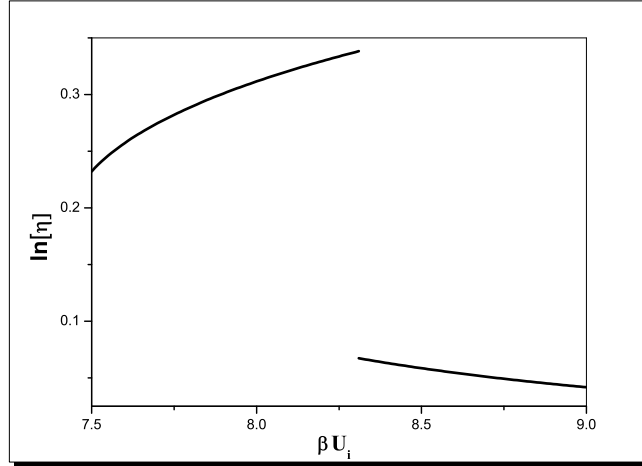


Figura 3.3: Gráfica de $\ln[\eta]$ como función de $\tau \equiv \beta U_i$ donde se muestra una discontinuidad en $\tau = 8, 31$, correspondiente a una transición de primer orden.

La expresión del calor específico (2.22) se basa en las raíces que minimizan (2.7) y la predicción del comportamiento se observa en la fig. 3.4 en conjunto con los datos

experimentales.

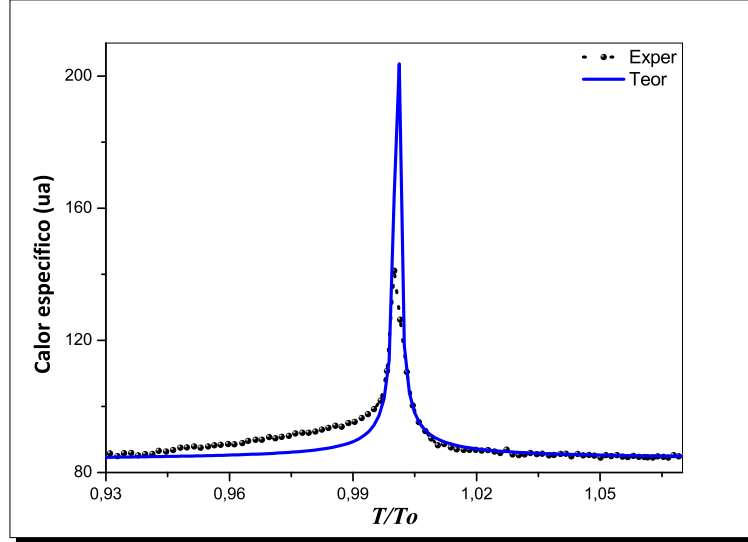


Figura 3.4: Comportamiento del calor específico en función de la temperatura normalizada T/T_0 , de acuerdo con la ec. (2.22) con $x = 1,15$ y $\Gamma = 0,5$.

De la fig. 3.4 se observa que el comportamiento predicho por la ec. (2.22) corresponde muy bien para $T/T_0 > 1$, sin embargo, para $T/T_0 < 1$ se tiene una ligera discrepancia. Para subsanar estas diferencias, se optó por dejar el mismo parámetro Γ pero modificar el parámetro x que se relaciona con las energías de interacción. El resultado se ilustra en la fig. 3.5 donde se observa ahora un perfecto comportamiento antes y después de la transición. Por tanto, el papel que tiene la razón entre la energía de activación y la energía de interacción entre pares es clave para explicar el comportamiento general del calor específico. El valor de $x = 1,11$ para $T/T_0 < 1$ y $x = 1,15$ para $T/T_0 > 1$.

Como puede verse de la fig. 3.1, la curva experimental no es simétrica, en otras palabras, mantener x (razón entre que las energías de activación y la de interacción entre pares) constante significa que las energías de interacción son las mismas, situación que no sucede.

Si se tiene en cuenta el criterio de la distribución de probabilidad (2.10), de la expresión (2.23) se tiene para el caso $p = 0,98$ la fig. 3.6 muestra el comportamiento.

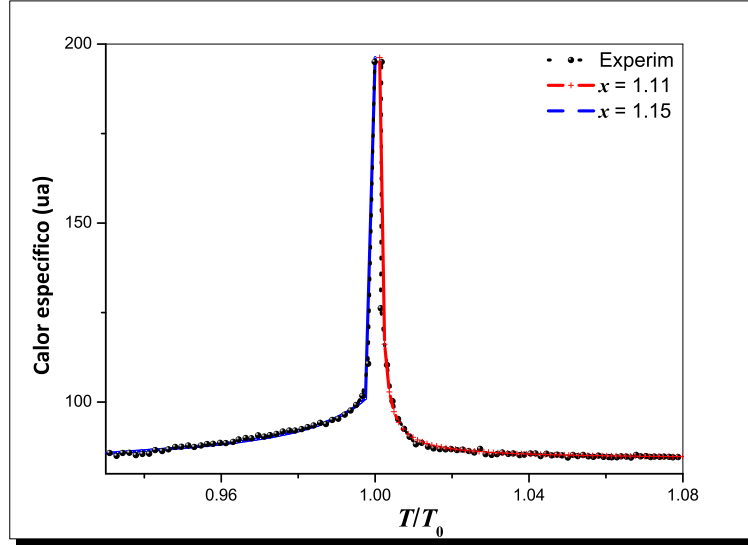


Figura 3.5: Comportamiento del calor específico en función de la temperatura normalizada T/T_0 , de acuerdo con la ec. (2.22) con $\Gamma = 0,5$, $x = 1,11$ para $T/T_0 < 1$ y $x = 1,15$ para $T/T_0 > 1$.

Se observa un corrimiento hacia la derecha con respecto al caso puro ($p = 1$); los valores de los parámetros de ajustes son: $\Gamma = 0,5$; $x = 1,15$ y $x_2 = 1,11$

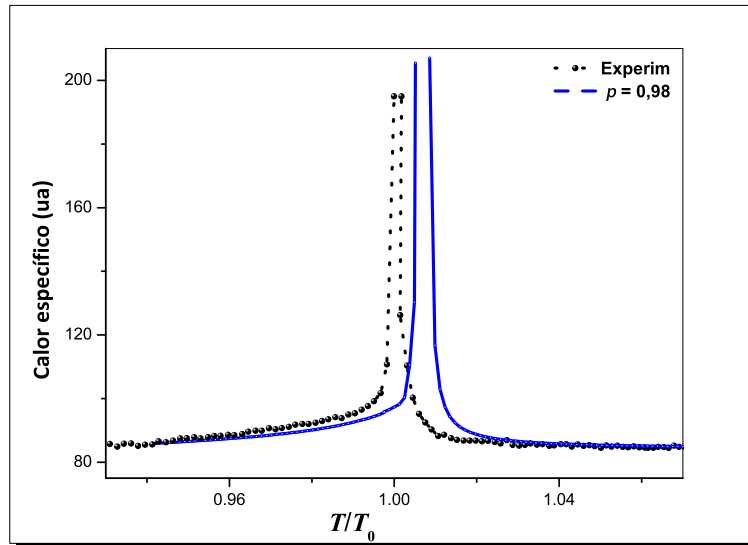


Figura 3.6: Comportamiento del calor específico en función de la temperatura normalizada T/T_0 , de acuerdo con la ec. (2.23) con $\Gamma = 0,5$, $x = 1,11$; $x = 1,15$ y $p = 0,98$.

Para el caso $p = 0,99$; $\Gamma = 0,5$; $x = 1,15$ y $x_2 = 1,11$, la fig. 3.7 exhibe un menor corrimiento hacia la derecha; se está corroborando que justo en la transición deben participar todos los portadores de carga, e. .d, p deber ser uno.

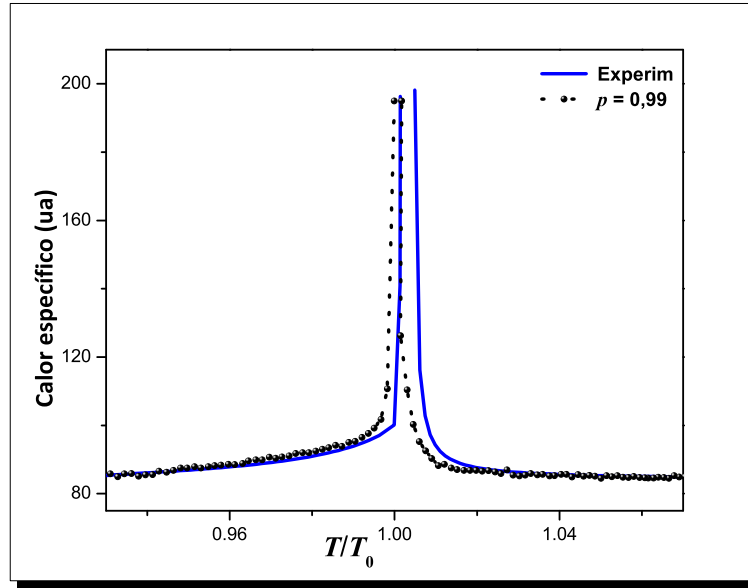


Figura 3.7: Comportamiento del calor específico en función de la temperatura normalizada T/T_0 , de acuerdo con la ec. (2.23) con $\Gamma = 0,5$, $x = 1,11$; $x = 1,15$ y $p = 0,99$.

CAPÍTULO 4

Conclusiones

Hemos presentado la simulación del calor específico del sistema AgI dopado con nanopartículas de Ag utilizando un modelo fenomenológico donde los parámetros de ajuste son: Γ que se relaciona con la entropía fonónica y x o la razón entre la energía de activación U_i y la energía de interacción atractiva entre pares U .

Para el caso del sistema bajo estudio, los ajustes son excelentes para concentraciones pequeñas de nanopartículas de Ag y sin tratamiento térmico, e. d., casi que se tiene un sistema puro.

Para ajustar todo el comportamiento del calor específico como función de la temperatura, se observó que el sistema no presenta simetría y esto se refleja para $T/T_0 < 1$ los valores de los parámetros fueron $\Gamma = 0,5$ y $x = 1,15$ y para $T/T_0 > 1$ fueron $\Gamma = 0,5$ y $x = 1,11$. En otras palabras, disminuye la competencia de las energías de activación y de interacción entre pares de Frenkel, siendo razonable por que se tiene otro tipo de

mecanismo de conducción en la fase superiónica.

Para el caso de tener en cuenta la probabilidad en la densidad de portadores se ilustró que en la transición a la fase superiónica todos los portadores deben participar o que $p = 1$. Para los casos $p \neq 1$, se observó que ajusta el comportamiento fuera del rango de la transición, pero cerca de éste, la curva teórica tiene un corrimiento de los datos experimentales.

Para futuros trabajos, el objetivo es ajustar los resultados experimentales de concentraciones mayores de nanopartículas de Ag y analizar qué término tiene en cuenta el tratamiento térmico a que fue sometido el sistema Ag.

Bibliografía

- [1] J. W. Gibbs, *Elementary principles in Statistical Mechanics*, University Press, John Wilson and Son, Cambridge, U.S.A. (1902).
- [2] H. E. Stanley, *Introdution to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1971).
- [3] S. Chandra, *Superionics Solids*, North-Holland, Amsterdam (1981).
- [4] B. A. Huberman, Phys. Rev. Lett., **32**: 1000 (1974).
- [5] S. Nakamura, *Applied Nunmerical Methods in C*, Prentice-Hall Internationa, Inc, (UK) Limited, London (1993).
- [6] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons (1963).
- [7] M. E. Fisher, *Proc. Inter. Summer School Enrico Fermi, Course 51. Critical Phenomena*, M. S. Green Ed., Varena, Italy, Academic New York (1971).
- [8] R. A. Vargas, *Fases y transiciones de fase en materia condensada*, Rev. Acad. Col. Cienc. **27**: 369 (2003).
- [9] R. C. Agrawal and R. K. Gupta, J. Mat. Sci. **34**: 1131 (1999).

- [10] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley and Sons (1984).
- [11] D. Peña Lara, R. A. Vargas, and H. Correa, *Sol. State Ionics*, **175**: 451 (2004).
- [12] J. C. Burbano, Tesis de pregrado, Universidad del Valle, Colombia (2009).
- [13] J. C. Burbano, R. A. Vargas, D. Peña Lara, C. A. Lozano Z., and H. Correa, *Sol. State Ionics*, **180**: 1553 (2009).
- [14] B. Mellander, *High Pressure Studies of Silver Iodide and Related Compounds*, Chalmers University of Technology, Sweden (1981).
- [15] L. Smart and E. Moore, *Solid State chemistry*, Chapman and Hall (1993)
- [16] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- [17] M. Aniyaa and S. Ichiharab, *J. Phys. Chem. Sol.* **66**: 288 (2005).
- [18] C. M. Perrot and N. H. Fletcher, *J. Phys. Chem. Sol.* **48**: 6 (1968).
- [19] J. Burbano, H. Correa, D. Peña y R. A. Vargas, *Rev. Col. Phys.*, **40**: 91 (2008).
- [20] C. A. Lozano, H. Correa, D. Peña Lara, and R. A. Vargas, *Phy. Stat. Sol. B* **245**: 2791 (2008).

APÉNDICE A

Programa para simular el calor específico

Definición de parámetros iniciales

$$\Gamma = 0,5; \quad x = 1,15; \quad \tau = 10$$

Algoritmo de Newton-Raphson para calcular las raíces de la ec. (2.9):

$$m[\tau] := \text{FindRoot}\left[p\,m - \frac{1}{p(\Gamma^{\frac{3}{2}} \exp\left[0,5\tau(1 - 2\frac{p\,m}{x})\right] + 1)}, \{m, n1i, n1f\}][[1, 2]] \quad (\text{A.1})$$

$$n[\tau] := \text{FindRoot}\left[p\,n - \frac{1}{p(\Gamma^{\frac{3}{2}} \exp\left[0,5\tau(1 - 2\frac{p\,n}{x})\right] + 1)}, \{n, n1i, n1f\}][[1, 2]] \quad (\text{A.2})$$

$$o[\tau] := \text{FindRoot}\left[p\,o - \frac{1}{p(\Gamma^{\frac{3}{2}} \exp\left[0,5\tau(1 - 2\frac{p\,o}{x})\right] + 1)}, \{o, n1i, n1f\}][[1, 2]] \quad (\text{A.3})$$

donde

$$m[\tau] \quad n[\tau], \quad o[\tau]$$

son las raíces.

Evaluación de las raíces en la función libre:

$$\begin{aligned} \text{FL1}[\tau] := & p m[\tau] \left(1 - \frac{p m[\tau]}{x} + \frac{2}{\tau} \left((p m[\tau] \log[p m[\tau]] + (1 - p m[\tau]) \log[1 - p m[\tau]] \right. \right. \\ & \left. \left. + 1,5 p m[\tau] \log[\Gamma] \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \text{FL2}[\tau] := & p n[\tau] \left(1 - \frac{p n[\tau]}{x} + \frac{2}{\tau} \left((p n[\tau] \log[p n[\tau]] + (1 - p n[\tau]) \log[1 - p n[\tau]] \right. \right. \\ & \left. \left. + 1,5 p n[\tau] \log[\Gamma] \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \text{FL3}[\tau] := & p o[\tau] \left(1 - \frac{p o[\tau]}{x} + \frac{2}{\tau} \left((p o[\tau] \log[p o[\tau]] + (1 - p o[\tau]) \log[1 - p o[\tau]] \right. \right. \\ & \left. \left. + 1,5 p o[\tau] \log[\Gamma] \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Construcción de la tabla que muestra todas las raíces y los valores de las funciones de energía

$$\text{Table}[\tau, m[\tau], \text{FL1}[\tau], n[\tau], \text{FL2}[\tau], c[\tau], \text{FL3}[\tau], \tau, \tau 1i, \tau 1f, d\tau] \quad (\text{A.7})$$



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACION DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADEMICO DE FISICA.

JURADO CONFORMADO POR:

DR. DIEGO PEÑA LARA
DR. RUBEN A. VARGAS

El día 7 de Septiembre de 2011 a las 4:00 P.M. se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACION () SUSTENTACION (X) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado "**SIMULACIÓN DEL CALOR ESPECÍFICO DEL AgI DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE Ag**". Presentado por el estudiante NELSON FABIÁN VILLEGAS BORRERO código 0326181, bajo la dirección del Profesor DIEGO PEÑA LARA.

RESULTADO DE LA EVALUACION:

(X) APROBADO .
() REPROBADO.

Se recomienda modificaciones: SI () NO (X).

OBSERVACIONES:

Felicitaciones!

DIEGO PEÑA LARA
DIRECTOR

RUBEN A. VARGAS
JURADO

ESPERANZA TORIJANO
DIRECTORA
PROGRAMA ACADEMICO DE FISICA