

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Simulación Monte Carlo de la transición orden-desorden
y la formación de agregados atómicos en las aleaciones
modelos tridimensionales**

TESIS

para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Erich Victor Manrique Castillo

ASESOR

Rojas Tapia, Justo

Lima – Perú

2006

El modelo de Ising es la drosophila de la mecánica estadística ...
N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group.*

Cualquiera que considere métodos aritméticos de producción de números aleatorios está, claro, en un estado de locura.
John Von Neumann.

La sabiduría es una de las pocas cosas, que se hace más grande de lo que usted es.
T. Pratchett, *Witches Abroad.*

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento a mi asesor Dr. Justo Rojas Tapia, quien me sugirió el tema del presente trabajo y por su guía en este proyecto. Su paciencia y conocimientos fueron elementos claves para lograr la finalización del presente trabajo.

Le agradezco sinceramente al Dr. Eusebio Torres Tapia, por su apoyo y aliento constante, además por permitirme generosamente usar su oficina y las computadoras del laboratorio de cristalografía computacional con las cuales se realizaron las simulaciones, además de su biblioteca personal.

Quiero agradecer al Dr. Eduard Vives Santa Eulalia, de la universidad de Barcelona, por los papers y el código que me proporciono, código que me sirvió para elaborar el mío y por las discusiones que permitieron sortear las dificultades que se presentaron en la construcción de mi código

Le agradezco profundamente al Dr. Kurt Binder, de el grupo de teoría de la materia condensada de la Universidad de Mainz, por los papers que me hizo llegar y por el código que me proporciono el cual me fue de gran utilidad en la elaboración de mis programas.

Quiero agradecer a mi compañero de estudio el Lic. Julio Larrea y a mi amigo el Dr. Dalber Sánchez por los papers que me facilitaron siempre que les solicite.

Hago patente mi profunda gratitud al Dr. K. Yaldram, del Nuclear Physics Division, Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology, P. O. Nilore, Islamabad, Pakistan, por los papers que me envió los cuales fueron básicos para el presenté trabajo.

Quiero agradecer al Dr. Pablo Rivera Riofano por su ayuda en la solución de los problemas que se presentaron al redactar el presente trabajo usando \LaTeX version π en el entorno *Linux/GNU*.

Resumen

El fenómeno de ordenación químico en las aleaciones binarias influye directa y fuertemente sobre sus propiedades físicas tales como resistividad eléctrica, capacidad calorífica, constantes elásticas, coeficiente de Hall, etc. Las aleaciones binarias con tendencia a ordenamiento químico a bajas temperaturas, como el sistema Cu – Au y Fe – Al, son interesantes debido a sus importantes propiedades eléctricas y de resistencia a altas temperaturas. El objetivo principal del trabajo es investigar el fenómeno de transición de fases orden - desorden en las aleaciones binarias mediante la simulación con el método Monte Carlo y el algoritmo de Metrópolis. Usamos el modelo ABV de la aleación binaria para simular los sistemas AB_3 y AB (Cu_3Au y $FeAl$) considerando interacciones atómicas de pares hasta los terceros vecinos más próximos. La dinámica fue introducida por medio de una vacante que intercambia de posición con los átomos vecinos más próximos con cierta probabilidad; además aplicamos condiciones periódicas de frontera para evitar efectos de borde. Una vez logrado el equilibrio térmico a la temperatura requerida se almacenan los datos para calcular la energía del sistema, el calor específico y los parámetros de orden de largo (LRO) y corto alcance (SRO) de Warren-Cowley. En base a los datos obtenidos se han determinado la temperatura crítica de transición orden-desorden para los sistemas estudiados. También hallamos las probabilidades de formación de **clusters** (agregados) en la aleación en un amplio rango de temperaturas así como en un rango de concentración de una de las componentes.

Abstract

The chemical ordering phenomenon in binary alloys influences directly and strongly its physical properties such as electrical resistivity, heat capacity, elastic constants, Hall coefficient, etc. The binary alloys with tendency ordering at low temperatures, like the system Cu – Au and Fe – Al, are interesting due to their important electrical properties and of resistance to high temperatures. The main goal of the work is to investigate the phenomenon of order – disorder phase transition in binary alloys by means of Monte Carlo simulation method using the Metropolis algorithm. We use ABV model of the binary alloy to simulate systems AB_3 and AB (cu_3Au and $FeAl$) being considered atomic interactions of pairs until the third next neighbors. Dynamics was introduced by means of a single vacancy that interchanges of position with neighboring atoms with certain probability; in addition we apply periodic boundary conditions to avoid edge effects. Once obtained the thermal equilibrium at the required temperature the data are stored to calculate the energy of the system, the heat capacity and the long range order (LRO) and the short range order (SRO) of Warren-Cowley parameters. On the basis of the collected data the critical temperature of order-disorder transition for the studied systems have been determined. Also we found the probabilities of formation of diferent **clusters** in the alloy as function of temperature as well as function of concentration.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Aleaciones Binarias | 3 |
| 1.1. Soluciones sólidas | 4 |
| 1.1.1. Soluciones sólidas de sustitución | 4 |
| 1.1.2. Soluciones sólidas intersticiales | 5 |
| 1.2. Defectos puntuales en cristales | 5 |
| 1.3. La difusión en cristales | 7 |
| 1.3.1. La difusión por el mecanismo de vacantes | 8 |
| 1.3.2. La difusión intersticial | 9 |
| 2. Transición de fase orden-desorden en las aleaciones | 11 |
| 2.1. Transición de fase | 11 |
| 2.1.1. Clasificación termodinámica de las transiciones de fases | 13 |
| 2.2. Ordenación química en las aleaciones binarias | 14 |
| 2.2.1. Funciones de correlación y caracterización del orden . . | 16 |
| 2.2.2. Teoría de ordenación química | 18 |
| 3. El modelo y metodología de la simulación | 23 |
| 3.1. El modelo ABV | 24 |
| 3.2. Ensemble canonico (N, T, V constantes) | 27 |
| 3.3. El método Monte Carlo | 29 |
| 3.3.1. Integración por el método Monte Carlo | 29 |
| 3.3.2. Muestreo por importancia | 30 |
| 3.3.3. El Algoritmo de Metrópolis | 32 |
| 3.4. Condiciones de frontera | 36 |
| 4. Resultados | 38 |
| 4.1. Resultados y discusión | 38 |
| 4.2. Parámetros de orden | 40 |
| 4.2.1. Parámetros de orden de largo alcance | 40 |
| 4.2.2. Parámetros de orden de corto alcance | 49 |
| 4.3. Probabilidades de formación de agregados (Clusters) | 53 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1. La red FCC | 55 |
| 4.3.2. La red BCC | 56 |
| 4.4. Conclusiones | 60 |
| A. Defectos de Schottky y Frenkel | 63 |
| B. La desviación estándar de la media | 65 |
| C. Diagramas de flujo importantes | 67 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| 1.1. Tipos de soluciones sólidas (a) solución sólida de sustitución (b) solución sólida intersticial. | 4 |
| 1.2. Un átomo migra a la superficie del cristal, dejando atrás un defecto Schottky. | 6 |
| 2.1. Estructura ordenada para la aleación cúbica cara centrada (AB_3) | 17 |
| 2.2. Estructura ordenada para la aleación cúbica cuerpo centrado (AB) | 18 |
| 2.3. Parámetro de orden de equilibrio versus temperatura normalizada T/T_C | 21 |
| 3.1. Condiciones periódicas de frontera, el átomo de la cara derecha de la red BCC es reinsertada en la cara izquierda opuesta. . . | 36 |
| 4.1. Camino de la vacante para una red FCC con 20 celdas unidad por dimensión y en un tiempo de 2 PMC (pasos de Monte Carlo). | 39 |
| 4.2. Camino de la vacante para una red BCC con 20 celdas unidad por dimensión y en un tiempo de 2 PMC (pasos de Monte Carlo). | 39 |
| 4.3. Parámetro de orden LRO para la red FCC en función de la temperatura reducida. La figura interior muestra la histéresis. Los cuadrados corresponden al calentamiento, y los círculos corresponden al enfriamiento. | 41 |
| 4.4. Parámetro de orden LRO para la red FCC como función de la temperatura reducida. Los cuadrados corresponden a interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos y los triángulos corresponden a interacciones pares hasta segundos vecinos más próximos. | 43 |
| 4.5. Derivada del parámetro LRO con respecto a la temperatura reducida para la red FCC. | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.6. | Energía de la aleación FCC en función de la temperatura reducida. 12000 PMC para el equilibrio, 500 PMC para los promedios. | 44 |
| 4.7. | Capacidad calorífica de configuración en función de la temperatura Tr. | 45 |
| 4.8. | Parámetro de orden LRO como función de la temperatura reducida para la red BCC, 14000 PMC para el equilibrio, 1000 PMC para los promedios. | 46 |
| 4.9. | Derivada del parámetro LRO con respecto a la temperatura reducida para la red BCC. | 47 |
| 4.10. | Energía de la aleación en función de la temperatura reducida para la red reducida, 14000 PMC para el equilibrio, 1000 PMC para los promedios. | 48 |
| 4.11. | Capacidad calorífica de configuración en función de la temperatura reducida para la red BCC. | 48 |
| 4.12. | Parámetro de orden de corto alcance SRO1 para la red FCC. | 50 |
| 4.13. | Parámetro de orden de corto alcance SRO2 para la red FCC. | 51 |
| 4.14. | Parámetro de orden de corto alcance SRO1 para la red BCC. | 51 |
| 4.15. | parámetro de orden de corto alcance SRO2 para la red BCC. | 52 |
| 4.16. | Parámetro de orden de corto alcance SRO3 para la red BCC. | 52 |
| 4.17. | Parámetro de orden SRO1 en función de la concentración para la red FCC | 53 |
| 4.18. | Parámetro de orden SRO1 en función de la concentración para la red BCC | 54 |
| 4.19. | Probabilidad de formación versus la concentración de B, en T=480 K para la red FCC. | 55 |
| 4.20. | Probabilidad de formación versus la concentración de B, en T=480 K para la red FCC. | 56 |
| 4.21. | Probabilidad de formación versus la concentración de B, en T=750 K para la red FCC. | 57 |
| 4.22. | Probabilidad de formación versus la concentración de B, en T=750 K para la red FCC. | 57 |
| 4.23. | Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red FCC. | 58 |
| 4.24. | Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red FCC. | 58 |
| 4.25. | Probabilidad de formación versus la concentración de B, en T=480 K para la red BCC. | 59 |
| 4.26. | Probabilidad de formación en función de la concentración, en T=800 K para la red BCC. | 59 |
| 4.27. | Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red BCC. | 60 |

| | |
|--|----|
| C.1. Diagrama de flujo de un paso de Monte Carlo usando el algoritmo de Metrópolis. | 68 |
| C.2. Diagrama de flujo para el calculo del parámetro de orden de largo alcance para la red FCC. | 69 |
| C.3. Diagrama de flujo para el calculo del parámetro de orden de largo alcance para la red BCC. | 70 |
| C.4. Diagrama de flujo para el calculo del parámetro de orden de corto alcance para i-esima esfera de coordinacion en el caso general. | 71 |

Introducción

El estudio del fenómeno de ordenación en las aleaciones binarias y de las transiciones de fases es una de las primeras tareas de la física estadística. Nosotros distinguimos entre diferentes ordenes de cambios de fases, así, la transición en la aleación FCC (Cu_3Au) es de primer orden mientras que en la aleación BCC (FeAl) la transición de fase es de segundo orden. El estudio de las transiciones orden-desorden es motivado debido tanto a su interés científico como tecnológico, por ejemplo, al caer el orden abruptamente en la aleación la resistividad eléctrica de esta también cae grandemente en la temperatura critica. Como la resistividad baja cuando la periodicidad del potencial visto por los electrones resulta más perfecto, esto indica una transición de un estado desordenado a un estado ordenado. De igual manera el estado de ordenación de una aleación influye directa y fuertemente en otras propiedades físicas de la aleación, por ejemplo, la difracción de rayos x, la difracción electrónica, la difracción de neutrones, la capacidad calorífica, constantes elásticas, coeficiente Hall, etc. Los principales objetivos de este trabajo fueron investigar el fenómeno de ordenación en un modelo de una aleación binaria por medio de la simulación computacional usando el método Monte Carlo, calcular las propiedades termodinamicas de equilibrio, dominar la tecnica Monte Carlo aplicado al estudio de las transiciones de fase orden-desorden en las aleaciones, tambien se desea entender el rol de las vacantes en la difusión en las aleaciones binarias. Finalmente otro objetivo es el calculo de la probabilidad de formacion de los agregados en las aleaciones.

Usamos el **modelo ABV** para simular los sistemas AB_3 y AB (Cu_3Au y FeAl) considerando interacciones pares hasta los terceros vecinos más próximos en otros casos usamos las interacciones entre los primeros vecinos más próximos solamente. El modelo de la aleación es un sistema de N_A átomos A y N_B átomos B que están situados en los sitios de una red rígida. La dinámica fue introducida por medio de una vacante saltando a cualesquiera de sus vecinos más próximos, además, usamos condiciones periódicas de frontera para evitar efectos de borde. Calculamos las energías en el estado de equilibrio termodinámico y la capacidad calorifica. Introducimos unas cantidades las cuales describen o definen el grado de orden asociado con una distribución dada de átomos en la aleación. Uno de ellos está relacionado al grado de orden de largo alcance el otro al grado de orden de corto alcance. El primer parámetro es llamado parámetro de orden de largo alcance (Long Range Order–LRO) y el segundo es llamado parámetro de orden de corto alcance de

Warren-Cowley (Short Range Order–SRO) el cual se halla para la n-esima esfera de coordinación. En este trabajo obtenemos el parámetro de orden LRO para la red FCC y la red BCC además de los parámetros SRO hasta los terceros vecinos más próximos para las redes anteriores, estos parámetros son medidos durante ciclos de calentamiento ó de enfriamiento de la aleación en cuestión, tambien hallamos las temperaturas criticas de transición de fase orden-desorden.

El conocimiento de las probabilidades de formación de los agregados es importante para la elección de los tratamientos térmicos de las aleaciones. Por ese motivo también estudiamos la formación de **clusters** (agregados) en la aleación y calculamos las probabilidades de formación de los agregados en un amplio rango de temperatura como en uno de concentración de una de las componentes. Se investiga si en algunas regiones de temperatura y concentración se presenta el polimorfismo composicional y térmico de los agregados.

Capítulo 1

Aleaciones Binarias

Las aleaciones metálicas son materiales tecnológicamente importantes, por ejemplo la aleación FeAl es una superaleación que es resistente a las altas temperaturas por tanto usada en turbinas de aviones, se les llaman superaleaciones por que mantienen su estabilidad estructural, superficial y la estabilidad de sus propiedades en altas temperaturas y en entornos severos. Las propiedades de la superaleación son determinadas principalmente por la microestructura obtenida durante el procesamiento de la aleación. Otro tipo de aleación de importancia tecnológica son los materiales magnéticos suaves, llamados así porque son magnetizados y desmagnetizados fácilmente, requiriendo campos relativamente bajos. Muchos de estos materiales basa su composición en ciertas soluciones sólidas estequiométricas de Fe, Co y Ni. Además la ordenación cambia las propiedades magnéticas así como otras propiedades físicas a diversos grados. Muy pocos metales se utilizan en estado puro o casi puro, unos pocos se utilizan en forma casi pura. La mayor parte de los metales de ingeniería están combinados con otros metales o no metales para conseguir mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia a la corrosión u otras propiedades de interés. Una mezcla de dos metales se denomina **aleación binaria** y constituye un sistema de dos componentes, puesto que cada elemento metálico de una aleación se considera como un componente por separado. El elemento que contribuye en mayor proporción a la composición es llamado solvente, mientras que el otro elemento es llamado soluto. Para los fines de este estudio solo consideraremos las soluciones sólidas que son dos o más elementos que están dispersados en la red formando una única estructura.

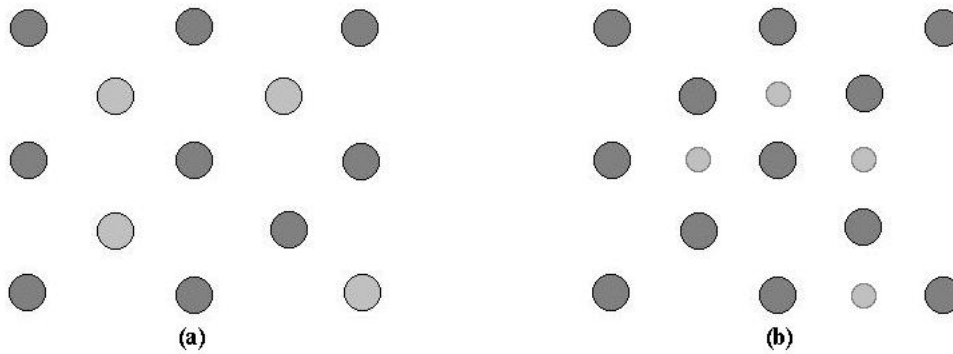


Figura 1.1: Tipos de soluciones sólidas (a) solución sólida de sustitución (b) solución sólida intersticial.

1.1. Soluciones sólidas

En algunos sistemas binarios metálicos, los dos elementos son completamente solubles entre sí tanto en estado sólido como líquido en estos sistemas sólo existe un tipo de estructura cristalina para todas las composiciones de los componentes y, por tanto, se les denomina sistemas isomorfos, entonces una solución sólida es un sólido que consta de dos o mas elementos que están dispersados atómicamente formando una única estructura. En general hay dos tipos de soluciones sólidas:

1.1.1. Soluciones sólidas de sustitución

En las soluciones sólidas formadas por dos elementos, los átomos del soluto pueden sustituir a los átomos del disolvente, la figura 1.1 muestra una parte del plano (100) de la red FCC en la que algunos átomos de un elemento, soluto, han sustituido a los del otro elemento, elemento progenitor o disolvente. La estructura cristalina del elemento progenitor o disolvente permanece inalterada, pero la red puede distorsionarse por la presencia de los átomos del soluto, especialmente si hay una diferencia significativa entre los diámetros atómicos entre soluto y disolvente. La fracción de átomos de un elemento que pueden disolverse en otro puede variar desde una fracción de un porcentaje atómico hasta el 100 %. Las siguientes condiciones favorecen una gran solubilidad de un elemento en otro (Reglas de Hume–Rothery):

1. Los diámetros de los átomos de los elementos no deben diferir mas de un 15 %. aproximadamente.

2. Las estructuras cristalinas de los dos elementos tienen que ser las mismas.
3. No debe haber diferencias apreciables en las electronegatividades de los dos elementos para evitar que reaccionen y puedan formar compuestos entre sí.
4. Los dos elementos deberían tener la misma valencia.

Si los diámetros atómicos de los dos elementos que forman una solución sólida son distintos, habrá una distorsión de la red cristalina. La red atómica sólo puede soportar hasta cierto límite en la diferencia de los diámetros atómicos hasta el cual la solución sólida puede mantener su estructura cristalina. No todas estas reglas (reglas de Hume-Rothery) son aplicables siempre para todas las parejas de elementos que presentan solubilidad total en estado sólido. Ejemplos de este tipo de soluciones son MoAg, CuNi, FeAl, CuZn, CuAu, AgAl algunos de estos siendo de solubilidad limitada y otros de solubilidad total.

1.1.2. Soluciones sólidas intersticiales

En las soluciones sólidas intersticiales los átomos del soluto se sitúan en los espacios que hay entre los átomos del disolvente o átomos progenitores. Estos espacios o huecos se llaman intersticios. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales cuando un átomo es más grande que el otro. Ejemplos de átomos que pueden formar soluciones sólidas intersticiales debidas a su pequeño tamaño son Hidrógeno, Carbono, Nitrógeno, Boro y Oxígeno. En la figura 1.1 presentamos una parte del plano (100) de la red FCC en la que el soluto ocupa posiciones intersticiales.

1.2. Defectos puntuales en cristales

En un cristal, cualquier desviación de una red ó estructura periódica perfecta es una imperfección. Las imperfecciones puntuales corrientes son impurezas químicas, posiciones vacantes en la red y átomos intersticiales (átomos que no están en las posiciones regulares de la red). Una imperfección puntual está localizada cerca de un punto ó átomo en la estructura en contraposición con las imperfecciones lineales ó planas. Los cristales reales son siempre imperfectos en algún sentido.

Muchas propiedades importantes de los sólidos vienen controladas tanto por las imperfecciones como por la naturaleza misma del cristal que actúa como

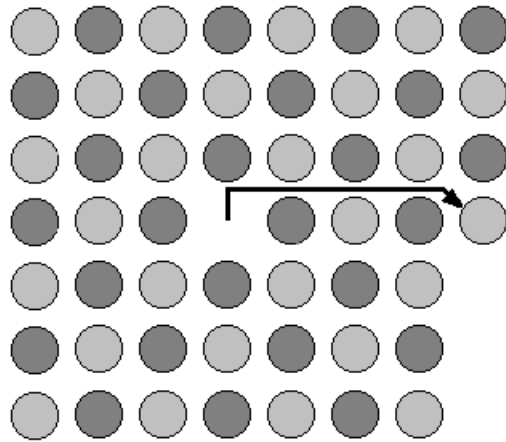


Figura 1.2: Un átomo migra a la superficie del cristal, dejando atrás un defecto Schottky.

un vehículo o matriz de los defectos. La conductividad de algunos semiconductores se debe por entero a la presencia de impurezas, el color de muchos cristales se debe a los defectos o imperfecciones, lo mismo ocurre con la luminescencia de algunos cristales [1, 2, 3]. La difusión de átomos a través de los sólidos está mayormente relacionada con las vacantes, la difusión se puede acelerar enormemente con impurezas o imperfecciones.

Las vacantes de red

La imperfección más sencilla es una vacante de red, que es un átomo o ión que falta, esto se conoce como defecto de Schottky. Creamos un defecto de Schottky en un cristal perfecto, trasladando un átomo desde una posición interior de la red a una posición de la misma red en la superficie del cristal. En el equilibrio térmico, en un cristal perfecto entre otros aspectos, hay siempre presente un cierto número de vacantes porque la entropía aumenta con la presencia de desorden en la estructura. A una temperatura finita la condición de equilibrio de un cristal es el estado de energía libre de Gibbs G mínima con $G = H - TS$, donde H es la entalpía $H = E + PV$. En metales con estructuras compactas la proporción de posiciones vacantes en la red, a las temperaturas justo por debajo de la temperatura de fusión, es del orden de 10^{-4} . En las aleaciones que estamos interesados (Cu_3Au , FeAl) la concentración de vacantes es del orden de 10^{-5} . Es posible demostrar que

la concentración de defectos de Schottky C_V es igual a la expresión

$$C_V = \exp\left(\frac{S_F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_F}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

en el caso de que la presión sea constante, por que la energía libre apropiada en este caso es la energía libre de Gibbs, el índice F significa formación entonces H_F es la entalpía de formación de una vacante y S_F es la entropía de formación de una vacante. En el caso que el volumen es constante, tal como es el caso en el que estamos interesados en el presente trabajo, la energía apropiada es la energía libre de Helmholtz $A = E - TS$, en este caso la concentración de vacantes está dada por

$$C_V = \exp\left(\frac{S_F}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

donde E_F es la energía de formación de una vacante que es la energía necesaria para llevar un átomo desde un sitio del cristal a un sitio en la superficie. En un sólido la energía de enlace entre vecinos más próximos es típicamente del orden de 1 eV. Si hay N átomos el número n de vacantes en equilibrio vienen dado por la razón de los sitios vacantes a los ocupados, si $n \ll N$ tenemos

$$C_V = \frac{n}{N} \quad (1.3)$$

si $E_F \sim 1$ eV y $T \sim 1000$ K entonces tenemos $n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$. La concentración de vacantes en el equilibrio disminuye con la temperatura. La concentración real de vacantes será mayor que el valor del equilibrio si se hace crecer el cristal a una temperatura elevada y se enfría entonces bruscamente congelando las vacantes. La producción de defectos de Schottky disminuye la densidad del cristal ya que aumenta su volumen sin que halla incremento de masa.

1.3. La difusión en cristales

Muchas reacciones y procesos que son importantes en el tratamiento de los materiales, en particular de las aleaciones, que en ultimo termino determinan sus propiedades físicas, se apoya en la transferencia de masa dentro del material (ordinariamente a un nivel microscopico), sea este un sólido específico, un liquido, un gas, u otra fase sólida. Esto es necesariamente logrado por difusión, el fenómeno de transporte de material por movimiento atómico. Desde una perspectiva atómica, la difusión es solo la migración escalonada de átomos de un sitio en el material a otro. En efecto los átomos en materiales

sólidos están en constante movimiento, cambiando posiciones rápidamente. Para que un átomo haga tal movimiento, dos condiciones deben ser encontradas:

1. Debe existir un sitio adyacente vacío.
2. El átomo debe ganar suficiente energía para quebrar los enlaces con sus átomos vecinos y entonces causar alguna distorsión de la red durante su desplazamiento. Esta energía es de carácter vibratorio.

Hay diversos modelos para este movimiento atómico que se han propuesto; de esas posibilidades, dos son las que dominan la difusión en las aleaciones. La difusión por vacantes y la difusión intersticial.

1.3.1. La difusión por el mecanismo de vacantes

El mecanismo que involucra el intercambio de un átomo de una posición normal de red a un sitio de red vacío o vacante, es llamado difusión por vacantes. De hecho este proceso necesita la presencia de vacantes y la extensión a la que la difusión puede ocurrir es función del número de esos defectos que están presentes. Como los átomos y las vacantes intercambian posiciones, el movimiento de los átomos en una dirección corresponde al movimiento de las vacantes en la dirección opuesta. Ambas, la autodifusión y la interdifusión ocurren por este mecanismo; para la última, los átomos impurezas sustituirán a los átomos anfitriones. El transporte atómico puede ser modelado y descrito en diferentes niveles. La descripción macroscópica más simple para el transporte en sistemas isotérmicos son realizadas con la ayuda de la primera ley de Fick y con la correspondiente ecuación de conservación

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= D^i \nabla c_i \\ 0 &= \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i \end{aligned} \quad (1.4)$$

La proporcionalidad de la corriente \mathbf{J}_i cruzando una unidad de área normal al gradiente de concentración c_i es dado por un coeficiente de concentración D^i . Combinando las dos ecuaciones (1.4) resulta una ecuación diferencial parcial, la cual demuestra la forma usual de la segunda ley de Fick, si los coeficientes de difusión D^i son independientes de la concentración. Entonces el coeficiente de difusión D^i aparece frente del gradiente como en la siguiente ecuación

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (D^i(c_i) \nabla c_i) = -D^i \nabla^2 c_i \quad (1.5)$$

Las ecuaciones (1.4) y (1.5) pueden ser generalizadas dentro de la termodinámica de no equilibrio para expresar los flujos \mathbf{J}_i como una suma de fuerzas termodinámicas \mathbf{X}_j por los coeficientes de transportes L_{ij} . Entonces las fuerzas externas y gradientes de temperaturas pueden ser descritas dentro del mismo formalismo básico, pero las correspondientes cantidades no son muy intuitivas. Una combinación de términos diagonales y de términos de corrección apropiados son ampliamente usados en la evaluación de experimentos. Restringiendo esas generalizaciones al transporte isotérmico de átomos, las concentraciones pueden ser remplazadas por los potenciales químicos μ_i . Dentro del marco del formalismo fenomenológico lineal las vacantes, denotadas por V , son introducidas en adición a los átomos A y B y las fuerzas generalizadas, con signo menos, como el transporte de los átomos es facilitado por el movimiento de las vacantes en la dirección opuesta. Aquí bajo las condiciones isotermicas los L_{ij} son los coeficientes fenomenológicos de transporte, que satisfacen el teorema de Onsager, es decir que $L_{ij} = L_{ji}$. Las cantidades \mathbf{X}_i son fuerzas generalizadas y su contribución a los flujos en una aproximación lineal son encontradas como

$$\mathbf{J}_A = L_{AA}(\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_V) + L_{AB}(\mathbf{X}_B - \mathbf{X}_V) \quad (1.6)$$

$$\mathbf{J}_B = L_{AB}(\mathbf{X}_A - \mathbf{X}_V) + L_{BB}(\mathbf{X}_B - \mathbf{X}_V) \quad (1.7)$$

no hay ecuación adicional para las vacantes, aparte de tomar en cuenta que el flujo neto de vacantes es la diferencia entre las dos especies involucradas, sin importar que \mathbf{X}_V sea cero o no. La condición necesaria para las vacantes es

$$-\mathbf{J}_V = \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B \quad (1.8)$$

1.3.2. La difusión intersticial

El segundo tipo de difusión involucra átomos que migran de una posición intersticial a una posición intersticial vecina que está vacía. Este mecanismo es encontrado en la interdifusión de impurezas tales como Hidrógeno, Carbón, Nitrógeno y Oxígeno, que tienen átomos que son lo suficientemente pequeños para ajustarse en los intersticios. El anfitrión (solvente) ó el átomo impureza sustitucional raramente se forman en los intersticios, y normalmente no se difunde mediante este mecanismo. Este fenómeno es apropiadamente llamada difusión intersticial.

En muchas aleaciones metálicas, la difusión intersticial ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, puesto que los átomos intersticiales son más pequeños, y entonces más móviles. Además, hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes; entonces, la probabilidad del movimiento atómico

intersticial es mayor que para la difusión de las vacantes.

Capítulo 2

Transición de fase orden-desorden en las aleaciones

La característica primaria de un sólido cristalino es la existencia de la periodicidad tridimensional en el arreglo atómico. En virtud de esta periodicidad se requiere que la orientación y la posición de cada átomo sea fija en la red con respecto a la posición y orientación de cada otro átomo o ión. Tal estado de arreglo cristalino corresponde al orden perfecto. El orden perfecto nunca es alcanzado en alguna otra temperatura diferente a 0 K. Esto por que existe la agitación térmica en temperaturas no nulas del material lo cual imposibilita a los átomos asumir tales posiciones y orientaciones disminuyendo por consiguiente el orden. Es pertinente por tanto hablar de la extensión del orden o del desorden en las aleaciones, esto se consigue en terminos de los parámetros de orden, los parámetro de orden son definidos de tal modo que ellos son iguales a la unidad en el estado perfectamente ordenado y cero en el estado completamente desordenado. En una transición orden-desorden el material va a un estado desordenado en el cual esencialmente el parámetro de orden es cero. Antes de establecer la descripción de los parámetros de orden, veamos que tipos de transiciones de fases orden-desorden son factibles para este fin es necesario definir la transición de fase en el caso general.

2.1. Transición de fase

El grado de ordenación en cada sistema es negociado entre las interacciones y el movimiento térmico que actúa reforzando el desorden. Como resultado de la competencia entre las tendencias a minimizar la energía y maximizar la entropía, muchos sistemas pueden formar (dos ó más) fases macroscópicas diferentes dependiendo de parámetros tales como la temperatura, presión,

etc. usualmente formando una línea de transición. A causa de las diferentes propiedades termodinámicas de las fases, fuera de la línea de transición una de ellas es de menor energía que la otra. Para que las fases coexistan, ciertas condiciones deben ser satisfechas. Las variables termodinámicas como la presión, potencial químico, temperatura, energía libre de Gibbs, etc., tienen que ser iguales. Sin embargo, para fases distintas las cantidades tales como la entropía, densidad (volumen) son típicamente diferentes, ellas experimentan un salto en la línea de transición. Tales transiciones discontinuas son llamadas transiciones de primer orden ó transiciones de tipo I, el ejemplo típico de esta transición es la transición líquido-gas, la principal característica aquí, desde el punto de vista de la simetría que estamos desarrollando, es que las dos fases no son diferentes en simetría, en realidad el líquido y el gas difieren en su densidad pero tienen el mismo orden (más bien, el desorden). Otros ejemplos de transición de primer orden son las transiciones sólido-líquido, sólido-gas. Además de las transiciones en las cuales el estado y propiedades experimentan un salto, hay un tipo de transiciones totalmente diferentes conocidas como transiciones de segundo orden ó transiciones de tipo II, también llamadas transiciones de fases continuas. En tales transiciones como fue apuntado por primera vez por Landau[4], hay un abrupto cambio en la simetría mientras que el estado del cuerpo evoluciona continuamente durante la transición. El cambio de simetría puede ocurrir vía un pequeño desplazamiento de los átomos (quiebre de la periodicidad de la red), ordenación de los espines atómicos en un magneto (quiebre en la simetría de reverso temporal), formación de condensados de Bose (quiebre del invariante de Gauge), etc, más generalmente, las transiciones de segundo orden son relacionadas con un algún tipo de quiebre espontáneo de simetría, que toma lugar bajo cierta temperatura. En el caso de la transición de una aleación ordenada a la fase desordenada (y viceversa), que ocurre a la temperatura crítica T_c , puede ser una transición de fase de primer ó segundo orden.

En el caso de la transición de primer orden que se observa, por ejemplo, en la aleación CuAu y Cu₃Au, el parámetro de largo alcance varía discontinuamente desde cero hasta cierto valor finito durante el enfriamiento, en este caso, también varían discontinuamente las propiedades de la aleación relacionadas con la ordenación de largo alcance incluidas aquellas relacionadas con las primeras derivadas del potencial termodinámico con respecto a la presión y la temperatura (ósea el volumen y la entropía), produciendo la existencia del calor latente de transición. El caso de la transición de segundo orden, la cual se presenta en el caso del latón- β (CuZn), el parámetro de orden de largo alcance varía continuamente, aumentando gradualmente desde cero hasta un valor máximo durante el enfriamiento. El volumen y la entropía en este caso varían continuamente y el calor latente de transición no se observa. En el

punto de transición la simetría de la red cristalina cambia discontinuamente, debido a la desaparición de ciertos elementos de simetría en la distribución de probabilidades de ocupación de los nudos por los átomos de la aleación (elementos de simetría que se presentan en la fase desordenada), lo que no ocurre en la transición de primer orden. Es importante mencionar que en las transiciones de fases de segundo orden existe una relación bien definida entre las simetría de la fase de alta temperatura y la simetría de la fase de baja temperatura, pues la simetría del sistema cambia discontinuamente causando la desaparición o aparición de ciertos elementos de simetría, produciendo que una de las fases sea más simétrica que la otra. Acordemos llamar a la primera fase simétrica y a la otra asimétrica entonces el grupo espacial de la fase asimétrica es un sub grupo de la fase simétrica. Diferente característica presenta las transiciones de primer orden donde no hay ninguna relación entre las simetrías de las fases de alta y baja temperatura. Continuando con las transiciones de fases de segundo orden, en el punto de transición sufren variación discontinua la capacidad calorífica, la comprensibilidad, el coeficiente de dilatación térmica entre otras magnitudes. Algunas de las muchas características de las transiciones de fases se pueden deducir sistemáticamente de la clasificación termodinámica de las transiciones de fase realizada por primera vez por Ehrenfest.

2.1.1. Clasificación termodinámica de las transiciones de fases

Durante una transición de fase mientras la energía libre del sistema permanece continúa cantidades como la entropía, volumen, capacidad calorífica, entre otras sufren cambios discontinuos. Dependiendo de la relación entre la cantidad termodinámica que sufre discontinuidad y el potencial termodinámico energía libre de Gibbs Ehrenfest clasificó las transiciones de fases. En este simple esquema, se dice que una transición de fase es del mismo orden como la derivada de la energía libre de Gibbs que muestra un cambio discontinuo en la transición. La energía libre de Gibbs es dado por

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (2.1)$$

entonces

$$\begin{aligned} dG &= dE + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &+ VdP - SdT \end{aligned} \quad (2.2)$$

La primera y segunda derivadas de la energía libre puede ser escrito como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \quad (2.5)$$

Aquí C_P , es la capacidad calorífica, α el coeficiente de expansión térmica, β el coeficiente de compresibilidad respectivamente. Fácilmente vemos que las transformaciones en las que un cambio continuo ocurre en el volumen y la entropía (esto es, cuando hay un calor latente de transformación) pertenecen al primer orden, y aquellos en el cual ocurren cambios discontinuos en la capacidad calorífica, en la expansión térmica, y la compresibilidad pertenecen al segundo orden. Las transformaciones de tercer y mayores ordenes involucrarán más cantidades diferenciales. Al igual que las aleaciones, los superconductores y superfluidos son especialmente interesantes desde el punto de vista termodinámico por que ellos presentan transiciones de primer orden como de segundo orden y además proveen una prueba para la tercera ley de la termodinámica.

2.2. Ordenación química en las aleaciones binarias

Es conocido que la fase pura de una aleación es caracterizada por una estructura de red definida, esta característica es precisamente lo que la define como fase, en general los átomos diferentes de los cuales la aleación es compuesta son distribuidos al azar entre los puntos de red de la estructura. El desarrollo del orden dentro de una fase a composición fija afecta las propiedades físicas de la aleación. Un cambio muy sorprendente ocurre, por ejemplo, en la resistencia eléctrica cuando el orden de la red cambia, resultando que la resistencia de una aleación ordenada es menor que la de una aleación desordenada. Un conjunto grande de soluciones sólidas a bajas temperaturas presentan ordenamiento atómico, el proceso de ordenación involucra la redistribución de los átomos en los nudos de la red, que consiste en la transición del estado con distribución estadística homogénea de los átomos de diferentes tipos en los nudos de la red a un estado más regular (repetitivo) de ordenamiento atómico, donde un conjunto determinado de los nudos de la red son ocupados por un determinado tipo de átomo. En la aleación desordenada de composición AB es indiferente que tipo de átomo, A o B, ocupa cierta posición de la red, sin embargo en la aleación ordenada en cierto grado ocurre la separación de los átomos de diferentes tipos

por las posiciones que ocupan en la red. Como consecuencia, la estructura ordenada se puede considerar como dos redes mutuamente incrustadas, ocupadas por átomos diferentes. Si la deformación de la red es pequeña, como resultado de la ordenación se forma la **solución sólida ordenada** también llamada **superred** o **superestructura**. En la solución sólida desordenada los planos atómicos cristalográficamente equivalentes son idénticos, mientras que en las ordenadas no siempre lo son. Por ejemplo, diferentes planos de la familia $\{hkl\}$ pueden ser ocupados preferentemente por átomos de tipo A o B y la distancia interplanar correspondiente en la estructura ordenada toma valores múltiples respecto a las distancias interplanares de la fase desordenada. Como resultado la estructura de las aleaciones ordenadas se caracterizan por la presencia en los difractogramas de líneas adicionales, las llamadas líneas **superestructurales**, que no se presentan en las aleaciones desordenadas. La formación de superestructuras con frecuencia se considera como la aparición del **orden de largo alcance** (LRO), que tiene lugar a temperaturas relativamente bajas y en aleaciones de composición cercanas a la estequiométricas. A cualquier temperatura por encima de cierto valor completamente determinado para cada aleación, llamada temperatura crítica T_C , la aleación se encuentra en estado desordenado; con la disminución de la temperatura y bajo la temperatura crítica en la estructura aparece cierto grado de ordenación, que aumenta con el enfriamiento y alcanza el orden total a muy bajas temperaturas. se debe tener en cuenta que, en algunos casos y en determinadas regiones de concentración de la aleación, la estructura puede resultar no completamente desordenada ni completamente ordenada a cualquier temperatura (incluido las mayores que la crítica). Incluso en el estado desordenado las características de la interacción atómica hace que se mantenga la **correlación** entre los átomos mas cercanos; estas correlaciones se consideran como **orden local** u **orden de corto alcance** (SRO). El orden local con frecuencia se observa incluso en aleaciones donde el LRO no se realiza a ningún valor de la temperatura. La presencia de LRO como de SRO en un sistema concreto, puede ser determinado mediante difracción de rayos X, neutrones, electrones, y por su influencia en las propiedades físicas. En la discusión sobre los defectos en las redes de las aleaciones en el capítulo precedente vimos que el número de vacantes aumenta con el incremento de la temperatura. De este modo los cristales están en un estado de orden mayor a bajas temperaturas. Existe otro tipo de orden, el cual fue ya mencionado en nuestra discusión sobre las transiciones de fases, que ocurren en muchas aleaciones cuando sufren las transiciones de fases orden-desorden, tres clases de ordenaciones de este tipo existen en la naturaleza:

1. Ordenación posicional.

2. Ordenación de orientación.

3. Ordenación asociado con estados de espín electrónico ó nuclear.

En está tesis investigamos el caso (1), pero brevemente mencionamos de que se tratan los otros casos. La ordenación de orientación puede tomar lugar cuando los iones o las unidades básicas que ocupan los sitios de red contienen más de un átomo. En tal situación, más de una orientación distinguible resulta posible para los iones en la red. Si esas orientaciones corresponden a muy pequeñas diferencias de energía, entonces la desordenación puede ocurrir en esas orientaciones por agitación térmica. La ordenación asociado con los espines ocurre cuando los espines de los átomos o iones se comportan como pequeños imanes e imparten magnetismo a la red cuando están presentes en estados ordenados paralelos. Tal polarización magnética espontánea en los materiales es conocido como ferromagnetismo. Cuando la temperatura crece, esos magnetos elementales en la red cambian de orientación decreciendo el magnetismo, y cuando el desorden es completo el material resulta paramagnético. Y por ultimo en el caso del fenómeno de ordenación posicional surge cuando los iones o átomos ocupan posiciones de red inapropiadas, o cuando más posiciones de red son disponibles para lo átomos que las necesarias. Consideremos el ejemplo del (CuZn), la estructura ordenada de baja temperatura corresponde a dos subredes cúbicas simples interpenetradas cada una de las cuales es ocupada exclusivamente por átomos de Cobre o por átomos de Zinc. Cuando la temperatura crece, los átomos de Cobre y de Zinc comienzan a intercambiar posiciones y aparecen en ambas subredes (posiciones de red inapropiadas). Cuando la transición al estado desordenado es completo, las probabilidades de ocupación de un punto de red por un átomo de Cobre o de Zinc resultan iguales. En toda está discusión el orden es algo que es fundamental pero aun no definido matemáticamente, entonces, es inexorable la caracterización del orden.

2.2.1. Funciones de correlación y caraterización del orden

Llamamos parámetro de orden de corto alcance a i -esimos vecinos proximos SRO $_i$ (Short Range Order) a aquel parámetro que para determinarlo se examinan las cáscaras i -esimas que le rodean a un átomo de referencia A y luego se hallan las probabilidades P_{AB}^i de encontrar átomos diferentes B dentro de esa cáscara i , despues estas se dividen por la concentración total c_B de especies atómicas B. Estos parámetros son conocidos como parámetros de corto alcance de Warren-Cowley y son iguales a

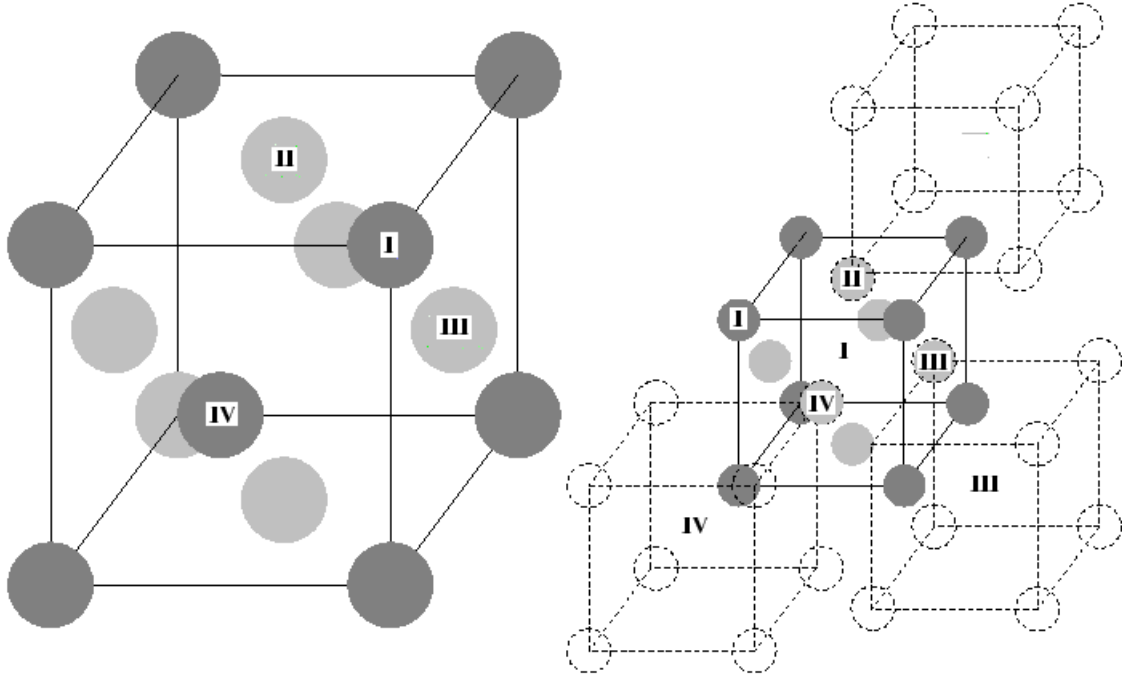


Figura 2.1: Estructura ordenada para la aleación cúbica cara centrada (AB_3)

$$SRO_i = 1 - \frac{P_{AB}^i}{c_B} = 1 - \frac{P_{BA}^i}{c_A} \quad (2.6)$$

Las distribuciones atómicas aleatorias corresponden a un SRO_1 nulo, porque P_{AB}^1 , la probabilidad de encontrar pares A-B, es igual a c_B , la concentración de átomos B.

Una forma de interpretar las probabilidades es que las P_{AB}^i pueden ser tomadas como la proporción de átomos B en la i -ésima esfera de coordinación relativo a un átomo A arbitrario, promediados sobre todos los átomos A en la red. Los parámetros SRO_i son marcados por los índices de la cáscara i , como se usa comúnmente en métodos de dispersión. La realización del orden de largo alcance (LRO) basadas en la estructuras FCC y BCC son las estructuras $L1_2$ y la B2 respectivamente. La estructura $L1_2$ se descompone en 4 sub redes como es ilustrada en la figura 2.1. Las 3 subredes cúbicas simples son ocupadas por la especie B, la cuarta por la especie A. Los planos $\{001\}$ son ocupados solamente por B, o por igual cantidad de A y B, los planos empaquetados compactamente $\{111\}$ tienen una composición nominal 1:3. De igual forma consideremos la estructura B2 (red de tipo BCC), en donde la concentración de la especie B es $c_B = 0.5$, la cual es formada por dos

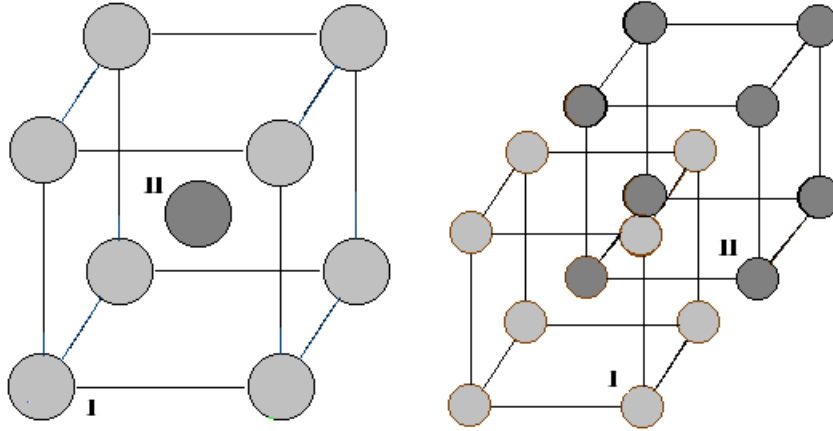


Figura 2.2: Estructura ordenada para la aleación cúbica cuerpo centrado (AB)

subredes cúbicas simples.

Por el momento consideremos las estructuras (L1₂, B2) como constituidas por dos subredes. En el estado ordenado esas subredes, llamadas subredes α y β , serán preferencialmente ocupadas por átomos A y B respectivamente cuando hay ordenamiento parcial algunos átomos A ocuparán la subred β y/o algunos átomos B sitios de α . Hagamos que $w_{A\alpha}$ sea la proporción de sitios α ocupados por átomos A y $w_{B\beta}$ la proporción de sitios β ocupados por átomos B entonces el parámetro de largo alcance de Bragg-Williams LRO (Long Range Order) es definido como

$$LRO = w_{A\alpha} - w_{A\beta} \quad (2.7)$$

y como $w_{A\alpha} + w_{B\alpha} = w_{B\beta} + w_{A\beta} = 1$, esta es idéntica a

$$LRO = w_{B\beta} - w_{B\alpha} \quad (2.8)$$

porque $w_{A\beta}$ es determinado por $w_{A\alpha}$ (y $w_{B\alpha}$ es determinado por $w_{B\beta}$), LRO depende de un parámetro solamente.

2.2.2. Teoría de ordenación química

Existen varias teorías de la ordenación entre las más importantes se encuentran la teoría estadística y la teoría termodinámica para nuestros fines es suficiente considerar la teoría termodinámica de la ordenación

La teoría termodinámica.- El parámetro de orden de largo alcance LRO, aquí lo representamos por comodidad como η , por ahora deseamos expresar las funciones termodinámicas tales como la energía libre (F), entropía

(S), energía interna (E), y la capacidad calorífica (C_P) en terminos de η . La aproximación que será delineada a continuación es conocida como la solución **Bragg–Williams**. El método consiste en construir la degeneración del sistema por medio de métodos combinatorios básicos y tomar el logaritmo para encontrar la entropía como una función del parámetro de orden y entonces establecer la energía total del sistema como una función de η , dando la definición de η y alguna información específica sobre el sistema. La energía libre es, entonces, construida en la forma usual

$$F(\eta) = E(\eta) - TS(\eta) \quad (2.9)$$

imponer la condición de equilibrio requiere que $F(\eta)$ sea mínimo de modo que la derivada de F con respecto al parámetro de orden sea evaluada e igualada a cero.

$$\partial F/\partial \eta = 0. \quad (2.10)$$

De esta relación, podemos resolver el parámetro de orden de equilibrio a una cierta temperatura i.e. $\eta_0(T)$, para determinar la dependencia del parámetro de orden de la temperatura. El valor de equilibrio de η es entonces sustituido en las ecuaciones generales de F, E, S , y C_P para establecer las funciones termodinámicas como una función del parámetro de orden de equilibrio. Ahora, determinemos $E(\eta)$ y $S(\eta)$ para una aleación binaria de A y B, hacemos: $N_A =$ el número de átomos A = $N/2$, $N_B =$ el número de átomos B = $N/2$, $N =$ el número total de átomos del sistema, ${}^1N =$ el número de nudos de la subred de tipo 1, ${}^2N =$ el número de nudos de la subred de tipo 2, ${}^1N_A =$ el número de átomos A en la subred 1, ${}^1N_B =$ el número de átomos B en la subred 1, ${}^2N_A =$ el número de átomos A en la subred 2, ${}^2N_B =$ el número de átomos B en la subred 2. Si consideramos el sistema sin vacantes e intersticios, entonces

$${}^1N_A + {}^2N_A = N_A = N/2 \quad (2.11)$$

la multiplicidad de tal sistema es

$$w = \frac{{}^1N! \quad {}^2N!}{{}^1N_A! {}^1N_B! {}^2N_A! {}^2N_B!} \quad (2.12)$$

Para la energía interna del sistema, asumimos que la energía es la suma de las energías de los pares de vecinos más proximos. La energía de tal sistema es simplemente

$$E = \epsilon_A N_A + \epsilon_B N_B + \epsilon_{AA} N_{AA} + \epsilon_{BB} N_{BB} + \epsilon_{AB} N_{AB} + \epsilon_{BA} N_{BA} \quad (2.13)$$

donde ϵ_A y ϵ_B son las autoenergías de los átomos A y B, respectivamente, y serán ignorados para los propósitos de este análisis. El número de enlaces

A-A y A-B pueden ser escritos como

$$N_{AA} = z {}^1N_A {}^2P_{A-A}, \quad N_{AB} = z {}^1N_A {}^2P_{B-A} \quad (2.14)$$

donde z es el número de coordinación, y ${}^2P_{A-A}$ es la probabilidad de encontrar un átomo A en la subred 2 próximo a un átomo A. Similarmente ${}^2P_{B-A}$ es la probabilidad de encontrar un átomo B en la subred 2 próximo a un átomo A. Esta es una simplificación del problema ya que nosotros asumimos que que no hay interacciones entre átomos mal colocados. Así, se asume que la probabilidad de encontrar un átomo A en la subred 2 es sólo una función del número de átomos A y el número de sitios en la subred 2. Esta falta de interacción realmente describe una falta de orden de corto alcance. La concentración de átomos A y B expresa información sobre el orden de largo alcance. Para establecer esta hipótesis más rigurosamente tenemos que

$${}^1P_{A-A} = {}^1P_{A-B} = \frac{{}^1N_A}{N_A}, \quad {}^2P_{A-A} = {}^2P_{A-B} = \frac{{}^2N_A}{N_A} \quad (2.15)$$

se debe notar que ${}^1P_{A-A} \neq {}^1P_{B-A}$ así como ${}^2P_{A-A} \neq {}^2P_{B-A}$ debido al orden de corto alcance. Usando esta aproximación, tenemos que

$${}^1N_A = N_A {}^1P_A = \frac{N}{2} {}^1P_A, \quad y \quad {}^2N_A = N_A {}^2P_A = \frac{N}{2} {}^2P_A \quad (2.16)$$

sustituyendo ec. (2.16) en la ec. (2.14), tenemos

$$N_{AA} = z \frac{N}{2} {}^1P_A {}^2P_A = z \frac{N}{8} (1 - \eta^2) \quad (2.17)$$

donde hemos usado ${}^1P_A = {}^2P_B = 1/2(1 + \eta)$ y ${}^2P_A = {}^1P_B = 1/2(1 - \eta)$, un tratamiento similar de N_{BB} produce

$$N_{BB} = z \frac{N}{2} {}^1P_B {}^2P_B = z \frac{N}{8} (1 - \eta^2) \quad (2.18)$$

para N_{AB} y N_{BA} tenemos

$$N_{AB} = z {}^1N_A {}^2P_B = z \frac{N}{2} {}^1P_A {}^2P_B = z \frac{N}{8} (1 + \eta)^2 \quad (2.19)$$

$$N_{BA} = z {}^1N_B {}^2P_A = z \frac{N}{2} {}^1P_B {}^2P_A = z \frac{N}{8} (1 - \eta)^2 \quad (2.20)$$

sustituyendo esas ecuaciones en la expresión original para la energía del sistema ec.(2.13) y simplificando tenemos

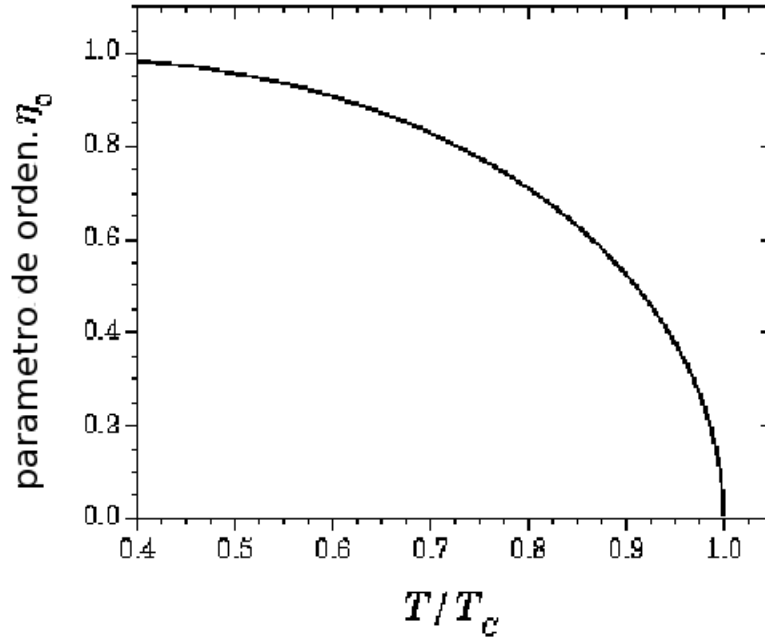


Figura 2.3: Parámetro de orden de equilibrio versus temperatura normalizada T/T_c

$$E(\eta) = \frac{Nz}{8} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) - \frac{Nz}{4} \eta^2 \left[\frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} - \epsilon_{AB} \right] \quad (2.21)$$

la cual podemos escribirla como

$$E(\eta) = E(0) - \frac{Nz}{4} \Delta E \eta^2 \quad (2.22)$$

donde $E(0) = Nz/8 (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ y $\Delta E = (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 - \epsilon_{AB}$, despues de expresar E como función del parámetro de orden, determinamos la entropía y luego la expresamos como una función del parámetro de orden, la entropía es dada por $S = k_B \ln w$, reemplazamos el valor de w dado por la ec.(2.12) en la expresión de la entropía, ademas usamos la aproximación de Stirling y las igualdades ${}^1N_A = {}^2N_B = N/4(1 + \eta)$, ${}^1N_B = {}^2N_A = N/4(1 - \eta)$, para tener finalmente

$$S(\eta) = -k_B N \left[\frac{1}{2}(1 + \eta) \ln \frac{1}{2}(1 + \eta) + \frac{1}{2}(1 - \eta) \ln \frac{1}{2}(1 - \eta) \right]. \quad (2.23)$$

La energía libre total del sistema es entonces dada por

$$F = E(0) - \frac{Nz}{4} \Delta E \eta^2 + k_B T N \left[\frac{1}{2}(1 + \eta) \ln \frac{1}{2}(1 + \eta) + \frac{1}{2}(1 - \eta) \ln \frac{1}{2}(1 - \eta) \right] \quad (2.24)$$

Para determinar el parámetro de orden de equilibrio η_0 como una función de la temperatura, minimizamos la energía libre con respecto al parámetro de orden, i.e

$$\frac{\partial F(\eta_0)}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{z\Delta E}{2k_B T} \eta_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{(1 + \eta_0)}{(1 - \eta_0)} \quad (2.25)$$

Esta es una ecuación trascendental y no puede ser resuelta facilmente en una forma cerrada. Esta puede ser resuelta, sin embargo, usando métodos numéricos o gráficos. Para encontrar la solución de este problema, debemos hacer la sustitución

$$T_C = \frac{z\Delta E}{2k_B} \quad (2.26)$$

tal que

$$\frac{T_C}{T} = \frac{1}{2\eta_0} \ln \frac{1 + \eta_0}{1 - \eta_0} \quad (2.27)$$

donde T_C es la temperatura crítica. Cuando graficamos T/T_C como una función de η_0 para obtener la variación del parámetro de orden de equilibrio como una función de la temperatura normalizada T/T_C (figura 2.3) se puede ver, cuando $T/T_C = 1$, que el parámetro de orden tiende a 0. Esto define la temperatura de transición del estado ordenado (parcialmente) $T/T_C < 1$ al estado desordenado $T/T_C > 1$. Esta temperatura de transición de fases es conocida también como la temperatura de Curie.

Capítulo 3

El modelo y metodología de la simulación

En este trabajo usamos *el modelo ABV* para realizar la simulación computacional del fenómeno de orden–desorden en una aleación binaria, entonces, es necesario hacernos una idea clara de este modelo. Los estudios de simulación Monte Carlo de procesos de difusión tales como crecimiento de dominios[5] son basados en modelos de Ising. En el caso de sistemas con densidad que se conserva (aleaciones binarias) usualmente se usa la dinámica de intercambio de espín (dinámica de Kawasaki), mientras que se usa la dinámica de cambio de espín (spin–flip) en sistemas donde no se conserva la densidad, esta última es llamada dinámica de Glauber. Cuando se consideran las aleaciones metálicas el mecanismo estándar de intercambio de espín (dinámica de Kawasaki de intercambio de pares de átomos), es irrealista. Actualmente es conocido que en esos sistemas la difusión procede vía las vacantes. Este hecho fue tomado en cuenta por Flynn y McManus[6] cuando implementaron el mecanismo de vacantes en la primera simulación Monte Carlo de una aleación binaria BCC. Ellos notaron la importancia de permitir a la vacante efectuar saltos hasta sus vecinos más próximos para alcanzar el equilibrio en bajas temperaturas. Después Beeler y Delaney[7] estudiaron las características del movimiento de las vacantes en las aleaciones. Ellos demostraron que para una concentración baja de vacantes, (lo cual es una situación usual en las aleaciones), el camino de las vacantes durante el ordenamiento se concentra en las regiones ordenadas a diferencia de lo que ocurre con las completamente desordenadas, ellos también demostraron que detalles como el número de coordinación de la red o el rango de los saltos de la vacante tiene una fuerte influencia en el movimiento de la vacante. Mucho después, Fultz[8] indicó que el entrapamiento de la vacante se incrementa con el desarrollo de la ordenación y que un bajo número de coordinación favorece el

confinamiento de la vacante en las interfases. También Mouritsen y Shah[9] estudiaron el crecimiento de dominios en un sistema A-B con vacantes en una red cuadrada con interacción antiferromagnética.

3.1. El modelo ABV

Consideremos una aleación binaria como un conjunto de N_A partículas del tipo A y N_B partículas del tipo B en una red periódica con N sitios. La red esta permitida de tener N_V sitios vacíos representando las vacantes en el sistema. Nosotros definimos las concentraciones de partículas y vacantes como

$$x_A = \frac{N_A}{N} \quad x_B = \frac{N_B}{N} \quad x_V = \frac{N_V}{N} \quad (3.1)$$

los cuales satisfacen $x_A + x_B + x_V = 1$. En principio el modelo es apropiado para cualesquier red 2D o 3D. Muchos experimentos de crecimiento de dominio han sido realizados en sistemas 3D-FCC, 3D-BCC ó en sistemas hexagonales. Las diferentes redes son caracterizados por su conectividad. Consideremos el caso en el cual todos los sitios de la red tienen v_1 posiciones primeros vecinos próximos (pvp), y v_2 posiciones segundos vecinos próximos (svp). Una primera aproximación de un hamiltoniano para una aleación binaria solo incluye interacciones pares. Aunque ha sido demostrado que un tratamiento mas correcto es el método de la densidad funcional, el asumir interacción par es lo suficientemente buena para describir las principales características de los diagramas de fase de las aleaciones binarias[10]. Nosotros consideraremos aquí interacciones sólo a posiciones de primeros vecinos próximos (pvp) y segundos vecinos próximos (svp); aunque la misma discusión puede ser aplicada si incluimos interacciones hasta mayores distancias. Cuando las vacantes están presentes en el sistema el hamiltoniano es

$$\begin{aligned} H = & e_{AA}^1 N_{AA}^1 + e_{AB}^1 N_{AB}^1 + e_{BB}^1 N_{BB}^1 + e_{AV}^1 N_{AV}^1 + \\ & e_{BV}^1 N_{BV}^1 + e_{VV}^1 N_{VV}^1 + e_{AA}^2 N_{AA}^2 + e_{AB}^2 N_{AB}^2 + \\ & e_{BB}^2 N_{BB}^2 + e_{AV}^2 N_{AV}^2 + e_{BV}^2 N_{BV}^2 + e_{VV}^2 N_{VV}^2 \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde los e_{xy}^i son constantes de interacción efectiva entre las especies x é y i -esimos vecinos próximos, también los N_{xy}^i son el número de i -esimos vecinos próximos de pares x, y ($x, y = A, B$ o V), notemos que las vacantes son tratadas como un tercer tipo de átomo. El hamiltoniano (3.2) puede ser escrito como

$$H = \sum_{i,j}^{pvp} \sum_{\alpha,\beta} e_{\alpha,\beta}^1 P_i^\alpha P_j^\beta + \sum_{i,j}^{svp} \sum_{\alpha,\beta} e_{\alpha,\beta}^2 P_i^\alpha P_j^\beta \quad (3.3)$$

donde $P_i^\alpha = 1$, si el sitio i es ocupado por una especie- α y cero en otro caso. Definiendo una variable de espin en cada sitio i que toma los valores 1, -1, o 0 si el sitio es ocupado por una especie del tipo A, B ó V respectivamente. Podemos usar las siguientes identidades

$$\begin{aligned} P_i^A &= (S_i^2 + S_i)/2 \\ P_i^B &= (S_i^2 - S_i)/2 \\ P_i^V &= 1 - S_i^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

sustituyendo la ec.(3.4) en la ec.(3.3) obtenemos

$$\begin{aligned} H &= K^1 \sum_{i,j}^{pvp} S_i^2 S_j^2 + J^1 \sum_{i,j}^{pvp} S_i S_j + L^1 \sum_{i,j}^{pvp} S_i^2 S_j + \Delta^1 \sum_i S_i^2 + \\ &\mu^1 \sum_i S_i + K^2 \sum_{i,j}^{svp} S_i^2 S_j^2 + J^2 \sum_{i,j}^{svp} S_i S_j + L^2 \sum_{i,j}^{svp} S_i^2 S_j \\ &+ V_0^1 + \Delta^2 \sum_i S_i + V_0^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

donde

$$\begin{aligned} K^j &= \frac{1}{4}(e_{AA}^i + e_{BB}^i + 2e_{AB}^i) + e_{VV}^i + e_{AV}^i + e_{BV}^i \\ J^i &= \frac{1}{4}(e_{AA}^i + e_{BB}^i - 2e_{AB}^i) \\ L^i &= (e_{AA}^i - e_{BB}^i - (e_{AV}^i - e_{BV}^i)) \\ \Delta^i &= \frac{v_i}{2}(e_{AV}^i - e_{BV}^i - 2e_{AB}^i) \\ \mu^1 &= \frac{v_1}{2}(e_{AV}^i - e_{BV}^i) \\ V_0^i &= \frac{Nv_i}{2}e^i VV \end{aligned} \quad (3.6)$$

cuando x_A y x_B son constantes, los últimos tres términos en la ec.(3.5) no dependen de la configuración microscópica y pueden ser incluidos en un término constante $H_0(x_A, x_B)$. La ec.(3.5) puede ser considerado como un hamiltoniano de interacción espin-1 general. Esta es una generalización del modelo de Blume-Emery-Griffiths (BEG)[11] y este ha sido exitosamente usado al estudiar adsorbatos en superficies[12] y compuestos intercalados[13]. Este modelo (ABV) se reduce exactamente al modelo BEG cuando $L = \mu = 0$. Esta condición es satisfecha cuando A y B son partículas químicamente simétricas ($e_{AA} = e_{BB}$, $e_{AV} = e_{BV}$). Solo cuando $K = L = 0$, el hamiltoniano muestra

la misma forma como el modelo Ising, el cual es uno de los más usados para las aleaciones binarias. Esta condición es satisfecha cuando

$$\begin{aligned} e_{AA} &= e_{BB} = -e_{AB} \\ e_{AV} &= e_{BV} = \frac{1}{2}e_{VV} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Sin embargo esas condiciones son mas bien restrictivas, la aproximación que el hamiltoniano es del tipo Ising puede también ser echo bajo la hipótesis que la concentración de la vacante x_V es baja. En ese caso los términos que multiplican K y L en la ecuación (3.5) son aproximadamente constantes y en este caso el único termino relevante es el termino que contiene J . Entonces para bajas concentraciones de las vacantes, las propiedades de equilibrio de las aleaciones binarias pueden ser determinadas de un modelo de Ising cuyo comportamiento es extensivamente conocido para casi todos los tipos de redes.

$$H = \sum_{i,j}^{pvp} J^1 S_i S_j + \sum_{i,j}^{svp} J^2 S_i S_j \quad (3.8)$$

El signo de la constante J^1 determina si las partículas tienen una tendencia a separarse ($J^1 < 0$) en regiones A puro y B puro o forman estructuras ordenadas del tipo ABABA ($J^1 > 0$). Esta tendencia puede, en algunos casos, ser responsable de la aparición de una transición de fase en el sistema. Bajo y sobre ella el orden es solo de corto alcance. La existencia de tal transición de fase depende de la dimensionalidad de la red, la simetría de la red, el signo de J^1 , y las concentraciones x_A y x_B .

Los diagramas de fase de diferentes sistemas experimentales han sido reproducidos usando modelos de Ising, el cual ha sido aproximadamente resuelto usando métodos de campo medio y clusters variacional (CVM)[14], o métodos de simulación Monte Carlo. Aunque se ha usado dinámica molecular en el estudio del crecimiento de dominios[15] las aleaciones se estudian con gran facilidad con el método Monte Carlo en particular usando el modelo ABV[16], así por ejemplo Yaldram y Binder[17] han simulado el problema de separación de fases usando el mecanismo de vacantes.

En este trabajo la simulación se realizó usando el ensemble canónico. Un ensemble es una colección de sistemas preparados idénticamente que se encuentran en todos los microestados compatibles con el estado de equilibrio macroscópico de interés, este es un ensemble que considera los sistemas con tamaño fijo, al igual que la temperatura, pero la energía puede fluctuar, a continuación mostramos algo más detalladamente el ensemble canónico.

3.2. Ensemble canonico (N, T, V constantes)

Asumimos que el sistema de interés puede intercambiar energía con un sistema mucho mas grande llamado, *baño de calor* ó *baño térmico*, este es suficientemente grande que no es significativamente afectado por el sistema mas pequeño, por ejemplo si colocamos un vaso con agua fría en una habitación, la temperatura del agua eventualmente alcanzara la temperatura de sus alrededores por que el volumen del vaso es pequeño comparado con el volumen del cuarto, el agua fría no enfría el cuarto apreciablemente. Los números de partículas N_1 , N_2 y los volúmenes V_1 , V_2 son fijos para cada subsistema. La energía total será constante bajo nuestra hipótesis y también asumimos que los sistemas *interaccionan débilmente* de modo que podemos escribir

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.9)$$

donde E_1 y E_2 son las energías de los subsistemas. Definimos el número de estados $\Omega(E)$ como

$$\Omega(E) = \int_{E < E_\gamma < E + \delta E} d^{6N} x \quad (3.10)$$

La entropía $S(E)$ y la temperatura T estan dados mediante las relaciones

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3.12)$$

De nuestras hipótesis podemos asumir que $\Omega(E) = \Omega_2(E - E_1)\Omega_1(E_1)$. De la definición de entropía, ec.(3.11), notamos que esta es una función rápidamente creciente de Ω y que el producto $\Omega_1\Omega_2$ será un máximo cuando la entropía total sea máxima.

$$S(E, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \quad (3.13)$$

en el equilibrio como la entropía es máxima, entonces tenemos

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (3.14)$$

Como $\partial E_2 / \partial E_1 = -1$ encontramos, usando la ec.(3.12), que

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (3.15)$$

ó $T_1 = T_2 = T$. La partición mas probable de energía entre los dos subsistemas es una para la cual las dos temperaturas son las mismas. Esta es la base para la ley cero de la termodinámica. Para establecer el ensemble canónico, nosotros nuevamente consideramos dos subsistemas en contacto térmico de tal modo que el volumen y el número de partículas es mantenido fijo y que el subsistema 2 es mucho mayor que el subsistema 1. La probabilidad $p_C(E_1)dE_1$ que el subsistema 1 tenga una energía entre E_1 y $E_1 + dE_1$ es

$$p_C(E_1)dE_1 = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)dE_1}{\int \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)dE_1} \quad (3.16)$$

entonces tenemos que

$$\Omega_2(E - E_1) = \exp\left(\frac{S_2(E - E_1)}{k_B}\right) \quad (3.17)$$

como $E_1 \ll E$ podemos expandir S_2 en una serie de Taylor

$$S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E} + \frac{1}{2} E_1^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} + \dots$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (3.18)$$

La temperatura del sistema grande es T , entonces tenemos

$$\frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} = \frac{\partial(1/T)}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V_2, N_2} = -\frac{1}{T^2 C_2} \quad (3.19)$$

donde C_2 es la capacidad calorífica del subsistema 2 a V, N constante. Como el segundo sistema es mucho mas grande que el primero, entonces tenemos que

$$\Omega_2(E - E_1) = \text{const.} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (3.20)$$

con la notación $\beta = 1/(k_B T)$ encontramos que la ec.(3.16) puede ser reescrito como

$$p_C(E_1) = \frac{1}{Z_C} \Omega_1(E_1) \exp(-\beta E_1) \quad (3.21)$$

la densidad de probabilidad $p_C(E_1)$ es llamada distribución canónica, y el termino de normalización

$$Z_C = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \exp(-\beta E_1) \quad (3.22)$$

es la función de partición canónica. Podemos usar la ecuación (3.21) para obtener el ensemble medio de la cantidad A

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{Z_C} \int_{\Omega} dX A(X) \exp(-E_1(X)/k_B T) \quad (3.23)$$

donde X es un punto del espacio de fase.

3.3. El método Monte Carlo

El nombre *Método Monte Carlo* es usado para un grupo de métodos en el que el comportamiento dinámico exacto es reemplazado por un proceso estocástico. En el método Monte Carlo (MC)[18, 19, 20, 21] el sistema realiza caminos aleatorios en el espacio de configuración. Con el estado inicial tomado en una configuración arbitraria de las partículas. A cada estado se le asigna una probabilidad definida, y el sistema alcanza el equilibrio después de cierto número de pasos en el espacio de configuración, los valores medios obtenidos son promedios sobre varias configuraciones.

El método Monte Carlo (MC) se aplica a sistemas moleculares para predecir los valores promedio de las propiedades de estructuras en medios térmicos, estimar la distribución de cargas en moléculas, calcular constantes cinéticas de reacción, energías libres, constantes dieléctricas, coeficientes de compresibilidad, capacidades caloríficas y puntos de cambio de estado; etc. El método Monte Carlo recibe este nombre porque consiste en introducir números aleatorios en el cálculo, lo cual permite simular *efectos térmicos*. Muchos cálculos MC pueden ser vistos como intentos de estimar el valor de una integral (múltiple). Esto es particularmente cierto para las aplicaciones en termodinámica, mecánica estadística, cuando uno desea calcular el promedio térmico $\langle A \rangle_T$ de un observable $A(X)$ en el estado de equilibrio donde X es un punto del espacio de fase Ω .

Entonces veamos como se calcula, en principio, una integral simple por medio del método Monte Carlo.

3.3.1. Integración por el método Monte Carlo

Consideremos una integral de la forma

$$I = \int_a^b f(x)dx \quad (3.24)$$

para evaluar por el método MC, calculamos $f(x)$ en N puntos tomados aleatoriamente por medio de un muestreo uniforme en el intervalo $[a, b)$. Una aproximación a I es dada por

$$I = \bar{f} * (b - a) = \frac{b - a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (3.25)$$

el estimado del error estadístico en I será de acuerdo al teorema del límite central

$$\Delta = \sigma / \sqrt{N - 1} \approx \sigma / \sqrt{N} \quad (3.26)$$

donde σ^2 es la varianza, y es dado por

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f(x_i) - \bar{f})^2 \quad (3.27)$$

En las simulaciones MC los valores medios se obtienen por medio de varias mediciones entonces se puede demostrar que el error es dado por la desviación estándar de la media σ_m , ósea $\sigma_m = \sigma/\sqrt{N-1}$. Los limites del error pueden ser mejorados por medio del muestreo de mas puntos ó por reducir la varianza σ^2 . Esto ultimo puede ser logrado con el **muestreo por importancia**, consideremos alguna probabilidad $P(x)$, que es una aproximación a $f(x)$, escribamos la ecuación (3.24) como

$$I = \int_0^1 \frac{f(x)}{P(x)} P(x) dx \quad (3.28)$$

el estimado de I es obtenido con el uso de la **ley fuerte de los grandes números**:

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{P(x_i)} \quad (3.29)$$

Si $P(x)$ es una buena aproximación de $f(x)$, entonces la varianza de la suma en la ec.(3.29) es mucho menor que la varianza de la suma en la ec.(3.25). El echo que los integrandos de interés presenten picos muy agudos, hace del **muestreo por importancia** una necesidad. El tipo mas útil de métodos de **muestreo por importancia** para estos problemas es el **método de Metrópolis**.

3.3.2. Muestreo por importancia

Los métodos Monte Carlo se refieren, en un sentido muy general, a cualquier simulación de un sistema arbitrario el cual usa un algoritmo dependiente explícitamente de una serie de números pseudo aleatorios. El nombre del método, el cual deriva de la famosa ciudad casino, enfatiza la importancia de la aleatoriedad o de la probabilidad en él.

El Método MC es particularmente importante en la física estadística donde los sistemas tienen un gran número de grados de libertad y las cantidades de interés tales como los promedios térmicos no pueden ser calculados exactamente. En un sistema con N grados de libertad el promedio térmico de una cantidad A a la temperatura absoluta T es dado por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int A(x) \exp\left(-\frac{E(x)}{k_B T}\right) dx \quad (3.30)$$

en el caso de una aleación binaria, el espacio de fase es discreto, la integral en la anterior ecuación es remplazado por una suma sobre todas las configuraciones

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A(x_i) \exp\left(-\frac{E(x_i)}{k_B T}\right) \quad (3.31)$$

donde diferentes estados x corresponden a diferentes configuraciones y la función de partición es $Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E(x_i)}{k_B T}\right)$. En el caso de sistemas pequeños todas las configuraciones pueden ser enumeradas y los promedios térmicos pueden ser calculados con la ec.(3.31). Para grandes sistemas la enumeración completa es imposible con las computadoras actuales. En las simulaciones con MC esta dificultad es resuelta por el reemplazo del conjunto de todas las configuraciones en la ec.(3.31) por un subconjunto representativo manejable de M configuraciones, donde, M es mucho menor que el número total de configuraciones N . Un estimado para el promedio $\langle A \rangle$ es entonces obtenido como

$$\langle A \rangle_{est} = \frac{\sum_{l=1}^M A(x_l) \exp\left(-\frac{E(x_l)}{k_B T}\right)}{\sum_{l=1}^M \exp\left(-\frac{E(x_l)}{k_B T}\right)}. \quad (3.32)$$

Es claro que la exactitud del estimado dependerá directamente de la calidad del subconjunto representativo de las M configuraciones. En el método de muestreo simple por ejemplo, donde M configuraciones son elegidas aleatoriamente, la inmensa mayoría de las configuraciones tendrán energía muy diferente de la energía media del sistema a la temperatura T y su contribución al estimado será insignificante. A menos que M resulte tan grande como N o aun mayor. En general la ecuación de distribución de probabilidad del ensemble canónico tiene un pico muy agudo en la región del espacio de fases donde todas las variables extensivas son muy próximas a sus valores medios $\langle A \rangle$, es decir para muchas funciones $A(x)$, el producto de $A(x)$ por la función de distribución de probabilidad será significativo en donde la función de distribución de probabilidad es significativa, entonces obviamente apoyándonos en este echo escogemos con mayor probabilidad puntos del espacio de fase donde $A(x)$ es mas significativa este procedimiento es conocido como **muestreo por importancia**. Entonces la idea del **muestreo por importancia** en simulaciones de MC es elegir un conjunto representativo de configuraciones no completamente al azar, sino de una manera tal que la selección es de algún modo parcial hacia las configuraciones que son significativamente pobladas en el equilibrio. En general la probabilidad que una configuración dada x_l aparezca en la muestra representativa de las configuraciones es $P^{eq}(x_l)$, entonces

la ecuación (3.32) resulta en la ec.(3.33).

$$\langle A \rangle_{est} = \frac{\sum_{l=1}^M \frac{A(x_l) \exp\left(-\frac{E(x_l)}{k_B T}\right)}{P^{eq}(x_l)}}{\sum_{l=1}^M \frac{\exp\left(-\frac{E(x_l)}{k_B T}\right)}{P^{eq}(x_l)}} \quad (3.33)$$

En particular si las configuraciones son elegidas con la función de distribución de probabilidades del ensemble canónico, $P^{eq}(x) \propto \exp\left(-\frac{E(x)}{k_B T}\right)$, entonces los factores de Boltzmann se cancelan y el estimado para los valores térmicos medios resulta la ec.(3.34)

$$\langle A \rangle_{est} = \frac{\sum_{l=1}^M A(x_l)}{M} \quad (3.34)$$

Las muestras de configuraciones representativas con esta propiedad particularmente conveniente, donde la probabilidad de ocurrencia de una particular configuración sea proporcional al factor de Boltzmann, son generadas en el presente estudio por el algoritmo de Metrópolis.

3.3.3. El Algoritmo de Metrópolis

En mecánica estadística calculamos promedios de una cantidad A con la distribución canónica con la ayuda de la ec.(3.35)

$$\langle A \rangle = \sum_l P_l A_l \quad (3.35)$$

donde l denota un estado, A_l es el valor de A en ese estado y P_l es la función de distribución de probabilidad canónica para el sistema la que determina la probabilidad que el sistema se encuentre en el estado l

$$P_l^{eq} = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \quad (3.36)$$

donde E_l es la energía del sistema en el estado l .

El número de estados es tan grande como el número de grados de libertad N , es muy poco práctico el uso de la suma ec.(3.35), excepto si N es realmente pequeño. Sin embargo generalmente se está interesado en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. Las simulaciones MC provee un medio de estudiar grandes sistemas (aunque no infinito) numéricamente. En los métodos MC, más que sumar sobre todos los estados de la ec.(3.35), como recién vimos más arriba, uno escoge una fracción representativa de esos estados. Esto conduce a un estimado del promedio por lo que se tendrá errores estadísticos. Generamos

estos estados usando un procedimiento iterativo, discutido más abajo, el cual después de una distribución transitoria inicial de estados genera otros estados caracterizados por la distribución de probabilidad canónica, entonces el estimado del promedio es

$$\langle A \rangle_{est} = \frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} A(t) \quad (3.37)$$

donde t debemos imaginarlo como el tiempo, denota una configuración generada por el algoritmo, $A(t)$ es el valor de A en la configuración en el **tiempo** t y t_0 es el número de mediciones. A partir de argumentos estadísticos estándar, la diferencia del estimado $\langle A \rangle_{est}$ en la ec.(3.37) y el valor exacto de $\langle A \rangle$ en la ec.(3.35) es una variable aleatoria cuyo margen de errores es proporcional a $n^{-1/2}$ donde n es el número de mediciones estadísticas independientes; las configuraciones generadas por el algoritmo serán correlacionadas en general hasta un cierto tiempo de relajación τ , y así n sería menor que t_0 generalmente se tiene $n \approx t_0/\tau$, entonces la simulación comienza con el sistema en algún estado, digamos l_0 , generamos estocásticamente un subsiguiente conjunto de estados para lo cual daremos una marca de **tiempo** t ; $t = 0, 1, 2, \dots$, como simple ejemplo consideremos el modelo de Ising donde tenemos un conjunto de N espines interactuantes S_i , que toma los valores ± 1 . Una forma típica de generar estados subsiguientes será tomar aleatoriamente un espín luego cambiarlo con una probabilidad determinada, en $t = 0$ el estado del sistema es definitivamente l_0 , pero un tiempo después él puede estar en otro estado con probabilidad diferente de cero $P_l(t)$. Deseamos que en largos tiempos $P_l(t)$ se aproxime a P_l^{eq} :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_l(t) = P_l^{eq} \quad (3.38)$$

claramente la distribución inicial es muy diferente de esta distribución limite:

$$P_l(0) = \delta_{l,l_0} \quad (3.39)$$

la distribución inicial es convergente después de un tiempo transitorio por una juiciosa elección de las **razones de transición** $\omega_{l \rightarrow m}$, donde esta última es la probabilidad que dado el sistema en el estado l en el tiempo t entonces estará en el estado m en el tiempo $t + 1$. La evolución de las probabilidades sigue la ecuación maestra

$$P_l(t+1) - P_l(t) = \sum_{m \neq l} (P_m(t)\omega_{m \rightarrow l} - P_l(t)\omega_{l \rightarrow m}) \quad (3.40)$$

El primer término del lado derecho describe transiciones al estado l desde m , mientras que el segundo término describe transiciones fuera del estado

l , notemos que los términos con $m \neq l$ contribuyen. Podemos definir $\omega_{l \rightarrow l}$ que es la probabilidad de que el sistema persista en el estado l , $\omega_{m \rightarrow l} = 1 - \sum_{m \neq l} \omega_{l \rightarrow m}$, o equivalentemente hallamos

$$\sum_m \omega_{l \rightarrow m} = 1 \quad (3.41)$$

La ec.(3.41) implica que la ecuación maestra puede ser escrita como

$$P_l(t+1) = \sum_m P_m(t) \omega_{m \rightarrow l} \quad (3.42)$$

donde el término $m = l$ está incluido, claramente la ecuación maestra preserva la normalización de la probabilidades $\sum_l P_l(t+1) = \sum_m P_m(t) = 1$, como $\sum_{l,m} P_m(t) \omega_{m \rightarrow l} = \sum_{l,m} P_l(t) \omega_{l \rightarrow m}$, para comprobar esto solo intercambiamos los índices mudos l, m en una de las expresiones anteriores así obtenemos la otra. Claramente una condición necesaria para que el método trabaje es que la distribución canónica P^{eq} , sea una distribución estacionaria: $P_l(t) = P_l^{eq}$ para todo l , entonces $P_l(t+1) = P_l^{eq}$, lo cual requiere de la ec.(3.40) que

$$\sum_m P_l^{eq} \omega_{l \rightarrow m} - P_m^{eq} \omega_{m \rightarrow l} = 0 \quad (3.43)$$

o equivalentemente de la ec.(3.42), necesita que

$$P_l^{eq} = \sum_m P_l^{eq} \omega_{m \rightarrow l} \quad (3.44)$$

En la práctica, el carácter estacionario es alcanzado al hacer que cada término de la ec.(3.43) se anule

$$P_l^{eq} \omega_{l \rightarrow m} = P_m^{eq} \omega_{m \rightarrow l} \quad (3.45)$$

la cual es conocido como condición de balance detallado. Puesto que la distribución de equilibrio es dada por la ecuación (3.36) la condición de balance detallado puede escribirse como

$$\frac{\omega_{l \rightarrow m}}{\omega_{m \rightarrow l}} = e^{-\beta(E_f - E_i)} \quad (3.46)$$

notemos que la condición de balance detallado determina solo un cociente de razones de transición, entonces hay muchas posibles elecciones de $\omega_{l \rightarrow m}$ que satisfacen esta condición. Una forma común de implementar un movimiento de MC es primero elegir un estado de prueba m como estado posible para el sistema en $t+1$, la probabilidad que el estado del sistema en $t+1$ sea m si el estado en el tiempo t fue l es dado por la matriz U_{lm} . Esta satisface

la condición $\sum_m U_{lm} = 1$, y es elegido usualmente simétrica. El estado m es entonces aceptado como el estado en $t + 1$, con alguna probabilidad $a_{l \rightarrow m}$.

$$\omega_{l \rightarrow m} = U_{lm} a_{l \rightarrow m} \quad (3.47)$$

de otro modo el estado en $t+1$ es el viejo estado en t . Por ejemplo en el modelo Ising [22, 23, 24] el estado m es frecuentemente elegido como un estado donde uno de los espines elegidos al azar en el estado l ha sido invertido en este caso $U_{lm} = \frac{1}{N}$, donde N es el número de sitios, si l y m difieren por un simple espín cambiado y cero en los otros casos. Se genera un número al azar r , con distribución uniforme entre 0 y 1, si $r < a_{l \rightarrow m}$ el movimiento es aceptado y el estado m en el tiempo $t + 1$ es aceptado, en caso contrario el movimiento es rechazado y el estado en $t+1$ es l , igual que en t , después de probar N espines decimos que es un simple barrido de MC, este lo tomamos como una unidad de tiempo, podemos barrer la red aleatoriamente o en una forma ordenada. Regresando a la discusión general, la diferencia de energía es $\Delta E = E_m - E_l$ y la condición de balance detallado para a es claramente

$$\frac{a_{l \rightarrow m}}{a_{m \rightarrow l}} = \frac{\omega_{l \rightarrow m}}{\omega_{m \rightarrow l}} \quad (3.48)$$

(para una matriz de proposición simétrica U_{lm}). Esto es satisfecho por

$$a_{l \rightarrow m} = F(e^{-\beta \Delta E}) \quad (3.49)$$

donde F es alguna función que satisface $0 \leq F(x) \leq 1$, ya que las probabilidades no pueden ser menores que cero ni mayores que uno. Y además,

$$\frac{F(x)}{F(\frac{1}{x})} = x \quad \text{para todo } x \quad (3.50)$$

dos elecciones son posibles:

1. El algoritmo de Metrópolis[22]-[24]

$$F(x) = \min(1, x) \quad (3.51)$$

en esta proposición siempre se acepta el movimiento si se gana energía, pero solo se acepta con probabilidad $\exp(-\beta \Delta E)$ si hay costo de energía, osea si $\Delta E > 0$.

2. En todo caso también podemos elegir

$$F(x) = \frac{x}{1+x} \quad (3.52)$$

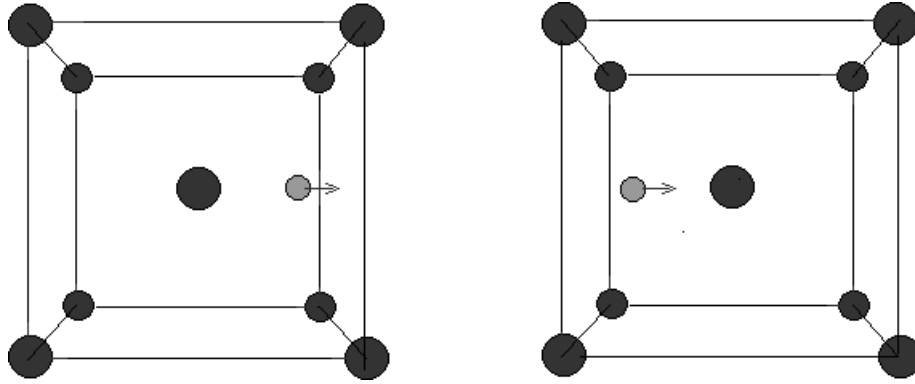


Figura 3.1: Condiciones periódicas de frontera, el átomo de la cara derecha de la red BCC es reinsertada en la cara izquierda opuesta.

a la cual le corresponde una probabilidad de aceptación

$$\frac{1}{1 + e^{\beta\Delta E}} \quad (3.53)$$

sin importar el signo de ΔE . Para el modelo de Ising donde cada espín solo puede estar en uno de dos estados este es un ejemplo del método del **baño de calor o algoritmo de Glauber**, donde después del movimiento la probabilidad de la variable alterada es independiente de su valor antes del movimiento y corresponde a un equilibrio térmico local para esa variable en su entorno instantáneo.

3.4. Condiciones de frontera

¿Qué es lo que debemos hacer en las fronteras de nuestro sistema simulado?. Una posibilidad es nada en especial: el sistema simplemente termina, y los átomos cerca de la frontera deben tener menos vecinos que los átomos dentro del volumen, en otras palabras la muestra debe ser rodeada por superficies. A menos que nosotros realmente busquemos simular un cluster de átomos, la situación no es realista.

Una solución a este problema es usar condiciones periódicas de frontera (Periodic Boundary Conditions, PBC). Cuando usamos PBC, las partículas son encerradas en una caja y nosotros podemos imaginar que esta caja es replicada al infinito por una traslación de esta en las tres direcciones cartesianas, llenando completamente el espacio. En otras palabras, si una de nuestras partículas es colocada en la posición \mathbf{r} en la caja, asumimos que esta partícula realmente representa un conjunto infinito de partículas localizadas en

$\mathbf{r} + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$, donde $l, m, n = -\infty, \infty$, son números enteros, y $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ son los vectores correspondientes a los lados de la caja. Todas esas partículas **imágenes** se mueven juntas, y en efecto sólo una de ellas es representada en el programa de computación. El punto clave es que ahora cada partícula i en la caja debe ser imaginada interactuando no sólo con las otras partículas j en la caja, si no también con sus imágenes en las cajas vecinas. Es decir, las interacciones pueden ir a través de las fronteras de las cajas. En efecto, uno puede fácilmente ver que hemos eliminado virtualmente los efectos de superficie de nuestro sistema, y al mismo tiempo la posición de la frontera de la caja no tiene efectos –esto es, una traslación de la caja con respecto a la partícula deja las fuerzas inalteradas–.

Además el uso de PBC tiene el efecto que cuando una partícula cruza una cara de la caja de simulación, es reinsertada en la cara opuesta (en la figura 3.1 el átomo que cruza la cara derecha de una red BCC es reinsertada en la cara izquierda). También, podemos decir que las fuerzas que actúan en un átomo con coordenadas en los exteriores de la caja de simulación son las mismas como si el átomo fuese colocado en el centro de la caja.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Resultados y discusión

En esta tesis simulamos el fenómeno de ordenación de dos aleaciones binarias con orden $L1_2$ y B2, correspondiendo a la aleación Cu_3Au y FeAl respectivamente en un amplio rango de temperaturas. La simulación se realizó en dos redes rígidas diferentes una FCC y la otra BCC, usando condiciones periódicas de frontera para reducir los efectos de tamaño finito. Las redes tienen $N=32000$ y $N=16000$ sitios (FCC y BCC respectivamente), el tiempo de calculo de los programas es proporcional al número de sitios aproximadamente, las simulaciones fueron efectuadas para las energías de ordenación J^k , para el Cu_3Au : $J^1=0.03$ eV, $J^2=-0.001$ eV que nos la proporcionó el Dr. Kurt Binder[25] y para el FeAl : $J^1=1.0$ eV, $J^2=0.167$ eV $J^3=-0.208$ eV, energías usadas en un estudio previo sobre difusión en un modelo de aleación B2[26]. En este punto definimos la unidad de tiempo, Paso de Monte Carlo (PMC), como el intento de N intercambios (intercambios átomo-vacante), es decir un intento de intercambio por sitio. En la figura 4.1 se muestra el camino recorrido por la vacante durante 2 pasos de Monte Carlo en la red FCC y en la figura 4.2 se muestra el camino recorrido en la red BCC. Es importante notar que este movimiento no es físico es decir no corresponde a uno que tiene lugar en la aleación bajo estudio si no que es una sucesión de posibles posiciones de la vacante en los también posibles estados de la aleación, sin embargo los observables calculados en la simulación son correctos, por ejemplo podemos calcular el desplazamiento cuadrático medio de los átomos o de la vacante y estas si se corresponden con la realidad física. No obstante, para calcular este desplazamiento cuadrático medio debemos monitorear el movimiento no físico de la vacante o de los átomos. En el proceso de la simulación hemos usado la dinámica de Kawasaki restringida la cual propone intercambios de

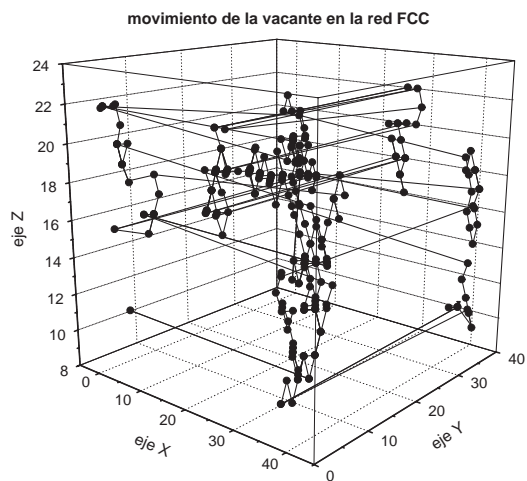


Figura 4.1: Camino de la vacante para una red FCC con 20 celdas unidad por dimensión y en un tiempo de 2 PMC (pasos de Monte Carlo).

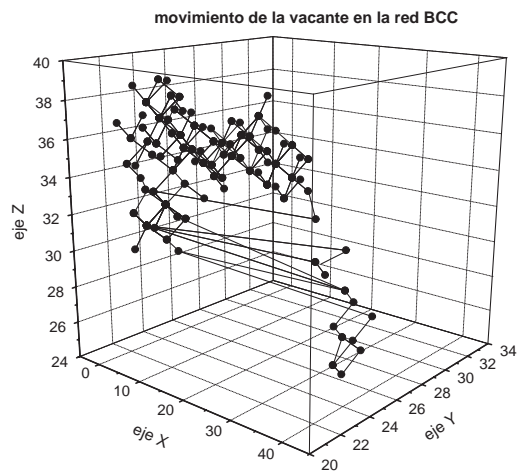


Figura 4.2: Camino de la vacante para una red BCC con 20 celdas unidad por dimensión y en un tiempo de 2 PMC (pasos de Monte Carlo).

los vecinos más próximos átomo–vacante.

4.2. Parámetros de orden

Un método para determinar la ordenación en la aleación es calcular un parámetro de orden de largo alcance (LRO), y un parámetro de orden de corto alcance (SRO), el parámetro de largo alcance caracteriza el grado de orden sobre grandes distancias, ya que en una aleación completamente ordenada existen grandes distancias en el interior del cristal dentro de las cuales se encuentran siempre los átomos A en un cierto conjunto de posiciones reticulares (llamado subred A) y los átomos B sobre otro conjunto (llamado subred B) este parámetro toma valores que varían desde 0 a 1 cuando aumenta el orden. El parámetro de orden de corto alcance caracteriza el grado de orden sobre cortas distancias, en efecto desde el punto de vista del orden de largo alcance, una red puede estar desordenada y no obstante todavía podemos observar que casi todos los átomos tienen como vecinos a átomos de diferente tipo, ósea tienen un entorno que es semejante al que poseen los átomos de su tipo en el estado completamente ordenado. En otras palabras, si uno fuera a emplear el número relativo de vecinos más próximos distintos como un criterio para caracterizar el orden, entonces la red tiene un alto grado de orden. Y es, precisamente, este criterio de caracterización del orden el empleado en la definición de los parámetros de corto alcance. Este parámetro toma valores entre 0 y 1 que corresponden al estado completamente desordenado y completamente ordenado respectivamente, estos estados se obtienen, teóricamente a $T = 0K$ y temperatura infinita, respectivamente.

4.2.1. Parámetros de orden de largo alcance

La red FCC

La cantidad LRO que calculamos es el parámetro de orden de largo alcance (Long Range Order). En el caso de la red FCC *perfecta*, ésta tiene un espaciamiento a y tamaño lineal aL . Los resultados se obtuvieron usando condiciones periódicas de frontera. El número de sitios en la red es $N = 4L^3 = N_A + N_B + N_v$, $L = 20$. El sistema se representa por medio de variables espín S_i que identifican a los átomos, y estas variables pueden tomar tres valores: +1, -1, 0 cuando la i -ésima posición de la red es ocupado por un átomo B, un átomo A, o una vacante respectivamente. En este trabajo se ha enfocado el caso $N_v = 1$ para simular una aleación AB_3 tal como el Cu_3Au , con una pequeña concentración de vacantes, este sitio vacante se escoge al

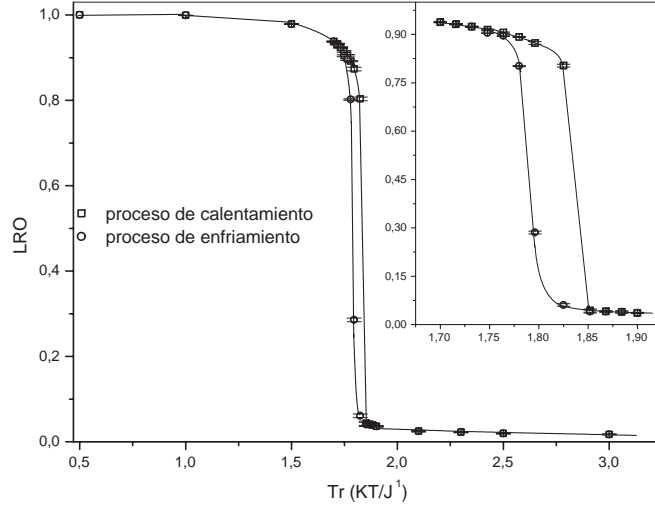


Figura 4.3: Parámetro de orden LRO para la red FCC en función de la temperatura reducida. La figura interior muestra la histéresis. Los cuadrados corresponden al calentamiento, y los círculos corresponden al enfriamiento.

azar siendo finalmente un átomo A o B el elegido para ser eliminado, quedando su ubicación vacía.

Es conocido que para $J^1 > 0$ el sistema tiende a ordenarse a bajas temperaturas. La fase ordenada es llamada estructura $L1_2$, en la simulación de este sistema consideramos la red FCC como cuatro subredes cúbicas simples superpuestas (llamadas α , β , γ , δ); el orden perfecto $L1_2$ consiste en tres subredes ocupadas por las especies B mientras que la otra es ocupada por la especie A, de tal modo que ella es cuadruplemente degenerada. Los cuatro tipos equivalentes de dominios ordenados serán llamados dominios α , β , γ , δ conforme a la subred la cual contiene las especies minoritarias A. El orden es descrito por el siguiente parámetro de largo alcance LRO, el cual se ha definido[27] como

$$LRO = \frac{|\Psi_1| + |\Psi_2| + |\Psi_3|}{3} \quad (4.1)$$

con

$$\Psi_1 = \frac{2}{N} \sum_{ijk\xi\eta\zeta} S_{ijk\xi\eta\zeta} (-1)^\xi$$

$$\Psi_2 = \frac{2}{N} \sum_{ijk\xi\eta\zeta} S_{ijk\xi\eta\zeta} (-1)^\eta$$

$$\Psi_3 = \frac{2}{N} \sum_{ijk\xi\eta\zeta} S_{ijk\xi\eta\zeta} (-1)^\zeta$$

donde $S_{ijk\xi\eta\zeta}$ es la variable espín en la posición $\vec{r}_{ijk\xi\eta\zeta} = a(i + \xi/2, j + \eta/2, k + \zeta/2)$; i, j, k toman los valores de 1 a L y el vector (ξ, η, ζ) toma los valores $(0,0,0)$, $(0,1,1)$, $(1,0,1)$ y $(1,1,0)$ apuntando a la posición de las cuatro subredes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ respectivamente además en el proceso de la simulación tomamos $a = 1$ y $L = 20$. En la figura 4.3 presentamos el parámetro de orden LRO como función de la temperatura reducida $Tr = KT/J^1$, en la simulación se consideró interacciones pares solo hasta los primeros vecinos más próximos. Nuestros resultados confirman que la transición es de primer orden[28]. La transición de fase es de primer orden puesto que transiciones de este tipo generalmente exhiben **histéresis** la cual puede también ser tomada como la característica de una transición de primer orden[29], la temperatura crítica ha resultado igual a $T_C = 1.82 \pm 0.025 J^1/k_B$. En la figura 4.4 comparamos el parámetro de orden de largo alcance LRO en los casos cuando en la aleación consideramos solo interacciones pares entre primeros vecinos más próximos (cuadrados) y cuando en la aleación consideramos interacciones pares hasta los segundos vecinos más próximos (triángulos), ambas curvas corresponden a ciclos de calentamiento. Es importante reportar que en el caso de la red FCC fue más difícil crear estados ordenados desde un estado inicial desordenado que el caso inverso, el cual es muy fácil, se encontró efectos pronunciados de metaestabilidad cuando nos aproximamos a la transición de primer orden desde el lado desordenado. Esta dificultad la resolvimos, atravesando el punto de transición con pasos de temperatura muy pequeños. Resumiendo en los procesos de calentamiento se puede atravesar el punto de transición con intervalos arbitrarios de temperatura, por el contrario en los procesos de enfriamiento a fin de evitar efectos de metaestabilidad, los cuales nos conducirían a resultados erróneos, es necesario atravesar el punto de transición con pasos de temperatura muy pequeños, como se puede observar en la figura 4.3 (ver figura interior). Podemos también afirmar que como es más difícil crear orden desde el desorden que viceversa, entonces encontramos pronunciados efectos de metaestabilidad cuando uno se aproxima a la transición de primer orden desde el lado desordenado. En la figura 4.5 presentamos la derivada del parámetro de orden de largo alcance LRO con respecto a la temperatura reducida Tr . Los círculos corresponde a interacciones pares hasta los primeros vecinos más próximos y los triángulos corresponden a interacciones pares hasta los segundos vecinos más próximos en este caso encontramos que la temperatura crítica es $T_C = 2.01 \pm 0.018 J^1/k_B$, ambos casos corresponde a ciclos de calentamiento. En la figura 4.6 mostramos la energía de equilibrio del sistema AB_3 cuando los átomos en el sistema interactúan por medio de in-

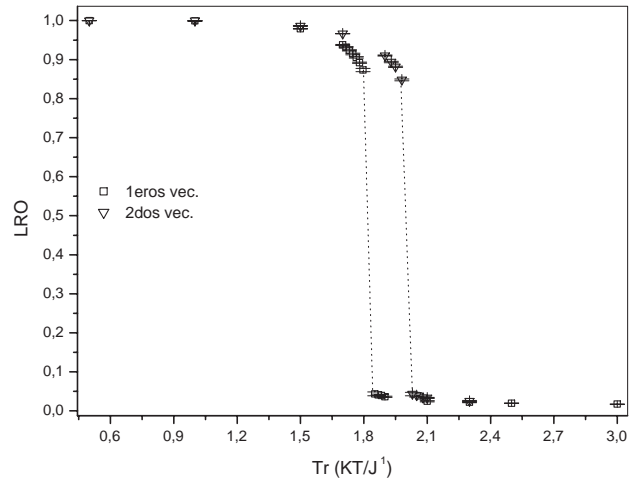


Figura 4.4: Parámetro de orden LRO para la red FCC como función de la temperatura reducida. Los cuadrados corresponden a interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos y los triángulos corresponden a interacciones pares hasta segundos vecinos más próximos.

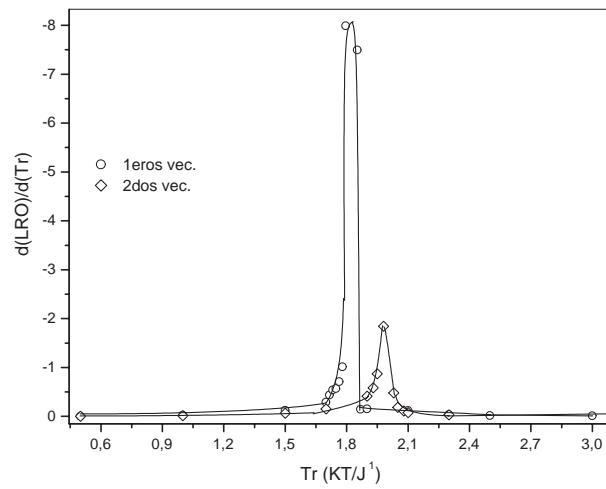


Figura 4.5: Derivada del parámetro LRO con respecto a la temperatura reducida para la red FCC.

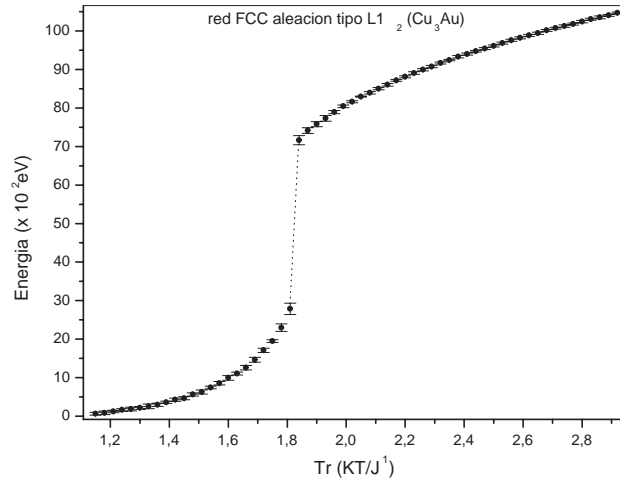


Figura 4.6: Energía de la aleación FCC en función de la temperatura reducida. 12000 PMC para el equilibrio, 500 PMC para los promedios.

teracciones pares hasta primeros vecinos más próximos solamente, en función de la temperatura reducida Tr . En la figura 4.7 presentamos la capacidad calorífica del sistema a volumen constante C_V estos valores se obtuvieron derivando los valores de la figura 4.6. Donde $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, los valores tanto de la figura 4.6 y 4.7 se obtuvieron a través de ciclos de calentamiento con pasos de temperatura reducida $\Delta T = 0.03$, se realizaron 11 medidas independientes, luego se promediaron y calcularon errores estadísticos. Es importante indicar aquí que esta capacidad calorífica debe llamarse capacidad calorífica de configuración, puesto que esta es asociada al fenómeno de ordenación, lo mismo sucede con la entropía puesto que existe una contribución a la entropía asociada con la configuración del sistema, esta contribución se llama frecuentemente entropía configuracional o entropía de configuración. La transformación orden–desorden tiene un efecto marcado sobre el calor específico de la aleación, puesto que para llevar los átomos desde las posiciones correctas a las falsas es necesario proporcionar energía al sistema, ya que el estado de orden perfecto es el de mínima energía. Como a la temperatura crítica ocurre una transición de primer orden por ende existe un calor latente entonces podemos demostrar que la capacidad calorífica se hace infinita a la temperatura crítica, en efecto, como la capacidad calorífica es proporcional a la derivada de la entropía con respecto a la temperatura –y como existe un calor latente esto implica que la entropía es discontinua– por tanto la capacidad calorífica es infinita en el punto de transición. El razonamiento

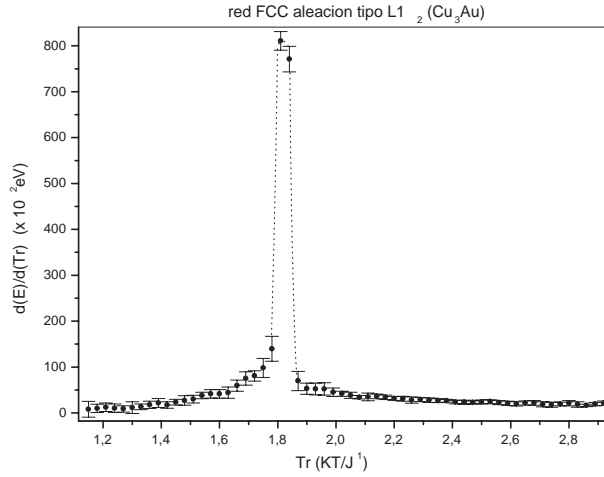


Figura 4.7: Capacidad calorífica de configuración en función de la temperatura Tr .

anterior nos obliga a concluir que en la gráfica de la figura 4.7, no podemos unir los dos puntos cuyas abscisas son adyacentes a la temperatura crítica es decir los puntos más próximos cuyas abscisas están a uno y otro lado de la temperatura crítica.

La red BCC

Por otra parte en la simulación MC en el caso de la red BCC *perfecta*, también usamos condiciones periódicas de frontera, la red típica consiste de un número igual de átomos de tipo A (N_A) y B (N_B) luego eliminamos al azar un átomo A o B esta representara una vacante, $N_V = 1$, $N = 2L^3$, y $N = N_A + N_B + N_C$. En una primera aproximación, solo interacciones pares ϵ_{XY}^k fueron incluidas en el hamiltoniano del sistema, donde X, Y es igual a A, B o V , en el caso de la red BCC nosotros consideramos interacciones hasta a los terceros vecinos mas próximos, i.e., $k = 1, 2$ o 3 , en el caso de la red FCC solo se consideraron interacciones hasta segundos vecinos solamente, $k = 1, 2$ aquí también tomamos $L = 20$. La fase ordenada es llamada estructura B2, en la simulación de este sistema consideramos la red BCC como dos subredes cúbicas simples superpuestas (llamadas α, β); el orden perfecto B2 consiste en una subred ocupada por la especie B mientras que la otra es ocupada por la especie A, de tal modo que ella es doblemente degenerada. Los dos tipos equivalentes de dominios ordenados serán llamados dominios α, β conforme a la subred la cual contiene la especie A. El grado de orden en la red BCC fue

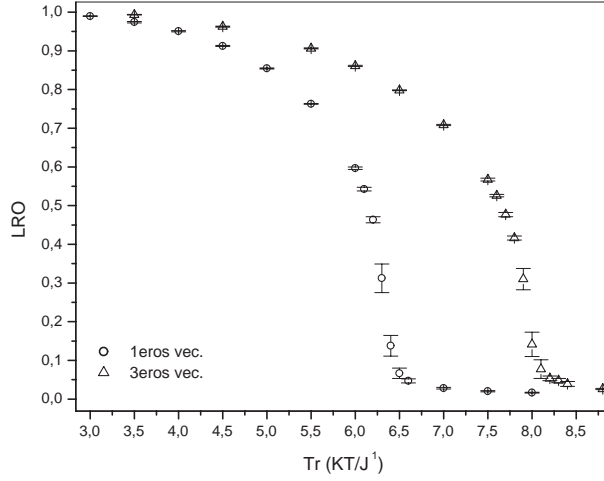


Figura 4.8: Parámetro de orden LRO como función de la temperatura reducida para la red BCC, 14000 PMC para el equilibrio, 1000 PMC para los promedios.

observado en la forma usual, el parámetro de orden de largo alcance LRO fue definido como una suma independiente sobre ambas subredes α, β con signo

$$LRO = \frac{1}{N} \left(\sum_{\alpha} S_i - \sum_{\beta} S_i \right) \quad (4.2)$$

diferente donde S_i es la variable de espín en la posición \vec{r}_i , además \vec{r}_i está en la subred α en el primer sumando y en la subred β en el segundo sumando de la ec. (4.2). En la figura 4.8 presentamos el parámetro de orden de largo alcance LRO para el sistema (aleación binaria AB-FeAl), los resultados se obtuvieron sobre ciclos de calentamiento con interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos solamente el cual corresponde la curva de círculos, y también obtuvimos resultados sobre ciclos de calentamiento para interacciones pares entre los átomos del sistema hasta terceros vecinos más próximos, estos son presentados en la curva de triángulos. El sistema presenta una transición de fase orden-desorden de segundo tipo o segundo orden puesto que el orden cambia continuamente hasta cero, por tanto no puede existir cambio de volumen ni entropía en el punto de transición o sea a la temperatura crítica T_c . Este modelo exhibe una transición de fase orden-desorden desde la fase desordenada A2 a la fase ordenada B2 con una temperatura crítica o de transición $T_C = 6.3 \pm 0.013 J^1/k_B$, para el sistema con interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos. Para el sistema con interacciones pares

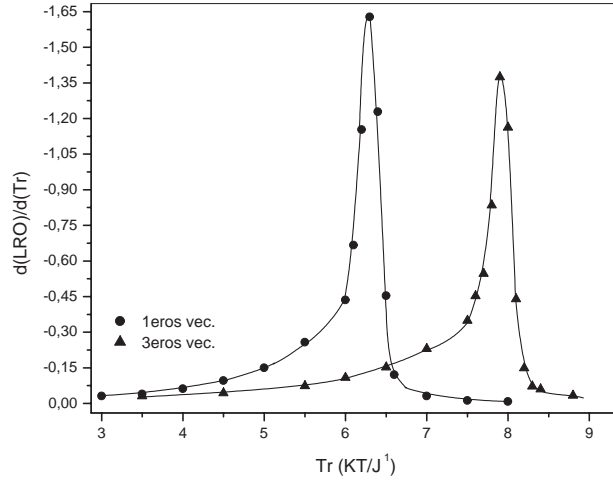


Figura 4.9: Derivada del parámetro LRO con respecto a la temperatura reducida para la red BCC.

hasta los terceros vecinos más próximos encontramos que la temperatura de transición es $T_C = 7.9 \pm 0.021 J^1/k_B$, resultado conforme a un trabajo previo de F. Schmid y K. Binder[30]. En la figura 4.9 presentamos la derivada del parámetro de orden de largo alcance LRO con respecto a la temperatura reducida Tr . Los círculos corresponden a interacciones pares hasta los primeros vecinos más próximos y los triángulos a terceros vecinos más próximos. Las derivadas se realizaron a los valores medios de la gráfica de la figura 4.8, razón por la que no pudimos hallar los respectivos rangos de errores (errores estadísticos). En la figura 4.10 mostramos la energía de equilibrio del sistema AB, cuando los átomos en el sistema interactúan por medio de interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos solamente, en función de la temperatura reducida Tr , las mediciones se efectuaron durante ciclos de calentamiento. En la figura 4.11 presentamos la capacidad calorífica del sistema a volumen constante C_V donde, $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, estos valores se obtuvieron derivando los valores obtenidos en cada simulación de la figura 4.10, luego los promediamos como siempre. Los valores tanto de la figura 4.10, como de la figura 4.11 se obtuvieron a través de ciclos de calentamiento con pasos de temperatura reducida $\Delta T = 0.1$, se realizaron 24 medidas independientes. Nosotros hemos verificado que los resultados permanecieron inalterados cuando se cambia la dimensión de la celda de simulación, con la condición que el número de simulaciones (runs) independientes fuesen incrementados para obtener estadísticas equivalentes. Es importante reportar que en el caso

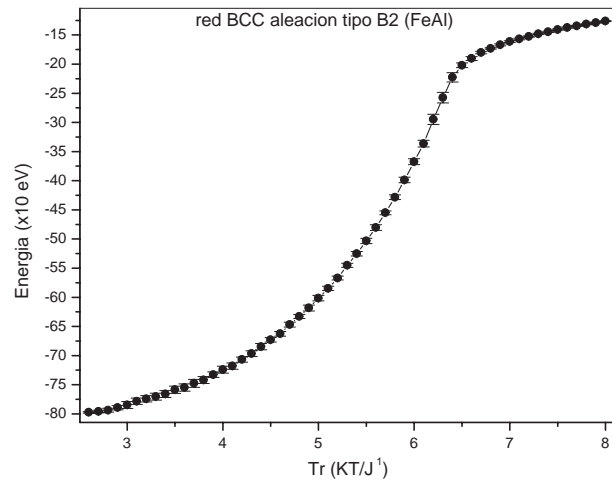


Figura 4.10: Energía de la aleación en función de la temperatura reducida para la red reducida, 14000 PMC para el equilibrio, 1000 PMC para los promedios .

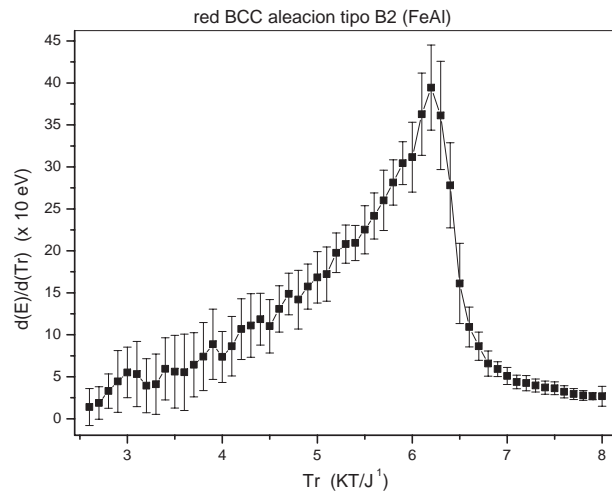


Figura 4.11: Capacidad calorífica de configuración en función de la temperatura reducida para la red BCC.

de la red BCC no fue muy difícil crear estados ordenados de equilibrio desde uno inicial desordenado, el caso inverso es obviamente muy fácil. Por tanto no encontramos efectos de metaestabilidad muy pronunciados cuando nos aproximamos a la transición de segundo orden desde el lado desordenado.

4.2.2. Parámetros de orden de corto alcance

Partiendo de un átomo de referencia A las i -ésimas cáscaras que le rodean son examinadas y las probabilidades P_{AB}^i de encontrar átomos diferentes B dentro de esa cáscara i son divididas por la concentración total c_B de especies atómicas B. Una forma equivalente de interpretar las probabilidades es que ellas pueden ser tomadas como la proporción de átomos B en la i -ésima esfera de coordinación relativo a un átomo A arbitrario, promediados sobre todos los átomos A en la red. Esos parámetros son conocidos como parámetros de orden de corto alcance de Warren-Cowley SRO i :

$$SRO_i = 1 - \frac{P_{AB}^i}{c_B} = 1 - \frac{P_{BA}^i}{c_A} \quad (4.3)$$

Las distribuciones atómicas aleatorias corresponden a un SRO1 nulo, porque p_{AB}^1 , la probabilidad de encontrar pares A-B es igual c_B . Como el número de pares A-B es igual al número de pares B-A entonces $c_A P_{AB}^i = c_B P_{BA}^i$, de tal modo que las definiciones dadas por la ec. (4.3) son realmente equivalentes. En el caso de la red FCC simulamos para los casos $i = 1$ o 2 , y para el caso de la red BCC, i toma los valores $1, 2$ o 3 .

La red FCC

La figura 4.12 muestra el parámetro de corto alcance de Warren-Cowley SRO1 en función de la temperatura reducida, la curva de cuadrados corresponde a interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos el cual corresponde la curva de círculos, la curva de triángulos corresponde a interacciones pares en el sistema hasta terceros vecinos más próximos. La figura 4.13 muestra el parámetro de corto alcance de Warren-Cowley SRO2 en función de la temperatura reducida. De ambas figuras podemos ver que, en general, en una aleación con parámetro de orden de largo alcance LRO diferente de 1 mostrará correlaciones de orden local, es decir que cuando en la red el orden de largo alcance casi desaparece el orden de corto alcance aún existe, esto se ve más claramente para temperaturas mayores que la temperatura de transición T_C a las cuales el valor del parámetro de corto alcance no este próximo a cero lo cual implica un grado de correlación local importante. El parámetro de orden de corto alcance SRO1 a bajas temperaturas toma un

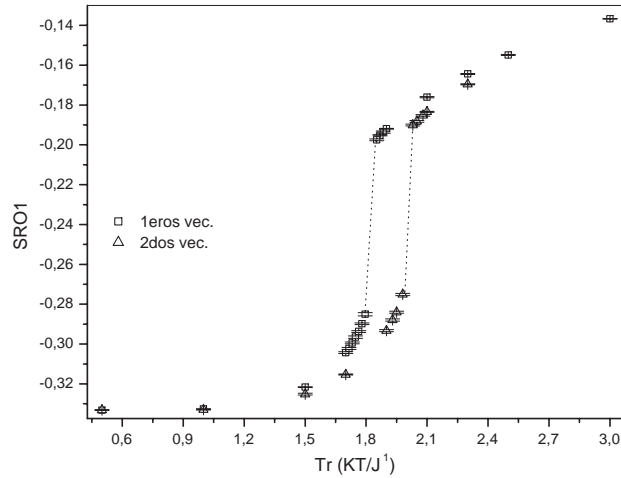


Figura 4.12: Parámetro de orden de corto alcance SRO1 para la red FCC.

valor muy próximo a $-1/3$ luego para temperaturas altas el parámetro decrece, presentando una discontinuidad en la temperatura de transición lo cual implica una discontinuidad en las magnitudes termodinámicas, es decir una transición de primer orden. El parámetro de orden de corto alcance SRO2 a bajas temperaturas toma valores muy próximos a 1, decreciendo también para mayores temperaturas, de igual forma presenta un salto en los valores de tal parámetro.

La red BCC

La figura 4.14 muestra el parámetro de corto alcance de Warren-Cowley SRO1 en función de la temperatura reducida para la aleación AB, los resultados han sido tomados durante ciclos de calentamiento, la curva de círculos corresponde a interacciones pares hasta primeros vecinos más próximos solamente, la curva de triángulos corresponde a interacciones pares en el sistema hasta terceros vecinos más próximos. La figura 4.15 muestra el parámetro de orden SRO2 en un amplio rango de temperaturas para la aleación AB y la figura 4.16 muestra el parámetro de orden SRO3 en función de la temperatura reducida para la aleación en cuestión. Es importante resaltar aquí que la inclusión de interacciones pares a mayores distancias, no introduce, cualitativamente hablando, un comportamiento de los parámetros de orden muy diferente que el comportamiento de dichos parámetros de orden para la aleación cuando se consideran interacciones pares a menores distancias, la diferencia es cuantitativa puesto la introducción de interacciones a mayores distancias

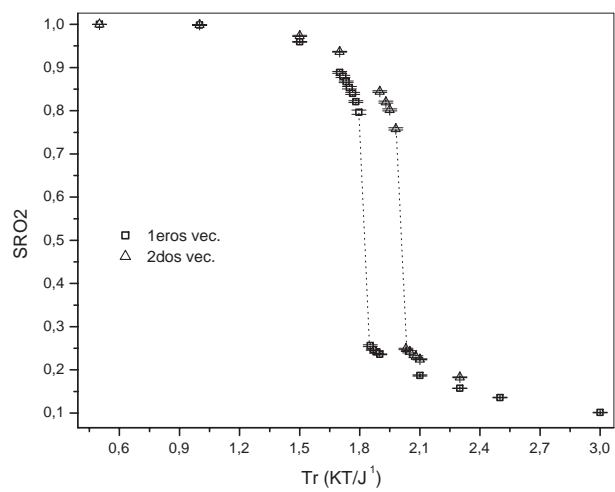


Figura 4.13: Parámetro de orden de corto alcance SRO_2 para la red FCC.

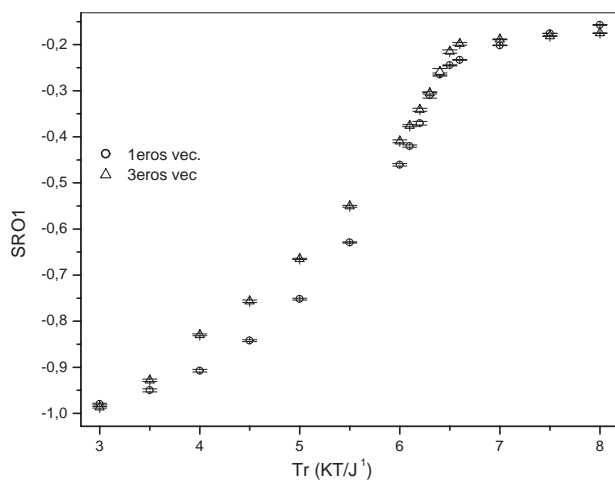


Figura 4.14: Parámetro de orden de corto alcance SRO_1 para la red BCC.

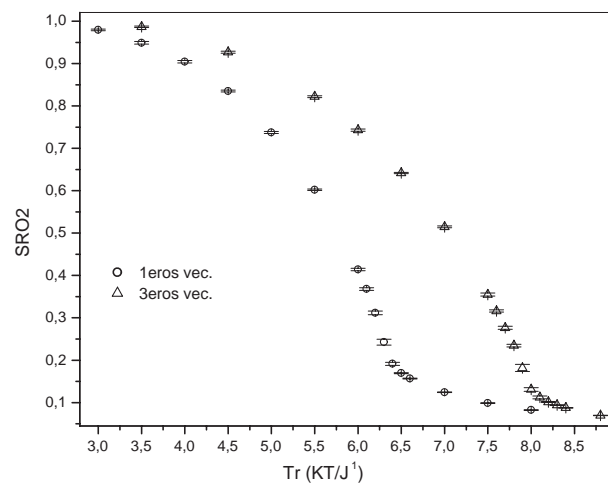


Figura 4.15: parámetro de orden de corto alcance SRO2 para la red BCC.

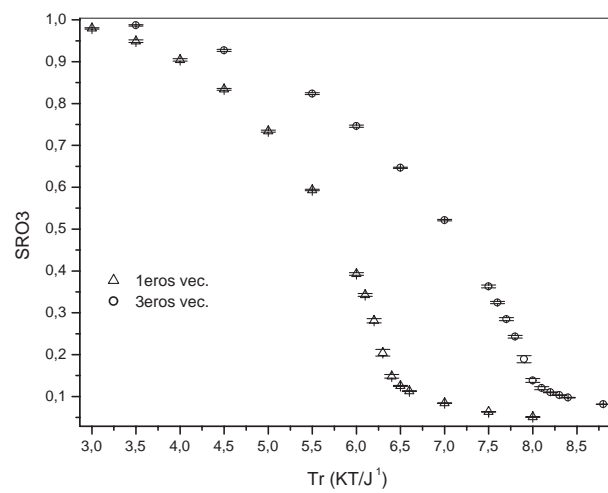


Figura 4.16: Parámetro de orden de corto alcance SRO3 para la red BCC.

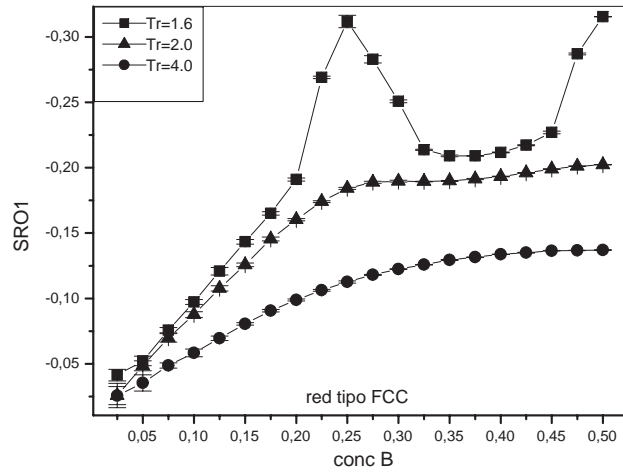


Figura 4.17: Parámetro de orden SRO1 en función de la concentración para la red FCC

solamente aumenta la temperatura crítica de transición de orden-desorden.

4.3. Probabilidades de formación de agregados (Clusters)

Como se puede ver en las figuras 4.17 y 4.18, es importante señalar que se realizaron 5 medidas independientes luego se promediaron y calcularon errores estadísticos además se consideraron interacciones pares entre primeros vecinos durante la simulación, la dependencia del parámetro SRO1 en función de la concentración a diferentes temperaturas presenta un comportamiento muy característico a bajas temperaturas en el caso de la red FCC.

Se puede observar que, en este caso a altas temperaturas, el parámetro de orden SRO1 crece monótonamente con la concentración c_B hasta $c_B=0.5$, en bajas temperaturas ella desarrolla un máximo en torno de $c_B=0.25$, esto refleja el hecho de que hay una menor tendencia a la ordenación alrededor de esta concentración, a bajas temperaturas, también observamos que a las composiciones estequiométricas el parámetro de orden alcanza sus valores de saturación igual a $-1/3$. En el caso de la red BCC el comportamiento es monótono a bajas y a altas temperaturas. El valor de los máximos del parámetro de orden SRO1 como función de la temperatura no es una función lineal, estos resultados pueden ser interpretados dentro del marco del *Modelo de la constitución por agregados de las aleaciones*[31] conforme

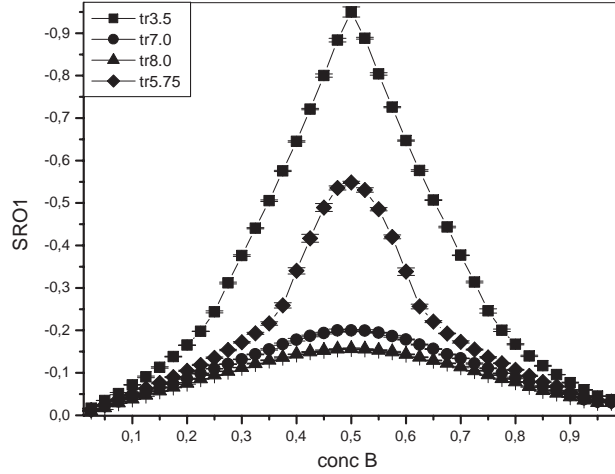


Figura 4.18: Parámetro de orden SRO1 en función de la concentración para la red BCC

con este modelo, a condiciones externas dadas la aleación está constituida por un conjunto de diferentes **clusters** o **agregados atómicos** A_mB_n . Los agregados de $(m+n)$ átomos se diferencian por su composición y por su configuración y como consecuencia por sus propiedades. Entonces en el marco de este modelo cualquier propiedad f (observable) de la aleación puede ser expresada como

$$f(c) = \sum_k p_k(c, T) f_k \quad (4.4)$$

En los sistemas binarios con solubilidad ilimitada en el estado sólido, el tamaño de los agregados está limitada por las primeras esferas de coordinación. En una primera aproximación suponemos que en el modelo de los sistemas estudiados el tamaño de los agregados está limitada por la primera esfera de coordinación es decir estos clusters consisten en el caso de la red FCC por 13 átomos y para la red BCC los agregados consisten de 9 átomos. Por lo tanto en el caso de la red FCC es posible 14 diferentes tipos de agregados y en la BCC es posible 10 diferentes tipos de agregados que en todos los casos se diferencian por su composición solamente, tales como FCC: A_0B_{13} , A_1B_{12} , A_2B_{11} , ..., $A_{12}B_1$, BCC: A_0B_9 , A_1B_8 , A_2B_7 , ..., A_8B_1 , por medio la simulación computacional es relativamente fácil determinar las probabilidades de formación de los agregados de cualquier tamaño, composición y configuración. En el presente trabajo suponemos que la composición de cada cluster es la principal influencia sobre sus propiedades físicas, por está razón nos limitamos estudiar los agregados que se diferencian solo por su composición.

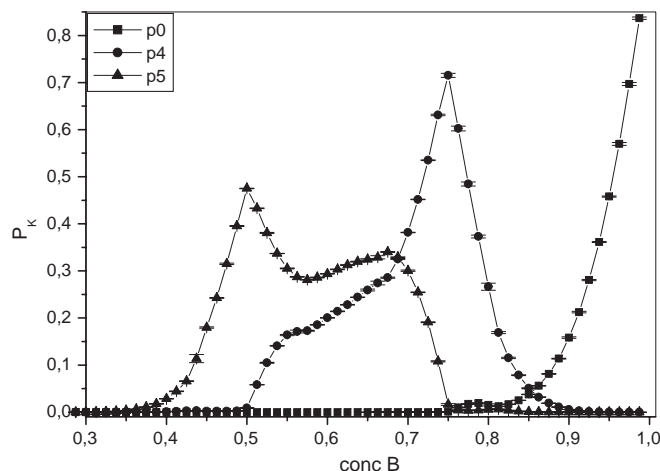


Figura 4.19: Probabilidad de formación versus la concentración de B, en $T=480$ K para la red FCC.

Llamamos cluster C_i a aquellos agregados con i átomos de tipo A en su composición y su respectiva probabilidad de formación P_i . Los resultados que siguen fueron obtenidos por medio de 11 medidas independientes (runs), luego se promediaron y calcularon errores estadísticos.

4.3.1. La red FCC

En la figura 4.19 y en la figura 4.20 podemos observar la probabilidad de formación de los agregados en la red FCC en función de la composición a la temperatura $T=480$ K, que es una temperatura por debajo de la temperatura crítica para la aleación Cu_3Au , en este caso hallamos que las diversas probabilidades son simétricas unas a otras con respecto a una recta ortogonal al eje x en el punto $c_B=0.5$. Siendo $P_0, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$ simétricas a $P_{13}, P_{12}, P_{11}, P_{10}, P_9, P_8, P_7$ respectivamente. en la figura 4.21 y en la figura 4.22 presentamos la probabilidad de formación de los agregados en la red FCC en función de la composición a la temperatura $T=750$ K, que es una temperatura por encima de la temperatura crítica para la aleación Cu_3Au , en este caso hallamos que las diversas probabilidades son simétricas unas a otras con respecto a una recta ortogonal al eje x en el punto $c_B=0.5$. Siendo $P_0, P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6$ simétricas a $P_{13}, P_{12}, P_{11}, P_{10}, P_9, P_8, P_7$ respectivamente como en el caso de $T=480$ K, pero la diferencia saltante es que en el caso de baja temperatura el comportamiento de las funciones de probabilidad es muy peculiar puesto que presentan en algunos casos hasta 2

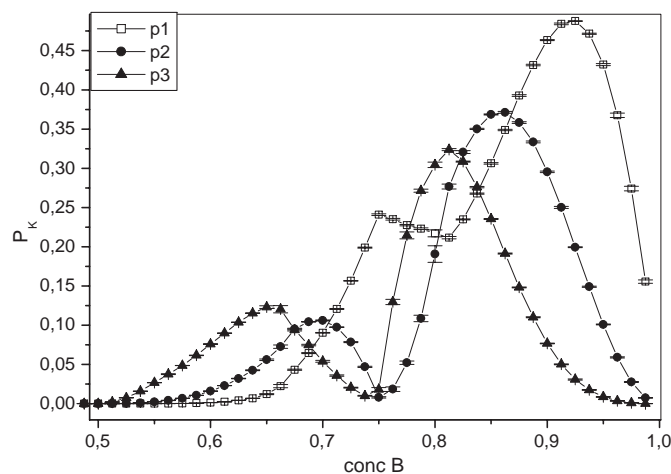


Figura 4.20: Probabilidad de formación versus la concentración de B, en $T=480$ K para la red FCC.

máximos relativos configurando de este modo un comportamiento no monótono de la función. Mientras que en el caso de alta temperatura se presenta un máximo relativo y la función se comporta muy suavemente. Por otra parte una característica también muy importante es que, a despecho de que la temperatura fuese alta ó que la temperatura fuese baja, los máximos de la función de probabilidad crecen a medida que disminuye el número de átomos de tipo A en el agregado. Por ejemplo en la figura 4.22 vemos que el máximo de la función de probabilidad de P_3 es mayor que P_4 y P_5 y el máximo de la función correspondiente a P_4 es mayor que el de P_5 . En la figura 4.23 y 4.24 mostramos la probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la aleación Cu_3Au , en este caso hallamos que $P_{10} = P_{11} = P_{12} = P_{13} = 0$ y vemos que P_9 para fines prácticos es cero, de estas figuras observamos que las probabilidades muestran las discontinuidades propias de las transiciones de fase orden-desorden de primer orden.

4.3.2. La red BCC

En la figura 4.25 observamos la probabilidad de formación de los agregados en la red BCC en función de la composición a la temperatura $T=480$ K. Al graficar las probabilidades de formación encontramos que estas son simétricas entre sí, de tal forma que las funciones P_0, P_1, P_2, P_3, P_4 son simétricas a las funciones de probabilidad P_9, P_8, P_7, P_6, P_5 respectivamente.

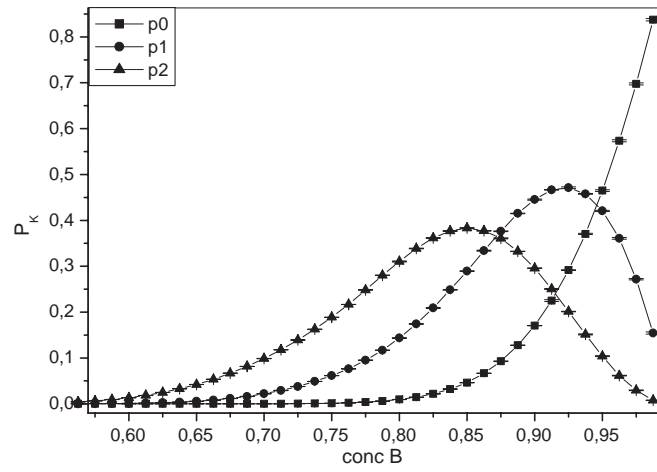


Figura 4.21: Probabilidad de formación versus la concentración de B, en $T=750$ K para la red FCC.

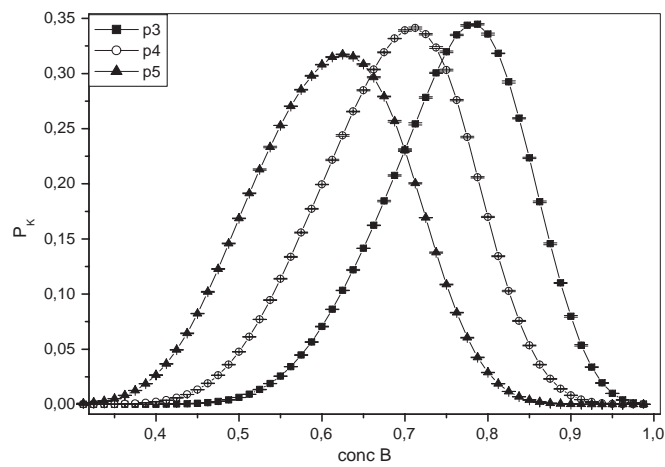


Figura 4.22: Probabilidad de formación versus la concentración de B, en $T=750$ K para la red FCC.

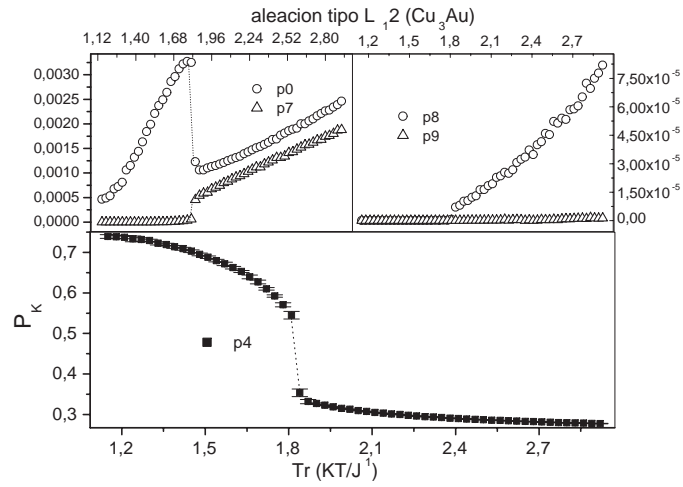


Figura 4.23: Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red FCC.

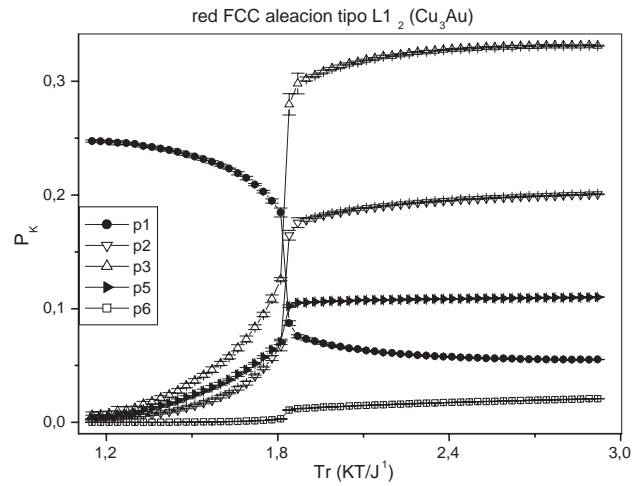


Figura 4.24: Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red FCC.

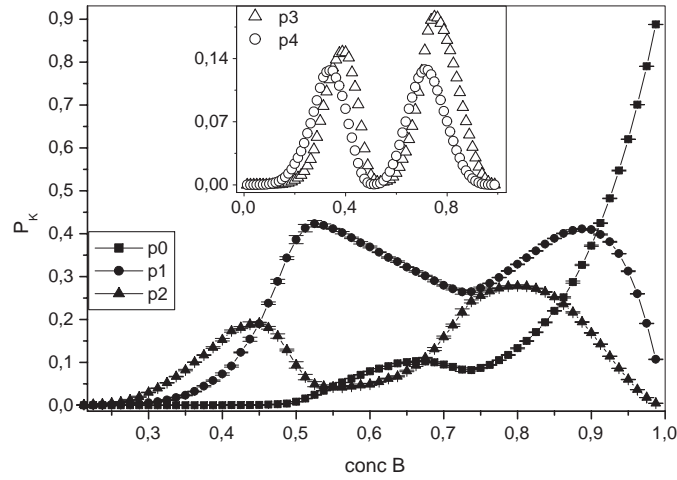


Figura 4.25: Probabilidad de formación versus la concentración de B, en $T=480$ K para la red BCC.

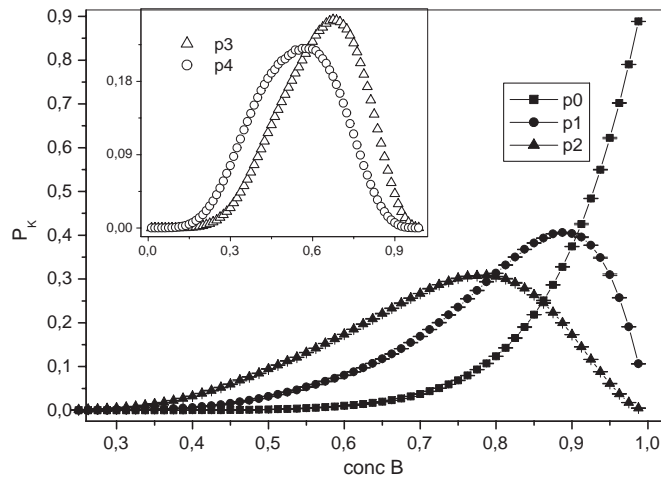


Figura 4.26: Probabilidad de formación en función de la concentración, en $T=800$ K para la red BCC.

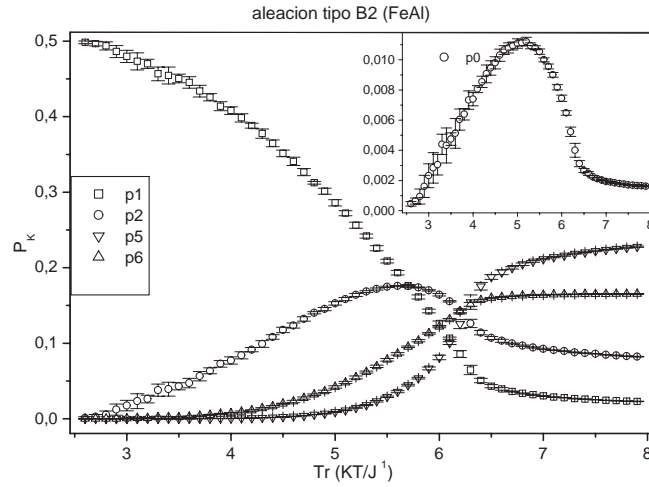


Figura 4.27: Probabilidad de formación en función de la temperatura reducida para la red BCC.

En la figura 4.26 es posible observar las probabilidades de formación de los agregados en la red BCC en función de la composición a la temperatura $T=800$ K, A esta temperatura encontramos que las funciones de probabilidad también son simétricas entre sí, con las simetrías idénticas como en el caso de la temperatura $T=480$ K. En la figura 4.27 mostramos probabilidad de formación de los agregados en función de la temperatura reducida para la aleación FeAl, en esta gráfica es posible observar que a altas temperaturas las probabilidades de formación toman valores diferentes de cero, también podemos notar que las funciones de probabilidad se comportan como lo hacen los diagramas de fase de las transiciones de fase de segundo orden o transiciones de fase continuas.

4.4. Conclusiones

1. Como los resultados obtenidos para la temperatura crítica están conforme con los resultados experimentales para el Cu_3Au , y en razón que al simular la red mantuvimos el parámetro de red constante, podemos concluir que a pesar que esta aleación sufre un cambio de volumen el cambio del parámetro de red es despreciable. En efecto al consultar la bibliografía encontramos que la estructura de red permanece FCC sobre y bajo la temperatura crítica, y el parámetro de red cambia solo

muy ligeramente de 3.7478 A en 180 °C a 3.7940 A en 385 °C.

2. Encontramos que la transición de fase del sistema AB_3 es de primer orden, el sistema presenta **histéresis**, para interacciones pares a vecinos más próximos la temperatura crítica ha resultado igual a $T_C = 1.82 \pm 0.025J^1/k_B$ y para interacciones pares hasta los segundos vecinos más próximos hallamos $T_C = 2.01 \pm 0.018J^1/k_B$.
3. Resulta, en el caso de la red FCC, que es muchísimo mas difícil crear orden desde el desorden que viceversa, entonces encontramos efectos de metaestabilidad cuando uno se aproxima a la transición de primer orden desde el lado desordenado
4. En el caso del sistema AB nosotros hemos verificado que los resultados fueron inalterados en términos de pasos elementales de MC cuando se cambia la dimensión de la celda con la condición que el número de simulaciones independientes fuese incrementado para obtener estadísticas equivalentes.
5. El modelo para la aleación AB presenta una temperatura crítica o de transición igual a $T_C = 6.3 \pm 0.013J^1/k_B$, para el sistema con interacciones pares solo a primeros vecinos más próximos, para interacciones pares hasta los terceros vecinos más próximos encontramos que la temperatura de transición es $T_C = 7.9 \pm 0.021J^1/k_B$,
6. Se encontró que en el caso de la red BCC no fue muy difícil crear estados ordenados desde uno inicial desordenado o el caso inverso, el cual también es muy fácil. Por tanto no encontramos efectos de metaestabilidad muy pronunciados cuando nos aproximamos a la transición de segundo orden desde el lado desordenado.
7. De las gráficas de los parámetros de orden de corto alcance podemos observar, independientemente del tipo de red, que sobre la temperatura crítica aunque el orden de largo alcance sea inexistente es irrefutable que existe correlación local no nula lo cual se traduce en un parámetro de corto alcance no nulo, físicamente esto indica que los átomos tienen vecinos próximos de diferente tipo, la magnitud de estas fluctuaciones de orden local se refleja en el valor del parámetro de corto alcance.
8. Al calcular las probabilidades de formación de Clusters encontramos que existe el polimorfismo térmico y composicional es decir los agregados que carecen de relevancia se hacen predominantes al variar la temperatura o la concentración. La simetría de las probabilidades con

respecto a la concentración $c_B=0.5$ se explica por que al cambiar los átomos A por B tenemos que los clusters C_i con probabilidad $P_i = n_i/N$, se convertirán en n_i agregados de tipo C_{z-i+1} , donde z es el numero de coordinación y su probabilidad será $P_{z-i+1} = n_i/N$, este hecho nos indica que la aleación c_B , con $c_B < 0.5$ posee la misma configuración que la aleación c_A (en tales casos los átomos A se convierten en B y viceversa), donde $c_A = 1 - c_B$. Este hecho es consistente con que las interacciones mayores que la distancia a primeros vecinos próximos sea despreciable.

Apéndice A

Defectos de Schottky y Frenkel

Consideremos primero un cristal de N sitios atómicos que, por simplicidad, podemos imaginar es un cristal de un gas noble. Suponemos que no hay complicaciones debido a la degeneración electrónica u de orientación. Sea g el trabajo necesario para crear una simple vacante a temperatura y presión constante. Debemos asumir que la concentración de las vacante es tan bajo que la interacción vacante-vacante es despreciable y entonces que es independiente del contenido de la vacante. La energía del cristal defectuoso contiene tres términos principales:

1. Un termino G_0 correspondiente al cristal perfecto.
2. Un termino $G_1 = ng$ resultante del trabajo echo al crear n vacantes.
3. Un termino $G_2 = -TS_{config}$ de la entropía de configuracional.

La concentración de vacantes en equilibrio es determinado por la condición de extremo

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial(G_0 + G_1 + G_2)}{\partial n} = 0 \quad (\text{A.1})$$

En nuestro caso G_0 es independiente de n por definición, y $\partial G_1/\partial n$ es simplemente g . La ecuación (A.1) se reduce a

$$g - T \frac{\partial S_{config.}}{\partial n} = 0 \quad (\text{A.2})$$

El termino de la entropía configuracional es obtenido usando un método combinatorio estándar. Los puntos de la red vacantes pueden ser arreglados en P_L formas

$$P_L = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (\text{A.3})$$

La entropía configuracional es dado por $k_B \ln P_L$, así que tenemos

$$S_{config.} = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (\text{A.4})$$

necesitamos $T \partial S_{config.} / \partial n$, y esto es hallado usando el teorema de Stirling que establece que $\ln(x!)$ tiende a $x \ln x$ para x muy grande. Si N , $(N-n)$, y n son muy grandes, encontramos

$$T \frac{\partial S_{config.}}{\partial n} = k_B \ln \left(\frac{(N-n)}{n} \right) \quad (\text{A.5})$$

si la concentración defectos es pequeña, es pequeño $f = n/N$, el lado derecho de la ec.(A.5) se reduce a $-k_B T \ln f$. Agrupando los términos en $\partial G / \partial n$ encontramos

$$g + k_B T \ln f = 0 \quad (\text{A.6})$$

dando la fracción de sitios vacantes como

$$f = \exp \left(\frac{-g}{k_B T} \right) \quad (\text{A.7})$$

la concentración de vacantes depende exponencialmente en la energía de formación Schottky g y se incrementa exponencialmente con el aumento de la temperatura. Tomando en cuenta que la energía de Gibbs de formación de una vacante es definido como $g = H_F - T S_F$, donde el índice F significa formación, H_F es la entalpía de formación de una vacante, y S_F es la entropía de formación de una vacante, reemplazando esta definición de g en la ecuación (A.7) tenemos

$$c_V = \exp \left(\frac{S_F}{k_B} \right) \exp \left(-\frac{H_F}{k_B T} \right) \quad (\text{A.8})$$

La ecuación (A.8), es la expresión para la concentración de las vacantes a la temperatura T , la experiencia nos demuestra que esta ley se cumple extremadamente bien.

Apéndice B

La desviación estándar de la media

Debemos mostrar que el error asociado con una medida consistente de n intentos es igual a σ/\sqrt{n} , donde σ es la desviación estándar de una simple medida. Presentamos ahora una derivación analítica de esta relación. La cantidad de interés es denotada por x . Consideremos m conjuntos de mediciones cada uno con n intentos dando un total de mn intentos. Nosotros usamos el índice α para denotar una medición particular y el índice i para designar el i -ésimo intento dentro de una medición. Denotamos $x_{\alpha,i}$ como el intento i en la medición α . El valor de una medición es dado por

$$M_\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i} \quad (\text{B.1})$$

el valor medio \bar{M} de el total mn de intentos individuales es

$$\bar{M} = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m M_\alpha = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i} \quad (\text{B.2})$$

La diferencia entre la medida α y la media de todas las mediciones es dado por

$$e_\alpha = M_\alpha - \bar{M} \quad (\text{B.3})$$

podemos escribir la varianza de la media como

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m e_\alpha^2 \quad (\text{B.4})$$

Debemos ahora relacionar σ_m a la varianza de los intentos individuales. La discrepancia $d_{\alpha,i}$ entre una muestra individual $x_{\alpha,i}$ y la media es dado por

$$d_{\alpha,i} = x_{\alpha,i} - \bar{M} \quad (\text{B.5})$$

entonces la varianza σ^2 de los mn intentos individuales es

$$\sigma^2 = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2 \quad (\text{B.6})$$

escribimos

$$e_{\alpha} = M_{\alpha} - \bar{M} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\alpha,i} - \bar{M}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i} \quad (\text{B.7})$$

si sustituimos ec.(B.7) en la ec. (B.4), encontramos

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i} \right) \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_{\alpha,j} \right) \quad (\text{B.8})$$

La suma en la ec.(B.8) sobre los intentos i, j en un conjunto α contiene dos tipos de términos aquellos con $i = j$ y aquellos con $i \neq j$. Esperamos que $d_{\alpha,i}$ y $d_{\alpha,j}$ son independientes e igualmente positivos o negativos en promedio. Entonces en el límite de un gran número de medidas, esperamos que solo los términos con $i = j$ en la ec.(B.8) sobrevivirá, podemos entonces escribir

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{mn^2} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2 \quad (\text{B.9})$$

si combinamos ec.(B.9) con ec.(B.6), llegamos al resultado deseado

$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (\text{B.10})$$

Apéndice C

Diagramas de flujo importantes

A continuación presentamos algunos diagramas de flujo que han sido muy útiles en la elaboración de los programas que usamos en la realización de la simulación para el presente trabajo. El significado de las figuras es el siguiente:

1. **Los Ovalos:**

Los ovalos representan el inicio o final de un programa, subprograma o proceso.

2. **Los Rectángulos:**

Estas figuras representan un proceso específico dentro de un programa o subprograma.

3. **Los Rombos:**

Estas figuras indican una toma de decisión dentro de una rutina o subprograma.

La figura 1 presenta el diagrama de flujo de un paso elemental de Monte Carlo, en el cual usamos el conocido algoritmo de Metrópolis. La figura 2 y la figura 3 nos muestran el diagrama de flujo para el cálculo del parámetro de orden de largo alcance para las redes FCC y BCC respectivamente. La figura 3 presenta el diagrama de flujo para el cálculo del parámetro de orden de corto alcance para la i -ésima esfera de coordinación.

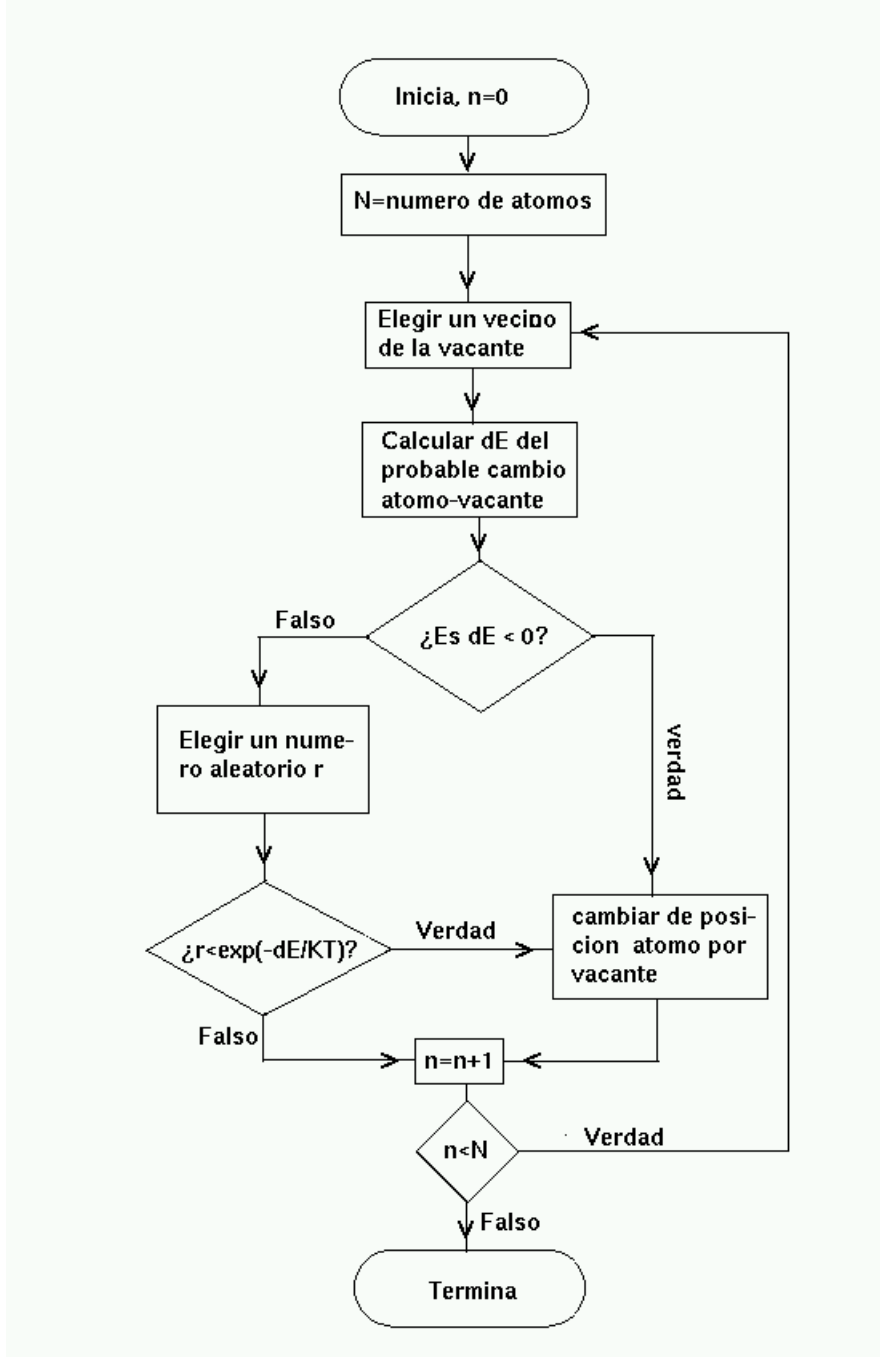


Figura C.1: Diagrama de flujo de un paso de Monte Carlo usando el algoritmo de Metrópolis.

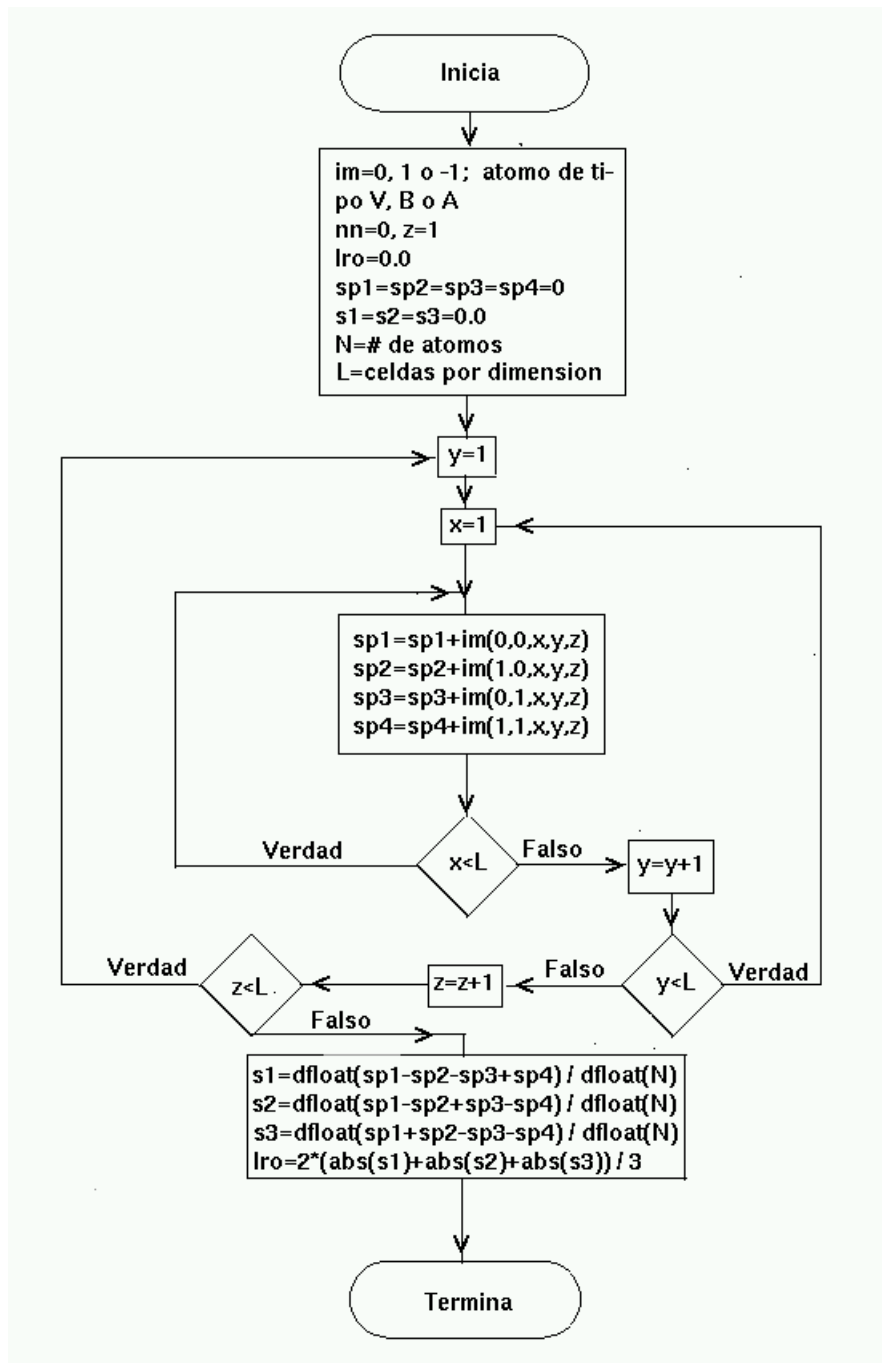


Figura C.2: Diagrama de flujo para el calculo del parámetro de orden de largo alcance para la red FCC.

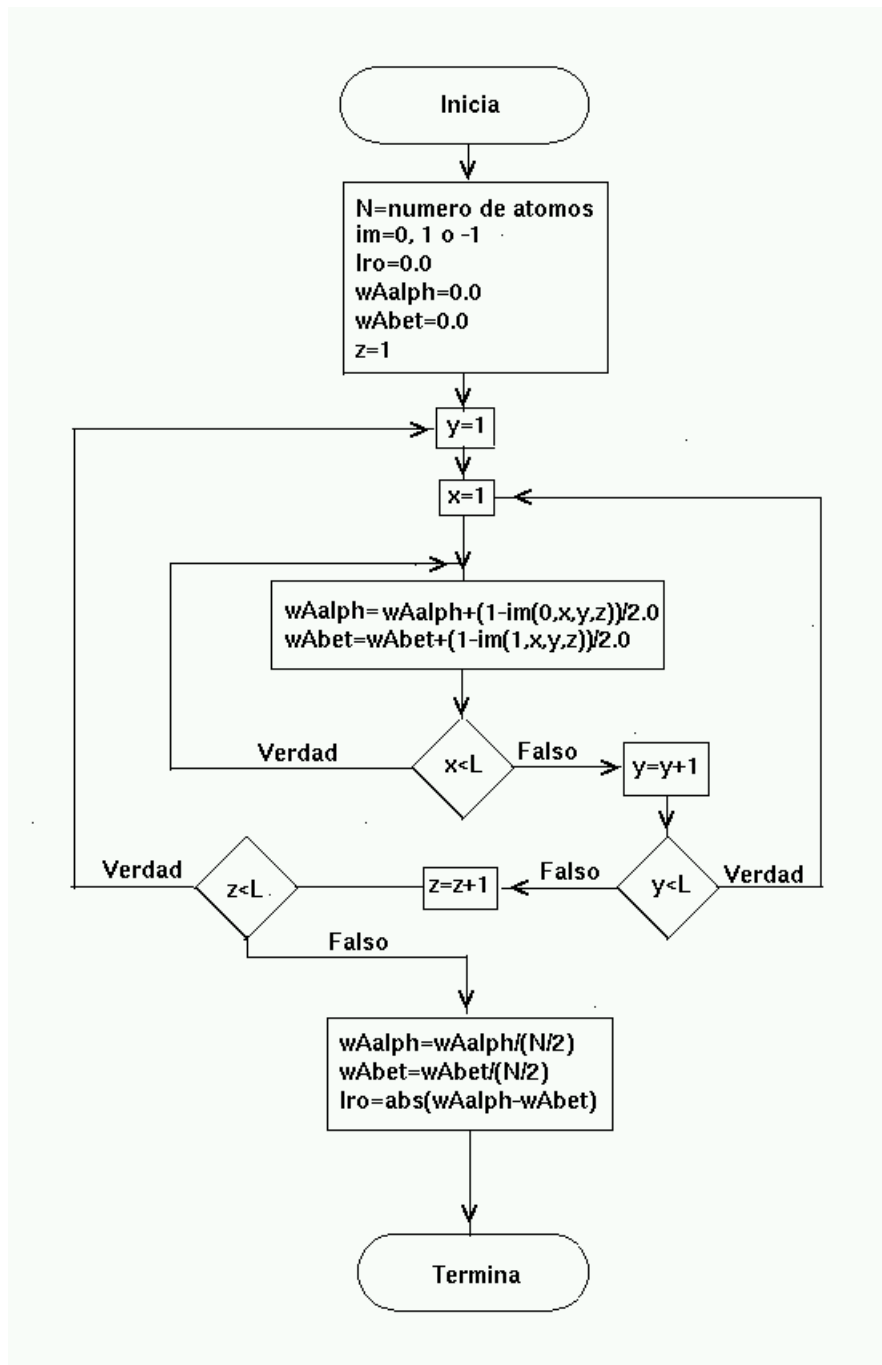


Figura C.3: Diagrama de flujo para el calculo del parámetro de orden de largo alcance para la red BCC.

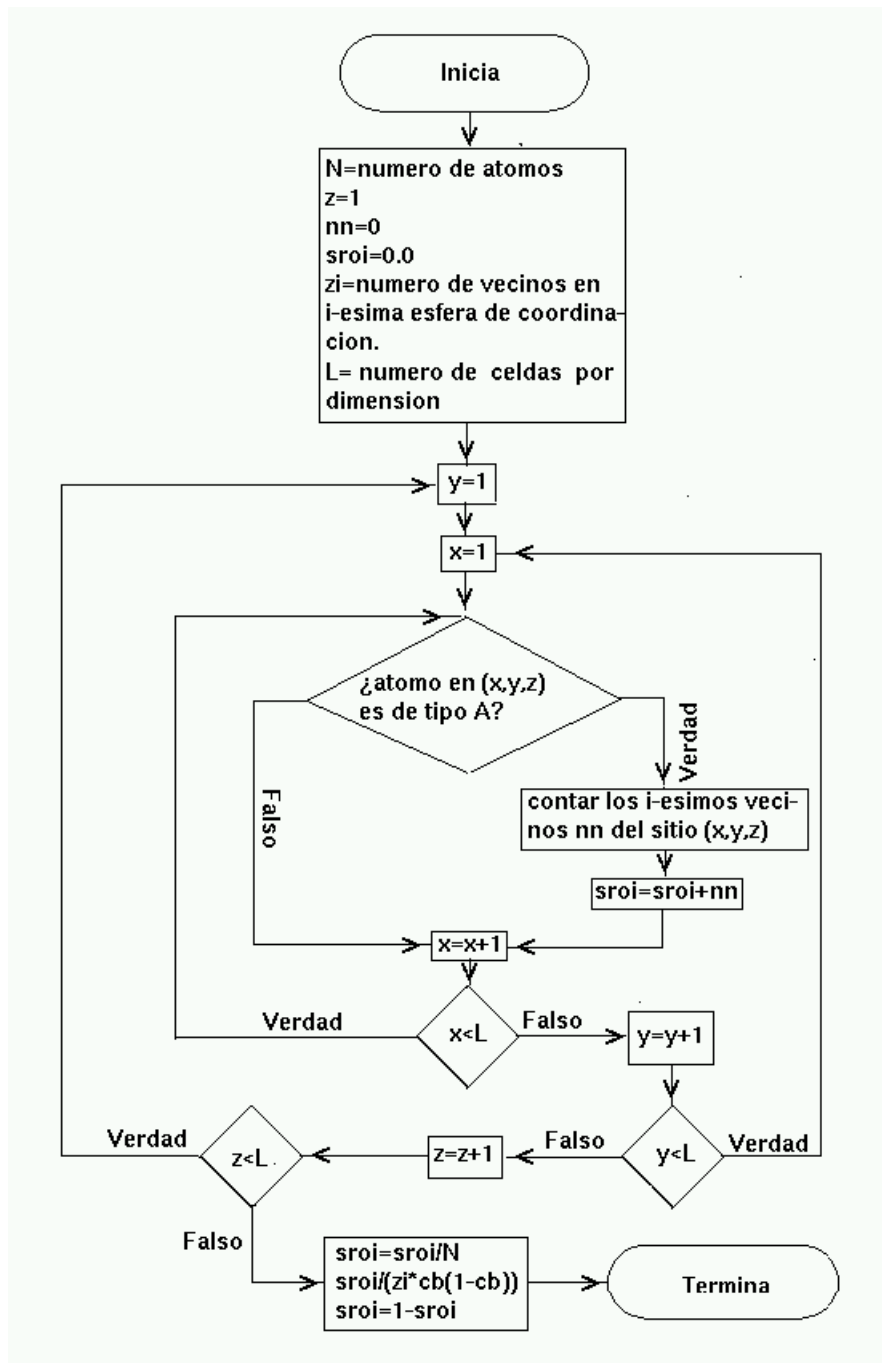


Figura C.4: Diagrama de flujo para el cálculo del parámetro de orden de corto alcance para i -ésima esfera de coordinación en el caso general.

Bibliografía

- [1] E. Animalu, O. Alexander. *Intermediate quantum theory of crystalline solids*. Prentice Hall series, 1977.
- [2] Frederick Brown. *Física de los sólidos*. editorial Reverté, 1970.
- [3] Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. editorial Reverté, 1975.
- [4] E. M. Lifshitz, L. D. Landau. *Statistical Physics*. Pergamon Press, 1980.
- [5] K. Binder, A. Sadiq. *Phys. Rev. Letter* **51**, 674 (1983).
- [6] G. McManus, P. Flynn. *Phys. Rev* **124**, 54 (1961).
- [7] J. A. Delaney, J. Beeler. *Phys. Rev.* **130**, 962 (1963).
- [8] B. Fultz. *J. Chem. Phys.* **87**, 1604 (1987).
- [9] P. Shah, O. Mouritsen. *Phys Rev. B* **40**, 11445 (1989).
- [10] Kurt Binder. In P. Grosse, editor, *Advances in solid state physics- Festkoperrprobleme*, volume 26, Berlin, Heidelberg, 1986. Springer-Verlag.
- [11] R. Griffiths, M. Blume, V. Emery. *Phys. Rev. A* **4**, 1071 (1971).
- [12] F. Putnam, A. Berker, S. Oslund. *Phys. Rev. B* **17**, 3650 (1968).
- [13] S. Mahanti, Zhi Xiong Cai. *Phys. Rev. B* **36**, 6928 (1987).
- [14] D. Fontaine. In *Alloy phase stability, NATO ASI series Vol. 163*, 1983.
- [15] F. F. Abraham. *Adv. Phys.* **35**, 1 (1986).
- [16] A. Planes E. Vives. *Int. J. Mod. Phys. C* **4**, 701 (1993).
- [17] K. Binder, K. Yaldram. *Acta Metall. Mater.* **39**, 707 (1991).

- [18] Kurt Binder. *Monte Carlo methods in condensed matter*. Springer, Berlin, 1992.
- [19] D. J. Tildesley, M. P. Allen. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [20] D. C. Handscomb, J. M. Hammersley. *Monte Carlo methods*. Wiley, New York, 1967.
- [21] George S. Fishman. *Monte Carlo: Concepts, Algorithms, and Applications*. Springer Verlag Inc., New York, 1996.
- [22] A. Rosenbluth, N. Metropolis. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [23] M. Creutz. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1411 (1983).
- [24] J. Tobochnik, H. Gould. *Computers in Physics*, page 82, Jul./Aug. (1989).
- [25] energias de ordenación para el Cu_3Au proporcionadas por el Dr. Kurt Binder, del Johannes-Gutenberg-University of Mainz.
- [26] G. Vogl, R. Weinkamer, P. Fratzl, B. Sepiol. *Phys. Rev. B* **58**(6), 3082 (1998).
- [27] Eduard Vives, Carlos Frontera. *Phys. Rev. B* **55**(1), 212 (1997).
- [28] Greiner Stocker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, New York, 1995.
- [29] K. J. Rao, C.Ñ. Rao. *Phase transitions in solids*. Mcgraw-Hill, London, 1978.
- [30] K. Binder, F. Schmid. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 3569 (1992).
- [31] A. Men, M. Bogdanovich. *Zhurnal Fis. Jim.* **54**(2), 2973 (1980).