

31  
205



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**CALCULO TEORICO DEL DIAGRAMA DE  
FASES DEL SISTEMA COBRE - ORO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ANGELICA ESTRELLA RAMOS PERA

**TESIS CON  
VALLA DE ORIGEN**



MEXICO, D. F.

7004



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

**Jurado**

**Presidente**

**Vocal**

**Secretario**

**1er. suplente**

**2do. suplente**

**Dr. Alejandro Pisanty Baruch**

**Dra. María Eugenia Costas Basín**

**Dr. Carlos Amador Bedolla**

**Dr. Luis Vicente Hiestroza**

**M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas**

El presente trabajo se desarrolló en el  
Departamento de Física Química Teórica  
de la  
Facultad de Química  
de la  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Asesor: Dr. Carlos Amador Bedolla

Dr. Carlos Amador Bedolla

Alumna: Angélica Estrella Ramos Peña

*AK*



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

---

Antes de empezar, he de hacer notar a todos aquellos que vayan a leer esta hoja, que es mi oportunidad de escribir las cosas que tal vez de otra manera nunca escribiría, así es que tienen que estar preparados para lo que viene, me concedo el derecho de escribir lo que se me pegue la gana, a lo mejor lleno tres hojas, pero que importa, al fin y al cabo, es mi oportunidad de ser todo lo cursi que pueda.

Por sobre todas las cosas, este trabajo está dedicado a mi papá, tal vez fuera de tiempo, tal vez no... ya quien puede saberlo. Con todo mi cariño, con mucha tristeza, con ganas de gritarle que lo extraño, que sólo después de muerto me doy cuenta de cómo me hizo falta aún estando vivo, con la certidumbre de que no existe en el mundo una persona que haya confiado en mí más que él, sin el más mínimo asomo de duda, aún por encima de mi misma. Con ganas de que se entere de que lo quería, más de lo que yo me daba cuenta, que su muerte me deja un agujerito que no se va a llenar nunca, que como siempre, la vida y los acontecimientos me rebasan, que yo sabía de su ilusión de ver llegar este momento, y que lamento profundamente que él no pueda estar aquí.

A la persona más polifacética que conozco: mi mamá; que reúne todos los encantos y contradicciones de los seres impredecibles (cualidad que los años le están quitando), a ratos posee toda la sensatez característica de una mamá, pero también sabe ser locuaz y arrebatada. Porque está llena de sueños, porque posee la creatividad y la inseguridad de los verdaderos artistas, porque sabe querer, y lo único que espera de este mundo es saberse querida, y todo lo demás está de más. A mí me parece que tiene razón. Además, si no fuera por su oportuna intervención en los asuntos de este mundo, sencillamente no hubiera sido posible sobrevivir. ¿Cómo puedo explicarte que es, sencillamente, maravillosa?

A mis hermanos, Sagrario y Ofi, porque los dos son muy simpáticos, mis amigos no elegidos, porque crecimos juntos, y nos influenciarnos, y nos educamos, y nos conocemos mejor que nadie, porque nos queremos, y aprendimos (bueno..., más o menos) a punta de pleitos, acusaciones y complicidades a convivir con los demás, a compartir el tiempo y las cosas más queridas, porque después de tantos años de convivencia forzada, aprendimos a necesitarnos, a estar orgullosos de los logros ajenos, y también, a sufrir en carne propia los males que aquejan el pellejo ajeno (y a hacer cara de: ¡ya ni modol, y soportar estoicamente las barbaridades que hace el otro). Además, hay tantas cosas que sólo entre nosotros vamos a entender. Por eso, o sólo porque sí, pero sépanse que los quiero mucho.

A todos los miembros de mi familia, que me quieren, y a los que yo quiero, su presencia y apoyo fué muy importante para hacer las cosas: mi abuela Jose, mi tía Ocha, mi prima Ocha, mi tía Hortensia, mi tío Tico, mi tío Manuel, mi tío Toño, mi tío Angel, mi tía Sari. De cada uno tengo algo muy especial.

**A Carlos Amador.** Porque la historia se divide en dos: antes de Carlos, y después de Carlos. Si no fuera por su incommensurable intervención, la cosa hubiera sido muy distinta. A más decir que lo quiero muchísimo, y que me cae muy bien, y que me gusta oír su canturreo por los pasillos de Teórica.

**A Alejandro Pisanty,** porque su imagen me impactó desde el principio, por sus incansables atenciones, el oído siempre atento a los nuevos acontecimientos, por su eterna preocupación y apoyo. Y porque estoy segura de que me quiere mucho. A pesar de que un poco antes de que presente este exámen seguramente voy a estar muy espantada de que sea él el presidente del jurado.

**A María Eugenia Costas Basín** (escribo su nombre completo porque no le gusta perder el apellido materno), no se cómo agradecerle tantas amabilidades, su preocupación y su sensibilidad para darse cuenta de lo que sucede a su alderredor.

**A la profesora Graciela Müller Carrera,** porque creyó en mí cuando todo estaba en contra.

**A Hortensia Moreno,** me cae que qué buena onda, que más puedo decirte. Yo opino igual que mis amigos al respecto de ella, sólo por ver su casa se adivina una persona interesante; no hace falta decir que cuando uno le conoce la suposición se confirma.

**A mis amigas del alma:** Xochiuitl y Paty, mis cómplices fieles de muchas locuras, ilusiones y desengaños, ojalá que todavía tengamos muchas cosas que contarnos. A veces me pregunto qué pasaría si no estuvieran ahí para apaciguar mi impetuoso carácter. si no fuera por su existencia, yo ya habría hecho bastantes más burradas en este mundo. Ojalá que se me pegara algo de su serenidad y cautela (bueeeeno..., de vez en cuando ellas también hacen las suyas). A mi amigo Hugo, con muchísimo cariño, mi querido compañero de estudios, apareció cuando yo me sentía desarraigada del mundo. A mi amigo Toño, siempre dispuesto a iniciar una discusión, me gusta que sea tan creativo. A mi amigo Julio César, con todo y su facha de rapero y su placer por los deportes, los niños y los animales, aún antes de que se dejara conocer me parecía una persona interesante. A mi amigo Ernesto, a quien la vida le está haciendo cambiar de carácter, de ser un helado de chocolate pasó a ser muy cariñoso. ¿será la edad? A mi amigo Rubén, el más enigmático de todos, ciertamente, es un feliz accidente geográfico que seamos amigos, pero, ¡qué bueno que ocurrió!, ¡ah!, se me olvidaba, también es el más sádico y siniestro bromista de este mundo.

**A mis amigas de hace muchísimo tiempo:** Verónica, Lilita, Guille, porque las quiero mucho mucho y con cada una hay muchas historias que contar.

**A los vecinos de Teórica** y a los que no siendo vecinos también forman parte de la facultad: Ricardo, Sergio, Eduardo, Jorge, Lety, Adriana, Rosana, Mónica, Lolín, Paola, Gerardo Ferrer, Dea, Donald, Norma Ortega, Rodolfo, Chucho (el más molón de todos mis amigos), Ricardo Navarro, Luis Miguel, Luz; los que están exiliados en el extranjero, Ricardo y Ariadne, y a los mayores, Rafael Moreno, Fernando Colmenares, Luis Vicente y al recién aparecido Miguel Castro... espero que no se me esté olvidando nadie, todos hacen que la vida por ahí sea muy divertida.

**A Milton. No se me ocurre cómo empezar. Ahí va: Por haberme hecho entrar al mundo de los adultos, por hacer que aprendiera a medir la fuerza de las palabras, por el tremendo empujón, por las mariposas en el estómago, por llenarme de ilusiones, aunque duerma mucho, por los regaños, la exigencia, por los buenos tiempos, a pesar de los malos, con todas sus subidas y bajadas, con todas sus "saudades" y desencantos, porque es mi marciano favorito, porque viene del paraíso terrenal, a pesar de toda su racionalidad, su equilibrio, su ecuanimidad, a pesar de su apabullante personalidad, porque sí, por hacer que creyera que aún era posible hacerse ilusiones con algo en el mundo, con todo y su intolerancia, aunque tenga nombre de marca de cigarros, por el vértigo, por hacer que en mi vida empezara a pasar "algo", por aguantarme, por quererme, por consolarme, porque lo voy a extrañar muchísimo, por no consecuentarme, por no entenderme, por desesperarse, porque lo quiero, porque estoy enamorada de él, porque me da mucha tristeza, porque me confunde, porque me gusta su música, a pesar de que fume mucho, porque sí no me hubiera presionado tal vez nunca hubiera terminado este trabajo. Y, siendo sensata, bastaría sólo decir que su presencia en mi vida fué, o ha sido, benéfica.**

## CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En una aleación,<sup>1</sup> dos elementos electropositivos se combinan para formar una especie química estable y fuertemente enlazada mediante enlaces metálicos, los cuales constituyen la causa de las propiedades de los metales. ¿Cómo es el enlace metálico? Se caracteriza por ser un enlace en donde la nube de densidad electrónica se encuentra ubicada entre los cationes que forman la red metálica.

Esta red metálica no es más que el arreglo estructural que sufren los átomos de los metales al estar en contacto. Para explicar esto se tomará como ejemplo un metal puro. Como se sabe, todos los metales que se encuentran en la naturaleza se presentan en estado sólido y se encuentran acomodados de manera tal que puede asociarse a ellos un patrón de repetición bien definido. Quedará más claro con la siguiente explicación: si se hace la suposición de que la estructura microscópica de un metal puede representarse por medio de esferas rígidas (donde cada esfera representa un átomo), su arreglo dependerá no sólo de la energía sino también del tamaño de dichas esferas; estarán unidas por medio de fuerzas de determinados alcance y características. Se llamará cristal al arreglo de dichas esferas. Se ha encontrado que existen patrones bien definidos para estos arreglos de esferas, es decir, si se coloca una esfera en un sitio y se analiza lo que sucede alrededor de ésta se encontrará que solo a ciertas distancias y en ciertas direcciones de este origen aparecerá otra esfera. Si ahora se coloca el origen en una esfera contigua sucederá lo mismo, es decir, se encontrará cierta periodicidad en el acomodo de las esferas. Si el cristal es perfecto se hablará de orden a largo alcance, la periodicidad será perfecta; si el cristal tiene defectos se dirá que existe orden a corto alcance porque solamente habrá cierto orden local.

Si se extiende esta explicación al caso en el cual no se habla de un sólo metal sino de la combinación de metales, se puede inferir que ahora los sitios de la red pueden estar ocupados por átomos de uno u otro tipo. Si el cristal está ordenado, habrá periodicidad en el arreglo de los átomos en la red; si la estructura no es ordenada, los sitios de la red estarán ocupados al azar.

---

<sup>1</sup>Manku, G. S., Principios de Química inorgánica, McGraw-Hill, 1983.

Uno de los problemas de las aleaciones es el siguiente: cuando se junta un gran número de átomos de dos tipos distintos, ¿cuál es la configuración en que este gran número de átomos se acomodará? Desde luego puede pasar que todos los átomos de un tipo se acomoden juntos entre sí y por separado de los átomos del otro tipo, en ese comportamiento que puede llamarse segregación. O puede pasar que los átomos se combinen entre sí para dar lugar a un compuesto estequiométrico ordenado, una aleación ordenada reminiscente, en cierto modo, de los sólidos moleculares. Por cierto, este último acomodo puede darse en una infinidad de formas distintas toda vez que la unidad de repetición (la "molécula") puede estar constituida por cualquier número de átomos en cualquiera de las distribuciones espaciales imaginables.

La riqueza de comportamiento en las aleaciones ordenadas es tal que todas las situaciones descritas anteriormente se presentan en la realidad. De hecho, en algunos casos se presenta esta variedad de comportamientos en un solo sistema!

En un diagrama de fases se reúne toda la información concerniente a las condiciones de estabilidad de todos los arreglos que puede adoptar un sistema. Esta información puede ser representada en varias formas. En general es conveniente la representación en un espacio de temperatura contra composición ( $T$  vs.  $x$ ). La información contenida en el diagrama de fases permite saber cuál es la fase estable del sistema para cada pareja de valores de las variables independientes  $T$  y  $x$ .

La finalidad de este trabajo es presentar el diagrama de fases de la aleación de cobre-oro obtenido mediante un cálculo a primeros principios. Con esto último se hace referencia a un método de cálculo en el que no se incluye ninguna información previa acerca del sistema: todas las características calculadas se obtienen a partir de la teoría. En esta sección se verá a grandes rasgos cómo se llegó a la determinación de este diagrama.

La idea es calcular la estabilidad relativa de todas las fases posibles como función de la temperatura y la composición. En el cálculo teórico este objetivo se divide naturalmente en dos etapas. En la primera se intenta determinar cuales son las estructuras estables a temperatura cero. La solución de la ecuación de Schrödinger para un cristal perfectamente periódico permite conocer las energías de las estructuras ordenadas a temperatura cero.

En estas condiciones, uno de los problemas es que no se sabe qué fases son las que posiblemente estén en competencia. Lo que debe hacerse es calcular la energía de todas las estructuras posibles y seleccionar las más estables para cada composición. Esto es un tanto impracticable: en una aleación binaria con  $N$  sitios de la malla, el número de estructuras posibles es de  $2^N$ . La experiencia previa en el estudio de aleaciones indica que, en general, las celdas unitarias (las unidades de repetición) de los cristales de las fases estables son pequeñas, es decir, constan de unos cuantos átomos. (Existen casos donde esto no es estrictamente cierto, presentándose estructuras con celdas unitarias de unos cien átomos; pero esto es la excepción.) Así es posible, en principio, calcular

la energía de unos cuantos cientos de estructuras. Sin embargo, las técnicas más confiables de las que se dispone para tal fin, las de la mecánica cuántica, son excesivamente costosas para que este abordaje resulte practicable.

El método del *desarrollo en cúmulos* proporciona una alternativa practicable para calcular la energía de un gran número de estructuras del sistema. En éste, se demuestra que la energía de cualquiera de estas estructuras se puede escribir como la suma de las contribuciones de todos los cúmulos imaginables en los que se divide el cristal. A su vez, la contribución de cada cúmulo es el producto de un factor geométrico que solo depende de la estructura particular que se considere y un factor energético que solo depende del sistema, es decir, que es independiente de la estructura. Así, si encontramos una manera de calcular estos factores energéticos podemos calcular la energía de cualquier estructura. Lo que se hizo entonces fue calcular, resolviendo la ecuación de Schrödinger, la energía de un conjunto pequeño de estructuras (por cierto, aquellas que se observan experimentalmente en el sistema cobre-oro). A partir de estas energías obtuvimos los parámetros de interacción.

Si la temperatura es diferente de cero; el sistema no es periódico y no se puede aplicar el método que se siguió para resolver la ecuación de Schrödinger. Entonces, el procedimiento a seguir es distinto. A partir de las energías de las estructuras perfectamente ordenadas, se pueden obtener las correspondientes a las estructuras que se presentan a temperaturas diferentes de cero, tanto las de aquellas en las cuales aún puede encontrarse cierta periodicidad, como la de fases completamente desordenadas. Para hacer este cálculo se hace uso, de nuevo, del método del *desarrollo en cúmulos*.

A temperatura distinta de cero, es necesario además, incluir los efectos entrópicos. Los más importantes son los asociados con las modificaciones estructurales de la malla. Es decir, con el desorden sustitucional que la energía térmica induce. La malla perfecta, existente, en principio, a temperatura cero, no se conserva a temperaturas finitas, toda vez que empezarán a aparecer "defectos". Estos defectos consisten principalmente en la ocasional colocación de un átomo de tipo A en un sitio de la red que estaba ocupado por un átomo de tipo B en el cristal perfecto, y viceversa. Tanto la entropía de la fase "defectuosa" como su energía interna se modifican por esta razón. Así, se requiere de una forma de calcular la entropía configuracional, es decir, la entropía asociada con el número de maneras posibles de acomodar los "defectos" consistentemente con la estructura macroscópica de la aleación. Entre las diversas técnicas que la mecánica estadística ofrece para calcular esta entropía en este trabajo se empleará el método denominado de la *variación de cúmulos*.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Nótese que se han mencionado dos técnicas, el método del desarrollo en cúmulos y el método de la variación de cúmulos. El primero permite desarrollar la energía de un sistema en una base de funciones asociadas con cúmulos, el segundo permite calcular la entropía configuracional correspondiente a un cristal construido de cúmulos de cierta forma y tamaño. Las técnicas son formalmente independientes, sin embargo, fueron desarrolladas

En el caso a tratar, se encuentra que existe una complicación adicional. La constante de malla de los cristales elementales es muy distinta. La diferencia porcentual es de cerca del 15%. Así, cuando se mezclan cobre y oro, el tamaño de la constante de malla para la aleación resultante tendrá un valor intermedio entre los de los elementos puros. Esta disparidad de tamaños tiene importantes consecuencias en la estabilidad de las distintas fases y, por cierto, en la misma formación de las aleaciones.<sup>3</sup> La influencia que ejerce la diferencia de tamaños en los átomos constituyentes de la aleación se incluye mediante la definición de un *volumen efectivo*.

En el capítulo ii se hace una descripción detallada del método de cálculo utilizado para obtener las energías de los compuestos ordenados a temperatura cero. Se explica cómo se llegó a la solución de la ecuación de Schrödinger y a las soluciones de las diversas aproximaciones que se hicieron. En los capítulos iii y iv se presentan las técnicas de la mecánica estadística que permiten calcular la energía y la entropía de las distintas configuraciones del sistema a temperatura distinta de cero. En el capítulo v se presenta un modelo aproximado para tratar los efectos elásticos resultantes de la diferencia de tamaños existente entre cobre y oro; este efecto es denominado *relajación* de las posiciones atómicas. En el capítulo vi se presentan los resultados obtenidos y la integración de toda esta información en el diagrama de fases. Para concluir el trabajo, se hace una discusión del diagrama de fases obtenido, comparando el resultado de este cálculo con los datos experimentales conocidos.

---

simultáneamente y por el mismo grupo de investigadores.

<sup>3</sup>En los estudios empíricos que se hacían hace algunas décadas, se manejaba una regla acerca de la disparidad de tamaños. Se consideraba, según esta, que dos elementos cuya disparidad de tamaños fuera mayor al 18% no formarían una aleación, segregando en los elementos puros.

## CAPÍTULO II: MÉTODOS ELECTRÓNICOS

### a) Estructura

Antes de iniciar la descripción de los métodos utilizados, vale la pena definir el sistema que se estudiará. Empezaremos estudiando sistemas cristalinos periódicos. Se llamará celda unitaria al arreglo mínimo de átomos por medio de los cuales puede reproducirse adecuadamente la estructura macroscópica de este sólido cristalino. La red de Bravais especifica el arreglo periódico en el cual se acomodan las unidades de repetición del cristal. Estas unidades pueden ser átomos simples, grupos de átomos, moléculas, iones, entre otros. La red de Bravais contiene solamente la geometría de la estructura periódica básica, sin tomar en cuenta la simetría de las unidades de repetición. Las redes de Bravais pueden definirse de dos formas equivalentes:<sup>1</sup>

i) Como un arreglo infinito de puntos discretos con acomodamiento y orientación aparentemente idénticos si se observa cualquiera de los puntos de dicho arreglo

ii) Como el conjunto de todos los puntos con vectores de posición  $\mathbf{R}$  de la forma,

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (1)$$

Donde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  representan tres vectores que no están en el mismo plano, y  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros. Entonces, el punto  $\mathbf{R} = \sum n_i\mathbf{a}_i$  se alcanza moviéndose  $n_i$  pasos de longitud  $|\mathbf{a}_i|$  en la dirección de  $\mathbf{a}_i$  para  $i = 1, 2$  y  $3$ .

Los vectores  $\mathbf{a}_i$  que aparecen en la definición (ii) de la red de Bravais son llamados vectores primitivos y se dice que generan todo el espacio de la red.

---

<sup>1</sup> Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, 1976.

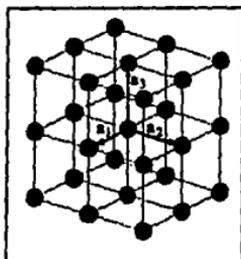


Figura 1: Representación de los tres vectores primitivos que generan todo el espacio de la red de Bravais.

Dados tres vectores primitivos, usualmente se considera que la red finita de  $N$  sitios es el conjunto de puntos de la forma dada por la ec. (1), en donde  $0 \leq n_1 < N_1$ ,  $0 \leq n_2 < N_2$ ,  $0 \leq n_3 < N_3$  y  $N = N_1 N_2 N_3$ .

De las dos definiciones dadas para la red de Bravais la más útil, matemáticamente hablando, es la (ii) y es el punto de partida para el siguiente análisis. Sin embargo, presenta dos ambigüedades. Primero, para una red de Bravais dada el conjunto de vectores primitivos no es único; por lo tanto, se puede hacer un número infinito de selecciones no equivalentes. Segundo, cuando se presenta un arreglo particular de puntos, se puede saber más o menos fácilmente si se satisface la primera definición; pero la existencia de un conjunto de vectores primitivos o una prueba de que estos pueden encontrarse puede ser más difícil de percibir inmediatamente.

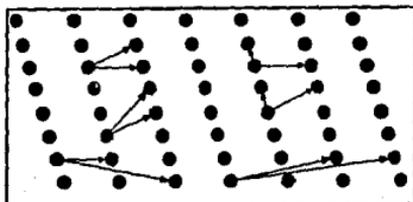


Figura 2: Algunas selecciones posibles de pares de vectores primitivos para una red de Bravais bidimensional. Para mayor claridad, se situó el origen en diferentes puntos.

Consideremos, por ejemplo, la red cúbica centrada en el cuerpo (estructura tipo *bcc* por sus siglas en inglés), formada al añadir a la red cúbica simple (constituida por puntos A en los vértices de un cubo) un punto adicional B en el centro del cubo de los átomos A. Se podría pensar que el punto B es

esencialmente distinto de los puntos A. Sin embargo, B puede verse como uno de los vértices de un segundo arreglo cúbico. En este nuevo arreglo los vértices A son ahora centros.

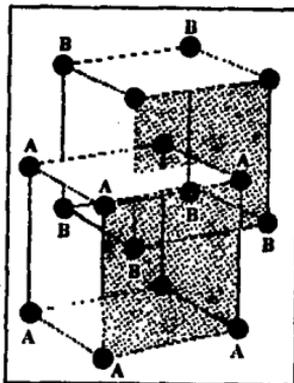


Figura 3: Esta estructura puede verse como una red cúbica simple formada por los puntos A con los puntos B formando el centro del cubo. O como una red cúbica simple formada por los puntos B y el centro del cubo formado por los puntos A.

Todos los puntos tienen el mismo entorno, y la red cúbica centrada en el cuerpo *bcc* es una red de Bravais. Si el arreglo original para la red cúbica simple está dado por los vectores primitivos  $a_x$ ,  $a_y$  y  $a_z$ , donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son tres vectores unitarios ortogonales y  $a$  es la constante de malla, se tiene entonces que un conjunto de vectores primitivos para la red cúbica centrada en el cuerpo puede ser  $a_1 = a_x$ ,  $a_2 = a_y$  y  $a_3 = a(x + y + z)/2$ .

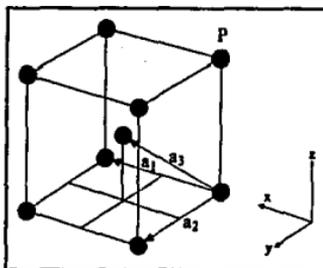


Figura 4: Se presenta una selección de vectores primitivos para la red cúbica centrada en el cuerpo *bcc*.

Un conjunto más simétrico sería:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(\mathbf{y} + \mathbf{z} - \mathbf{x})/2, \\ \mathbf{a}_2 &= a(\mathbf{z} + \mathbf{x} - \mathbf{y})/2, \\ \mathbf{a}_3 &= a(\mathbf{x} + \mathbf{y} - \mathbf{z})/2. \end{aligned} \quad (2)$$

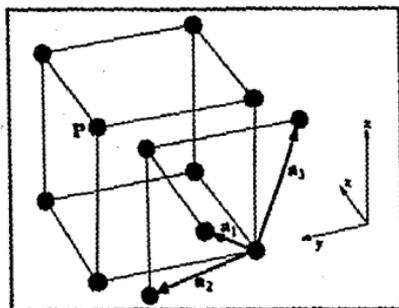


Figura 5: Otra selección de vectores primitivos para la red bcc. Puede verse que este conjunto presenta mayor simetría que el mostrado en la figura 4.

El ejemplo que sigue tiene particular importancia en este trabajo, ya que se refiere al tipo de estructura con el que se identifiquen los compuestos que presenta el sistema cobre-oro. Se trata de la red cúbica centrada en las caras, *fcc*, se construye adicionando a la red cúbica simple un punto en el centro de cada cara.

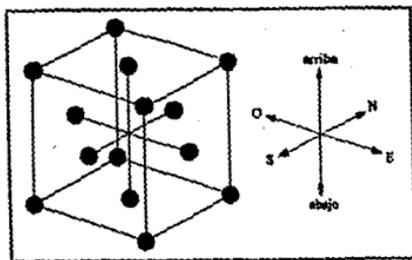


Figura 6: Estructura tipo *fcc*; puede verse como una red cúbica simple a la cual se ha adicionado un punto en el centro de cada cara.

Cada cubo se observa como una red cúbica simple con caras horizontales superior e inferior, y cuatro lados verticales haciendo como norte, sur, este y oeste. Los puntos de la red cúbica original pueden centrarse ahora en las caras horizontales de la nueva red cúbica simple, mientras que los puntos que se añadieron a los centros de las caras norte y sur en la red cúbica original están ahora en los centros de las caras este oeste de la nueva, y

viceversa. De la misma manera se puede considerar que la red cúbica simple está compuesta por todos los puntos centrados en las caras norte y sur de la red cúbica simple original, o todos los puntos centrados en las caras este oeste de la red cúbica simple original. En este caso, los puntos que permanecen se encontrarán centrados en las caras de una estructura cúbica simple. Entonces, cada punto puede considerarse como un vértice o como un punto del centro de una cara para cada una de las tres caras elegidas, y la red cúbica centrada en las caras es entonces vista como una red de Bravais. Un conjunto de vectores simétricos para este tipo de estructura es:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= a(\mathbf{y} + \mathbf{z})/2, \\ \mathbf{a}_2 &= a(\mathbf{z} + \mathbf{x})/2, \\ \mathbf{a}_3 &= a(\mathbf{x} + \mathbf{y})/2. \end{aligned} \quad (3)$$

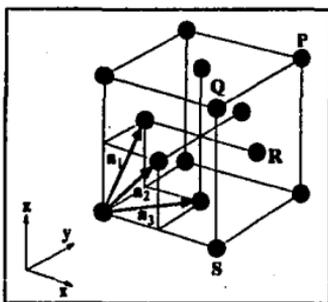


Figura 7: Vectores primitivos en una red tipo *fcc*; como puede verse, los vectores definen una red cúbica simple, a partir de la cual se reproduce la simetría de la estructura *fcc*.

El sistema cobre-oro presenta cinco estructuras basadas en una malla matriz de tipo *fcc* como estados basales. Los dos elementos puros, Cu y Au, cristalizan en una malla *fcc*, conocida también cristalográficamente como estructura  $A_1$ . Los dos compuestos  $\text{Cu}_3\text{Au}$  y  $\text{CuAu}_3$ , cristalizan en la estructura  $L1_2$  que es una "decoración" de la malla *fcc*; la malla en estos compuestos es cúbica simple con una base de cuatro átomos. Y finalmente el compuesto  $\text{CuAu}$   $L1_0$  que es también una decoración de la malla *fcc*; la malla en este caso es tetragonal con una base de dos átomos. Sin embargo, en todas las estructuras mencionadas, el arreglo de los átomos independientemente de su naturaleza ocupa los puntos de una malla de tipo *fcc*. En el caso del compuesto de tipo  $\text{Cu}_3\text{Au}$  el átomo de Cu ocupa el centro de las caras del cubo, y el átomo de Au los vértices. Si el compuesto es de tipo  $\text{CuAu}_3$  ahora los centros de las caras serán los átomos de Au. Si la estructura es de tipo  $\text{CuAu}$  la situación es distinta, la estructura será de tipo "sandwich", en donde los planos superior e inferior son átomos de Au, por ejemplo, y el plano del medio estará constituido por átomos de Cu.

Cabe mencionar que esta estructura permite un grado de libertad adicional: la distancia entre los planos que forman el "sandwich" no tiene que ser igual a la distancia entre los planos perpendiculares. Esta deformación de la estructura ideal se representa por el cociente entre las constantes de malla en cada una de las dos direcciones,  $a$ , en la dirección de los planos de átomos y  $c$  en la dirección perpendicular (la dirección del apilamiento), así, se habla del valor de  $c/a$  para cada estructura. En el presente trabajo despreciaremos esta deformación.

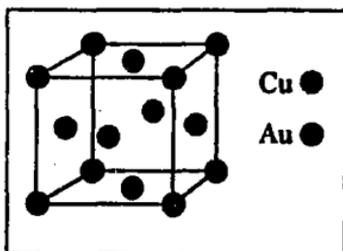


Figura 8: Estructura tipo  $fcc$  para compuestos  $L1_0$ . En el dibujo se muestra a los átomos de Cu ocupando los centros de las caras, pero la ocupación podría ser opuesta (átomos de Au en los centros de las caras) y la estructura resultante sería la misma.

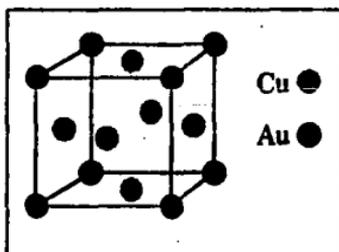


Figura 9: Estructura tipo  $fcc$  para compuestos  $L1_2$ . Se presenta el caso en el que los átomos de Au ocupan los vértices del cubo, pero la situación inversa lleva a la misma estructura.

Si se cuenta el número de átomos por celda unitaria se verá que en las estructuras tipo  $fcc$  en total hay 4 átomos por celda unitaria

$$[1 \text{ átomo por vértice}][8 \text{ vértices}]/8 \text{ celdas} = 1 \text{ átomo}$$

$$[1 \text{ átomo por cara}][6 \text{ caras}]/2 \text{ celdas} = 3 \text{ átomos}$$

$$\text{total} = 4 \text{ átomos por celda unitaria.}$$

Para terminar con esta descripción hace falta aclarar que los puntos fijos en la celda unitaria serán los núcleos de los átomos, y alrededor de éstos se

localizarán los electrones. Una vez definido el sistema que estudiaremos el siguiente problema es el de encontrar una manera de calcular su energía.

### b) El método LMTO

La resolución de la ecuación de Schrödinger provee la energía del sistema. En principio tendríamos que resolver esta ecuación para el sistema completo de  $N$  átomos y  $n$  electrones. Para este caso, la ecuación de Schrödinger tiene la siguiente estructura:

$$\left[ \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_L^N \frac{Z_L}{R_{L-i}} + \sum_{ij} \frac{1}{r_i - r_j} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n). \quad (4)$$

Donde  $r_i$  es el vector de posición del electrón  $i$ ,  $R_L$  es el vector de posición del núcleo  $L$  y  $Z_L$  es su número atómico. El primer término representa la energía cinética del electrón  $i$ , el segundo término la interacción electrostática de los electrones con los núcleos, y el tercer término la repulsión electrostática de los electrones entre sí.  $\Psi$  es la función de onda de muchos cuerpos. En la ec. (4) está contenida toda la información del problema. Lamentablemente no sabemos como resolver exactamente esta ecuación. Es necesario hacer una serie de aproximaciones.

La primera aproximación consiste en separar la función de onda de muchos cuerpos en funciones de onda monoeléctricas. La ecuación de Schrödinger exacta para un solo electrón en el potencial provocado por los otros electrones es

$$\left[ \nabla_i^2 - \sum_L \frac{Z_L}{R_{L-i}} + \sum_j \frac{1}{r_i - r_j} \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i). \quad (5)$$

De la ec. (5) se observa que la interacción entre electrones da como resultado un término positivo, debido a la repulsión entre los mismos. La interacción de los electrones con los núcleos se incluye en un término con signo negativo, debido a que esta contribución es atractiva, y por tanto hace que la energía del sistema disminuya.

Esta aproximación tiene dos problemas. El primero es que aunque se pudiera resolver, su solución no es una solución exacta del sistema completo. Los efectos provenientes de la interacción instantánea entre electrones y los provenientes del principio de exclusión de Pauli no están contemplados en esta separación. Pero además ocurre que no se tiene siquiera la solución aproximada para esta ecuación. La forma de la interacción electrón electrón impide hallar una solución exacta. Es más, estrictamente no podemos decir ni siquiera que se pueda escribir exactamente la ecuación: para escribirla se necesitan las posiciones de los electrones, pero estas se conocerían, en todo caso, a partir de la solución.

Ante esta situación se presentan dos posibilidades. Una es la de abandonar por completo la aproximación de la ecuación (5) y regresar a la forma general de la ecuación (4). En este caso tendríamos que intentar alguna de las aproximaciones conocidas para resolverla. Estas aproximaciones parten de la posibilidad de escribir la función de onda de muchos cuerpos como una combinación antisimétrica de funciones de onda monoeléctricas, es decir, como un determinante de Slater. Este método, conocido como de Hartree y Fock incluye exactamente los efectos del principio de exclusión de Pauli en la interacción interelectrónica pero no incluye los efectos de la correlación instantánea. Estos efectos de correlación se pueden incluir en este esquema mediante el empleo de una combinación lineal de determinantes de Slater, cada uno de los cuales corresponde a una configuración excitada del sistema. Este método se denomina de *interacción de configuraciones* y es, en principio, el método que proporciona los resultados más precisos. Su gran defecto, sin embargo, es que es impracticable para un sistema con el número de electrones como el que nos ocupa. Aún considerando el hecho de que, dado un sistema cristalino, la periodicidad hace que sólo sea necesario resolver el problema dentro de la celda unitaria que, naturalmente, tiene condiciones a la frontera periódicas (de esta manera, la solución que encontramos corresponde a un sistema con un número infinito de átomos, aunque en la solución del problema trabajemos explícitamente solo con unos pocos átomos), el tratamiento por medio de la interacción de configuraciones es simplemente demasiado grande para las capacidades de cómputo actuales.

Así, tenemos que regresar a la aproximación de la ec. (5). Para resolver aproximadamente la ec. (5) se considerará la interacción de un electrón con todos los electrones vecinos, de manera promedio. Esta aproximación se conoce como *aproximación de electrones independientes*.

La manera en que se aborda aproximadamente el problema es la siguiente. Se piensa en un único electrón. El potencial que siente es la suma de los potenciales de los núcleos y de los otros electrones. Se sabe dónde están los núcleos, así que el potencial que ellos producen es conocido. No se sabe dónde están los otros electrones, sin embargo, se puede pensar que su distribución es similar (al menos cerca de los núcleos) a la que tienen en otro sistema que de alguna manera se conozca, por ejemplo aquella que tienen en los átomos libres (antes de juntarlos para formar un sólido). Se puede suponer entonces que la distribución de los otros electrones, la densidad electrónica, es en primera aproximación la superposición de las densidades electrónicas de los átomos libres. Y considerar la interacción de nuestro electrón con la densidad electrónica promedio de todos los otros electrones. Así podemos escribir una aproximación a la ec. (5) en la que conocemos todos los términos

$$\left[ \nabla_i^2 - \sum_L \frac{Z_L}{R_L - r_i} + \int \frac{\rho(r')}{r' - r_i} dr' \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i). \quad (6)$$

Tenemos dos problemas, sin embargo. Uno es que la densidad electrónica real no es igual a la sobreposición de las densidades electrónicas atómicas (nos referiremos a este problema más abajo). Otro, que la densidad electrónica no es estática. En el momento en el que el electrón interactúa con los otros electrones, representados por una densidad estática, ésta se modifica. Como mencionamos anteriormente, el efecto de la modificación de la densidad electrónica puede dividirse en dos contribuciones.

La primera proviene de un efecto dinámico. La densidad electrónica promedio que consideramos no incluye al electrón que interactúa con ella. Cuando este electrón se encuentra dentro de la zona donde la densidad electrónica de los otros electrones es grande la modifica. Se puede decir que este electrón genera un "agujero" a su alrededor, es decir, provoca una disminución en la densidad electrónica en su vecindad inmediata. El efecto de esta modificación será el de disminuir la energía total ya que la repulsión interelectrónica se hace menor al disminuir la densidad electrónica en la vecindad del electrón.

La segunda proviene del principio de exclusión. Al acercarse a distancias infinitamente pequeñas, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, la densidad se ve modificada. Los electrones son partículas indistinguibles, es decir, para caracterizar a un electrón hace falta establecer 4 números cuánticos, y cada electrón tiene que tener una combinación de números cuánticos diferentes a la de cualquier otro. En la medida que un electrón se aproxima a otro a una distancia infinitamente pequeña, se modifica su configuración de manera tal que se haga patente la diferencia entre uno y otro electrón. Esta contribución a la energía se denomina energía de intercambio. Se puede explicar este efecto de otra manera. Se sabe que una de las condiciones que debe cumplir la función de onda para los electrones es que sea antisimétrica. Por ejemplo, para un sistema de dos electrones la función de onda debe cumplir que

$$\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1), \quad (7)$$

lo cual implica que, si se quiere evaluar la función de onda con los dos electrones en el mismo sitio se tiene

$$\Psi(r_1, r_1) = -\Psi(r_1, r_1). \quad (8)$$

Como puede verse, la ec. (8) se satisface sólo si la función de onda vale idénticamente cero. Así, la probabilidad de encontrar a dos electrones en el mismo sitio (el cuadrado de la función de onda) es exactamente cero. Como la función de onda es continua, la probabilidad de encontrar dos electrones en posiciones muy cercanas es pequeña. En cambio, cuando se hace la suposición de que la densidad electrónica es estática se permite que los electrones se acerquen a distancias infinitamente pequeñas, con el costo energético asociado. El principio de exclusión de Pauli impide este acercamiento reduciendo la energía del sistema.

En la teoría de funcionales de la densidad se incluyen los efectos de las dos contribuciones anteriores proponiendo la existencia de un potencial efectivo adicional que describe estos efectos. A éste se le denomina potencial de intercambio y correlación y se expresa como un funcional de la densidad electrónica,  $V_{xc}[\rho(r)]$ .

Con esta definición, la ecuación (6) se convierte en

$$\left[ \nabla_i^2 - \sum_L \frac{Z_L}{R_L - r_i} + \int \frac{\rho(r')}{r' - r_i} dr' + V_{xc}[\rho(r)] \right] \phi_i(r_i) = \epsilon_i \phi_i(r_i). \quad (9)$$

Esta es la ecuación que queremos resolver. Podemos regresar ahora al primer problema señalado en torno a la ecuación (6). Como dijimos construiremos inicialmente la densidad electrónica como una superposición de las densidades de los átomos libres. Luego, en un segundo paso, con las soluciones de la ecuación (9) calcularemos una nueva densidad electrónica en términos de las funciones de onda monoeléctricas,  $\phi_i(r)$ , así obtenidas

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2. \quad (10)$$

Otra de las consecuencias del principio de exclusión es la bien conocida de que sólo dos electrones pueden ocupar cada valor de energía permitido. Así, si se tienen  $N$  electrones, se requerirán  $N/2$  valores energéticos (dentro de la teoría espín restringido). En principio, para una muestra macroscópica del sistema,  $N$  es del orden del número de Avogadro ( $N_0$ ). Sin embargo, si se toma en cuenta la periodicidad, se puede hacer el cálculo para el número de electrones en la celda unitaria. Los resultados para la celda unitaria se pueden extender a todo el sólido periódico.

Dentro de la aproximación de la teoría de funcionales de la densidad, la energía total del sistema está dada por

$$E_T = \sum_i^{[N/2]} \epsilon_i - E_{en} - \frac{1}{2} E_{ee} + E_{xc}. \quad (11)$$

en donde el primer término es la suma de los eigenvalores obtenidos en la solución de la ecuación de Schrödinger monoeléctrica. Este término, que sería exacto en una formulación monoeléctrica exacta, tiene que ser corregido en la presente aproximación. Las correcciones pertinentes son los siguientes tres términos de la ecuación (11). Estos son, la interacción electrostática con los núcleos, la interelectrónica y la energía de intercambio y correlación.

Debido a que no se tiene la certeza de que la densidad electrónica elegida sea la correcta, y considerando que se requiere una solución autoconsistente al problema, se puede utilizar el resultado que se obtenga para calcular la energía y la densidad electrónica. Utilizar esta nueva densidad electrónica para escribir de nuevo la ecuación (9) y, de esta manera, optimizar el valor

para la energía que se busca. De acuerdo con el *teorema variacional*<sup>2</sup> se sabe que se obtendrá un valor para la energía que siempre estará por arriba del valor real.

Con esto concluye la explicación acerca de cómo se plantea la ecuación de Schrödinger en estas condiciones. A continuación se describirá la manera en la que dicha ecuación fue resuelta.

El método particular que se empleó para resolver la ecuación de Schrödinger propuesta es el llamado de Linear Muffin-Tin Orbitals (LMTO)<sup>3</sup>. Una vez escrita la ec. (9), los diferentes métodos disponibles son únicamente distintas elecciones de las funciones de base que se emplearán para representar a las soluciones de la ec. (9).

En este método se propone reemplazar la base de funciones de onda dependientes de la energía que se emplearían para describir el potencial en el interior de las esferas atómicas por un conjunto de funciones de base fijo (correspondiente a una energía fija) que se extrapola linealmente para otras energías.

Se hará la suposición de que el potencial del cristal puede representarse adecuadamente mediante un potencial esféricamente simétrico. Llevar a cabo estas aproximaciones lleva implícitas algunas limitaciones, que para fines de este trabajo se supondrá que no son importantes. La experiencia acumulada por los practicantes de este tipo de cálculos es suficiente para que sean aplicados a este problema con la seguridad de que los resultados así obtenidos habrán de tener la precisión requerida.

Esta descripción metodológica es válida tanto para los metales puros como para los sistemas de tipo  $A_3B$ ,  $AB$  y  $AB_3$ . En el caso de tener mezclas de metales la variación estriba, a fin de cuentas, en la forma en la que es definida la celda unitaria, ya que de ello dependerá la distribución de densidad electrónica de los átomos en la red. A continuación se hará una descripción detallada y por separado de la situación en el caso del cálculo para los elementos puros y la de los compuestos del sistema cobre-oro.

## c) Resultados

### 1) Elementos puros

El estudio del sistema cobre-oro se inicia con el cálculo de las propiedades basales de los elementos puros. Tanto el oro como el cobre tienen, en equilibrio, la estructura cristalina *fcc*. Se sabe que el método LMTO es capaz de

<sup>2</sup> Ver, por ejemplo, A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Mc Graw-Hill Co., 1982.

<sup>3</sup> Nos referimos al método LMTO en su implementación estándar. Esta incluye la aproximación de esferas atómicas (ASA), las denominadas *correcciones combinadas* y los efectos relativistas escalares. Todos nuestros cálculos corresponden a estas aproximaciones.

predecir correctamente esta estructura como la del estado basal<sup>4</sup>; así, dada la estructura cristalina, el único parámetro de entrada necesario para calcular las propiedades basales es el número atómico del átomo en cuestión (que, al definir el número de electrones, define también una aproximación a la configuración electrónica). Se calcula la energía total del cristal para diversos valores de la constante de malla. Esta información permite encontrar la constante de malla de equilibrio. Se emplea la ecuación de estado universal propuesta por Rose et al.<sup>5</sup> que describe las propiedades basales de una estructura como función del volumen a través de los siguientes parámetros: la constante de malla de equilibrio,  $a_0$ , la energía de cohesión en el equilibrio,  $E_c$  (o energía de sublimación, es decir, la energía que cuesta separar a un sólido en los elementos que lo constituyen), el módulo másico en el equilibrio,  $B_0$ , y la derivada de éste con respecto a la presión también en el equilibrio,  $B'_0$ . La calidad del cálculo puede ser evaluada a partir de la comparación de estos datos con sus contrapartes experimentales.

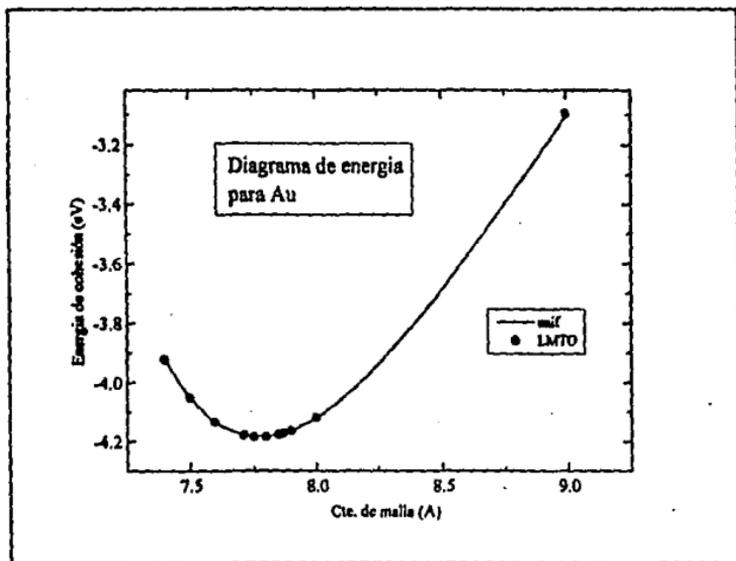


Figura 10: Diagrama de energía para Au puro, la curva continua corresponde al ajuste de la ecuación de estado universal ("universal fitting", abreviada como "unif"). Nótese que la curva obtenida mediante la ecuación de estado se ajusta perfectamente a los valores calculados mediante el método LMTO.

Existen varios parámetros en el cálculo de estructura electrónica que tienen que ser fijados. Uno de ellos es el número de puntos  $k$ , es decir, los vectores de

<sup>4</sup>Ducastelle y F. Gautier, J. Phys. F: Metal Phys. 6, 2039 (1976); M. Sluiter y P. E. A. Turchi Phys. Rev. B 43, 12251 (1991)

<sup>5</sup>J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea y J. Ferrante, Phys. Rev. B29 (1984) 2963.

Existen varios parámetros en el cálculo de estructura electrónica que tienen que ser fijados. Uno de ellos es el número de puntos  $k$ , es decir, los vectores de onda que sirven para interpolar las cantidades en la red recíproca, consistentes con la periodicidad y simetría de la red de Bravais correspondiente.

Al elegir 120 puntos  $k$  se asegura que la aproximación es lo suficientemente buena para producir resultados aceptables (el error es menor que 0.05 mRy/átomo en la energía de cohesión). En los métodos que utilizan la teoría de bandas se requiere además de un criterio para truncar la base de funciones que se emplea en el desarrollo. Si el método utilizado es el LMTO, las funciones de base son orbitales de *muffin-tin*, caracterizadas por un índice análogo al índice de momento angular  $s, p, d, f, \dots$ . Al parecer, al trabajar con metales de transición es suficiente utilizar una base mínima ( $s, p, d$ ), sin embargo, en el estudio del sistema cobre-oro, como se verá en el desarrollo de este trabajo, hubo necesidad de ampliar la base hasta orbitales de tipo  $f$ .

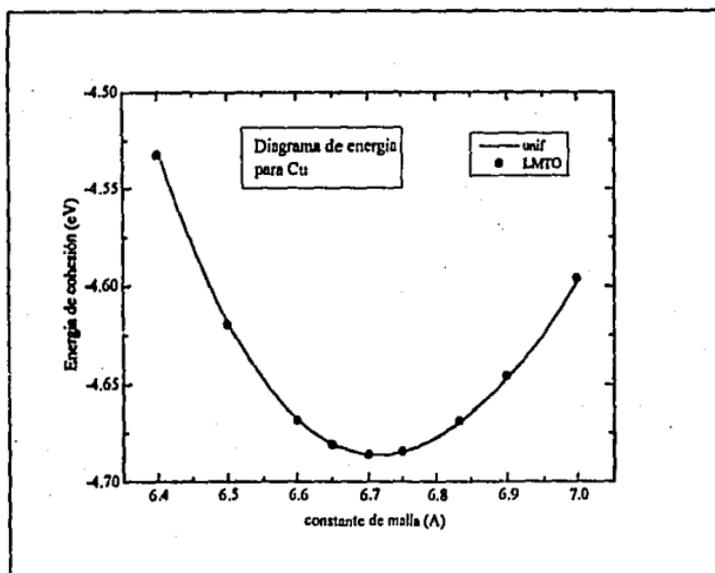


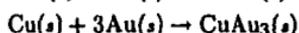
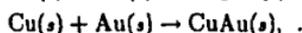
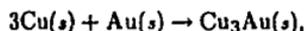
Figura 11: Diagrama de energía para Cu puro, la curva continua corresponde a la ecuación de estado universal ("universal fitting" abreviada como "unif"), nuevamente se observa que la curva se ajusta muy bien a los valores calculados mediante el método LMTO.

## 2) Compuestos de cobre-oro

Cuando se habla de compuestos de cobre-oro, y no solamente de los metales puros, existen algunas variantes más que hay que considerar. Cada uno de los átomos que forma parte de la celda unitaria tiene asignada una región de forma esférica de manera tal que todo el espacio queda cubierto por dichas esferas. Esta implementación al método LMTO es conocida como ASA (aproximación de esferas atómicas).

Así, existe un parámetro adicional en el cálculo de un compuesto: el tamaño relativo de las esferas de cada uno de los tipos de átomos. Para iniciar el cálculo se hizo la suposición de que la relación de tamaños de los átomos en la celda unitaria de ese sistema sería la misma que la de los radios metálicos de los elementos.

Calcularemos la energía de formación para estos compuestos a partir de los valores de energía encontrados del cálculo anterior. Las reacciones que se llevan a cabo son



A partir de estas reacciones, se puede calcular el valor del  $\Delta E$  de formación como

$$\Delta E_{\text{Cu}_3\text{Au}} = E_{\text{Cu}_3\text{Au}} - 3E_{\text{Cu}} - E_{\text{Au}},$$

$$\Delta E_{\text{CuAu}} = E_{\text{CuAu}} - E_{\text{Cu}} - E_{\text{Au}},$$

$$\Delta E_{\text{CuAu}_3} = E_{\text{CuAu}_3} - E_{\text{Cu}} - 3E_{\text{Au}}.$$

En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos de  $\Delta E$  de formación para los compuestos del sistema cobre-oro.

Sistema	$a_0$	$E_T$	$x$	$\Delta E$
Cu	6.71	-3304.76072	1	+0
Cu <sub>3</sub> Au	7.02	-47916.26262	0.8635	-1.39
	7.02	-47916.27008	0.925	-3.17
CuAu	7.29	-41306.73592	0.8635	+0.005
	7.29	-41306.74239	0.925	-3.21
CuAu <sub>3</sub>	7.5	-117310.68114	0.8635	+1.34
	7.5	-117310.69229	0.925	-1.45
Au	7.8	-38001.975260	1	+0

Tabla 1. Constante de malla,  $a_0$  (en u. a.), energía total,  $E_T$  (en Ry/celda), relación de radios,  $x = r_{\text{Cu}}/r_{\text{Au}}$ , y energías de formación,  $\Delta E$  (en mRy/át.)

tomo), para los compuestos de cobre y oro estudiados con el método LMTO en la aproximación ASA. Nótese que la celda de los elementos puros tiene un átomo, la del compuesto CuAu tiene dos y la de los compuestos Cu<sub>3</sub>Au y CuAu<sub>3</sub> tienen cuatro. En el caso de los compuestos CuAu y CuAu<sub>3</sub> cuando se elige la relación de tamaños dada por los radios covalentes se obtiene valores de energías de formación positivas. La base que se empleó consistió de orbitales tipo *s*, *p* y *d*.

Hubo necesidad de manipular esta relación de tamaños como una nueva variable del sistema. Esta nueva variable fue denominada *x* y representa la relación de tamaños entre el átomo de cobre y el átomo de oro,  $x = r_{Cu}/r_{Au}$ .

La forma en la que se manipuló esta variable fue la siguiente: consideramos que el volumen de la celda unitaria está dado en términos del parámetro de malla, *a*; y lo relacionamos con los volúmenes de los átomos constitutivos en la forma

$$a^3 = nV_{Cu} + mV_{Au}. \quad (12)$$

El compuesto de cobre-oro se denota por Cu<sub>n</sub>Au<sub>m</sub> donde

$$V_{Cu} = \frac{4\pi}{3} r_{Cu}^3, \quad (13)$$

y

$$V_{Au} = \frac{4\pi}{3} r_{Au}^3. \quad (14)$$

Tenemos además que

$$\frac{r_{Cu}}{r_{Au}} = \frac{a_{Cu}}{a_{Au}}, \quad (15)$$

$$a^3 = 4 \frac{4\pi\Omega^3}{3}; \quad (16)$$

donde  $\Omega$  es el radio de Wigner-Seitz (promedio), es decir el radio de las esferas cuyo volumen es igual al volumen total del cristal. Sustituyendo estas relaciones en la ec. (12) se llega a

$$\frac{r_{Au}}{\Omega} = \left[ \frac{4}{m + nx^3} \right]^{1/3} \quad (17)$$

y

$$\frac{r_{Cu}}{\Omega} = \left[ \frac{4x^3}{m + nx^3} \right]^{1/3}. \quad (18)$$

Calculamos la energía como función de la relación de radios, obteniendo los resultados de las figuras 12 a 14. Como puede verse, la energía muestra una dependencia continua con este parámetro y presenta un mínimo para un valor

muy similar del parámetro  $x$  en los tres casos. Es decir, la energía es estable con respecto a variaciones en el parámetro de interés cuando éste tiene un valor cercano a 0.93. Elegimos este valor para todos nuestros cálculos.

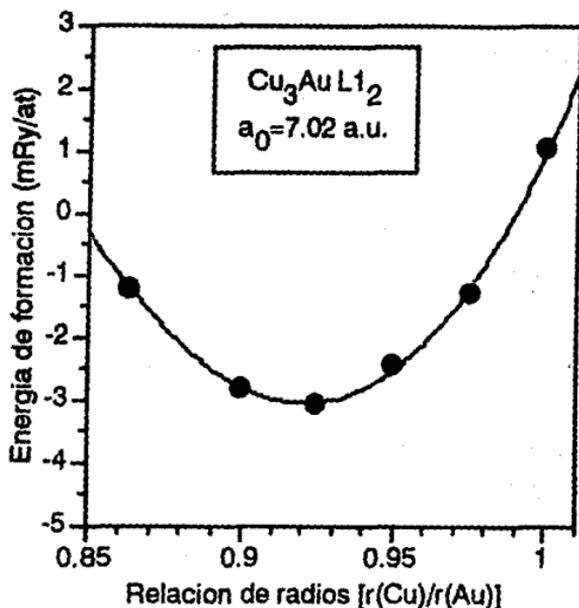


Figura 12: Energía de formación del compuesto  $\text{Cu}_3\text{Au}$  como función de la relación de radios. Como puede observarse, los cambios de energía asociados con la variación del parámetro  $x$  son muy importantes, y llevan de energías de formación positivas (inconsistentes con la información experimental disponible para este sistema) a energías negativas.

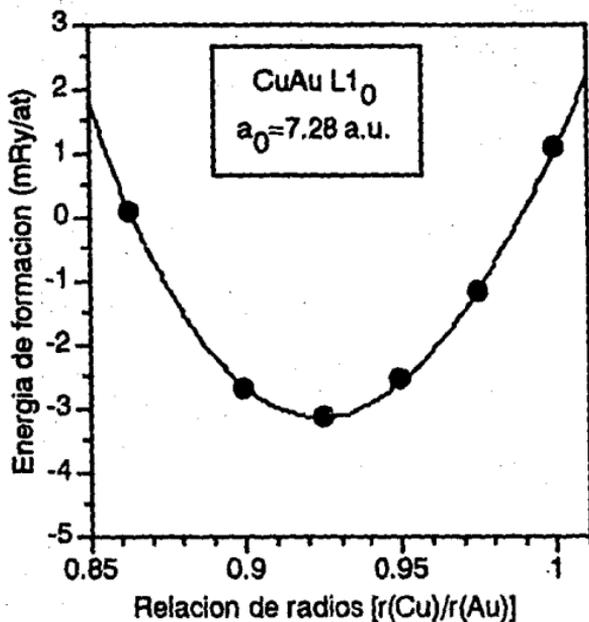


Figura 13: Energía de formación del compuesto CuAu como función de la relación de radios. Se muestra la dependencia de la energía con respecto a la relación de tamaños de los átomos constituyentes. Nótese que existe una relación de tamaños óptima para el sistema, en este caso, el valor al que es adecuado fijar la relación de tamaños es  $x=0.925$ , que proporciona un mínimo de energía (que garantiza la estabilidad de esta cantidad con respecto al parámetro  $x$ ) para los tres compuestos ordenados que presenta el sistema cobre-oro.

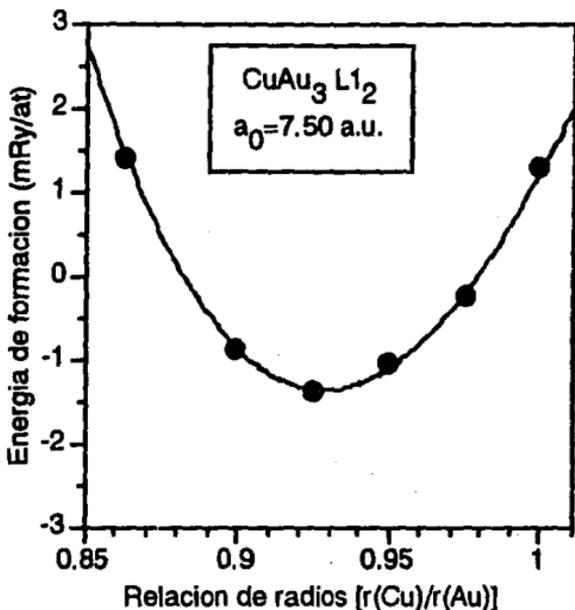


Figura 14: Energía de formación del compuesto CuAu<sub>3</sub> como función de la relación de radios. El valor de la constante de malla de equilibrio no cambia al variar la relación de tamaños, el único efecto (y sumamente importante) que se manifiesta al tomar una relación de tamaños equivocada es que el valor de la energía de equilibrio no es un mínimo, es decir, al analizar esta gráfica se puede observar que la energía disminuye.

Como puede observarse de las gráficas de las figuras 12-14, el elegir la relación de tamaños adecuada lleva a valores de energía más bajos. Si ahora se analiza la influencia de esta relación en la carga de los átomos de cobre y oro cuando se encuentran formando compuestos entre ellos se verá que existe una correlación entre esta carga y la energía de formación: el mínimo de energía, situado en  $x_{min}$ , está muy cerca del valor de  $x$  para el cual la esfera es neutra; y la pequeña carga existente para el valor de  $x_{min}$ , corresponde a la dirección de transferencia de carga sugerida cualitativamente por el comportamiento periódico de la electronegatividad. En las figuras 15-17 se presentan las gráficas de carga eléctrica dentro de las esferas asignadas a cada tipo de átomo en los tres compuestos ordenados del sistema cobre-oro como función de la relación de radios de estas esferas. El comportamiento observado es el mismo para los tres compuestos analizados. El valor óptimo de  $x$  para todos los sistemas

estudiados es muy similar. Es importante notar que el valor de la constante de malla de equilibrio no se vió modificado al variar el parámetro  $x$ ; además, el hecho de que la relación de tamaños óptima sea la misma en todos los compuestos, permite decir que, independientemente del entorno en el que se encuentre un átomo dado y del volumen del cristal correspondiente, el tamaño relativo de los átomos se mantiene fijo.

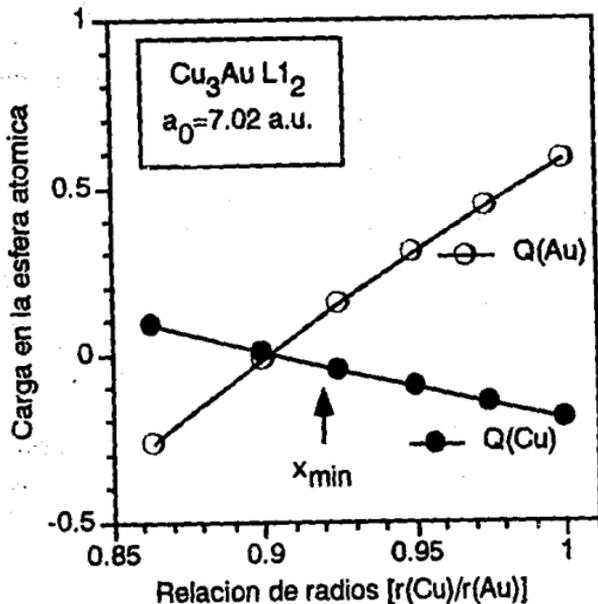


Figura 15: Transferencia de carga entre los átomos de cobre y oro en el compuesto  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Como puede observarse, existe una relación de radios para la cual la carga electrónica en las esferas asignadas a cada átomo en el compuesto es mínima. Este mínimo coincide además con un mínimo de energía.

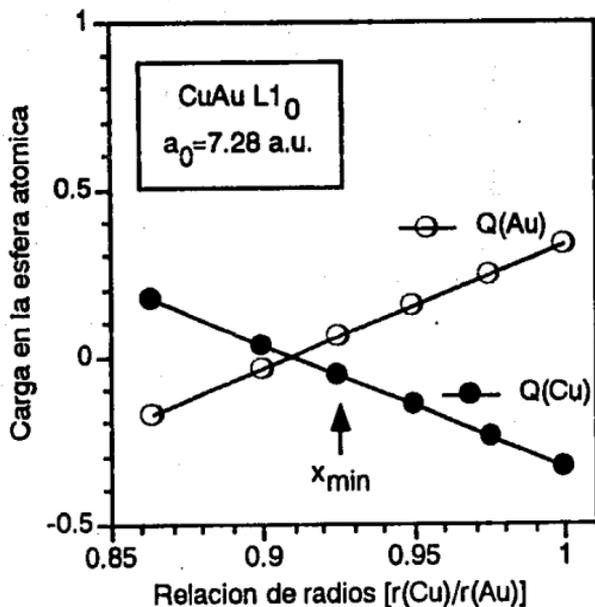


Figura 16: Transferecia de carga entre los átomos de cobre y oro en el compuesto CuAu. Sólo se muestra la carga en los orbitales d. Puede considerarse que la diferencia de electronegatividades que presentan entre sí cobre y oro tiene un importante efecto.

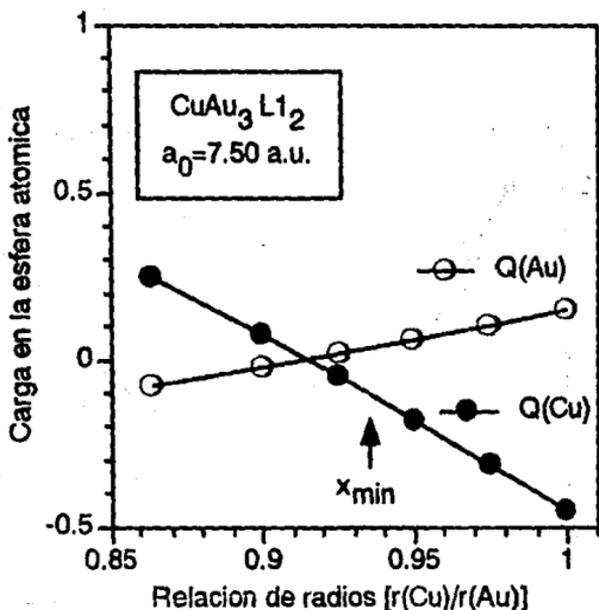


Figura 17: Transferencia de carga entre los átomos de cobre y oro en el compuesto  $\text{CuAu}_3$ . El valor de  $x = 0.8635$  es la relación entre los radios covalentes de los átomos libres, como puede notarse en las tres gráficas anteriores, este valor de  $x$  no está de acuerdo con la tendencia periódica de la electronegatividad, que indica que la carga electrónica sobre el oro tiene que ser mayor que la localizada sobre el cobre al formar entre ellos un compuesto. Cabe hacer notar que la relación de tamaños que minimiza la energía lleva también como consecuencia la tendencia en electronegatividad esperada.

Una vez encontrados los valores de equilibrio para el sistema estudiado, se procede como en el caso de los compuestos puros: describimos la dependencia de la energía de cohesión con la constante de malla mediante una ecuación de estado.<sup>6</sup> Con las energías de cohesión así determinadas calculamos las energías de formación de los compuestos ordenados. El resultado se presenta en forma gráfica en la figura 18.

<sup>6</sup>J. H. Rose, et al., *op. cit.*

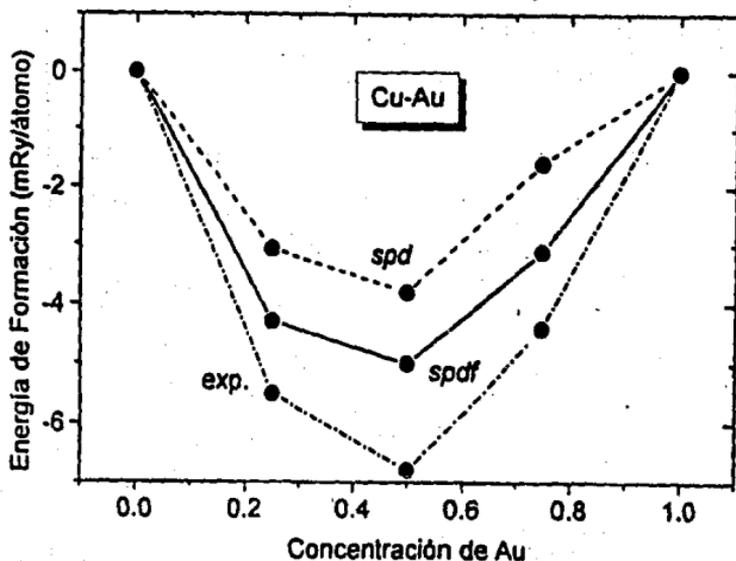


Figura 18: Energías de formación de los compuestos ordenados de cobre-oro.

La estabilidad de los compuestos frente a los elementos puros no basta para decir que son estables. Podría ocurrir que se disociaran en otros compuestos, diferentes a los predichos y más estables que los elementos puros. Para analizar este último punto se construyó el polígono convexo de menor energía. Al emplear la base mínima el resultado que se obtiene es un compuesto  $\text{CuAu}_3$  inestable, segregando en el compuesto  $\text{CuAu}$   $L1_0$  y Au puro. Así, tuvimos que ampliar la base para incluir orbitales de simetría tipo *f*.

En las figuras 19, 20 y 21 se presentan los diagramas de energía para los compuestos ordenados del sistema cobre-oro; en la tabla 2 se reportan los valores ajustados para todos los compuestos del sistema estudiado. Ahí mismo repetimos los datos correspondientes a los elementos puros para facilitar la comparación.

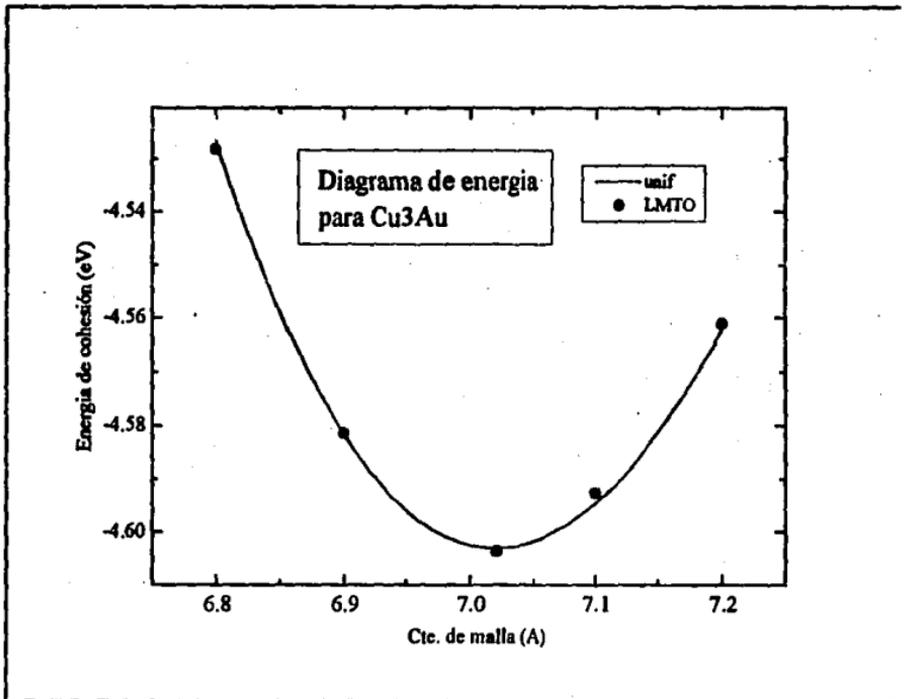


Figura 19: Diagrama de energía para el compuesto  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . La línea continua corresponde a los puntos ajustados mediante la ecuación de estado mencionada en el texto; los puntos corresponden a los valores calculados mediante el método LMTO.

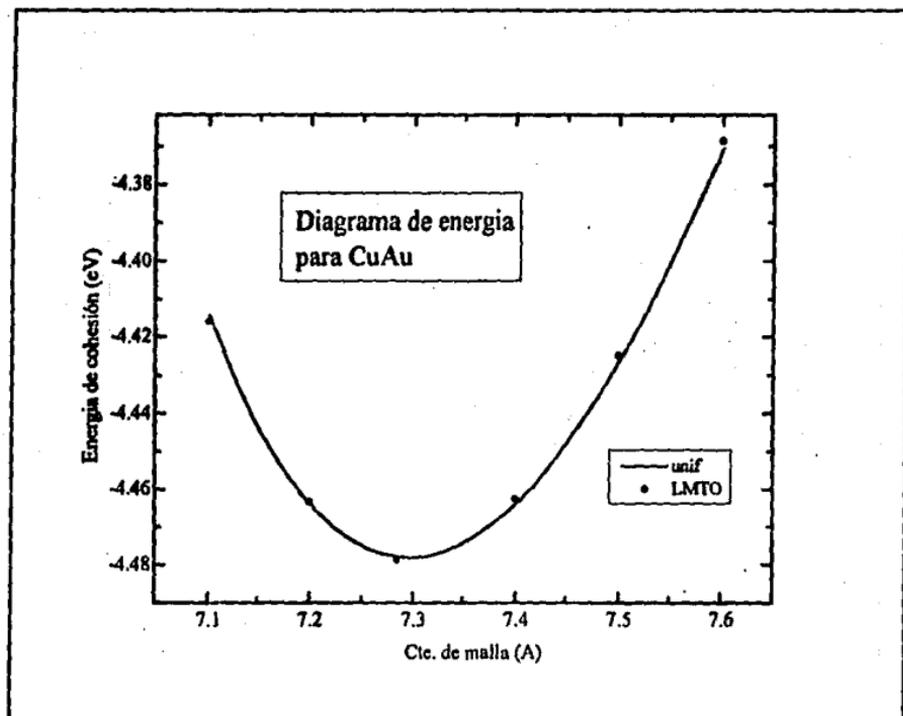


Figura 20: Diagrama de energía para el compuesto CuAu, la curva continua corresponde a la ecuación de estado universal ("universal fitting" abreviada como "unif").

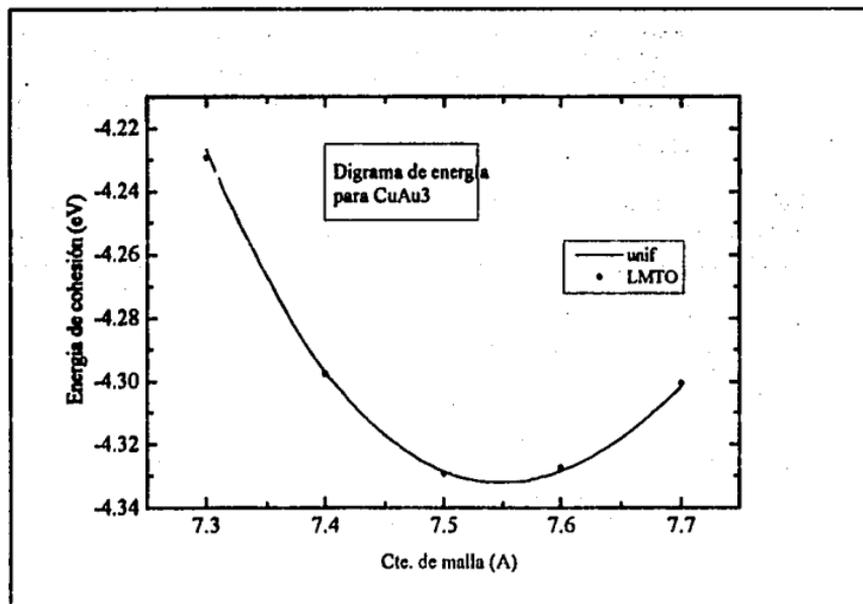


Figura 21: Diagrama de energía para el compuesto CuAu<sub>3</sub>, la curva continua corresponde a la ecuación de estado universal ("universal fitting" abreviada como "unif").

Base	Sistema	$E_c$	$a_0$	$B_0$	$B'_0$
	Cu	4.686	3.552	185	5.1
	Cu <sub>3</sub> Au	4.603	3.714	191	5.0
<i>spd</i>	CuAu	4.478	3.860	189	6.0
	CuAu <sub>3</sub>	4.332	3.993	185	5.6
	Au	4.185	4.114	182	5.9
	Cu	4.842	3.518	196	5.1
	Cu <sub>3</sub> Au	4.822	3.669	199	5.2
<i>spdf</i>	CuAu	4.753	3.807	202	5.4
	CuAu <sub>3</sub>	4.649	3.932	202	5.7
	Au	4.528	4.050	202	5.8

Tabla 2. Propiedades basales de los elementos puros obtenidas mediante el uso del método LMTO en la aproximación ASA. Los resultados corresponden al empleo de dos bases diferentes; la base mínima en la que se emplean orbitales *s*, *p* y *d* (marcada como *spd* en la tabla) y la base extendida en la que se emplean orbitales *s*, *p*, *d* y *f* (marcada como *spdf*). Las propiedades basales de equilibrio reportadas son la constante de malla (en Å), la energía de cohesión (en eV/átomo), el módulo másico (en GPa) y la derivada de éste con respecto a la presión.

Debe notarse la regularidad de algunas de estas cantidades conforme se pasa de Cu puro a Au puro: la constante de malla se ajusta muy bien a la ley de Vegard que dice que existe una relación lineal entre el volumen de la celda unitaria y la concentración de las especies involucradas. El módulo másico es prácticamente una función lineal de la concentración<sup>7</sup>. Con las energías de cohesión se pueden obtener las energías de formación de los compuestos intermedios. Esta información se reúne en la figura 18, donde se muestra la energía de formación mencionada como función de la concentración de Au. Las energías de los tres compuestos observados experimentalmente, Cu<sub>3</sub>Au, CuAu y CuAu<sub>3</sub>, son negativas, indicando la estabilidad de estos compuestos con respecto a la disociación en los elementos puros.

En adelante, los datos que se utilizaron para proseguir con el cálculo del diagrama de fases serán los correspondientes a la base *spdf*.

<sup>7</sup> Para otros ejemplos de este comportamiento véase: Z. W. Lu, S. H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessoa y L. G. Ferreira, Phys. Rev. B44, 512 (1991)

## CAPÍTULO III: DESARROLLO EN CÚMULOS

En el capítulo ii se hizo una reseña del procedimiento que se sigue para calcular la energía de un sistema cristalino en el caso de que éste forme un compuesto perfectamente ordenado. Sin embargo, los compuestos ordenados sólo existen a temperatura cero. En cuanto aumentamos la temperatura vamos a encontrar defectos en la red cristalina. Estos defectos serán de muchos tipos, pero los que más nos interesan en nuestro objetivo final de calcular el diagrama de fases son los defectos sustitucionales. Para ejemplificar esta situación tomaremos el caso de compuesto CuAu.

Como se describió en el capítulo anterior, la estructura del compuesto CuAu corresponde a una red matriz de tipo *fcc* conocida como estructura  $L1_0$ . En ésta, los átomos están acomodados por capas en una dirección privilegiada. De esta manera, tenemos una capa de átomos de tipo A, seguida de una de átomos de tipo B, seguida de una de A. . . La composición que corresponde a esta estructura es de 50% de A y 50% de B, en nuestro caso cobre y oro.

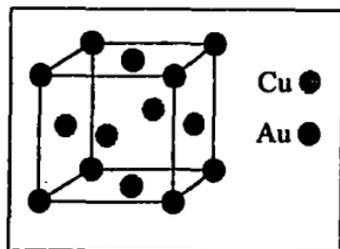


Figura 22: Estructura ordenada

Cuando la temperatura es diferente de cero, comenzarán a aparecer átomos de oro en lugares en los que originalmente existían átomos de cobre, es decir, en capas correspondientes a átomos de cobre aparecerán de vez en cuando átomos de oro y viceversa. La aparición de estos átomos en las capas "erróneas" rompe

la simetría traslacional. Ahora ya no es posible definir una celda unitaria cuya repetición reproduzca el material, y por lo tanto no podemos aplicar las técnicas descritas en el capítulo anterior. Sin embargo, la formación de estos defectos producirá una modificación en la energía de la fase al modificar el acomodo relativo de los átomos: energéticamente no es lo mismo que un átomo de cobre esté rodeado de un grupo de puros átomos de oro a que lo esté de un grupo en el que se encuentran átomos de las dos especies. Nótese que originalmente, es decir a bajas temperaturas, estos defectos serán escasos y, globalmente, podremos hablar aún de una estructura ordenada  $L1_0$  que presenta desorden parcial, o estructura parcialmente desordenada. El número de defectos se irá incrementando con la temperatura. Así, al llegar a la temperatura denominada crítica, la estructura  $L1_0$  dejará de ser reconocible y en su lugar tendremos una estructura desordenada. Esta estructura fundamentalmente desordenada conserva, a su vez, rastros del orden presente en la estructura de la que proviene, de tal manera que es una estructura desordenada que presenta orden parcial, o estructura parcialmente ordenada. Este orden parcial se perderá por completo en el límite en que la temperatura sea muy alta, dando lugar a la fase completamente desordenada.

El hecho es que, cualquiera que sea la situación, nos encontramos con que la simetría traslacional se ha perdido. Y no podemos emplear las técnicas basadas en el método LMTQ para conocer la energía de estas fases. Para poder estudiar el equilibrio entre fases a temperatura finita necesitamos una técnica que nos permita tratar el orden parcial.

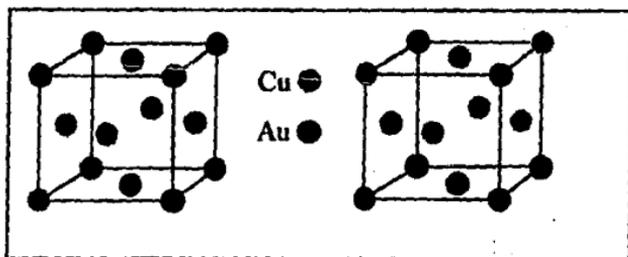


Figura 23: Dos formas de presentar estructuras desordenadas

Para solucionar este problema se hace uso de una técnica aproximada conocida como la del desarrollo en cúmulos. A grandes rasgos, esta técnica consiste en un esquema de interpolación que permite que la energía de las fases desordenadas se obtenga como función de la energía de las fases ordenadas (que sabemos cómo calcular). Esta técnica está basada en la mecánica estadística, y particularmente en uno de los modelos que más ampliamente han sido utilizados: el modelo de Ising para un sistema binario. A continuación se hará una descripción mas detallada de este modelo.

La descripción del modelo de Ising inicia con una red de Bravais. Esta consiste en un conjunto de puntos en el espacio descritos por el conjunto de vectores  $\{R_i\}$ . Dicha red debe cumplir con todas las condiciones establecidas en el capítulo anterior. En seguida definimos una función en el conjunto  $R_i$ ,  $\sigma(R_i)$ , cuyos valores se restringen a  $\pm 1$ , dependiendo del tipo de átomo que ocupe el punto  $R_i$ . Así

$$\sigma(R_i) = \begin{cases} +1 & \text{si hay A en } R_i \\ -1 & \text{si hay B en } R_i. \end{cases} \quad (19)$$

Se supone ahora que la energía de la red dependerá de la interacción entre los átomos que la ocupan. En principio el alcance de esta interacción es infinito y debe incluir todas las combinaciones de sitios:

$$\begin{aligned} E = J_0 + \sum_i J_1 \sigma_i + \\ + \sum_{ij}^{pv} J_{21} \sigma_i \sigma_j + \sum_{ij}^{sv} J_{22} \sigma_i \sigma_j + \sum_{ij}^{tv} J_{23} \sigma_i \sigma_j + \dots + \\ + \sum_{ijk} \left[ J_{31} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + J_{32} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + J_{33} \sigma_i \sigma_j \sigma_k + \dots \right] + \\ + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

$J_{nk}$  es la magnitud de la interacción para el  $k$ -ésimo grupo de  $n$  átomos (así, entre los pares,  $J_{21}$  es la interacción de primeros vecinos (pv),  $J_{22}$  la de segundos vecinos (sv), etcétera). Estas interacciones se consideran independientes de la temperatura. La suma es infinita, pero en la práctica, limitamos su alcance hasta una distancia manejable<sup>1</sup>.

La idea que empleamos en este trabajo es la de utilizar esta expresión para la energía, truncada para alguna interacción máxima, para expresar las energías de las estructuras ordenadas que calculamos con el método LMTO. Esto nos permitirá conocer una aproximación a los valores de los coeficientes  $J_{nk}$ , que aplicaremos a las estructuras parcialmente ordenadas mediante el uso de la Ec. (20).

Tomaremos un ejemplo sencillo para ver como funciona esto. Supongamos que sólo consideramos los dos primeros términos de la Ec. (20). Es decir, truncamos la energía para incluir sólo los "puntos", despreciando todos los pares, tercias, etcétera (¡ciertamente una aproximación drástica!, pero valga como ejemplo sencillo). La energía es entonces

$$E = J_0 + \sum_i J_1 \sigma(R_i). \quad (21)$$

<sup>1</sup>Los cúmulos más grandes que han sido tratados hasta la fecha incluyen seis átomos; el máximo alcance que ha sido incluido es el de pares de quintos vecinos.

Nótese que  $J_0$  y  $J_1$  corresponden a coeficientes característicos del sistema estudiado, independientes de la estructura y de la composición que estudiemos. Los valores de  $\sigma(R_i)$ , por otro lado, sí dependen de la estructura que presente el compuesto estudiado.

Los valores de los parámetros de "interacción"  $J_0$  y  $J_1$  se pueden obtener a partir de la energía calculada de los elementos puros. Por ejemplo, para nuestro sistema, si identificamos al Cu como A y al Au como B, tenemos que

$$\begin{aligned} E_{Cu} &= J_0 + 4J_1 \\ E_{Au} &= J_0 - 4J_1 \end{aligned} \quad (22)$$

En esta última ecuación y en lo que resta de este capítulo consideraremos una celda de cuatro átomos. De aquí podemos resolver para los parámetros  $J_0$  y  $J_1$ ,

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{E_{Cu} - E_{Au}}{2} \\ J_1 &= \frac{E_{Cu} + E_{Au}}{8} \end{aligned} \quad (23)$$

Con estos parámetros podemos calcular la energía de cualquier otra estructura del sistema. Por ejemplo, para las estructuras observadas en nuestro caso,

$$\begin{aligned} E_{Cu_3Au} &= J_0 + 2J_1 = (3E_{Cu} + E_{Au})/4 \\ E_{Cu_2Au_2} &= J_0 = (E_{Cu} + E_{Au})/2 \\ E_{CuAu_3} &= J_0 - 2J_1 = (E_{Cu} + 3E_{Au})/4 \end{aligned} \quad (24)$$

Como era de esperarse para este modelo sin interacciones, el resultado corresponde a un promedio ponderado por la concentración de las energías de los elementos puros. Este ejemplo es demasiado sencillo, pero nos permite ver la idea básica detrás del método. El ejemplo del siguiente grado de complicación nos permitirá ver otros aspectos interesantes. Es claro que si queremos aumentar el número de parámetros de interacción necesitamos aumentar el número de estructuras cuya energía conocemos (para mantener el mismo número de incógnitas que de ecuaciones). Supongamos que queremos ahora incluir la interacción entre pares de primeros vecinos. La energía es

$$E = J_0 + \sum_i J_1 \sigma(R_i) + \sum_{ij}^{pv} J_2 \sigma(R_i) \sigma(R_j). \quad (25)$$

Supongamos ahora que la estructura adicional, cuya energía emplearemos para determinar los parámetros de interacción, es la L1<sub>0</sub>. Si aplicamos la Ec. (25)

a las tres estructuras (nótese que el número de pares de primeros vecinos en una estructura *fcc* es doce, es decir seis por sitio de la malla) obtenemos

$$\begin{aligned} E_{Cu} &= J_0 + 4J_1 + 6J_2 \\ E_{CuAu} &= J_0 - 2J_2 \\ E_{Au} &= J_0 - 4J_1 + 6J_2 \end{aligned} \quad (26)$$

Al resolver para los parámetros de interacción encontramos

$$\begin{aligned} J_0 &= (E_{Cu} + 6E_{CuAu} + E_{Au})/8 \\ J_1 &= (E_{Cu} - E_{Au})/8 \\ J_2 &= (E_{Cu} - 2E_{CuAu} + E_{Au})/16 \end{aligned} \quad (27)$$

Nótese que el parámetro de interacción entre pares de primeros vecinos está determinado por el negativo de la energía de formación de la estructura  $L1_0$ . Si esta es positiva, es decir, si la reacción es endotérmica, el parámetro  $J_2$  será negativo; mientras que si la reacción es exotérmica el parámetro  $J_2$  será positivo. El signo de este parámetro, dentro de esta aproximación, determina el comportamiento del sistema. Puede verse en la Ec. (25) que si  $J_2$  es positivo se gana energía si los primeros vecinos son átomos de distinto tipo (el producto de  $\sigma$ 's es negativo), es decir, se favorece la formación del compuesto. Mientras que si  $J_2$  es negativo, se favorece la presencia de primeros vecinos del mismo tipo, es decir se favorece la segregación del sistema en los elementos puros.

Es claro que el proceso esbozado con estos dos ejemplos sencillos puede extenderse indefinidamente, incluyendo cada vez más parámetros de interacción y cada vez más estructuras distintas cuya energía se conoce.

El fundamento formal para justificar la expresión de la energía en estos términos fué desarrollado por Sánchez, Gracias y Ducastelle.<sup>2</sup> Se definirá una función  $\Pi_{nk}^\sigma$  formada a partir del producto de todas las funciones  $\sigma(R_i)$  que constituyen la "figura" de  $n$  sitios acomodados en el arreglo  $k$  para la configuración  $\sigma$  de la red. A esta función se le conoce como producto de espines o función de cúmulos,

$$\Pi_{nk}^\sigma = \sigma(R_1)\sigma(R_2)\dots\sigma(R_n). \quad (28)$$

Como puede verse, el producto de espines depende de la estructura a que nos referimos (es distinta para Cu puro que para la estructura  $L1_0$  y que para la estructura desordenada) y del cúmulo particular que seleccionamos dentro de esta estructura (pares de primeros vecinos, cuartetos de primeros vecinos, etcétera). Con esta definición podemos escribir la energía de cualquier estructura como

<sup>2</sup>J. M. Sánchez, F. Ducastelle y D. Gracias, *Physica A128* (1984) 334.

$$E_{\sigma} = \sum_{nk}^{2N} \Pi_{nk}^{\sigma} J_{nk}. \quad (29)$$

El resultado importante de Sanchez *et al.* es que el conjunto formado por todas las funciones  $\Pi_{nk}^{\sigma}$  es un conjunto completo ortonormal, es decir, se cumple que

$$\begin{aligned} \sum_{nk} \Pi_{nk}^{\sigma} \Pi_{nk}^{\sigma'} &= \delta_{\sigma\sigma'} \\ \sum_{\sigma} \Pi_{nk}^{\sigma} \Pi_{n'k'}^{\sigma} &= \delta_{nn'} \delta_{kk'} \end{aligned} \quad (30)$$

Este resultado indica que el desarrollo que intentamos en los ejemplos anteriores es un desarrollo en una base de funciones (los productos de espines) completa. Queda solamente el problema de decidir donde truncar esta serie infinita. Nos referiremos a este problema más adelante. Ahora consideraremos la dependencia de la energía con el volumen.

Como se vio en el capítulo anterior, la energía es también función del volumen,  $\Omega$ . El volumen es proporcional al cubo de la constante de malla,  $a$  (es decir  $\Omega \sim a^3$ ). Como indicamos más arriba, las variables de espín  $\sigma(R_i)$  dependen únicamente del tipo de átomo que se encuentre en el sitio  $i$ , en consecuencia  $\Pi_{nk}^{\sigma}$  dependerá también únicamente de la "decoración" del cúmulo. Así, la dependencia del volumen tendrá que estar contenida en los parámetros de interacción,  $J_{nk}$ . La Ec. (29) adoptará la siguiente forma

$$E_{\sigma}(\Omega) = \sum_{nk}^{2N} \Pi_{nk}^{\sigma} J_{nk}(\Omega) \quad (31)$$

Ahora regresaremos al problema del truncamiento de la serie. Como podrá notarse, la ec. (29) es una suma infinita. Se hará la suposición de que el desarrollo converge rápidamente. Así, se pueden tomar solamente algunos términos, aquellos que presenten las contribuciones más importantes. Aún cuando la importancia relativa de los diversos términos depende del sistema del que se trate, se puede hacer una primera aproximación que funciona muy bien en muchos casos. Según el trabajo desarrollado por Connolly y Williams,<sup>3</sup> en una aleación basada en la malla *fcc*, se puede hacer la suposición de que los términos que más contribución tienen a la energía son los de primeros vecinos, despreciándose los términos de vecinos lejanos. En esta malla hay tres tipos de cúmulos que involucran únicamente primeros vecinos: los pares de primeros vecinos, los triángulos equiláteros de primeros vecinos y el tetraedro regular de primeros vecinos. Todos los demás cúmulos involucran cuando menos segundos vecinos. La expresión para la energía de la estructura  $\sigma$  dentro de esta aproximación es

<sup>3</sup>J. W. D. Connolly y A. R. Williams, Phys. Rev. B27 (1983) 5169.

$$E_{\sigma}(\Omega) = J_0(\Omega)\Pi_0^{\sigma} + J_1(\Omega)\Pi_1^{\sigma} + J_{21}(\Omega)\Pi_{21}^{\sigma} + J_{31}(\Omega)\Pi_{31}^{\sigma} + J_{41}(\Omega)\Pi_{41}^{\sigma}. \quad (32)$$

En el trabajo de Connolly y Williams también se sugiere qué estructuras emplear para obtener los cinco parámetros de interacción necesarios. Estas son precisamente las cinco estructuras que calculamos mediante el método LMTO. Es decir, el conjunto de estructuras  $\{\sigma\} = \{A1, L1_2, L1_0, L1_2 \text{ y } A1\}$ . Así, tenemos la ecuación

$$\mathcal{E}(\Omega) = \Pi \mathcal{J}(\Omega). \quad (33)$$

En donde  $\mathcal{E}$  es el vector de las energías de las cinco estructuras ordenadas que calculamos,  $\mathcal{J}$  es el vector de los cinco parámetros de interacción que deseamos calcular y  $\Pi$  es la matriz de productos de espines que relaciona los cinco parámetros de interacción con las cinco estructuras ordenadas. Para obtener la energía de cualquier estructura, hace falta conocer todas las  $J_{nk}$ . Éstas pueden obtenerse invirtiendo la ec. (33).

$$\mathcal{J}(\Omega) = \Pi^{-1} \mathcal{E}(\Omega). \quad (34)$$

Así, sin haber hecho el cálculo exacto para todas las estructuras ordenadas posibles, se puede predecir el valor de la energía para cualquier estructura, si, como se supuso al principio, la serie converge rápidamente. En el artículo presentado por Amador y Ramos<sup>4</sup> se revisó la convergencia de esta serie obteniéndose resultados muy satisfactorios.

Ahora podemos calcular la energía de cualquier otra estructura para la que conozcamos el valor de los productos de espines. Pero, ¿cómo obtener éstos para las fases parcialmente ordenadas? El problema es que desconocemos el acomodo de los átomos en estas fases. Además éste dependerá de la temperatura (a mayor temperatura, mayor desorden y distintos productos de espines). Para conocerlo con precisión (al menos dentro de un modelo) tendremos que utilizar técnicas de la mecánica estadística que serán descritas en el siguiente capítulo.

Sin embargo es posible calcular fácilmente la energía de un caso particular de sistema desordenado: aquél que está completamente desordenado (en el sentido de que la distribución de átomos en los sitios de la malla es aleatoria). Es decir, aquél en que la probabilidad de encontrar un átomo de cierto tipo en un sitio cualquiera de la malla es igual a su concentración. Si suponemos que ésta es  $x$  para A (con  $\sigma = +1$ , véase la Ec. (19)) y, por tanto,  $(1 - x)$  para B (con  $\sigma = -1$ ), tendremos que en este caso los productos de espines serán

<sup>4</sup>C. Amador y E. Ramos, Rev. Mex. Fis. 40 (1994) 427.

$$\begin{aligned}\Pi_1 &= (+x) + [-(1-x)] = (2x-1) \\ \Pi_2 &= x^2 - 2x(1-x) + (1-x)^2 = (2x-1)^2 \\ \Pi_3 &= x^3 - 3x^2(1-x) + 3x(1-x)^2 - (1-x)^3 = (2x-1)^3\end{aligned}\quad (35)$$

De esta manera, la energía de la fase completamente desordenada es simplemente

$$E_{des}(\Omega) = \sum_{n=0}^4 (2x-1)^n J_n(\Omega). \quad (36)$$

Esta aleación perfectamente desordenada corresponde a la situación real en el límite de temperatura infinita. Así hemos descrito hasta el momento cómo calcular la energía de las estructuras presentes a temperatura cero y a temperatura infinita. En el siguiente capítulo veremos cómo hacer el cálculo para las temperaturas intermedias.

## CAPÍTULO IV: MÉTODOS ESTADÍSTICOS

En los capítulos anteriores describimos la manera de calcular la energía de cualquier configuración de una aleación. El desarrollo en cúmulos nos permitió ir más allá de los límites que tienen los cálculos de estructura de bandas. Estos sólo son practicables para configuraciones ordenadas y, de hecho, sólo para aquellas estructuras que tengan una celda unitaria de un número pequeño de átomos. Sin embargo, el método del desarrollo en cúmulos permitió calcular (aproximadamente) la energía de cualquier otra configuración (ordenada, parcialmente ordenada o desordenada) en términos de dos cantidades: los parámetros de interacción de los distintos cúmulos ( $J_i$ ), y los productos de espines de los distintos cúmulos para las distintas estructuras ( $\Pi_{n_A}^{\sigma}$ ). Describimos en el capítulo anterior cómo obtener los primeros. La obtención de los segundos es inmediata para el caso de estructuras ordenadas pero mucho más compleja para el caso de estructuras desordenadas o parcialmente ordenadas. En este capítulo describiremos las aproximaciones de la mecánica estadística que empleamos para ello.

Presentaremos un primer ejemplo sencillo que nos ayudará a definir las cantidades relevantes. Imaginemos una red bidimensional cuadrada de  $N$  sitios. Queremos "decorar" esta red con dos tipos de átomos, A y B; es decir, queremos formar una aleación binaria. Supongamos que tenemos  $N_A$  átomos de tipo A y  $N_B$  átomos de tipo B, de tal manera que  $N = N_A + N_B$ . Se define a las fracciones mol de las especies A y B como

$$\begin{aligned}x_A &= \frac{N_A}{N} = x, \\x_B &= \frac{N_B}{N} = (1 - x).\end{aligned}\tag{37}$$

Supondremos ahora, para que este ejemplo sea practicable, que tenemos cuatro átomos. La figura 24 muestra todas las maneras posibles de acomodar cuatro átomos de dos tipos en cuatro sitios de la malla.

AA	AA	AA	BA
AA	AB	BA	AA
BB	BB	BB	AB
BB	BA	AB	BB
AA	AB	BA	BB
BB	AB	BA	AA
BA	AB	AB	BA
AB	BA	AA	BB

Figura 24: Formas posibles de acomodar cuatro átomos de dos tipos en cuatro sitios de la malla. Cada sitio está ocupado por un átomo de tipo A o de tipo B. Existen 16 formas distintas de acomodar dos átomos en cuatro lugares.

Es fácil ver que para una malla de  $N$  átomos, el número de configuraciones posibles es  $2^N$ . (¡Por eso escogimos  $N = 4$  para este ejemplo!) Cada una de estas posibilidades corresponde a una configuración distinta de la aleación. En términos del modelo de Ising del capítulo anterior, la energía de cada una de estas estructuras puede ser distinta: los diferentes vecinos de cada átomo son distintos en las distintas estructuras; aunque habrá configuraciones degeneradas.

Cuando  $T = 0$ , el estado de energía mínima es el estado de equilibrio. Pero cuando la temperatura es distinta de cero, el criterio de equilibrio es la minimización de la energía libre. El estado de equilibrio es el que tenga el menor valor de

$$G = U - TS. \quad (38)$$

Por tanto, si queremos encontrar el estado de equilibrio a temperatura finita es necesario que podamos calcular la entropía de las distintas configuraciones<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>La entropía que calcularemos mediante los métodos descritos en este capítulo es la entropía configuracional. Hay otras contribuciones a la entropía: la entropía electrónica y la entropía vibracional, por ejemplo. Sin embargo, esperamos que éstas sean tan parecidas entre las fases en competencia en el presente trabajo como para que se puedan despreciar.

Consideremos de nuevo nuestro ejemplo para el caso de  $x = 0.5$ . Tenemos seis configuraciones distintas para esta concentración. Claramente las cuatro primeras son equivalentes, así como lo son la quinta y la sexta. Ahora consideremos el modelo de Ising suponiendo que sólo existe interacción de pares de primeros vecinos,  $J_{21} = J_2$ . Y que ésta es positiva. La energía del primer grupo de configuraciones es entonces igual a cero, mientras que la energía del segundo grupo es  $-8J_2$ . A temperatura cero esta es la configuración más estable. Pero, ¿qué pasa cuando la temperatura aumenta? La entropía de estos dos macroestados es proporcional al logaritmo del número de microestados consistentes con cada uno de ellos: cuatro y dos, respectivamente. De esta manera, la energía libre de cada uno de los dos macroestados será

$$\begin{aligned} G_1 &= 0 - kT \ln 4, \\ G_2 &= -8J_2 - kT \ln 2. \end{aligned} \quad (39)$$

En la figura 25 puede verse una representación de la energía libre de estos dos macroestados como función de la temperatura. Cuando la temperatura es baja, el estado dos es el estado de equilibrio, pero a medida que la temperatura aumenta, la diferencia de energía libre entre los dos macroestados se hace menor, hasta llegar a la temperatura  $T^*$  en que los dos estados están en equilibrio. Por encima de esta temperatura, el macroestado 1 es el estado de equilibrio del sistema.

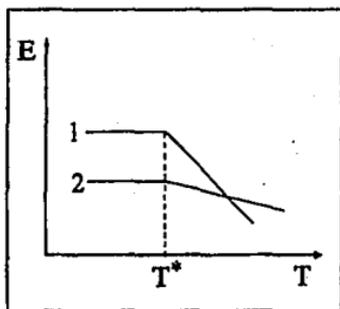


Figura 25: Energía libre de dos macroestados como función de la temperatura; marcados como 1 y 2. A temperaturas bajas, el macroestado 2 es el estado de equilibrio, conforme aumenta la temperatura se llega a un estado de equilibrio ( $T^*$ ) para los dos macroestados. Por encima de esta temperatura, el macroestado 1 es el estado de equilibrio del sistema.

Lo que se busca entonces es calcular la entropía para una malla de  $N$  sitios. Es decir, debemos conocer el número de microestados posibles para un macroestado dado. Como puede apreciarse, en el caso de una red de 4 sitios con interacciones entre pares de primeros vecinos, esto es sencillo. Pero, cuando

se tiene una red de  $N$  sitios e interacciones de mayor alcance, la situación se complica.

Sin embargo existe un caso en que esto es practicable. Podemos calcular la entropía de una malla de  $N$  sitios totalmente desordenada. Es decir, aquella en que todas las combinaciones posibles corresponden al mismo macroestado. La forma en la que se calcula el número de microestados, en este caso, es la siguiente:

Tenemos  $N$  sitios (acomodados de cualquier manera; en una línea, en un arreglo bidimensional o en uno tridimensional) en donde queremos colocar  $N_A$  partículas A y  $N_B = N - N_A$  partículas B. Las condiciones para este acomodo son que todos los arreglos son posibles y que las partículas A son indistinguibles entre sí; de la misma manera en que las partículas B son indistinguibles entre sí. El acomodo se hará de la siguiente manera: primero vamos a contar las formas de acomodar a las partículas A. Cuando sepamos de cuántas maneras es posible acomodarlas, sólo quedarán  $N_B$  sitios libres, en donde se acomodarán, de una única manera, las  $N_B$  partículas restantes (ya que son indistinguibles).

La primera partícula A se puede colocar en  $N$  formas distintas (cualquiera de los  $N$  lugares), para la segunda partícula quedarán  $(N - 1)$  sitios en donde acomodarse. Hasta el momento, el número total de configuraciones es  $N(N - 1)$ . Como las partículas son indistinguibles, el caso en que la primera partícula ocupa el sitio  $p$  y la segunda el sitio  $q$  es equivalente al caso en que la primera partícula ocupa el sitio  $q$  y la segunda el sitio  $p$ . Sin embargo, en nuestras cuentas, estas dos situaciones se consideran distintas. Para corregir esto tenemos que dividir entre dos, con lo que obtenemos  $N(N - 1)/2$ .

Para la tercera partícula se tienen solamente  $(N - 2)$  maneras de acomodarla. El hecho de que las partículas son indistinguibles da lugar ahora a 6 configuraciones indistinguibles en el sentido anterior, por lo tanto, dividimos este número entre 6,  $N(N - 1)(N - 2)/6$ .

Si seguimos con este proceso llegaremos a que el número de configuraciones posibles,  $\Omega$ , es

$$\frac{N(N - 1)(N - 2)\dots(N - N_A + 1)}{N_A!} = \frac{N!}{(N - N_A)!N_A!} \quad (40)$$

La entropía correspondiente es  $S = k \ln \Omega$ , que se puede expresar en este caso como

$$S = \sum_i x_i \ln x_i. \quad (41)$$

Esta aproximación a la entropía, exacta para un sistema sin interacciones, se conoce como la aproximación de Bragg-Williams.

## El método de la variación de cúmulos

En la aproximación anterior la entropía que calculamos no distingue entre los dos macroestados de nuestro ejemplo sencillo. Es claro que en el caso realista en que las partículas interactúan será necesario contar con una mejor aproximación. Estas aproximaciones de más alto orden fueron propuestas por diversos investigadores. En 1951, Kikuchi<sup>2</sup> propuso un método general que contiene, como casos particulares a todas estas aproximaciones. Este método se conoce como el método de la variación de cúmulos. A grandes rasgos este método consiste en seleccionar un cúmulo de sitios de la malla. Este cúmulo se trata como el bloque básico con el que se construye la malla. La entropía se calcula aproximando el número de maneras en que este cúmulo puede decorarse. En estos términos, la aproximación anterior corresponde a la elección más sencilla, la de un cúmulo de un sólo sitio. A continuación describiremos la aplicación de este método cuando el cúmulo consta de un par de sitios de una malla unidimensional. Adicionalmente supondremos que la interacción entre los átomos involucra únicamente a los átomos de primeros vecinos. Este ejemplo sencillo permitirá ver las características esenciales del método sin perdernos en las complicaciones de los casos más realistas (como la aproximación de tetraedros que usamos en el cálculo del diagrama de fases en este trabajo).

Supongamos que tenemos una red lineal de  $M$  sitios. Para calcular la entropía trabajaremos con un conjunto de  $L$  réplicas de este sistema: un ensamble de  $L$  sistemas. Seleccionaremos ahora el  $k$ -ésimo punto de la malla en cada uno de los  $L$  sistemas. Llamaremos a este conjunto el conjunto de los puntos  $k$  del ensamble. Como puede adivinarse, llamaremos  $k + 1$  al punto situado a la derecha del punto  $k$  y  $k - 1$  al que está situado a su izquierda. Esta situación está representada en la figura 26.

A cada punto de la malla le asignaremos un signo (+) o (-) (el *seu-  
doespín* del modelo de Ising) dependiendo de que el átomo sea de tipo A o de tipo B. Denotaremos  $\{k\}$  al conjunto formado por los puntos  $k$ , y veremos qué sucede con la distribución de espines para este conjunto, atendiendo a las posibles parejas de átomos que se formen en el proceso de decorar el ensamble de mallas (recuérdese que queremos calcular la entropía dentro de una aproximación de pares). Al decorar el conjunto de los puntos  $k$  de la malla formaremos *enlaces* que pueden ser de cuatro formas distintas: (+, +), (+, -), (-, +) y (-, -). Dentro de nuestro modelo, con interacciones entre átomos de primeros vecinos, la segunda y la tercera posibilidad son equivalentes. Así sólo tenemos tres parejas distintas. Llamaremos  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  y  $v_3$ , respectivamente, a la fracción de cada uno de los distintos tipos de pares que existe en el ensamble una vez que hayamos colocado a los átomos del conjunto del punto  $k$ .

<sup>2</sup>R. Kikuchi, *Phys. Rev.* 81 (1951) 988; *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1071.

De acuerdo con esto, la suma de estas fracciones (la suma de estas probabilidades) debe ser igual a 1. Es decir,

$$v_1 + 2v_2 + v_3 = 1. \quad (42)$$

Si en el ensamble encontramos  $y_1 L$  sistemas con configuración  $(+, +)$ ,  $y_2 L$  sistemas con configuración  $(+, -)$ ,  $y_3 L$  sistemas con configuración  $(-, +)$  y, finalmente,  $y_4 L$  sistemas con configuración  $(-, -)$ , diremos que  $\{k\}$  tiene la configuración de enlaces correcta.

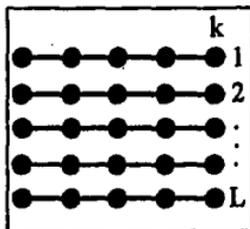


Figura 26: Ensamble formado a partir de una red lineal de  $M$  sitios. Cada renglón representa un sistema con  $K$  puntos de malla. El ensamble consta de  $L$  réplicas de un sistema.

Definiremos además a  $x_1^k$  como la fracción de sitios  $(+)$  en  $\{k\}$  y  $x_2^k$  como la fracción de  $(-)$  en  $\{k\}$ . Debe cumplirse que  $x_1^k = y_1^k + y_2^k$ ;  $x_2^k = y_3^k + y_4^k$  y  $\sum_i x_i^k = 1$ .

Hasta este momento solamente hemos definido las expresiones con las que se trabajará. Ahora veamos lo que sucede alrededor de  $k$ . Si los espines están distribuidos al azar, la probabilidad de encontrar una fracción  $x_1^k$  de espines  $(+)$  es igual al caso de tener una fracción  $x_2^k$  de espines  $(-)$ .

Por lo tanto, el valor de los espines del conjunto  $\{k+1\}$  queda restringido a unas cuantas posibilidades. Al colocar el átomo en el sitio  $k$  la fracción de espines  $x_1^k$  formará dos grupos posibles de enlaces:  $(+, +), y_1$ ; y  $(+, -), y_2$ . La fracción de espines  $x_2^k$  quedará restringida a  $(-, -), y_3$ , y  $(-, +), y_4$ . El siguiente paso es contar de cuántas formas es posible colocar los átomos en el sitio  $k+1$  de tal manera que obtengamos la distribución de pares deseada.

Dividiremos el problema en dos etapas. Primero nos ocuparemos de formar todos los pares que tienen como primer elemento a un átomo  $(+)$ . Llamaremos  $\Omega_1$  al número de maneras de hacer esto. El problema es similar al que estudiamos en el ejemplo anterior. Queremos contar el número de maneras en que podemos distribuir dos especies de tal manera que formemos  $y_1 L$  pares  $(+, +)$  (o sea que en estos sitios irán átomos  $(+)$ ), el resto de los sitios serán ocupados por átomos  $(-)$ , formando  $y_2 L$  pares  $(+, -)$ . Siguiendo la deducción que hicimos en la sección anterior para calcular el número de posibles combinaciones (ec. 40) es fácil darse cuenta de que este número,  $\Omega_1$ , es

$$\Omega_1 = \frac{(x_1 L)!}{(y_1 L)!(x_1 L - y_1 L)!} = \frac{(x_1 L)!}{(y_1 L)!(y_2 L)!} \quad (43)$$

De manera similar, para todos aquellos sistemas en que el sitio  $k$  está ocupado por un átomo  $(-)$  calculamos el número de maneras de distribuir el átomo del sitio  $k + 1$ ,  $\Omega_2$ ,

$$\Omega_2 = \frac{(x_2 L)!}{(y_3 L)!(x_2 L - y_3 L)!} = \frac{(x_2 L)!}{(y_3 L)!(y_2 L)!} \quad (44)$$

Con estos números podemos calcular ahora el número total de maneras de acomodar átomos en el sitio  $k + 1$ . Como los acomodos son independientes, éste es el producto de  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$ ,

$$\Omega_L = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{\prod (x_i L)!}{\prod (y_i \beta_i L)!} \quad (45)$$

Donde  $i$  puede ser 1, o 2;  $\beta_i$  corresponde a la degeneración de los enlaces (que refleja la equivalencia entre los enlaces  $(+, -)$  y  $(-, +)$ ). Ahora podemos extender este resultado a la construcción de los  $M$  puntos de la malla y reducir el resultado, correspondiente al ensamble de  $L$  sistemas, al número de maneras por sistema. El resultado final es  $(\Omega_L)^{\frac{M}{L}}$ . Este resultado corresponde al obtenido originalmente por Bethe y que se conoce como la *aproximación de pares de Bethe*.

La entropía de esta malla será entonces  $S = k \ln(\Omega_L)^{\frac{M}{L}}$ . Unas manipulaciones algebraicas sencillas, que incluyen el hecho de que el logaritmo de un producto es la suma de los logaritmos de los factores,  $\ln \prod (x_i L)! = \sum \ln(x_i L)!$ , y la aproximación de Stirling, nos permiten expresar a la entropía en términos de  $x_i$  y  $y_i$  como

$$S = kM \left( \sum x_i \ln x_i - \sum y_i \beta_i \ln y_i \right). \quad (46)$$

A partir de la ec. (46), podemos calcular también el valor de la energía libre de Gibbs ( $G = E - TS$ ) si usamos la ec. (29) para expresar la energía interna en términos de los parámetros de interacción  $J_i$ ,

$$G = J_1(x_1 - x_2) + J_2(y_1 - 2y_2 + y_3) - kTM \left( \sum x_i \ln x_i - \sum y_i \beta_i \ln y_i \right). \quad (47)$$

En la ecuación (48) hemos omitido el término correspondiente al cúmulo vacío,  $J_0 M$ , cuyo único efecto es el de una constante aditiva en la energía libre. También es posible eliminar el término del cúmulo de un punto ya que este es una constante para una concentración dada. De esta manera conservamos solamente el término de interacción de pares; la ec. (47) se convierte en

$$G = J_2(y_1 - 2y_2 + y_3) - kTM \left( \sum x_i \ln x_i - \sum y_i \beta_i \ln y_i \right). \quad (48)$$

El estado de equilibrio del sistema será aquel que corresponda al mínimo de la función  $G$  como función de las variables  $v_j$ . Esta minimización debe llevarse a cabo con la restricción de que el número de partículas es constante. Utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange<sup>3</sup> que minimiza una función sujeta a restricciones, se resuelve este problema de manera más o menos sencilla.

El método que utilizaremos para minimizar esta función se conoce como el de las iteraciones naturales<sup>4</sup>. Para aplicarlo debemos primero hacer algunas aclaraciones sobre la notación que se utilizará.

De manera más general, sin estar sujetos a que el análisis sea para una malla lineal, introduciremos una variable  $\omega$  que será el número de coordinación de cada punto en la red. A los puntos con espín (-) se les llamará (1) y a los puntos con espín (+) se les llamará (2). Entonces,  $v_1$  se convertirá en  $v_{11}$ ,  $v_2$  se convertirá en  $v_{21}$  (y  $v_{12}$ ) y  $v_3$  se convertirá en  $v_{22}$ . Definimos la función  $L(x_i) = x_i \ln x_i - x_i$ , análogamente definimos  $L(v_j) = v_j \ln v_j - v_j$ . Por último, para poner a  $J_2$  en términos de  $J_{ij}$  definimos:

$$J_2 = J_{ij} = \begin{cases} +J_2 & \text{si } i = j. \\ -J_2 & \text{si } i \neq j. \end{cases} \quad (49)$$

La ec. (49) se convierte en

$$G = \omega M \sum_{ij} J_{ij} v_{ij} - M k T ((2\omega - 1) \sum_i L(x_i) - \omega \sum_j L(v_j) + (\omega - 1)). \quad (50)$$

Dividiendo la expresión anterior entre  $M k T$  y escribiendo

$$\sum_i L(x_i) = \frac{1}{2} (\sum_i L(x_i) + \sum_j L(x_j)),$$

se llega a

$$G = \frac{\omega}{kT} \sum_{ij} J_{ij} v_{ij} - \frac{1}{2} (2\omega - 1) (\sum_i L(x_i) + \sum_j L(x_j)) + \omega \sum_{ij} L(v_{ij}) - (\omega - 1). \quad (51)$$

Para encontrar el mínimo de esta función mediante el método de los multiplicadores de Lagrange debemos construir una función,  $\Phi$ , a partir de la combinación de  $G$  y de la restricción  $\sum v_{ij} = 1$  multiplicada por  $\lambda$ , que es el multiplicador indeterminado:

$$\Phi = \frac{G}{M k T} + \frac{\lambda}{k T} (1 - \sum_{ij} v_{ij}). \quad (52)$$

Una vez conocida la función  $\Phi$ , hay que encontrar su derivada con respecto a  $v_{ij}$ . Para calcular la derivada con respecto a  $v_{ij}$  sustituimos la expresión de

<sup>3</sup>G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, 3a. ed., Academic Press, 1985.

<sup>4</sup>R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1071.

$G$  y utilizamos la relación que hay entre  $w_{ij}$  y  $x_i$ :  $\sum_j v_{ij} = x_i$ . La derivada es, entonces,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial v_{ij}} &= \frac{\omega}{kT} J_{ij} - \frac{1}{2}(2\omega - 1)(\ln(\sum_j v_{ij}) + \ln(\sum_i v_{ji})) + \omega \ln v_{ij} - \frac{\lambda}{kT} \\ &= \frac{\omega}{kT} J_{ij} - \frac{1}{2}(2\omega - 1)(\ln x_i + \ln x_j) + \omega \ln v_{ij} - \frac{\lambda}{kT}. \end{aligned} \quad (53)$$

Al igualar a cero  $\partial \Phi / \partial v_{ij}$  podemos obtener una expresión para  $v_{ij}$ :

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{\lambda - \omega}{kT} J_{ij}\right) (x_i x_j)^{\frac{(2\omega-1)}{2}}. \quad (54)$$

Tenemos una expresión para  $v_{ij}$  en términos de  $x_i$  y  $x_j$ , pero desconocemos el valor de  $\lambda$ . Para conocerlo, utilizaremos la restricción  $\sum v_{ij} = 1$ , y la introduciremos en la ec. (54). Obtenemos

$$\exp\left(\frac{\lambda}{kT}\right) = \frac{1}{\sum \exp\left(-\frac{\omega}{kT} J_{ij}\right) (x_i x_j)^{\frac{(2\omega-1)}{2}}}. \quad (55)$$

Si introducimos la ec. (55) en la ec. (54), nos quedará una expresión para  $v_{ij}$  en términos solamente de  $x_i$  y  $x_j$

$$v_{ij} = \frac{\exp\left(-\frac{\omega}{kT} J_{ij}\right) (x_i x_j)^{\frac{2\omega-1}{2}}}{\sum \exp\left(-\frac{\omega}{kT} J_{ij}\right) (x_i x_j)^{\frac{2\omega-1}{2}}}. \quad (56)$$

Esta expresión para  $v_{ij}$  puede verse como un promedio ponderado de las fracciones  $x_i$  que depende del número de coordinación y de los parámetros de interacción  $J_{ij}$ . En realidad, la ec. (56) representa un conjunto de ecuaciones simultáneas. Para resolverlo, se hace uso de una técnica iterativa. Damos valores iniciales a las variables  $v_{ij}$ ; a partir de éstos, obtenemos valores para  $x_i$  y  $x_j$ , que introducimos en la ec. (56) para obtener nuevos valores de las  $v_{ij}$ , repitiéndose este proceso hasta alcanzar la autoconsistencia. Así, la energía y la entropía de la aleación se minimizan con respecto a la fracción de los diferentes pares  $v_{ij}$  que puedan aparecer. Se puede calcular de esta manera la energía libre para todas las fases en competencia. Cuando encontremos que la energía libre para una fase coincide con la de otra fase, estaremos encontrando un punto de coexistencia de fases; una vez localizado un número suficiente de ellos, se puede trazar el diagrama de fases.

En este ejemplo consideramos solamente las interacciones entre pares. De una forma análoga, puede analizarse la situación si tomamos en cuenta las interacciones entre tres, cuatro o  $n$  partículas. La diferencia consistirá en que las ecuaciones que se manejen serán bastante más complicadas. En el diagrama de fases que calculamos en este trabajo empleamos la aproximación de tetraedros, es decir, consideramos interacciones de dos, tres y cuatro partículas.

En resumen, la idea fundamental es trabajar con un subconjunto de puntos de la red, es decir, con un cúmulo a partir del cual se construye la red completa. La entropía configuracional se calcula con respecto a este cúmulo máximo; el número de microestados posible se calcula como una aproximación al correspondiente en una red construida a partir de estos cúmulos. Conviene seleccionar el cúmulo más grande posible comprometiendo la deseable sencillez del cálculo con el realismo y la consiguiente utilidad que éste pueda proporcionar. También, como en el caso de la energía, el mejor compromiso se alcanza para un cúmulo tetraédrico de primeros vecinos.

Una vez en poder de una expresión para la entropía configuracional (y la energía interna) se puede calcular la energía libre. Tanto la entropía como la energía dependerán de la configuración de la aleación. En estos términos, ésta se expresa a través del número de tetraedros presentes en la aleación de cada una de las cinco configuraciones posibles. Esta expresión es minimizada con respecto a la fracción de los distintos tetraedros y con respecto al volumen resultante de la aleación para cada temperatura y potencial químico. Así, se puede calcular la energía libre para cada una de las fases en competencia y, de la igualdad entre las energías libres correspondientes, delinear el diagrama de fases del sistema.

## CAPÍTULO V: RELAJACIÓN

En los capítulos anteriores vimos cómo se podía obtener la energía de cualquier estructura del sistema binario. Vimos que a partir del cálculo mecánico-cuántico de las energías de unas pocas estructuras ordenadas es posible obtener los parámetros de interacción efectivos,  $J_i(\Omega)$ , mediante el desarrollo en cúmulos. Con estos parámetros y los productos de espines correspondientes a cada estructura,  $\Pi_n^\sigma$ , es posible calcular su energía. Vimos también cómo calcular los productos de espines en el caso de un compuesto perfectamente ordenado y cómo hacerlo en el caso de que se presente (des)orden parcial. De esta manera, la ecuación más general para la energía de la estructura  $\sigma$ , en su configuración de equilibrio a la temperatura  $T$ , y con un volumen  $\Omega$  es

$$E_\sigma(T, \Omega) = \sum_n^{2^N} \Pi_n^\sigma(T) J_n(\Omega). \quad (57)$$

Los parámetros de interacción efectivos se obtienen, en el presente trabajo, a partir de las energías de las cinco estructuras ordenadas que empleamos como base. Es decir,

$$J_n(\Omega) = \sum_\sigma (\Pi^{-1})_n^\sigma E_\sigma(\Omega), \quad n = 0, \dots, 4 \quad (58)$$

Donde el  $\sigma$  corre sobre las estructuras que se utilizan como base para el cálculo del sistema cobre-oro, es decir las del conjunto de Connolly-Williams:  $A_1, L_{12}, L_{10}, L_{12}, A_1$ .

La energía de cualquier otra estructura  $\sigma'$  se puede expresar combinando las ecuaciones (57) y (58) como

$$E_{\sigma'}(T, \Omega) = \sum_\sigma \left[ \sum_n \Pi_n^{\sigma'}(T) (\Pi^{-1})_n^\sigma \right] E_\sigma(\Omega). \quad (59)$$

Nótese que esta expresión para la energía de la estructura  $\sigma'$  puede ser vista como una combinación lineal de las energías de las estructuras del conjunto de base,  $\{\sigma\}$ . Es decir,

$$E_{\sigma'}(T, \Omega) = \sum_{\sigma} c(T)_{\sigma\sigma'} E_{\sigma}(\Omega). \quad (60)$$

La energía que una estructura cualquiera,  $\sigma'$ , tiene cuando se encuentra al volumen  $\Omega$ , es una combinación lineal de la energía que las estructuras  $\sigma$  tienen al mismo volumen. Nótese que las estructuras  $\sigma$  corresponden a distintas composiciones de la aleación. En el ejemplo que estudiamos esto tiene un efecto muy importante debido a la gran diferencia de tamaños entre los átomos de cobre y los de oro.

En la figura 27 mostramos la energía de las cinco estructuras de base como función del volumen. Podemos interpretar la ecuación (60) en términos de esta figura. Queremos calcular la energía de la estructura  $\sigma'$  para su volumen de equilibrio,  $\Omega_{\sigma'}$ . Esta energía tendrá un valor *mayor* que el de al menos una de las curvas de la figura, ya que las estructuras de Connolly-Williams constituyen el estado basal de este sistema. El volumen de equilibrio de esta estructura estará dictado principalmente por su composición.<sup>1</sup> Supongamos que tenemos una estructura con composición  $x = 0.5$  como la que se muestra en la figura. Según la ecuación (59), la energía de esta estructura es una combinación lineal de las energías que sus bloques constitutivos (las estructuras del conjunto de Connolly y Williams) tienen a *ese mismo volumen*. Esto está representado en la figura 27; las energías que combinamos linealmente corresponden todas al mismo volumen (los círculos marcados en la figura). Pero los bloques constitutivos corresponden a distintas composiciones, de tal manera que el volumen de equilibrio de cada uno de ellos es distinto del volumen de la estructura que queremos representar. Cabe entonces la pregunta ¿cuál es el volumen de uno de estos bloques constitutivos, de una cierta composición, en un medio de composición distinta?

---

<sup>1</sup> Aún cuando la Ley de Vegard no se sigue exactamente, las desviaciones de ésta son siempre pequeñas.

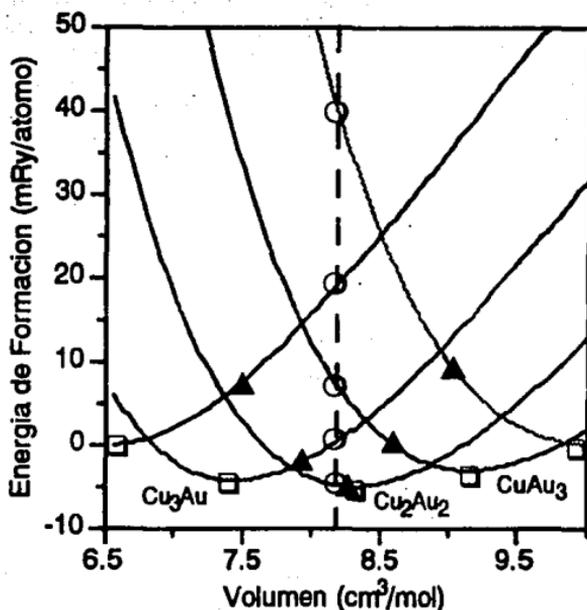


Figura 27: Energías de formación de las cinco estructuras de base como función del volumen. La diferencia de tamaños entre cobre y oro hace que el intervalo de valores de estas cantidades sea muy amplio. La línea vertical representa el volumen de la fase  $\sigma'$ . Los círculos marcan la energía que cada "bloque constitutivo" tiene para ese valor del volumen, mientras que los cuadrados marcan el valor correspondiente al volumen de equilibrio de cada uno de ellos. El esquema de relajación empleado en este trabajo define el volumen efectivo al que se evalúa la energía de cada "bloque constitutivo", señalado por los triángulos en la figura.

Representaremos el problema de una manera alternativa. En la figura 31 mostramos una representación de una malla perfecta. Si decoramos esta malla con dos tipos de átomos del mismo tamaño es de esperar que la malla se conserve esencialmente igual. Pero, ¿qué pasa si decoramos la malla con dos átomos de tamaño distinto? Nuestro argumento es que en las regiones donde se acumulen los átomos grandes la malla se deformará aumentando su tamaño, mientras que en las zonas donde se acumulen átomos pequeños lo hará disminuyendo su tamaño. Esto se representa esquemáticamente en la figura 29. La posibilidad de que esto suceda tiene consecuencias muy importantes, como puede verse en la figura 27. Analicemos esto tomando dos casos extremos. El primero es que el está representado por la ecuación (60). En esta supusimos que el volumen de cada uno de los bloques constitutivos es el mismo que el volumen global de la estructura considerada. El otro extremo consiste en

pensar que el volumen de cada uno de los bloques constitutivos es el que minimiza la energía de ese bloque particular, es decir, en términos de la figura 28, que la deformación de la malla es total: los cúmulos de cuatro átomos de A adquieren el volumen de A puro, los de cuatro átomos de B el de B puro, etcétera. En la figura 27 estas energías están representadas por los cuadrados en el mínimo de cada una de las curvas. Ahora consideremos la diferencia en energía asociada con esto: ¡esta es muy grande!, de hecho, ¡es mayor que la energía de formación de los compuestos! Claramente esto tendrá un efecto importante en el equilibrio de fases: no es lo mismo combinar linealmente números muy grandes que números muy chicos. . .

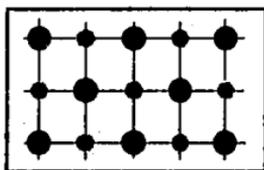


Figura 28: Malla perfecta. Decorada con átomos iguales, como puede verse, la distancia entre ellos es siempre la misma.

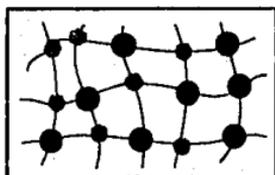


Figura 29: Malla deformada debido a la diferencia de tamaños de los átomos acomodados en ella. Cuando hay acumulación de átomos grandes, aumenta el tamaño de la red, cuando se acumulan átomos pequeños el tamaño de la red disminuye.

Así, estamos en posición de regresar a la pregunta original, ¿cuál es el volumen de un cúmulo, de cierta composición, en un medio de composición distinta? Existe evidencia experimental que apoya la relevancia de esta pregunta. Recientemente ha sido posible medir la distancia promedio entre primeros vecinos

en una aleación desordenada de NiAu como función de la composición.<sup>2</sup> El resultado de tal experimento es que las distancias de primeros vecinos de los distintos pares de átomos son distintas. Es decir, la distancia promedio entre dos átomos de Au es distinta que la distancia promedio entre dos átomos de Ni y distinta de la distancia promedio entre un átomo de Au y uno de Ni. Esto es precisamente lo que indicábamos en el esquema representado en la figura 28. Además estas tres clases de distancias de primeros vecinos dependen de la composición. Los resultados de Renaud *et al.* se presentan en la figura 29.

Para incluir este efecto se ha propuesto utilizar un modelo que incluya la relajación de las posiciones atómicas. Este modelo se conoce como el *modelo del volumen efectivo*.<sup>3</sup> La idea fundamental es utilizar los distintos tipos de distancias de primeros vecinos para calcular el volumen promedio que cada uno de los bloques constitutivos de la aleación tendrá como función de la composición. Es decir, a partir de la distancia de primeros vecinos (que depende de la concentración) calcularemos el volumen de cada uno de los cúmulos que aparecen en la expresión para la energía, ec. (60). La energía de cada uno de estos cúmulos tendrá un valor intermedio entre los de los extremos que mencionamos anteriormente. Éste está representado por los triángulos en la figura 27.

Ahora sólo resta encontrar una manera de conocer las distancias de primeros vecinos como función de la composición. Una posibilidad es la de emplear los resultados experimentales. Sin embargo, el experimento que permite conocer estas distancias es muy complejo y ha sido llevado a cabo para muy pocos sistemas. En cambio, es relativamente sencillo construir un modelo para calcularlas. Emplearemos el modelo propuesto por Amador *et al.*<sup>4</sup>

En este modelo, el sólido está compuesto por átomos rígidos unidos mediante resortes que siguen la ley de Hook. Cada uno de los resortes tiene una constante de fuerza distinta,  $K_{ij}$ , proporcional al módulo másico del material. Si suponemos que

$$d_{AB}^0 = (1/2)(d_{AA}^0 - d_{BB}^0), \quad (61)$$

encontramos que las distancias de primeros vecinos AB y AA en una matriz de B puro (límite diluido) están dadas por las expresiones

$$\begin{aligned} d_{AB} - d_{BB}^0 &= \frac{d_{AB}^0 - d_{BB}^0}{[1 + 3(K_{BB}/K_{AB})]}, \\ d_{AA} - d_{BB}^0 &= \frac{2 - (K_{AB}/2K_{AA})}{2 + 3(K_{AB}/K_{AA})} (d_{AA}^0 - d_{BB}^0). \end{aligned} \quad (62)$$

<sup>2</sup>G. Renaud, N. Motta, F. Lancon y M. Belakhovsky, *Phys. Rev.* 38 5944 (1988).

<sup>3</sup>Amador C., Lambrecht W.R.L., van Schilfgaarde M. y Segall, B., *Phys. Rev.* B47 (1993).

<sup>4</sup>Amador, *op. cit.*

Este modelo simple reproduce aproximadamente valores obtenidos experimentalmente para otro tipo de sistemas. Con las distancias entre primeros vecinos obtenidas de este modo, podemos inmediatamente calcular el volumen  $V_n(x)$  de cada uno de los distintos tetraedros  $\text{Cu}_{4-n}\text{Au}_n$ . De esta manera, la aproximación para la relajación de las posiciones atómicas consiste en reemplazar el volumen de los tetraedros que constituyen la aleación a cada concentración por el volumen efectivo del tetraedro irregular construido a partir de las distancias de primeros vecinos que predice la ecuación (62).

La expresión para la energía de cualquier estructura, ec. (60), se convierte en estas condiciones en

$$E_{\sigma'}(T, \Omega) = \sum_{\sigma} c(T)_{\sigma\sigma'} E_{\sigma}[\Omega_{\sigma}(x)]. \quad (63)$$

En la que indicamos que el volumen al cual se evalúa la energía de la estructura  $\sigma$  (uno de los bloques constitutivos) es una función de la composición global de la aleación,  $x$ .

Finalmente tenemos todas las herramientas necesarias para evaluar el diagrama de fases.

## CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

Aplicamos el formalismo descrito en las secciones anteriores para el cálculo del diagrama de fases de Cu-Au. El resultado del cálculo se muestra en la figura 30. La línea continua corresponde al cálculo, los puntos marcados sobre el diagrama corresponden a las temperaturas críticas de transición orden desorden determinadas experimentalmente. En general, el acuerdo entre los cálculos y los datos experimentales es bueno. La forma general del diagrama de fases es la correcta y las temperaturas críticas de transición están calculadas con un error menor de 250 K. Este acuerdo con los datos experimentales es notable tomando en cuenta el hecho de que el cálculo no contiene ningún parámetro ajustable. Por otro lado, las diferencias observadas se pueden atribuir, razonablemente, a las diversas aproximaciones incluidas en el formalismo empleado. En este sistema, cada grupo de cuatro partículas siente el mismo campo. Pero dentro del grupo estamos tomando en cuenta todas las correlaciones. Si ampliásemos el método para un cúmulo mayor estaríamos haciendo mayor la unidad a partir de la cual se hace campo medio. Es factible que si nos vamos a una unidad de 100 átomos, por ejemplo, ya no aparezca ningún efecto que la aproximación de campo medio esté dejando fuera.

Uno de los efectos más importantes que se observa en el diagrama de fases calculado es el que proviene de los efectos elásticos. El efecto de la dependencia de la energía con el volumen se refleja en la existencia de zonas de una fase en un intervalo de composición muy estrecho. Es decir, las fases ordenadas sólo son estables muy cerca de la composición estequiométrica, y pequeñas desviaciones en la composición producen la segregación en dos fases. El más pequeño cambio en el volumen de la fase parcialmente ordenada (la fase estequiométrica a temperatura finita) está acompañado de un aumento tan grande en la energía interna que el correspondiente aumento de entropía no puede contrarrestar. Así, las zonas de una fase permanecen limitadas a la vecindad inmediata de la composición estequiométrica, excepto a las más altas temperaturas por debajo de la temperatura crítica correspondiente.

El diagrama de fases depende de un delicado balance entre las energías libres de las distintas fases. De hecho, la parte más visible del diagrama de fases, la línea de transiciones entre las distintas fases ordenadas y la fase desordenada depende de la energía de ordenamiento,

$$\Delta E_{\text{Ordenamiento}} = E_{\text{desordenada}}(T, \mu) - E_{\text{ordenada}}(T, \mu); \quad (64)$$

es decir, de la diferencia (a temperatura,  $T$ , y potencial químico,  $\mu$ , fijos) entre la energía de la fase desordenada y la energía de la fase ordenada. De tal manera que pequeñas modificaciones en una de las dos energías involucradas pueden modificar importantemente la temperatura de transición. Considérese que un cambio de temperatura de  $\sim 250$  K corresponde a un cambio en la diferencia de energías de sólo  $\sim 1.6$  mRy/átomo; y que una diferencia de tal magnitud puede atribuirse con toda seguridad a la incertidumbre combinada de las distintas aproximaciones que se hacen en el esquema de cálculo seguido en este trabajo. De esta manera, es posible afirmar que el diagrama de fases calculado está en muy buen acuerdo con los datos experimentales; que las aproximaciones realizadas representan fielmente la situación física del problema y que las diferencias restantes provienen de las limitaciones cuantitativas de las técnicas empleadas.

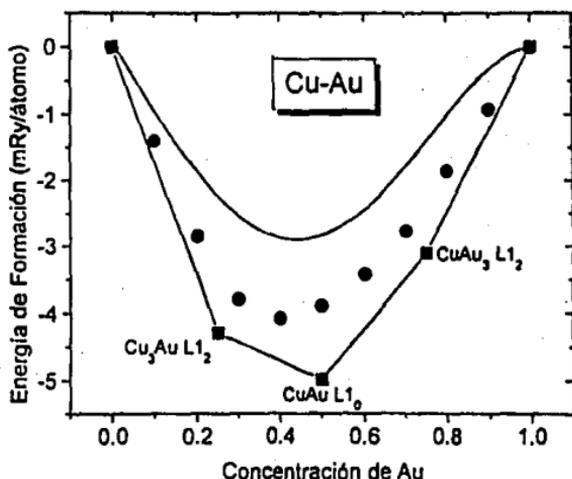


Figura 31: Energía de formación de la fase desordenada como función de la concentración. La línea continua corresponde a los valores calculados, los puntos, a las determinaciones experimentales. El cálculo está realizado a la misma temperatura (720 K) a la que se hicieron las observaciones experimentales. Mostramos también las energías de formación de los compuestos ordenados de Cu-Au a 0 K y el polígono convexo resultante.

Las temperaturas críticas de transición son mayores que las experimentales. En particular, la temperatura crítica para la transición entre  $\text{Cu}_3\text{Au}$  y la fase desordenada está sobrestimada en  $\sim 250$  K; mientras que para los otros dos compuestos ordenados el error es menor a 100 K. Esto puede interpretarse en términos de los efectos elásticos mencionados anteriormente que son mayores para esta fase. En el presente modelo, la fase  $\text{Cu}_3\text{Au}$  parcialmente ordenada a temperatura finita se representa como una combinación de tetraedros de distintas composiciones, cada uno de ellos evaluado para el volumen efectivo correspondiente. Así, la fase parcialmente ordenada de  $\text{Cu}_3\text{Au}$  que está constituida principalmente por tetraedros de tipo  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , contiene también tetraedros de  $\text{Cu}_4$  ligeramente expandidos y tetraedros de  $\text{Cu}_2\text{Au}_2$ ,  $\text{CuAu}_3$  y  $\text{Au}_4$  progresivamente más comprimidos. Aún cuando el modelo de relajación empleado aquí está diseñado para describir estas deformaciones, puede verse que no lo hace en su totalidad. El hecho de que las curvas de energía contra volumen para los distintos compuestos sean asimétricas (véase la figura 30), haciendo más costoso energéticamente el comprimir al compuesto que el expanderlo, se refleja en estas diferencias.

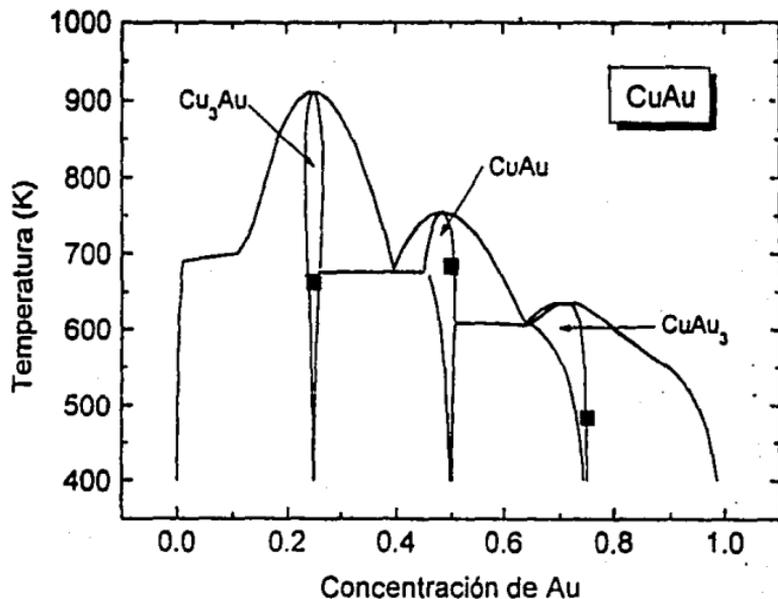


Figura 30: Diagrama de fases del sistema Cu-Au, la línea continua corresponde a los resultados del presente modelo. Los puntos marcados son las temperaturas críticas de transición experimentales.

El diagrama de fases depende de un delicado balance entre las energías libres de las distintas fases. De hecho, la parte más visible del diagrama de fases, la línea de transiciones entre las distintas fases ordenadas y la fase desordenada depende de la energía de ordenamiento,

$$\Delta E_{\text{ordenamiento}} = E_{\text{desordenada}}(T, \mu) - E_{\text{ordenada}}(T, \mu); \quad (64)$$

es decir, de la diferencia (a temperatura,  $T$ , y potencial químico,  $\mu$ , fijos) entre la energía de la fase desordenada y la energía de la fase ordenada. De tal manera que pequeñas modificaciones en una de las dos energías involucradas pueden modificar importantemente la temperatura de transición. Considérese que un cambio de temperatura de  $\sim 250$  K corresponde a un cambio en la diferencia de energías de sólo  $\sim 1.6$  mRy/átomo; y que una diferencia de tal magnitud puede atribuirse con toda seguridad a la incertidumbre combinada de las distintas aproximaciones que se hacen en el esquema de cálculo seguido en este trabajo. De esta manera, es posible afirmar que el diagrama de fases calculado está en muy buen acuerdo con los datos experimentales; que las aproximaciones realizadas representan fielmente la situación física del problema y que las diferencias restantes provienen de las limitaciones cuantitativas de las técnicas empleadas.

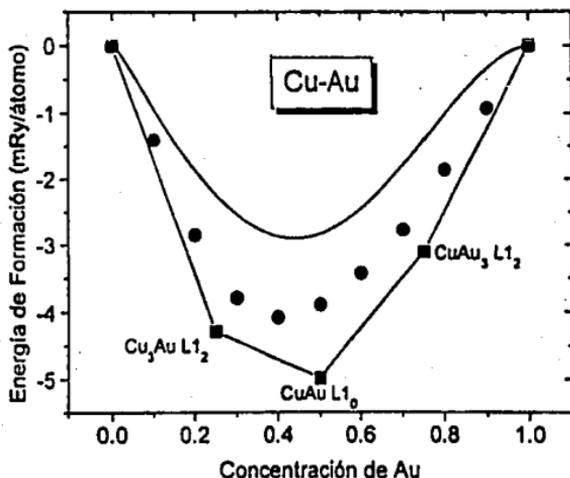


Figura 31: Energía de formación de la fase desordenada como función de la concentración. La línea continua corresponde a los valores calculados, los puntos, a las determinaciones experimentales. El cálculo está realizado a la misma temperatura (720 K) a la que se hicieron las observaciones experimentales. Mostramos también las energías de formación de los compuestos ordenados de Cu-Au a 0 K y el polígono convexo resultante.

Como otra instancia de comparación con mediciones experimentales presentamos el cálculo de la energía de formación de la fase desordenada como función de la concentración. La figura 31 muestra estos resultados. El cálculo está realizado de acuerdo con el modelo descrito, incluyendo la relajación de las posiciones atómicas mediante el uso del volumen efectivo. Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales son consistentes con lo que encontramos para el diagrama de fases: las energías difieren en  $\sim 1 - 2mRy/\text{átomo}$ . El hecho de que el mismo esquema de cálculo produzca resultados en buena concordancia con los datos termodinámicos experimentales para la entalpía de formación, así como para las temperaturas críticas de transición en el diagrama de fases, sugiere que este esquema contiene los elementos físicos esenciales del problema.

De esta manera hemos presentado un método que permite calcular diagramas de fases de aleaciones binarias a partir de primeros principios. Las técnicas empleadas (cálculos de estructura de bandas y cálculos de entropía configuracional) corresponden a las que se emplean extensivamente en el estudio microscópico de los materiales. La precisión de los cálculos es tan alta que la predicción teórica del diagrama de fases (que depende de diferencias energéticas muy pequeñas) es muy razonable; incluso cuando se consideran los efectos elásticos. Desde luego, el cálculo teórico a primeros principios del diagrama de fases (y de las propiedades termodinámicas asociadas) no es exacto y aún queda mucho por hacer. Sin embargo, nos estamos acercando al momento en que el estudio de la estabilidad de fases de los materiales sea guiado efectivamente por las predicciones de teorías como la presente.

La mejora a las aproximaciones es evidente. Tenemos cuatro fuentes de error:

i) La forma de obtener las energías de formación de los compuestos que se utilizaron como base. La teoría de funcionales de la densidad es una aproximación, el LMTO-ASA otra. Se podría implementar mejores funcionales, o una mejor aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger, por ejemplo, la del potencial general, o "full potential".

ii) El truncamiento del desarrollo en cúmulos. En este trabajo se hizo la aproximación hasta cúmulos de cuatro átomos (tetraedros). Una mejora consiste en incluir más términos en el desarrollo.

iii) La tercera aproximación es la forma en la que se calcula la entropía. Las tres contribuciones principales a esta son la entropía configuracional, la entropía vibracional y la entropía electrónica. En nuestro trabajo solo tomamos en cuenta el primer término, suponiendo que las otras contribuciones son tan similares entre las fases en competencia que no afectan su equilibrio. Sin embargo, para mejorar el cálculo se deben tomar en cuenta estos términos, además de mejorar la aproximación hecha al término configuracional. Esto último puede lograrse tomando un cúmulo básico mas grande (mas allá de la aproximación de tetraedros) o, con métodos como el Monte Carlo.

iv) El modelo de relajación. Existen dos caminos a seguir: emplear mejores modelos para calcular las distancias de primeros vecinos de los distintos pares de átomos como función de la composición, o calcular directamente el volumen del cúmulo máximo usado en el desarrollo en cúmulos en lugar de calcularlo a partir de las distancias de primeros vecinos como lo estamos haciendo hasta ahora.

## ÍNDICE

Capítulo i: Introducción	3
Capítulo ii: Métodos Electrónicos	7
Capítulo iii: Desarrollo en cúmulos	33
Capítulo iv: Métodos estadísticos	41
Capítulo v: Relajación	51
Capítulo vi: Conclusiones	57
Índice	61