



00571  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

5  
25

FACULTAD DE QUIMICA

SIMULACIONES MONTE CARLO DE  
ALEACIONES BINARIAS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
( F I S I C O Q U I M I C A )  
P R E S E N T A :  
YURI HUEDA TANABE



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON  
FALLA LE ORIGEN

273492



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

**Asesora del tema: Dra. Ma. Eugenia Costas Basin**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Departamento de Física y Química Teórica,  
División de Estudios de Posgrado,  
Facultad de Química,  
UNAM.**

**Miembros del jurado:**

**Presidente: Dr. Chumin Wang Chen**

**Primer Vocal: Dr. Carlos Amador Bedolla**

**Secretario: Dra. Marcela Beltrán Sánchez**

**Primer Suplente: Dr. Enrique Ruiz Trejo**

**Segundo Suplente: Dra. Ma. Luisa San Román Zimbrón**

Esta tesis contó con la invaluable colaboración del Dr. Carlos Amador Bedolla.

Los escritores prolíficos pueden darse el lujo, si así lo desean, de dedicarle un libro a cada uno de sus seres queridos. Y si no son prolíficos, tienen la posibilidad de dedicarle un ejemplar de alguna de sus obras publicadas a cada persona que deseen. Yo no soy escritora (ni creo serlo más adelante), no voy a mandar imprimir muchos ejemplares de esta tesis y no sé por el momento si vaya a escribir otras. Es por eso que he decidido dedicar la presente tesis (el único escrito dedicable que tengo por el momento) a muchas personas, todas ellas muy importantes en mi vida y a las que quiero de verdad. Ahí les va de mi puño y letra:

En primer lugar, a mis amadísimos padres con todo mi corazón:

MISA y ENRIQUE

A mi única, adorada y lindísima hermana:

YUKI

A mi compañero, "Ansacht na Ansacht":

MARIO

A mis muy, muy, muy, muy queridas amigas:

CECILIA, CÉSAR, DARA, ERIKA, ESTRELLA,  
FERNANDO, JUAN PABLO, KIRA, LALO, LETY, MARIANA,  
MARTHA, MARU, MIREYA, MÓNICA, SUSANA, SILVIA,  
TERE, UWE y VANESAA.

A mis primas consentidas:

MIMÍ, PATY, DORIS,  
QUIQUE y HÉCTOR

A m' hija chula.

PUYI

## Agradecimientos

✦ A Mayu, por ser mi asesora (excelente, por cierto, y buenísima onda) a pesar de mi inconstancia durante estos ya casi cinco años, por todo su apoyo y por su amistad.

✦ A Carlos, por su valiosísima ayuda para este trabajo y por atenderme siempre de buena gana cuando me le aparecía en mis periodos de actividad con múltiples preguntas después de largas ausencias.

✦ A mis profesores de la maestría, por participar en mi formación académica y, en mayor o menor medida, también en la extra-académica.

✦ A Susana, Juan Carlos, Francisco, Enrique y Memo, cuates de mi generación de maestría, por los apuros que pasamos juntos y el apoyo mutuo.

✦ A los que han habitado o habitan los cubicularios 106 y 101, y el laboratorio 102, por crear un ambiente no cargado de solemnidad u hostil (en el peor de los casos), sino por el contrario, amistoso y divertido, donde da gusto trabajar. Quiero mencionar en especial a Kira, Estrella, Lalo, Francisco, Milton, Chuy, Mayu, Vicente, Auster y Rodolfo (aunque sólo venga jueves y viernes), del 106; Silvia, Maru, Susana, Meike, Martín, Vladimir y Gustavo, del 102; y Luis Miguel, Juan Carlos, Enrique L., Enrique R., Ernesto, Rubén, Eugenia y Fernando, del 101.

✦ A Ian, quien a través de rápidas respuestas por e-mail me ayudó a resolver muchos "problemitas" que tuve con el programa de Voronoi y que me volvían loca.

✦ De termo, a Susana, Guille, Lety, el Sr. Chucho, la Sra. Meche y el Sr. Gabv, quienes en estos años han sido siempre amables conmigo y me han ayudado de uno u otro modo.

✦ A los miembros del jurado por acceder amablemente a leer mi tesis en un tiempo breve, y por sus correcciones, comentarios y sugerencias para que ésta mejorara.

✦ A CONACyT, por la beca que me otorgó para que realizara mis estudios de maestría.

Por último,

✦ a todas las personas de la página anterior por llenar mi vida durante este tiempo y, muchas de ellas, desde más atrás.

# ÍNDICE

I. Introducción.....	1
1.1 Aleaciones.....	1
1.2 Tipos de orden.....	3
1.3 Técnicas experimentales y parámetros para medir el grado de orden.....	6
1.3.1 Funciones de distribución y correlación. Parámetros de orden.....	6
1.3.2 Técnicas experimentales.....	10
1.3.2.1 Difracción de rayos-X.....	11
1.3.2.2 EXAFS.....	12
1.4 Transiciones orden-desorden y diagramas de fases.....	13
Bibliografía.....	15
II. Descripción del problema.....	16
Bibliografía.....	26
III. Simulaciones computacionales.....	27
3.1 Método de Monte Carlo.....	31
Bibliografía.....	36
IV. Metodología.....	37
4.1 Relajación de la estructura.....	37
4.2 Cálculo de volúmenes por átomo: análisis de Voronoi.....	40
4.3 Tratamiento de los datos.....	42
Bibliografía.....	44

V. Resultados.....	45
Bibliografía.....	60
VI. Conclusiones.....	61
Bibliografía.....	64
Apéndice I: Código del programa de MC para la relajación de las estructuras.....	65
Apéndice II: Código del programa para calcular los volúmenes por átomo (Análisis de Voronoi).....	74

## Capítulo I

# INTRODUCCIÓN

### 1.1 Aleaciones.

Los metales que aparecen en la tabla periódica no son todos los que existen. Las combinaciones de dos o más de ellos, las *aleaciones*, dan origen a un número incalculable de materiales metálicos, además de los metales puros. Algunas de ellas, como el bronce (Cu y Sn) y el latón (Cu y Zn) se conocen desde tiempos muy remotos y jugaron un papel muy importante en civilizaciones antiguas. Hoy en día, parte de las investigaciones en la ciencia de los materiales está dirigida a la preparación de aleaciones con propiedades especiales para aplicaciones tecnológicas muy específicas.

Aunque para empezar pueden distinguirse dos tipos de aleaciones, las *amorfas* y las *cristalinas*, nos limitaremos a hablar de las segundas. El estudio de la estructura de éstas es muy complejo debido a su gran diversidad y esta complejidad crece a medida que se incrementa el número de átomos diferentes que componen a la aleación. Por simplicidad, en lo que resta de la sección sólo se describirán las aleaciones binarias.

Al enfriar una mezcla líquida de dos metales fundidos A y B se pueden obtener distintos tipos de aleaciones cristalinas, los cuales se describen a continuación:

(a) Si la fase sólida que se obtiene es una en donde los átomos de uno de los metales se incorporan en la red cristalina del otro, la aleación que se obtiene se conoce como *solución sólida sustitucional*. También se les da el nombre de *aleaciones cristalinas desordenadas*, o simplemente *aleaciones desordenadas*<sup>1</sup>, debido a que los átomos de A y B ocupan aleatoriamente los sitios de una malla regular en las proporciones  $x$  y  $1-x$  para la composición  $A_xB_{1-x}$ . A pesar de que existen diferentes factores que influyen en la mayor o menor compatibilidad de dos metales para formar una aleación de este tipo, prácticamente cualquier par de ellos se disuelven uno en otro en un amplio intervalo de concentraciones. El oro y el cobre, por ejemplo, son muy compatibles y se combinan en cualquier proporción pues pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, sus radios atómicos no son muy diferentes y ambos cristalizan con la misma estructura cúbica compacta. En cambio, el indio y el galio, son de las pocas excepciones en donde existe total incompatibilidad y éstos no se disuelven a ninguna composición. La regla de Hume-Rothery establece que puede formarse una solución sólida sustitucional siempre que los diámetros de los átomos de ambos metales no difieran en más del 15% (Kittel, 1996, pp 614). Sin embargo, en los casos en los que A y B presenten una fuerte tendencia a formar *compuestos intermetálicos* (compuestos de proporciones químicas definidas), se formarán éstos y no soluciones sólidas a pesar de que sus diámetros sean compatibles.

(b) Para ciertos valores de composición  $x$ , la aleación  $A_xB_{1-x}$ , puede ser *ordenada* o *estequiométrica*. En estos casos, la estructura corresponde a una red de Bravais con una base de dos o más átomos en cada sitio y posee *simetría traslacional*. Los compuestos  $Cu_3Au$  y  $CuAu$  son ejemplos en los que se obtienen estructuras ordenadas. Para estas proporciones también son posibles los acomodos desordenados y la mayor o menor estabilidad de éstos con respecto al ordenado depende de la temperatura. Si la mezcla líquida de ambos metales se enfría rápidamente hasta cierta temperatura, se obtiene la aleación desordenada aunque a esa temperatura la más estable sea la ordenada. A este

---

<sup>1</sup> No deben confundirse con las *aleaciones amorfas*.

proceso se le conoce en metalurgia como *templado*. Por otro lado, la formación de aleaciones ordenadas puede conseguirse mediante el proceso de *recocido*, que consiste en calentar la aleación desordenada lentamente por debajo de la temperatura de fusión y volviéndola a enfriar con lentitud (a razón de 1°C o menos por hora). Las transiciones de la fase ordenada a la desordenada se revisan en la sección 1.4.

(c) Puede obtenerse otro tipo de aleación en el que cada uno de los metales cristaliza por separado, lo que da lugar a un material policristalino heterogéneo que consiste en un agregado de microcristales. Estas aleaciones son interesantes en cuanto a las aplicaciones que puedan tener, pero no tanto desde el punto de vista estructural, pues cada microcristal conserva la estructura del elemento que lo constituye.

## 1.2 Tipos de orden.

Todos tenemos una noción más o menos clara de lo que es *orden* y podemos emitir un juicio en cuanto a si determinada cosa es más o menos ordenada que otra. Al dar nuestra primera impresión seguramente nos parecerá inobjetable que así es. Sin embargo, si profundizamos un poco más en la cuestión podremos darnos cuenta de que tal apreciación es relativa. Lo que puede parecernos más ordenado a simple vista puede no serlo a nivel microscópico. Ahora, si queremos ser rigurosos y definir *qué es el orden* para poder dar una respuesta en la que no quepa la duda, el asunto puede tornarse muy complicado.

Para empezar, se tiene que distinguir que existen diferentes tipos de orden y orden a diferentes escalas. Se puede hacer una primera división en dos clases: orden *temporal* y

orden *espacial*. Aunque el primero no carece de importancia, en adelante sólo se hará referencia al segundo.

Aun si centramos nuestra atención únicamente en el orden espacial, es posible distinguir diferentes tipos de orden en base a detalles más sutiles. Por ejemplo, el orden *topológico* o *estructural* tiene que ver con las posiciones de partículas (por ejemplo, átomos) en determinado volumen, mientras que el orden *químico* o *sustitucional* se refiere al arreglo de diferentes tipos de átomos en una estructura fija. También puede hablarse de ordenamiento *magnético* o de orden *orientacional* de moléculas cuasi-lineales en cristales líquidos.

En ciertos casos, al hacer la comparación entre dos estados puede decirse que el *más ordenado* es aquél que posee *menor simetría*, por lo que una transición del menos al más ordenado implica una *ruptura de simetría*. Algunas personas pueden mostrarse un tanto escépticas al respecto, puesto que existe cierta tendencia a asociar lo simétrico con lo ordenado, pero un ejemplo sencillo puede despejar la duda. En una transición de líquido a sólido existe una ruptura de la simetría traslacional. Así, el sólido posee menor simetría que el líquido, pero es claro que el primero es más ordenado. También existen transiciones de fase sin cambio de simetría, como en el caso de las transiciones líquido-gas. Para determinar cuál de ellos es más ordenado debe hacerse un análisis no en términos de simetría sino de la existencia o no de cierto *orden local* u *orden a corto alcance*, al cual se hará referencia más adelante.

En los sólidos cristalinos se encuentran un sinnúmero de ejemplos interesantes de tipos de ordenamiento, de los cuales mencionaremos brevemente dos: el *apilamiento aleatorio* y el *politipismo*. Como se sabe, las estructuras fcc (cúbica centrada en las caras) y hcp (empaquetamiento hexagonal compacto) están construidas a base de planos empacados de manera compacta, los primeros con la secuencia ABCABC... y los segundos con la secuencia ABABAB.... Se conocen, sin embargo, estructuras en las que la secuencia de

apilamiento de estos planos es aleatoria y la estructura resultante puede considerarse como cristalina u ordenada en dos dimensiones, pero no cristalina o desordenada (tipo vidrio) la tercera. El *politipismo*, por otro lado, está caracterizado por una secuencia de apilamiento con una unidad de repetición grande a lo largo del eje de apilamiento. Un conocido ejemplo es el del SiC, en el que se han identificado más de 45 politipos, dentro de los cuales la mayor unidad de repetición es de ¡594 planos! (Kittel, 1996, pp. 22). Se puede ver que la escala es importante pues el no considerar una suficientemente grande podría llevarnos a pensar que se trata de una estructura desordenada.

Si bien se cuenta con los elementos necesarios para describir los estados ordenados que se conocen, no hay manera de predecir los posibles ordenamientos que puedan encontrarse en el mundo físico. Por ejemplo, se daba por hecho que el estado basal de la materia condensada en ausencia de efectos cuánticos<sup>2</sup> debería ser un cristal periódico y los cristalógrafos hicieron una clasificación de todas las posibles combinaciones de desplazamientos tridimensionales consistentes con la periodicidad del cristal. Hasta que en 1984, los patrones de difracción de una aleación de aluminio-manganeso revelaron la existencia de una simetría quintuple, la cual se creía prohibida hasta entonces. Las estructuras de este tipo, se conocen ahora como *cuasi-cristales* pues tienen simetrías intermedias entre un cristal y un líquido (Kittel, 1996, pp. 9, 48 y 49).

Al paso del tiempo, los investigadores no han dejado de sorprenderse con el descubrimiento de nuevos tipos de ordenamiento que creían imposibles o que ni siquiera habían imaginado. La tarea de tener una clasificación que abarque *todos* los tipos de orden

---

<sup>2</sup> Clásicamente, la energía mínima es cero. Mecano-cuánticamente, la energía mínima es igual a  $h^2/8ma^2$  y se le conoce como *energía en el punto cero*. El movimiento de los átomos en el punto cero (energía cinética en el cero absoluto) es un efecto cuántico que tiene un efecto determinante en He<sup>3</sup> y He<sup>4</sup>, por lo que debe ser tomado en cuenta en el estado basal de éstos. He<sup>3</sup> y He<sup>4</sup> no solidifican a presión cero ni siquiera en el cero absoluto. Las fluctuaciones promedio a 0K de un átomo de He de su posición de equilibrio son del orden del 30 a 40% de la distancia a primeros vecinos. Mientras más pesado sea el átomo se vuelven menos importantes los efectos del punto cero.

parece no tener fin, y aunque en un principio pueda parecerse dudosa, es muy cierta la afirmación de que el orden es más complicado que el desorden.

### 1.3 Técnicas experimentales y parámetros para medir el grado de orden.

#### 1.3.1 Funciones de distribución y correlación. Parámetros de orden.

Para un sistema de  $N$  partículas confinadas a un volumen  $V$  y a una temperatura  $T$ , se pueden definir *funciones de distribución* para cualquier número de partículas desde 1 hasta  $N$ . Estas funciones tienen la siguiente forma

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \cdot P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (1.1)$$

donde  $P^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  es la probabilidad de encontrar a la partícula 1 en  $dr_1$  en  $r_1$ , a la partícula 2 en  $dr_2$  en  $r_2, \dots$ , y a la partícula  $n$  en  $dr_n$  en  $r_n$  independientemente de la configuración de las  $N-n$  partículas restantes. Al multiplicar esta cantidad por el factor  $N!/(N-n)!$  se obtiene  $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  que representa la probabilidad de que *cualquier* partícula se encuentre en  $dr_1$  en  $r_1, \dots$  y cualquier partícula en  $dr_n$  en  $r_n$ , sin importar la configuración de las  $N-n$  restantes.

La primera y más sencilla,  $\rho^{(1)}(r_1)$ , es una función periódica de  $r_1$  para un cristal, con máximos agudos en las posiciones que coinciden con los sitios de la malla. En cambio para un fluido, dado que *todos* los puntos contenidos en  $V$  son equivalentes, dicha función es independiente de  $r_1$  e igual a la densidad ( $\rho=N/V$ ).

A partir de las funciones de distribución se pueden definir las *funciones de correlación*,  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ , como sigue:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) \quad (1.2)$$

Su nombre se debe a que pueden interpretarse como factores que corrigen por la *no independencia* o *correlación* que existe entre las partículas; si todas fueran independientes,  $g$  tendría el valor de uno y  $\rho^{(n)}$  sería simplemente igual a  $\rho^n$  (la densidad elevada a la  $n$ -ésima potencia) (McQuarrie, 1976, pp. 257-259).

La *función de correlación de pares* o *función de distribución radial*,  $g^{(2)}(r_1, r_2)$ , puede determinarse directamente en simulaciones computacionales de Dinámica Molecular o Monte Carlo<sup>3</sup>, o indirectamente mediante su transformada de Fourier, obtenida a partir de datos experimentales de difracción. Dicha función proporciona una medida del orden topológico y a través de su gráfica podemos distinguir entre un sólido cristalino, un líquido o un gas.

Si las partículas son átomos o moléculas esféricamente simétricos,  $g^{(2)}(r_1, r_2)$  depende sólo de la distancia relativa,  $r_{12}$ , entre éstas. Además, si las partículas son idénticas, los subíndices no son necesarios. Es común eliminar también el superíndice y denotar a esta función simplemente como  $g(r)$ .

Para un cristal, en ausencia de defectos y movimiento térmico,  $g(r)$  es una función discontinua cuya gráfica muestra una sucesión de picos agudos que aparecen en valores

---

<sup>3</sup>El capítulo 3 trata sobre simulaciones computacionales con especial énfasis en la técnica de Monte Carlo. Sin embargo, no se menciona cómo obtener  $g(r)$  a partir de una simulación de este tipo. Para ello, puede consultarse Allen, M.P., y Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, Gran Bretaña, 1987. Capítulo 6.

específicos de  $r$ , los cuales corresponden a las posiciones a las que se encuentran primeros vecinos, segundos vecinos, y así sucesivamente. Por más que uno se aleje de una partícula determinada, se seguirán encontrando cierto número de partículas a distancias específicas, reflejándose esto como una sucesión interminable de picos, por lo que se dice que el cristal posee orden a *largo alcance* (orden a lo largo de varias distancias interatómicas). La forma en que un defecto modifica la gráfica depende de la naturaleza del defecto, mientras que el movimiento térmico ocasiona que exista cierta dispersión en torno a los picos, que es mayor a medida que aumenta la temperatura.

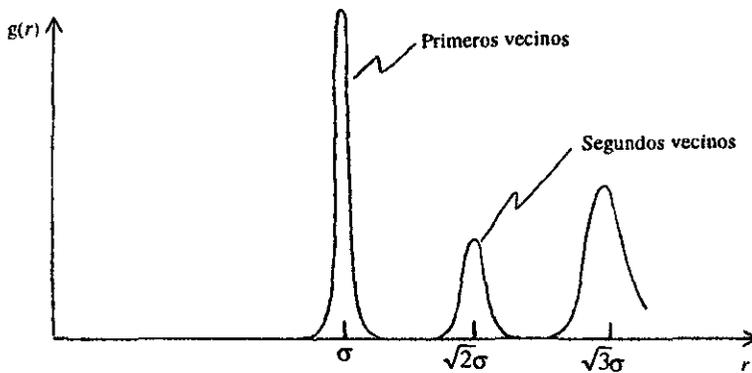


Figura 1.1 Función de distribución radial de un sólido.

Cuando el cristal se funde, se pierde el orden a largo alcance, es decir, en regiones alejadas de cierta partícula, la probabilidad de encontrar a otra se vuelve la misma en cualquier punto. Sin embargo, todavía prevalece cierto orden a *corto alcance* que gráficamente se aprecia como la aparición, ya no de picos sino de *bandas* en donde originalmente aparecían los picos. Estas bandas se van ensanchando más y van disminuyendo de altura a medida que aumenta la distancia a la partícula en cuestión. A medida que  $r \rightarrow \infty$ ,  $g(r) \rightarrow 1$ . En las figuras 1.1 y 1.2 se muestran las gráficas de  $g(r)$  de un sólido cristalino, un líquido y un gas. En ellas se aprecia que para un líquido, la probabilidad de encontrar dos partículas

separadas por ciertas distancias puede ser pequeña pero siempre es finita. En cambio, para un sólido cristalino, hay distancias *prohibidas*, es decir, que la probabilidad de encontrar dos partículas con tales separaciones es nula.

Para un cristal formado por dos o más átomos diferentes también se puede definir la función de correlación de pares de manera que proporcione información acerca del grado de orden sustitucional. Esto puede lograrse si se definen funciones de correlación para pares de átomos determinados. Por ejemplo, en una aleación binaria, tendrían que definirse una para cada uno de los pares A-A, A-B y B-B.

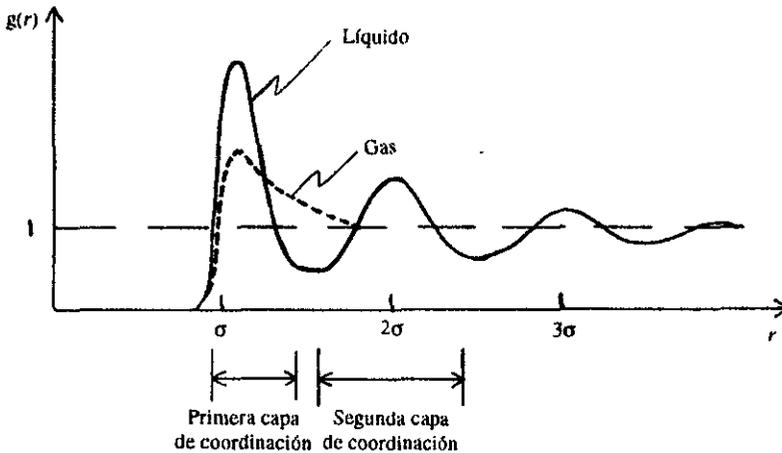


Figura 1.2 Función de distribución radial de un líquido y un gas.

Como ya se había mencionado, se habla de orden sustitucional cuando se tiene una estructura fija subyacente y por lo menos, dos tipos de átomos diferentes. En cada estructura de éstas, los átomos pueden acomodarse de muy distintas maneras, algunas de las cuales darán origen a estructuras ordenadas. Es posible definir *parámetros de orden* que proporcionen una medida de *qué tan ordenados sustitucionalmente* están estos átomos a

cierta temperatura. Estos parámetros pueden tomar valores entre cero (valor que implica completo desorden) y algún otro valor, generalmente uno (completo orden). Existen parámetros de orden a *largo alcance* y parámetros de orden a *corto alcance*. Los primeros están estrechamente relacionados con la función de correlación de una partícula, que como vimos, en un fluido es igual a la densidad global. Con ella puede determinarse si hay o no orden a largo alcance. Sin embargo, la ausencia de éste no descarta la posibilidad de que exista cierto orden a corto alcance. De hecho, éste sólo desaparece a temperatura infinita, pero dicha función no proporciona evidencia alguna del mismo. Los parámetros de orden a corto alcance están relacionados con la función de correlación de pares, en cuya gráfica sí se aprecia el orden a corto alcance, así como el de largo alcance en caso de que exista. En la sección 1.4 se hará referencia a algunos otros aspectos de estos parámetros.

### 1.3.2 Técnicas experimentales.

Las técnicas experimentales que se emplean para *medir* el grado de orden de un sistema se pueden dividir en dos categorías. Las técnicas que pertenecen a la primera de ellas están basadas en métodos de difracción (de rayos-X, de electrones o de neutrones) y proporcionan información sobre el *espacio recíproco* (espacio en el que se define la *red recíproca* asociada a cada estructura cristalina). Por otro lado, las de la segunda categoría son aquéllas que exploran localmente el *ambiente* de un átomo dado en el *espacio real*. Entre ellas se encuentran, por ejemplo, la *resonancia magnética nuclear* (RMN), la *espectroscopía de Mössbauer*, la absorción de rayos-X, y EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), las cuales se basan en la determinación de alguna cantidad física que dependa principalmente de las propiedades de los átomos individuales, pero que medida con gran exactitud proporcione información sobre la vecindad de éstos. Existen también los típicos métodos indirectos como las mediciones de resistividad, dilatometría, calorimetría diferencial, etc. (Ducastelle, 1991, pp. 8).

Los métodos de difracción y los locales son complementarios, pues proveen información acerca del espacio recíproco y del real, respectivamente. Los primeros tienen la desventaja de que para obtener las funciones de correlación que describen el espacio real es necesario manejar transformadas de Fourier, las cuales no son sencillas. En los segundos, aunque la determinación de dichas funciones es directa, la información que se obtiene es poco cuantitativa.

A continuación se presenta una breve descripción de la difracción de rayos-X y de EXAFS, ya que más adelante se presentarán algunos resultados experimentales obtenidos mediante estas técnicas.

#### 1.3.2.1 Difracción de rayos-X.

Los rayos-X poseen una longitud de onda comparable al espaciamiento de los átomos en un cristal y pueden ser difractados por éstos. (También puede lograrse que un haz de electrones o de neutrones tenga una longitud de onda de este orden). El patrón de difracción que genera el haz (ya sea de rayos-X, de electrones o de neutrones) al atravesar un cristal guarda una estrecha relación con el acomodo de los átomos. En un principio se pensó que aun cuando se tuviera la longitud de onda adecuada, la difracción no sería posible, pues el movimiento térmico destruiría la regularidad del cristal. Sin embargo, se encontró que la temperatura sólo influía en la intensidad de la difracción, no la eliminaba. W.H. Bragg y su hijo, W.L. Bragg, estudiaron la relación entre el patrón de difracción y la estructura de los cristales. Mientras que la imagen microscópica es un mapa de la estructura cristalina en el espacio real, el patrón de difracción de un cristal es un mapa de la red recíproca del cristal.

Una malla cristalina puede verse como compuesta por una infinidad de planos<sup>4</sup>, cada uno de los cuales contiene a su vez un gran número de átomos. Cuando se bombardea un cristal con rayos-X, algunos interactúan con los átomos del primer plano y son reflejados, mientras que el resto sigue su curso. Así, los rayos van siendo reflejados parcialmente por planos sucesivos. Antes de interactuar con el cristal, los rayos están en fase, pero al ser reflejados por distintos planos pueden desfasarse e interferir destructivamente. Sin embargo, puede darse también una interferencia constructiva cuando se cumple la *condición de Bragg*, que se expresa matemáticamente como

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.3)$$

en donde  $d$  representa la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $n$  es un número entero. Se puede demostrar que las distancias que recorren los rayos reflejados por dos planos sucesivos difieren en  $2d\sin\theta$ . Si esta diferencia coincide con un múltiplo de la longitud de onda de la radiación, entonces puede darse una interferencia constructiva. Los picos intensos de radiación dispersada que se observan se conocen ahora como *picos de Bragg*. De la fuente de rayos X puede conocerse la longitud de onda y del aparato, el ángulo de incidencia. Conocidos ambos puede determinarse la distancia interplanar.

### 1.3.2.2 EXAFS.

Este método analiza la excitación de los electrones de las capas internas de los átomos a estados vacíos debida a la absorción de rayos-X. Como una primera aproximación, se puede tomar en cuenta únicamente la difracción del electrón excitado causada por la

---

<sup>4</sup>La elección de los planos no es única.

primera capa de átomos vecinos. La onda electrónica correspondiente interfiere con la principal y produce oscilaciones de absorción en función de la energía cinética de los electrones, es decir, en función de la frecuencia de los rayos-X. La longitud de onda de estas oscilaciones depende de la distancia a la que se encuentran los átomos vecinos, mientras que la amplitud depende de su naturaleza y número. Por lo tanto, EXAFS constituye una herramienta muy útil para la determinación del orden local en torno a un átomo (Ducastelle, pp. 14 y 15; Claesson y Boyce, 1984).

#### **1.4 Transiciones orden-desorden en aleaciones y diagramas de fases.**

Los procesos de ordenamiento, la ruptura de simetrías y las transiciones de fase son fenómenos fascinantes que los investigadores han estudiado ampliamente, motivados además por el interés en las consecuencias físicas que de ellos se derivan.

La mayoría de los metales puros cristalizan en estructuras simples como bcc, fcc, hcp o estructura tipo diamante. Como se vio, para una aleación, además de determinar esta estructura es importante describir el acomodo de los diferentes tipos de átomos en ella. La posibilidad de encontrar diferentes estructuras, ordenadas y desordenadas, para una estructura subyacente dada, hace que los diagramas de fases para las aleaciones resulten, en general, bastante complicados.

Si bien es sabido que en el cero absoluto una aleación se encontraría perfectamente ordenada, en cuyo caso la entropía sería igual a cero, establecer *cuál* de todas las estructuras ordenadas posibles es la del estado basal puede no resultar sencillo. Para ello deben identificarse las interacciones interatómicas relevantes y después probar que éstas estabilizan estructuras ordenadas específicas. En principio, la solución completa de la

ecuación de Schorödinger para los átomos y los electrones proporcionaría la respuesta. Pero aun cuando esto fuese realizable, para no perder el punto de vista físico, es preferible hablar en términos de interacciones elásticas, magnéticas, químicas, etc., y expresar la energía total de cualquier arreglo atómico como una suma convergente de interacciones diatómicas, triatómicas, etc. De ser posible lo anterior, la configuración del estado basal resulta generalmente aquella favorecida por interacciones de corto alcance, pues las interacciones más importantes son de este tipo.

A temperaturas finitas, la entropía ya no es igual a cero. A medida que aumenta la temperatura, el término  $-TS$  de la energía libre se vuelve cada vez más importante, favoreciendo, en general, la formación de fases más desordenadas. En ciertas condiciones resulta que la mayor estabilidad se da cuando se tienen no una sino dos o más fases en equilibrio. Los diagramas de fases  $P$  vs.  $T$  muestran las regiones de estabilidad de las distintas fases, así como las condiciones en las que hay coexistencia y ocurren transiciones de fase.

Las temperaturas de transición, en el sentido de orden a desorden, marcan la desaparición del *orden a largo alcance*, no así del *orden a corto alcance*; aun después de la transición persiste cierta correlación entre los vecinos más cercanos. En otras palabras, por arriba de dichas temperaturas los parámetros de orden a largo alcance deben ser iguales a cero, mientras que los de corto alcance tienen valores pequeños pero finitos. En estas condiciones se dice que se tiene una estructura *desordenada*. A medida que aumenta la temperatura, los parámetros de orden a corto alcance se aproximan a cero y sólo se vuelven iguales a cero a temperatura *infinita*, en cuyo caso se dice que se tiene una estructura *completamente desordenada* (Ducastelle, 1991, pp. 59). Cuando la variación del parámetro de orden con respecto a la temperatura es continua, se tiene una transición de segundo orden; en caso contrario, es de primero.

Para la determinación de los diagramas de fases se puede proceder de diferentes maneras. Una de ellas es mediante modelos *fenomenológicos*. En estos casos, los diagramas de fases se construyen con base en datos experimentales como entalpías de mezclado, etc. Otra es a partir de *primeros principios*, es decir, de manera que no se incluya otra información acerca del sistema además de los números atómicos de los componentes. Lo que se pretende es resolver la ecuación de Schrödinger para cada estructura posible con el fin de obtener su energía. Una vez hecho esto se comparan y se determina qué estructura o estructuras son las más estables. Debe tenerse en cuenta que dicha ecuación no puede resolverse de manera exacta por lo que se han ideado diversos métodos que proponen una serie de aproximaciones para hacer frente a este problema. Una tercera forma de determinar diagramas de fases es a partir de *simulaciones computacionales*. Existen diferentes técnicas pero lo que se hace en general es fijar un número de partículas y proponer un potencial de interacción entre ellas. Las simulaciones proporcionan información sobre el comportamiento del sistema a nivel microscópico, misma que se traduce a términos termodinámicos a través de la mecánica estadística.

## BIBLIOGRAFÍA

- Ashcroft, N.W., y Mermin, N.D., *Solid State Physics*, Holt-Saunders International Editions, Gran Bretaña, 1976, pp. 99.
- Claeson, T., y Boyce, J.B., *Phys. Rev. B* **29**, 1551(1984).
- Ducastelle, F., *Order and Phase Stability in Alloys*, North Holland, Holanda, 1991.
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed., Wiley, E.U.A., 1996.
- McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, HarperCollins Publishers, E.U.A., 1976.

## Capítulo II

# DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Como se mencionó en el capítulo anterior, una manera de calcular el diagrama de fases de una aleación a partir de primeros principios consiste en calcular la estabilidad de las estructuras posibles con el fin de determinar cuál de ellas es la de equilibrio. En realidad no se prueba la estabilidad de *todas* las posibles pues para una aleación binaria son nada menos que  $2^N$ ! Afortunadamente se sabe que, en general, las celdas unitarias de los cristales de las aleaciones en sus fases estables son pequeñas y esto reduce de manera importante el número de posibilidades. Al hacerse los cálculos correspondientes a temperatura cero, sólo se prueba la estabilidad de estructuras perfectamente ordenadas tanto topológica como sustitucionalmente. A temperaturas distintas de cero se hace lo necesario para tomar en cuenta la entropía configuracional debida al hecho de que en ciertos sitios se encuentren átomos de un tipo en donde deberían estar los del otro. Además de este *desorden sustitucional*, los átomos vibran en torno a sus posiciones de equilibrio en la malla regular. El no tomar en cuenta estos movimientos o *desplazamientos dinámicos*, simplifica en gran medida el problema pues se suprimen los grados de libertad *continuos* (posiciones de los átomos) y sólo se conservan los *discretos* (tipo de átomo en un sitio dado). Las contribuciones configuracionales en una malla rígida han sido estudiadas ampliamente utilizando el modelo de Ising.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Existe una sección muy amplia a este respecto en Ducastelle, F., *Order and Phase Stability in Alloys*, North Holland, Holanda, 1991, capítulo 3.



también pueden presentarse relajaciones, pero no así en las de tipo  $L1_2$  porque su simetría lo impide.

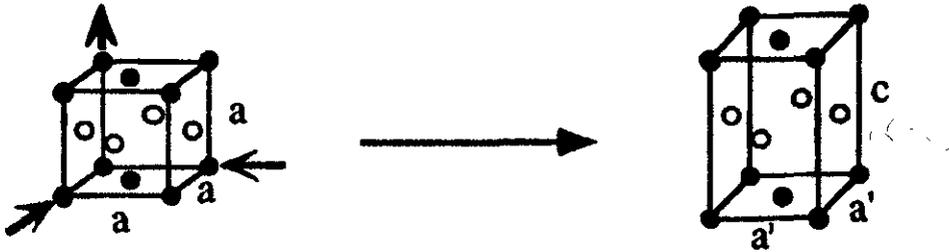
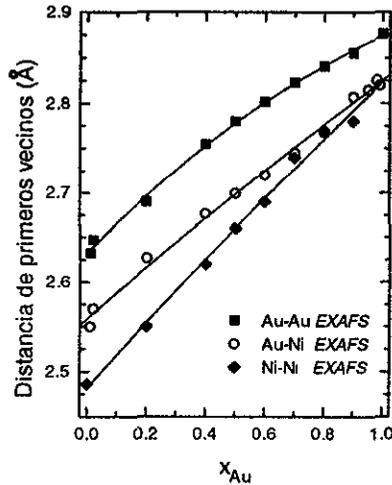


Figura 2.2 Relajación con conservación del volumen y de la simetría.

Existe evidencia experimental de las relajaciones en aleaciones desordenadas de  $Au_{1-x}Ni_x$  en todo el intervalo de composición. La diferencia porcentual del tamaño de equilibrio de los átomos constituyentes de este sistema es considerable (alrededor del 15%), misma que genera una deformación de la malla. En consecuencia, existen diferentes distancias para los distintos tipos de parejas de primeros vecinos, cada una de las cuales varía de manera diferente con la composición. Así, el volumen de equilibrio de la aleación no está determinado por distancias iguales entre los distintos pares de primeros vecinos, sino por el promedio de las distintas distancias. La figura 2.3 muestra los resultados para este sistema obtenidos por Renaud *et al.*, mediante la técnica de EXAFS (Renaud, Motta, Lançon, Belakhovsky, 1988). En ella puede apreciarse que las distancias Ni-Ni y Au-Ni son siempre menores a la distancia Au-Au y que la distancia Ni-Ni es siempre menor a la distancia Au-Ni. Existen estudios teóricos que han intentado reproducir estos resultados de diversas maneras. Renaud y sus colaboradores, no sólo hicieron las determinaciones experimentales, sino que complementaron su trabajo con simulaciones computacionales de la relajación de la estructura del mismo sistema.



**Figura 2.3** Mediciones experimentales de EXAFS de las distancias Au-Au, Au-Ni y Ni-Ni a primeros vecinos en una aleación Ni-Au en todo el intervalo de composición EXAFS (Renaud, Motta, Lançon, Belakhovsky, 1988).

Dichas simulaciones parten de configuraciones iniciales que consisten en átomos de Au y Ni, en la proporción deseada, distribuidos de manera aleatoria en los sitios de una malla perfecta fcc. y la relajación se logra moviendo todas las posiciones atómicas y cambiando la densidad atómica hasta alcanzar el mínimo de la energía total. Los autores probaron los potenciales interatómicos de Morse (con diferentes parámetros de anchura y profundidad), Lennard-Jones y Johnson para la interacción de pares de primeros vecinos. Sólo con el primero de ellos (con un conjunto dado de parámetros) obtuvieron una concordancia cuantitativa con los resultados experimentales. Sin embargo, una conclusión importante de su trabajo es que la deformación de la malla que da lugar a distancias diferentes para los distintos tipos de pares de primeros vecinos depende de la diferencia de tamaños de los átomos constituyentes, más que del potencial elegido. En un trabajo posterior, Mousseau y

Thorpe (1992) simularon las relajaciones no sólo en aleaciones desordenadas de Ni-Au, sino también de Au-Ag, Cu-Au, Cu-Pd, Pd-Pt y Ni-Ag, y posteriormente calcularon las tres diferentes distancias promedio entre primeros vecinos. Calcularon también la distancia promedio entre primeros vecinos (tomando en cuenta *todas* las parejas de primeros vecinos, sin distinción de su tipo) para determinar las desviaciones a la Ley de Vegard, la cual establece que el parámetro de red promedio (y por tanto la distancia promedio entre primeros vecinos) varía linealmente con la composición. En todas las aleaciones estudiadas la malla subyacente es de tipo fcc y, al igual que Renaud y sus colaboradores, iniciaron las simulaciones con configuraciones aleatorias en mallas perfectas. En su artículo presentan los resultados de simulaciones con el potencial del *método del átomo inmerso* (*embedded-atom-method* o EAM) de Johnson y con el *modelo de fuerza central* (*central force model* o CFM). El segundo es un modelo más sencillo que el primero y los autores muestran que puede ser resuelto de manera exacta en el límite de dilución. El CFM considera la existencia de fuerzas centrales entre los átomos y cada uno de sus primeros vecinos, y supone la transferibilidad de las constantes de fuerza para un tipo particular de enlace a cualquier ambiente. Por el contrario, el EAM modifica estas constantes en respuesta al ambiente local que rodea al enlace mediante una función de *inmersión* (*embedding function*). Los resultados de las simulaciones se compararon con datos experimentales de EXAFS, únicamente disponibles en todo el intervalo de composición para el sistema Ni-Au, y de difracción de rayos-X para el resto de los sistemas. De dichas comparaciones no puede establecerse una clara superioridad de un modelo sobre el otro, pues mientras el EAM da muy buenos resultados para ciertas aleaciones como la de Ni-Au, en las aleaciones que contienen Pt el CFM es mucho mejor.

Aunque en los estudios de aleaciones solían no considerarse las relajaciones estructurales para simplificar el problema, se ha encontrado que pueden ser cruciales en la descripción de éstas, por lo que actualmente se busca la manera de incluirlas. De hecho, las características de los diagramas de fases calculados sí dependen de que se les tome o no en

cuenta. Wei *et al.*, emplearon el modelo de Ising tridimensional a primeros vecinos con energías de interacción *dependientes del volumen*<sup>2</sup> para reproducir los diagramas de fases T-x y las propiedades termodinámicas de aleaciones de metales nobles (Cu-Au, Cu-Ag y Ag-Au) y encontraron que los efectos de las relajaciones estructurales son esenciales en la determinación de las temperaturas críticas de transición orden-desorden. El no considerar estos efectos se refleja en una sobreestimación de dichas temperaturas (Wei, Mbaye, Ferreira, y Zunger, 1987). Eymery *et al.*, emplearon un potencial semi-empírico basado en la aproximación a segundos momentos en la teoría de amarre fuerte (*tight-binding*) para el estudio de aleaciones desordenadas de Ni-Au a T=0K. Al llevar a cabo relajaciones de las estructuras numéricamente, encontraron que éstas son muy importantes en el cálculo de la energía de formación de las aleaciones (Eymery, Lançon y Billard, 1992). Amador y Ramos calcularon el diagrama de fases de la aleación Cu-Au a partir de primeros principios. Empezaron por calcular la energía de un conjunto de fases ordenadas a T=0K resolviendo la ecuación de Schrödinger para el potencial cristalino periódico, mismas que emplearon en el desarrollo en cúmulos en la aproximación de tetraedros para calcular la energía de las fases parcialmente ordenadas y de la fase desordenada a temperatura finita. El cálculo de la entropía configuracional lo realizaron mediante el método de la variación de cúmulos. Al incluir los efectos de las relajaciones mediante la definición de un volumen efectivo para los distintos tetraedros, encontraron que el diagrama de fases y la energía de formación de la fase desordenada pueden describirse adecuadamente (Amador y Ramos, 1994).

La motivación para la realización de este trabajo surgió precisamente de la inquietud de mejorar la determinación de los diagramas de fases relajando previamente las estructuras antes de calcular su estabilidad relativa. En este trabajo no se llegó al cálculo de diagramas

---

<sup>2</sup>Esto contrasta con los tratamientos tradicionales del modelo de Ising que asumen energías de interacción *constantes*.

de fases (esto se hará en un estudio posterior) sino simplemente se ideó una forma de relajar las estructuras, la cual se describe con cierto detalle en el capítulo IV.

Se eligió para su estudio la aleación Cu-Au, cuyo diagrama de fases se conoce parcialmente. Se trabajó con aleaciones desordenadas de distintas composiciones y en todos los casos las relajaciones se hicieron a partir de mallas perfectas fcc caracterizadas por el siguiente parámetro de red:

$$a_{AuCu}^0 = x_{Au} a_{Au}^0 + (1 - x_{Au}) a_{Cu}^0 \quad (2.1)$$

donde  $x_{Au}$  representa la composición de oro y  $a_{Au}^0$  y  $a_{Cu}^0$ , son los parámetros de red de cristales de Au y Cu puros. Sólo se consideraron interacciones a primeros vecinos y el potencial interatómico que se empleó fue el potencial armónico simple. La justificación para la elección de este potencial se presenta a continuación.

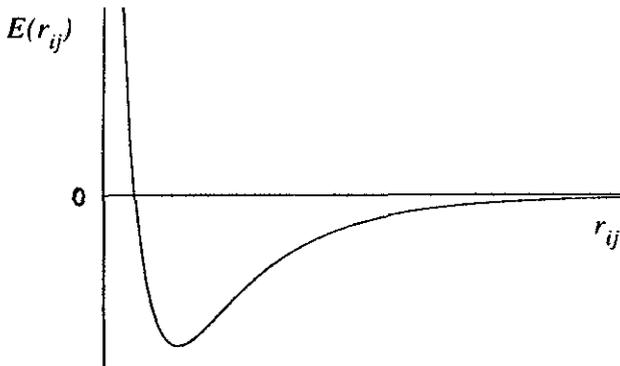


Figura 2.4 Energía potencial de pares en función de la distancia entre los átomos.

La energía potencial,  $E(r_{ij})$ , entre dos partículas  $i$  y  $j$ , es función de la distancia  $r_{ij}$  entre ellas y tiene el comportamiento que muestra la figura 2.4. Como se puede ver, ésta posee un mínimo al cual le corresponde un valor negativo, en  $r_{ij}=r_{ij}^0$ . A medida que la distancia disminuye por debajo de  $r_{ij}^0$ , el potencial aumenta de manera abrupta debido a la repulsión entre los átomos. Por otro lado, si la distancia interatómica aumenta por arriba de  $r_{ij}^0$ ,  $E(r_{ij})$  tiende asintóticamente a cero. Si desarrollamos a  $E(r_{ij})$  en torno a  $r_{ij}^0$ , obtenemos la siguiente expresión:

$$E(r_{ij}) = E(r_{ij}^0) + E'(r_{ij}^0)(r_{ij} - r_{ij}^0) + \frac{1}{2!} E''(r_{ij}^0)(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \dots \quad (2.2)$$

El segundo término de la expresión anterior es igual a cero puesto que justamente en  $r_{ij}^0$  se encuentra el mínimo de la función. Se puede ver que en las vecindades del mínimo, es decir, en valores de  $r_{ij}$  no muy alejados de  $r_{ij}^0$ , es posible aproximar el mínimo mediante una parábola. Además, si se define  $E(r_{ij}^0)=0$  y se substituye el término  $E''(r_{ij}^0)$  por  $k$  se obtiene la expresión

$$E(r_{ij}) = \frac{1}{2} k(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.3)$$

la cual corresponde a la de un *potencial armónico simple* donde  $k=E''(r_{ij}^0)$  es la *constante de fuerza*. Se puede demostrar (Feng, Thorpe, y Garboczi, 1985) que

$$k = \frac{3r_{ij}^0}{2\sqrt{2}} B \quad (2.4)$$

donde  $B$  es el llamado *módulo de bulo* o *módulo másico*, que es el inverso del *coeficiente de compresibilidad isotérmica*, es decir,

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_T \quad (2.5)$$

El problema de calcular la energía potencial total en un sólido es extremadamente complicado. Si se expresa al potencial efectivo como una suma convergente de interacciones diatómicas, triatómicas, etc., y se supone que existe una jerarquía en la que cada uno de los términos es menos importante que el que lo precede, entonces la mayor contribución a este potencial proviene de la interacción de pares. En el caso de los gases cuya densidad es pequeña, se puede considerar que la energía potencial total es igual a la suma de los potenciales por pares que se observarían si cada par estuviera aislado, es decir, es válida la *aditividad por pares*. En cambio en un sólido, el hecho de que las partículas estén separadas por distancias mucho menores implica, por un lado, que las interacciones entre más de dos partículas, aunque pequeñas todavía, sean más importantes que en un gas, y por otro, que surja una contribución por *no-aditividad* (Maitland, Rigby, Smith y Wakeham, 1987, pp. 437-440). Aunque conscientes de lo anterior, para simplificar el problema, en este trabajo se tomaron en cuenta sólo interacciones de pares de partículas, y únicamente de primeros vecinos, considerando además la aditividad por pares. De esta manera, la expresión que se empleó para calcular la energía potencial total en un cristal de una aleación binaria constituida por átomos de Au y Cu fue la siguiente:

$$E_T = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i=1}^{n_{AuAu}} k_{AuAu} (r_{AuAu} - r_{AuAu}^0)^2 + \sum_{i=1}^{n_{AuCu}} k_{AuCu} (r_{AuCu} - r_{AuCu}^0)^2 + \sum_{i=1}^{n_{CuCu}} k_{CuCu} (r_{CuCu} - r_{CuCu}^0)^2 \right] \quad (2.6)$$

donde  $n_{ij}$  es el número de pares de primeros vecinos  $i$ - $j$ . Las  $r_{AuAu}^0$  y  $r_{CuCu}^0$  son las distancias a primeros vecinos en mallas perfectas fcc de Au puro y Cu puro, respectivamente. Como se

sabe, en una malla fcc estas distancias están relacionadas con el parámetro de red de la siguiente manera:

$$r^0 = \frac{a^0}{\sqrt{2}} \quad (2.7)$$

La distancia a primeros vecinos para el cristal (no relajado) de la aleación,  $r_{AuCu}^0$ , se calculó mediante las distancias a primeros vecinos de los cristales de los elementos puros a través de la siguiente expresión:

$$r_{AuCu}^0 = \frac{1}{2}(r_{AuAu}^0 + r_{CuCu}^0) \quad (2.8)$$

Las constantes de fuerza para las interacciones Au-Au y Cu-Cu se calcularon mediante la ecuación (2.4), mientras que aquella para la interacción Au-Cu se hizo a través de la siguiente:

$$k_{AuCu} = \frac{2k_{AuAu}k_{CuCu}}{k_{AuAu} + k_{CuCu}} \quad (2.9)$$

En la siguiente tabla se muestran los valores del parámetro de red y del módulo de bulo para el Au y el Cu (Kittel, 1996, pp. 23 y 59).

	$a^0$ (Å)	B ( $10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )
Cu	3.61	1.37
Au	4.08	1.732

**BIBLIOGRAFÍA**

- Amador, C., y Ramos, E., *Revista Mexicana de Física*, **40**, 427 (1994).
- Eymery, J., Lançon, F., y Billard, L., *J. Phys. I France*, **3**, 787 (1992).
- Feng, S., Thorpe, M.F., y Garboczi, E., *Phys. Rev. B* **31**, 276 (1985).
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed., Wiley, E.U.A., 1996.
- Maitland, G.C., Rigby, M., Smith, E.B., y Wakeham, W.A., *Intermolecular Forces. Their Origin and Determination*, Oxford Science Publications, E.U.A., 1987.
- McCormack, R.P., *Tesis doctoral: Applications of the Cluster Expansion to Substitutional Disorder in Ternary and Hexagonal-Close-Packed Binary Alloys*, E.U.A., 1994.
- Mousseau, N., y Thorpe, M.F., *Phys. Rev. B* **45**, 2015 (1992).
- Renaud, G., Motta, N., Lançon, F., y Belakhovsky, M., *Phys. Rev. B* **38**, 5944 (1988).
- Wei, S. -H., Mbaye, A.A., Ferreira, L.G., y Zunger, A., *Phys. Rev. B* **36**, 4163 (1987).

## Capítulo III

# SIMULACIONES COMPUTACIONALES

Anteriormente, la investigación científica solía dividirse en dos áreas, la teórica y la experimental. En los últimos años, gracias a los grandes y acelerados avances en el área de la computación, la simulación computacional se ha convertido en una nueva manera de hacer investigación. Así se han desarrollado simulaciones para estudiar desde el movimiento de los cuerpos celestes hasta el comportamiento de átomos o moléculas.

A menudo existe una gran brecha entre las ecuaciones que plantea una teoría y la información que pueda extraerse de ellas, ya sea porque no existe una solución exacta (algo muy común pues en el mundo real, las soluciones exactas son más bien la excepción) o porque llegar a ella implica un esfuerzo de cálculo inmenso, irrealizable para una persona. Por tal motivo, la teoría se vale muchas veces de aproximaciones tanto analíticas como numéricas. La simulación computacional tiene sus bases en fundamentos teóricos pero puede llevarse a cabo sin muchas de estas aproximaciones<sup>1</sup>, pues la capacidad de cálculo de una computadora supera de modo abrumador a la del hombre. Por otro lado, el hacer una simulación puede ser visto como la realización de un experimento, con la ventaja de que abre la posibilidad de trabajar en condiciones difíciles de manejar en el laboratorio o muy costosas.

---

<sup>1</sup> Pero las tiene. Más adelante se mencionan algunas de ellas.

Por supuesto, las simulaciones también tienen limitaciones y éstas las imponen los recursos computacionales disponibles. En las simulaciones atómicas o moleculares, por ejemplo, el hecho de que se tenga que trabajar con un número finito de partículas impide que se puedan estudiar fluctuaciones a largo alcance. Por otro lado, las trayectorias también son finitas, lo que limita la calidad de la estadística que se pueda lograr. Otra desventaja viene de su relativa "juventud" con respecto a la experimentación en laboratorios. Esta última cuenta con una gran tradición y, por lo tanto, con un sinnúmero de técnicas que han llegado a un gran perfeccionamiento. La simulación en cambio, no cuenta con semejante acervo, aunque a medida que gana adeptos se enriquece con el desarrollo de nuevas metodologías.

Entre la gran variedad de técnicas desarrolladas para simular el comportamiento de sistemas a nivel atómico o molecular se encuentran algunas de gran relevancia y aplicabilidad como la dinámica molecular (DM), el método de Monte Carlo (MC), los autómatas celulares, DM y MC combinados con teoría de funcionales de densidad electrónica, entre otros. Todas ellas han jugado un papel muy importante en ampliar nuestra comprensión de las transiciones de fase y los fenómenos de superficie.

La información que se obtiene a partir de una simulación computacional es a nivel microscópico (posiciones y momentos de átomos o moléculas) y su conversión a términos macroscópicos (presión, energía interna, etc.) se logra a través de la mecánica estadística.

En un sistema monocomponente de  $N$  partículas, las posiciones y los momentos de cada una de ellas pueden ser considerados como coordenadas de un espacio de  $6N$  dimensiones denominado *espacio fase* o *espacio configuracional*. Cada punto  $\Gamma$  dependiente del tiempo de este espacio especifica la posición y el momento de todas y cada una de las partículas en un instante determinado. Es decir,

$$\Gamma(t) \equiv (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \equiv (r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N) \quad (3.1)$$

donde  $r_i$  y  $p_i$  son las coordenadas de posición y de momento de la partícula  $i$ . Cada punto caracteriza por completo el estado microscópico de un sistema clásico. Así, el valor instantáneo de una propiedad  $G$  (p. ej., la energía potencial) podría expresarse como  $G(\Gamma)$ . A medida que el sistema evoluciona en el tiempo cambia  $\Gamma$ , lo mismo que  $G$ . La propiedad *macroscópica* que se observa experimentalmente,  $G_{obs}$ , es en realidad el promedio de  $G(\Gamma)$  para un intervalo de tiempo muy grande, es decir

$$G_{obs} = \langle G \rangle_{tiempo} = \langle G(\Gamma(t)) \rangle_{tiempo} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} G(\Gamma(t)) dt \quad (3.2)$$

La evolución temporal está dada por las ecuaciones de movimiento de Newton, las cuales constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas.

Macroscópicamente, la descripción completa de un sistema puede hacerse a través de unos cuantos parámetros. Por ejemplo, para un líquido es suficiente con especificar su volumen, su concentración o densidad, y su temperatura. Sin embargo, desde el punto de vista microscópico, existe un sinnúmero de *microestados* o puntos del espacio fase consistentes con las propiedades macroscópicas fijas. La evolución temporal de un sistema sigue una trayectoria sobre una *superficie* del espacio fase y, según la mecánica estadística, eventualmente el sistema *visitará* todos aquellos puntos consistentes con las restricciones impuestas a nivel macroscópico. Al conjunto de todos estos puntos o microestados se le denomina *conjunto*. Se pueden definir conjuntos para cualquier combinación de propiedades macroscópicas fijas, pero los más comunes son el *microcanónico* ( $N, V$  y  $E$  constantes), el *canónico* ( $N, V$  y  $T$  constantes), el *isotérmico-isobárico* ( $N, P$  y  $T$  constantes), y el *gran canónico* ( $\mu, V$  y  $T$  constantes). Los puntos pertenecientes a cada tipo de conjunto están distribuidos de acuerdo a una distribución de probabilidad  $\rho_{conj}(\Gamma)$  que se define como

$$\rho_{conj}(\Gamma) = Q_{conj}^{-1} w_{conj}(\Gamma) \quad (3.3)$$

en donde  $w_{conj}(\Gamma)$  es una función de peso no normalizada y  $Q_{conj}$ , que actúa como el factor de normalización, es la *función de partición* del sistema, esto es, la suma sobre todos los microestados. Esta última es muy importante, ya que es la que provee la conexión con la termodinámica clásica a través de la expresión

$$\Psi_{conj} = -\ln Q_{conj} \quad (3.4)$$

donde  $\Psi_{conj}$  es el potencial termodinámico que es mínimo en el equilibrio.  $\rho_{conj}(\Gamma)$ ,  $Q_{conj}$  y  $\Psi_{conj}$  dependen de las propiedades macroscópicas constantes que definen al conjunto.

Para cada conjunto, las propiedades macroscópicas que no son constantes se determinan haciendo un promedio en el conjunto como se muestra a continuación

$$G_{obs} = \langle G \rangle_{conj} = \langle G | \rho_{conj} \rangle = \sum_{\Gamma} G(\Gamma) \rho_{conj}(\Gamma) = \sum_{\Gamma} w_{conj}(\Gamma) G(\Gamma) / \sum_{\Gamma} w_{conj}(\Gamma) \quad (3.5)$$

La ecuación anterior y la (3.2) representan dos formas distintas de evaluar  $G_{obs}$ . Sin embargo, según la *hipótesis ergódica* ambas formas de promediar son equivalentes, es decir, dan el mismo valor de  $G_{obs}$ . Esta hipótesis se basa en el razonamiento de que si por un lado después de un tiempo suficientemente grande todos los microestados son visitados, y por otro, durante la evolución temporal del conjunto cada sistema que lo compone evoluciona de manera independiente pero de tal forma que el conjunto en cualquier instante de tiempo está compuesto por todos los microestados accesibles al sistema, el resultado de promediar sobre el tiempo o sobre conjuntos debe ser el mismo. Tal hipótesis fue planteada originalmente por Gibbs y aunque suena bastante razonable, su demostración no resulta una cuestión trivial.

En las simulaciones de DM se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton mencionadas anteriormente para un cierto número de partículas, aunque no del orden de un sistema macroscópico ( $10^{23}$ ) y no para un tiempo infinito, sino para un tiempo grande pero finito. En las simulaciones MC en cambio, se trabaja no con promedios temporales sino con promedios sobre conjuntos. A continuación se dará una explicación más a fondo sobre esta última, pues fue la que se empleó en el presente trabajo.

### 3.1 Método de Monte Carlo.

El método de Monte Carlo es una poderosa técnica numérica introducida en 1953. Su nombre se debe a la utilización de series de números aleatorios al igual que en los casinos de la célebre ciudad europea del mismo nombre (Allen y Tildesley, 1987, pp. 110). Fue desarrollada por von Neumann, Ulam, y Metropolis para simular la difusión de neutrones en un material fisionable. Se ha aplicado con éxito en una gran variedad de sistemas como sistemas de espines discretos y continuos, fluidos, polímeros, materiales desordenados y mallas, entre otros.

En la literatura se emplea comúnmente el modelo de Ising para explicar cómo funciona esta técnica. En este caso lo haremos con un sistema de  $N$  partículas confinadas a cierto volumen porque se parece más al problema estudiado.

Se puede trabajar en varios tipos de conjuntos pero el que se elige con más frecuencia es el canónico, tal y como se hizo en este trabajo. En este caso se tiene lo siguiente:

$$w_{NVT} = \exp(-H(\Gamma) / k_B T) \quad (3.6)$$

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T) \quad (3.7)$$

$$G_{obs} = \langle G \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{\Gamma} G(\Gamma) \exp(-H(\Gamma)/k_B T)}{\sum_{\Gamma} \exp(-H(\Gamma)/k_B T)} \quad (3.8)$$

donde  $H$  representa la energía total, es decir, la suma de la energía cinética  $K$  y la potencial  $E$ , y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Al término  $\exp(-H/k_B T)$  se le conoce como factor de Boltzmann. Si dividimos la expresión (3.6) entre la (3.7) se obtiene la función de distribución de probabilidad  $\rho_{NVT}$  para el conjunto canónico, que tiene la forma de la distribución de Boltzmann. La ecuación (3.8) muestra el promedio de la propiedad  $G$  evaluado en este conjunto.

Como  $\Gamma$  define posiciones y momentos, las cuales son variables continuas, la suma en la ecuación (3.7) se substituye por una integral y queda como

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dr dp \exp(-H(r, p)/k_B T) \quad (3.9)$$

en donde  $dr = dr_1 dr_2 \dots dr_N$ ,  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_N$  y  $h$  es la constante de Planck. Los factores que aparecen multiplicando a la integral vuelven adimensional a la función de partición, tal y como debe ser. El potencial termodinámico relacionado directamente con la función de partición canónica es

$$A/k_B T = -\ln Q_{NVT} \quad (3.10)$$

donde  $A$  es la energía libre de Helmholtz.

La ecuación (3.9) se puede expresar como el producto de un factor que depende sólo de la energía cinética y que corresponde a la función de partición de un gas ideal ( $Q_{NVT}^{id}$ ), por un factor *de exceso* o *configuracional* que sólo depende de la energía potencial ( $Q_{NVT}^{ex}$ ), es decir,

$$\begin{aligned}
 Q_{NVT} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dp \exp(-K/k_B T) \int dr \exp(-E/k_B T) \\
 &= \underbrace{\frac{V^N}{N! h^{3N}} \int dp \exp(-K/k_B T)}_{Q_{NVT}^{id}} \underbrace{\frac{1}{V^N} \int dr \exp(-E/k_B T)}_{Q_{NVT}^{ex}} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Debido a la posibilidad de hacer la separación anterior, todas las propiedades termodinámicas derivadas de la energía libre de Helmholtz pueden expresarse como la suma de una contribución ideal y una configuracional. Cuando se hace una simulación de MC, suele trabajarse sólo con la segunda parte, estrictamente con la llamada *integral de configuración* que se muestra a continuación

$$Z_{NVT} = \int dr \exp(-E(r)/k_B T) \quad (3.12)$$

y la contribución ideal se añade una vez finalizada la simulación. Entonces, una propiedad observable se calcula simplemente como

$$G_{obs} = \langle G \rangle_{NVT} = \frac{\int dr G \exp(-\beta E)}{\int dr \exp(-\beta E)} \quad (3.13)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ . La probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado determinado es proporcional al factor de Boltzmann, el cual decae exponencialmente a medida que aumenta la energía a temperatura constante. Es claro entonces que los valores que tome  $G$

en estados con una energía muy grande contribuirán muy poco al promedio  $\langle G \rangle_{NVT}$ . Sin embargo, si la temperatura aumenta, también se incrementa la probabilidad de que el sistema se encuentre en estados de mayor energía. Por otro lado, se puede demostrar que el sistema muestra una marcada preferencia por estados cuya energía difiere, cuando mucho, en un orden de  $1/\sqrt{N}$  del valor que posee ésta en el equilibrio termodinámico. Entonces, si en principio tendrían que considerarse un número enorme de estados para sistemas con variables discretas (p. ej., espines), o un número infinito para sistemas con variables continuas como el que nos ocupa, resulta un hecho muy afortunado el que sólo una fracción muy limitada de ellos contribuya de una manera importante a los promedios. La técnica de MC provee un algoritmo para generar una trayectoria que visite *preferentemente* estos estados *representativos*. A esto se le conoce como hacer un *muestreo de importancia* en el espacio fase. En este contexto, una *trayectoria* no es una secuencia cronológica o temporal de configuraciones, sino una sucesión con respecto a un número determinado de *pasos de Monte Carlo*, en cada uno de los cuales se intenta el cambio de posición de alguna partícula. Más adelante se verá con qué criterio se aceptan o se rechazan los movimientos.

El valor de cada propiedad configuracional cambia a medida que transcurren pasos de MC y su promedio, después de un determinado número  $nmc$  de ellos será

$$\langle G \rangle_{nmc} = \frac{1}{nmc} \sum_{i=1}^{nmc} G(i) \quad (3.14)$$

mientras que el valor observable o termodinámico estará dado por

$$G_{obs} = \lim_{nmc \rightarrow \infty} \langle G \rangle_{nmc} \quad (3.15)$$

Obviamente, durante una simulación es imposible llevar a cabo un número infinito de pasos de MC, por lo que lo que se obtiene es sólo una estimación de  $G_{obs}$ . La siguiente

figura muestra cómo mejora esta aproximación a medida que aumenta el número de pasos de MC y se puede demostrar que el error estadístico disminuye como  $nmc^{-1/2}$ .

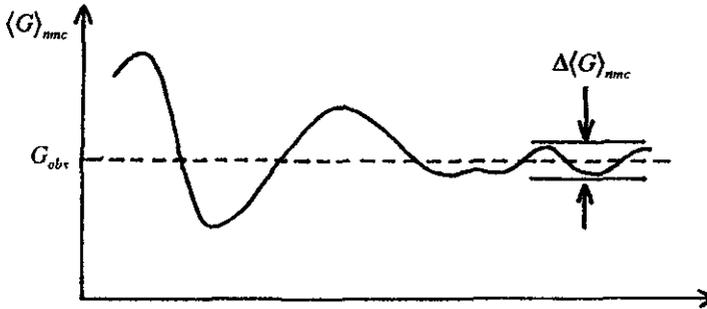


Figura 3.1 Promedio acumulado.

La generación de una trayectoria MC, para el sistema que hemos venido describiendo se puede resumir en los siguientes pasos:

a) Se define el estado inicial del sistema, esto es, las posiciones iniciales de cada una de las partículas. En principio, debe llegarse al mismo equilibrio independientemente de qué estado inicial se elija, pero siempre es útil hacer algunas pruebas preliminares ya que ciertos estados iniciales pueden conducir al equilibrio más rápidamente que otros. La temperatura también se define en este momento.

b) Se establece el potencial de interacción entre las partículas, así como su alcance, y se calcula la energía inicial.

c) Se elige una partícula  $i$  y se mueve. Tanto la elección de ésta como la magnitud y dirección del desplazamiento, se hacen al azar con la ayuda de un generador de números aleatorios.

d) Se recalcula la energía y, más importante aún, la diferencia de energía resultante. Esta última determina la probabilidad de que el movimiento sea aceptado mediante el siguiente criterio. Si el cambio de energía al pasar del estado  $i$  al estado  $j$ ,  $\Delta E_T^j$ , es negativo

o cero, se acepta el movimiento y se actualizan tanto la posición de la partícula como la energía del sistema. En cambio, si  $\Delta E_T^j$  es positivo, se genera un número aleatorio entre 0 y 1 y el movimiento es aceptado únicamente si el factor  $\exp(-\beta\Delta E_T^j)$  es mayor o igual que dicho número. Dicho de otro modo, el cambio de posición de una partícula se acepta siempre que disminuya la energía del sistema o no la altere, y con una probabilidad de  $\exp(-\beta\Delta E_T^j)$  si la aumenta.

e) Los últimos dos incisos se repiten tantas veces como sea necesario para alcanzar el equilibrio. El determinar esto último es una cuestión delicada que se discutirá más adelante.

f) Una vez equilibrado el sistema, se continúan los intentos y la(s) propiedad(es) cuyo valor termodinámico se esté interesado en obtener con la simulación, se calculan después de cada uno de ellos, aun cuando el movimiento no haya sido aceptado. Estos valores se van acumulando para finalmente obtener el promedio.

## BIBLIOGRAFÍA

- Allen, M.P., y Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Gran Bretaña, 1987, Capítulos 1,2 y 4.
- Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, E.U.A., 1987, Capítulos 1, 3 y 6.
- McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, HarperCollins Publishers, E.U.A.,1976, Capítulos 2, 3 y 7.
- Rapaport, D.C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, E.U.A., 1995, Capítulo 1.

## Capítulo IV

# METODOLOGÍA

El sistema que se estudió fue la aleación oro-cobre, cuya estructura es de tipo fcc. Se trabajó a diferentes composiciones y temperaturas, pero siempre con aleaciones desordenadas. Se emplearon condiciones periódicas a la frontera para evitar efectos de superficie. De esta manera, todas las partículas tienen doce primeros vecinos, como corresponde a los átomos en una estructura fcc<sup>1</sup>.

El problema consistía en dos partes: la relajación de la estructura y el cálculo de los volúmenes por átomo una vez logrado lo anterior. A continuación se explicará cómo se resuelve cada parte.

### 4.1 Relajación de la estructura.

Se lleva a cabo una simulación de MC y, para empezar, se definen el número de partículas (N), la concentración, la temperatura, y los datos que definen a los dos elementos con los que se va a trabajar: los parámetros de red y las constantes de fuerza para las estructuras de dichos elementos puros. También se establecen algunos datos referentes al programa como

---

<sup>1</sup> Esto considerando que ninguna de las estructuras presentaba vacancias. En un estudio más general, se puede considerar a las vacancias como un componente adicional.

el desplazamiento máximo permitido para cada partícula, las *semillas* para la generación de números aleatorios y el número de ciclos de MC (un *ciclo* de MC consta de tantos intentos o *pasos* de MC como número de partículas).

Se decide de manera aleatoria qué partículas van a ser de Au y cuáles de Cu, pero de manera que se cumpla con la composición establecida. En todos los casos estudiados se trabajó con 256 partículas totales y se eligió comenzar con éstas acomodadas en una malla perfecta tipo fcc con parámetro de red  $a_{AuCu}^0 = x_{Au} a_{Au}^0 + (1 - x_{Au}) a_{Cu}^0$ . La energía potencial inicial se calculó sumando las contribuciones generadas por la interacción de cada partícula con cada uno de sus doce primeros vecinos. Para el cálculo de cada interacción se determinaba primero qué tipo de par se tenía (Au-Au, Au-Cu o Cu-Cu) para emplear la constante de fuerza correspondiente y, posteriormente, el cuadrado de la distancia interatómica. Al final se dividió esta energía entre dos, pues con el procedimiento descrito cada interacción se toma en cuenta dos veces.

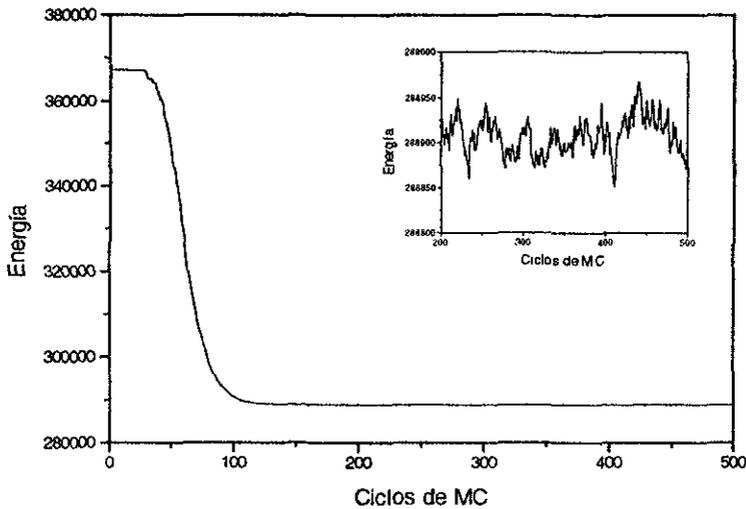
A continuación se procede a relajar la estructura a través de los ciclos de MC que se hayan definido. En cada intento se elige una partícula  $i$  al azar. Se calculan las interacciones de esa partícula con sus doce vecinas, esto es,  $e_i$ . Se *mueve* la partícula  $i$  modificando sus coordenadas de posición en una cantidad aleatoria pero cuando mucho igual al desplazamiento máximo permitido en una dirección ( $dr_{max}$ ). Este es un parámetro importante porque tiene que ver con la rapidez con la que se alcance el equilibrio. Si  $dr_{max}$  es muy pequeño, el número de movimientos aceptados es muy grande y, por el contrario, si  $dr_{max}$  es muy grande, muy pocos movimientos son aceptados. En ambos casos se tiene el inconveniente de que la exploración del espacio fase es muy lenta. Por tanto, aunque  $dr_{max}$  se define al principio, éste se va ajustando de manera que el porcentaje de aceptación de movimientos sea alrededor del 50%. Se calculan las interacciones a primeros vecinos de la partícula  $i$  que resultan después del movimiento,  $e_i'$ , y la diferencia  $\Delta e_i = e_i' - e_i$ . Mediante el criterio expuesto en el capítulo anterior se decide si con tal  $\Delta e_i$  el movimiento se acepta o

no. En caso de ser aceptado, las coordenadas de la partícula  $i$  se actualizan y la energía de la nueva configuración es simplemente  $E_T^i = E_T - \Delta e_i$ , donde  $E_T$  es la energía de la configuración anterior. En la ecuación anterior se ve que no es necesario recalcular *toda* la energía, es decir, hacer el cálculo a partir de las interacciones de todas y cada una de las partículas con sus primeras vecinas; basta con calcular aquella parte que la modifique y que es  $\Delta e_i$ .

Los incisos anteriores se repiten  $N$  veces en cada ciclo. Al final de cada ciclo se registra la energía potencial resultante y se almacena en un archivo. Esta información es importante porque el análisis del comportamiento de la energía con respecto al número de ciclos de MC sirve para saber si este último fue suficiente para equilibrar al sistema. En una gráfica de energía contra número de ciclos de MC debe verse cómo la primera varía notablemente al principio y después de determinado número de ciclos comienza a oscilar en torno a cierto valor. El tamaño de estas oscilaciones, o *fluctuaciones* de la energía, se calculan para cierto número de ciclos y deben de ser del orden de  $N^{-1/2}$ , como se había visto en el capítulo anterior.

En caso de que el número de ciclos de MC no haya sido suficiente es posible calcular un número adicional de ciclos, pero comenzando a partir de la última configuración obtenida sin necesidad de recomenzar la simulación.

En la gráfica 4.1 se presenta la evolución de la energía potencial a medida que avanza la simulación. En el recuadro pequeño se muestra una sección de la misma en un intervalo más pequeño de energía con el fin de que se aprecie cómo fluctúa.



Gráfica 4.1 Evolución de la energía potencial durante una simulación de MC.

## 4.2 Cálculo de volúmenes por átomo: análisis de Voronoi.

Una vez relajada la estructura se calculan los volúmenes por átomo mediante un análisis de Voronoi. Este consiste en hacer una partición del volumen total en poliedros en torno a cada uno de los átomos. El proceso se hace siguiendo un conjunto de reglas tales que, al final, cada poliedro contiene un átomo y todos aquellos puntos que se encuentran más cerca de dicho átomo que de cualquier otro. A éstos se les conoce como poliedros de Voronoi. El procedimiento para la construcción de *un* poliedro se resume a continuación.

(a) Se prepara una lista de vecinos para un átomo, ordenados de menor a mayor distancia.

(b) Se construye un tetraedro grande como una sobreestimación del poliedro que resultará al final. En el curso del cálculo se irán removiendo secciones de este poliedro hasta que al final se tenga el poliedro de Voronoi para el átomo en cuestión.

Los siguientes incisos se llevan a cabo para *uno* de los vecinos del átomo. Estos se van eligiendo de la lista comenzando por el más cercano. Al finalizar se repite el procedimiento para el siguiente vecino de la lista, y así sucesivamente, pero no hasta haberlo hecho para *todos* sino hasta que ya no quede ninguno que pueda alterar la forma del poliedro.

(c) Se calcula el plano bisector entre el átomo de interés y el vecino en turno.

(d) Se determina qué vértice del poliedro queda del lado opuesto del plano al lado en el que se encuentra el átomo. Dicho vértice será eliminado más adelante y el plano bisector dará origen a una nueva cara del poliedro. En esta parte se identifican también los lados y las caras que serán afectados, ya sea cortados o completamente eliminados. al eliminarse el vértice.

(e) Se calculan los puntos de intersección del plano con cada lado cortado, los cuales se convertirán en nuevos vértices del poliedro.

(f) Se examinan las caras afectadas y para aquellas que no hayan sido completamente eliminadas sino simplemente cortadas, se actualiza su descripción, es decir, la definición de los lados y los vértices que la delimitan.

(g) Se eliminan los vértices, lados y caras que tengan que serlo según se haya encontrado en el inciso (d).

(h) Se localizan los vértices más alejados de cada cara y el vértice más alejado de todos, lo que simplifica la tarea posterior de saber si un nuevo plano bisector puede convertirse en una nueva cara.

Una vez terminada la construcción del poliedro se calculan diferentes propiedades geométricas como los números de vértices, lados y caras. Posteriormente, se calcula su área superficial, así como su volumen, siendo este último el de interés para nosotros.

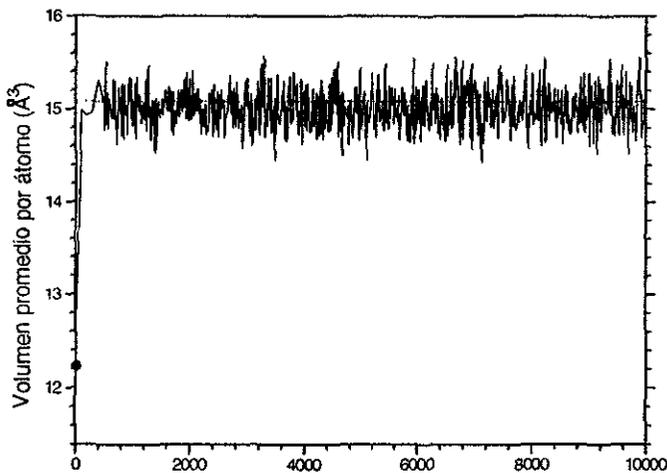
Para finalizar, se hacen dos pruebas para asegurar que todo el proceso se haya llevado a cabo correctamente. La primera consiste en comprobar si la suma de los volúmenes de los  $N$  poliedros es igual al volumen total, y la segunda en verificar la suma de Euler, es decir, que la suma del número de vértices más el número de caras menos el número de lados sea igual a 2.

### 4.3 Tratamiento de los datos.

Se acaba de describir cómo se calculan los volúmenes por átomo dada *una* configuración una vez equilibrado el sistema. Sin embargo, *una* configuración no constituye por sí sola un estado de equilibrio macroscópico. Por lo tanto, lo que se hace es lo siguiente. Se corre el programa de MC con el número de ciclos suficientes para alcanzar el equilibrio. Después, a partir de la última configuración obtenida se deja correr el programa de MC un número de ciclos adicionales seguido por el programa de análisis de Voronoi. Esto se repite varias veces, acumulando los volúmenes para cada átomo calculados en cada una de ellas. Al finalizar esta secuencia, mediante otro programa se determina qué átomos de Au tienen el mismo tipo de *ambiente*, y lo mismo para los átomos de Cu. Aquí la palabra *ambiente* se refiere al número de átomos de Au y Cu que son primeros vecinos de un átomo determinado. Así, los volúmenes acumulados para el mismo tipo de átomo se suman para obtener el volumen promedio de un átomo de Au o Cu con determinado ambiente. Se pueden identificar 13 ambientes diferentes, numerados del 0 al 12. El ambiente 0 es aquél en el que ninguno de los primeros vecinos es Au, por lo que los 12 primeros vecinos son Cu. El ambiente 1 es aquél en donde 1 primer vecino es Au y los 11 restantes son Cu, y así

sucesivamente. En nuestro estudio, 500 ciclos de MC fueron suficientes en todos los casos para alcanzar el equilibrio. Después de éstos, los promedios se calcularon para 1000 configuraciones de datos acumulados cada diez ciclos de MC.

La gráfica 4.2 muestra como ejemplo la variación del volumen de un átomo de Au con 12 átomos de Au como primeros vecinos en  $x_{Au}=0.1$  a medida que avanza la simulación. El volumen inicial es el que corresponde a un átomo en una malla perfecta con parámetro de red  $a_{AuCu}^0 = x_{Au}a_{Au}^0 + (1-x_{Au})a_{Cu}^0$ . La línea horizontal punteada corresponde al valor del volumen promedio calculado como ya se explicó. Las gráficas de la evolución del volumen de átomos de Au o Cu en otras composiciones y con otros ambientes tienen un aspecto similar.



**Gráfica 4.2** Evolución del volumen promedio del átomo de Au con 12 átomos de Au como primeros vecinos en una aleación con  $x_{Au}=0.1$  durante una simulación de MC.

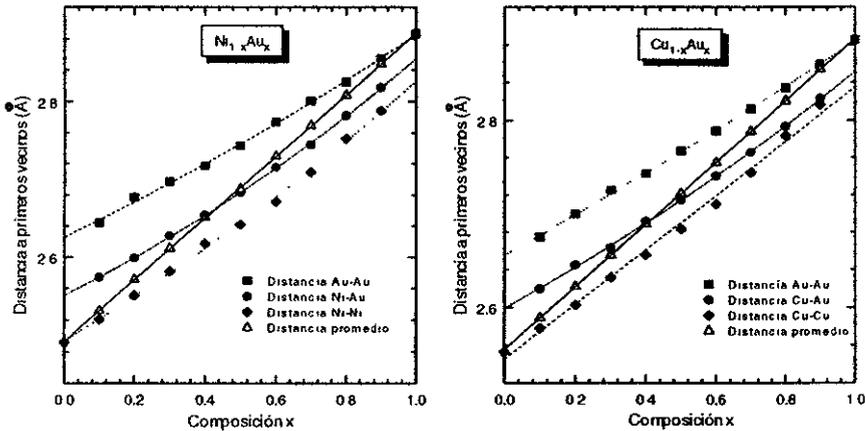
## BIBLIOGRAFÍA

- Allen, M.P., y Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, Gran Bretaña, 1987, Capítulos 4 y 5.
- Rapaport, D.C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, E.U.A., 1995, Capítulo 4.

## Capítulo V

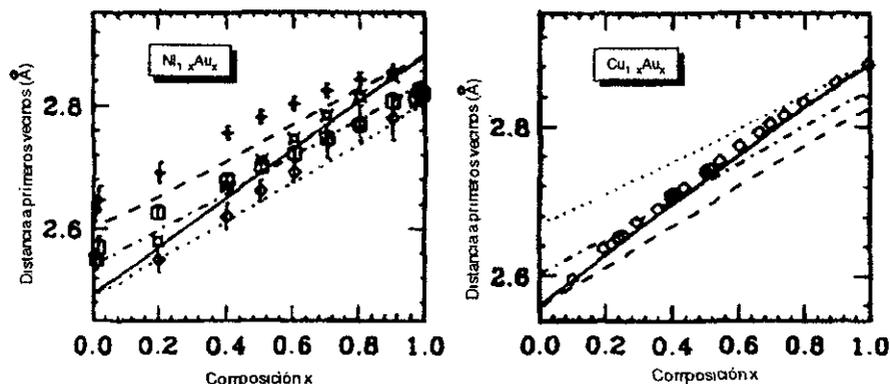
# RESULTADOS

Como se vio en el capítulo II, el efecto de las relajaciones estructurales debidas a la diferencia de tamaño de los átomos puede apreciarse a través del cálculo de las distancias promedio a primeros vecinos una vez relajadas las mallas perfectas. En este trabajo se llevó a cabo este cálculo para aleaciones desordenadas de Ni-Au y Cu-Au, y los resultados se muestran en las gráficas 5.1 y 5.2.



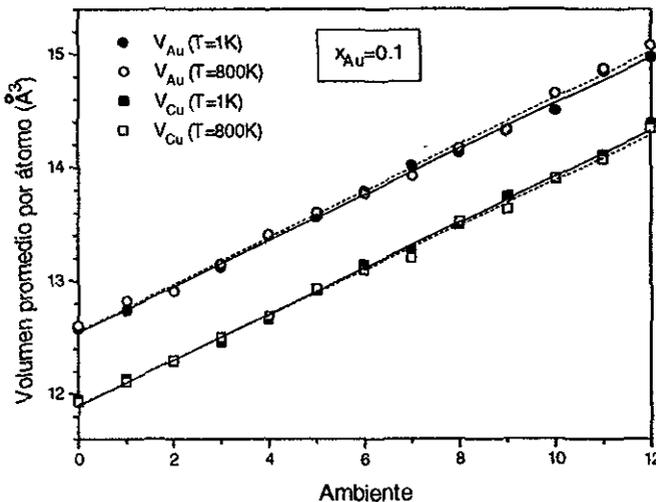
Gráficas 5.1 y 5.2 Distancias promedio a primeros vecinos en aleaciones desordenadas de Ni-Au y Cu-Au como función de la composición. Los puntos corresponden a las distancias calculadas y las líneas a las curvas ajustadas.

Las gráficas anteriores pueden compararse con las que presentan Mousseau y Thorpe (1992) (y que se reproducen en la figura 5.1) como resultado del CFM, el cual es equivalente al modelo empleado en el presente estudio, pues considera a cada átomo de la malla unido mediante resortes armónicos a cada uno de sus primeros vecinos. Las constantes de fuerza y el parámetro de red de la aleación sin relajar se definen de la misma manera que se hizo aquí. El hecho de que las gráficas 5.1 y 5.2 sean muy similares a las de la figura 5.1 sirvió en un principio para probar el buen funcionamiento del programa de MC. En el citado artículo, los resultados del CFM se presentan junto con datos experimentales de las tres distancias promedio a primeros vecinos, así como de la distancia promedio (tomando en cuenta a todos los pares sin distinción del tipo), obtenidos por EXAFS para la aleación  $Ni_{1-x}Au_x$ . En el caso de la aleación  $Cu_{1-x}Au_x$ , únicamente se presentan datos experimentales de difracción de la distancia promedio.



**Figura 5.1** Distancias promedio a primeros vecinos en aleaciones desordenadas de Ni-Au y Cu-Au como función de la composición. Los puntos corresponden a datos experimentales de EXAFS y dispersión de rayos-X, mientras que las líneas representan los resultados de Mousseau y Thorpe (1992) para el CFM.

Ahora bien, en el presente trabajo más que las distancias promedio a primeros vecinos, el objetivo fue calcular los *volúmenes promedio por átomo*, pues éstos se requieren para, en un estudio posterior, hallar la energía de las aleaciones y calcular el diagrama de fases. Una vez relajadas las estructuras y calculados los volúmenes promedio por átomo a distintas composiciones y temperaturas, se analizó el comportamiento del volumen promedio, tanto del átomo de Au como del de Cu, con respecto a la composición en cada uno de los trece diferentes *ambientes*<sup>1</sup> a una temperatura dada, y con respecto al ambiente a una composición y temperaturas determinadas.

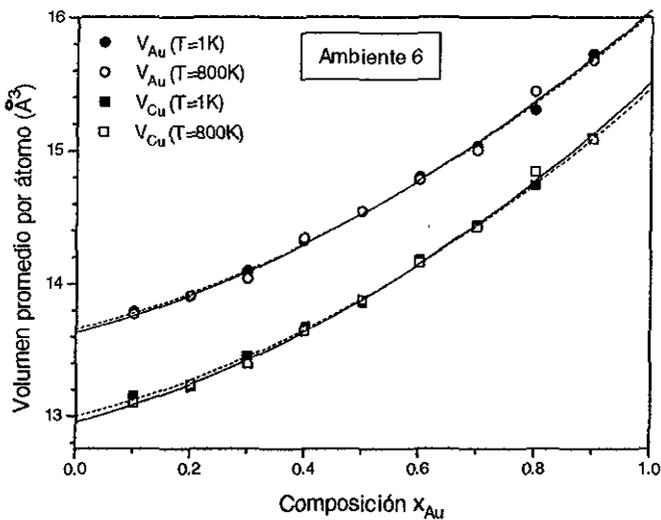


**Gráfica 5.3** Volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con respecto al ambiente en  $x_{Au}=0.1$  para  $T=1K$  y  $T=800K$ .

<sup>1</sup> La palabra *ambiente* se refiere, como se explicó en el capítulo anterior, al número de átomos de Au y de Cu en la capa de primeros vecinos de un átomo determinado. Se pueden identificar 13 ambientes diferentes, numerados del 0 al 12. El ambiente 0 es aquél en el que ninguno de los primeros vecinos es Au, por lo que los 12 primeros vecinos son Cu. El ambiente 1 es aquél en donde 1 primer vecino es Au y los 11 restantes son Cu, y así sucesivamente.

Aunque se trabajó a diferentes temperaturas, comenzando con  $T=1\text{K}$  y después desde  $100\text{K}$  hasta  $1400\text{K}$  en intervalos de  $100\text{K}$ , los resultados que se encontraron son muy semejantes para todas ellas. En la gráfica 5.3 se muestra el comportamiento del volumen promedio del átomo de Au y del átomo de Cu con respecto al ambiente que los rodea a  $T=1\text{K}$  y a  $T=800\text{K}$  para  $x_{\text{Au}}=0.1$ .

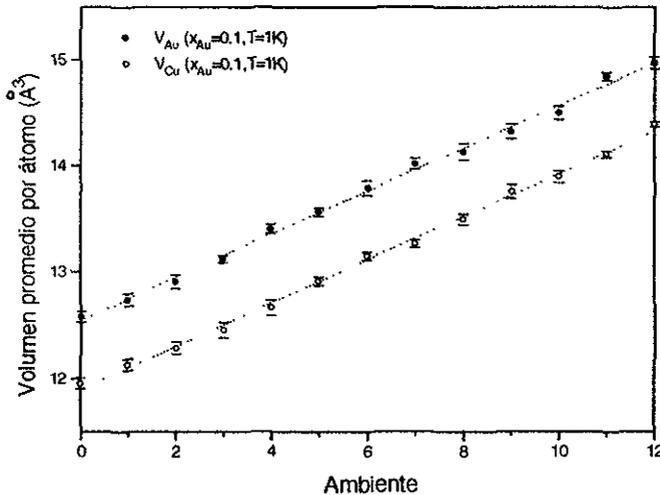
En todas las demás composiciones estudiadas también se encontró un gran parecido a las distintas temperaturas. Por otro lado, los resultados a diferentes temperaturas del comportamiento del volumen promedio por átomo con respecto a la composición en diferentes ambientes también coincide. En la gráfica 5.4 se muestra como ejemplo dicho comportamiento para átomos de Au y Cu en el ambiente 6 a  $T=1\text{K}$  y  $T=800\text{K}$ .



**Gráfica 5.4** Volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con respecto a la composición en el ambiente 6 a  $T=1\text{K}$  y  $T=800\text{K}$ .

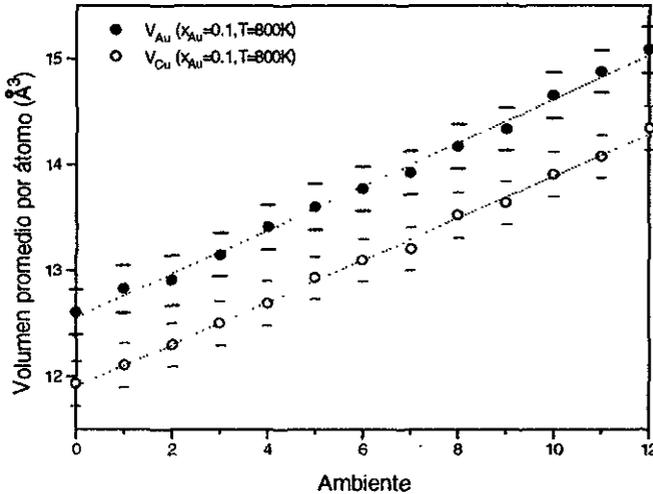
El propósito de las dos gráficas anteriores fue únicamente mostrar la semejanza de resultados para dos valores de temperatura tan alejados. Más adelante se analizarán los diferentes comportamientos con detalle.

La gran semejanza que existe entre los resultados a diferentes temperaturas se puede atribuir al hecho de que no se incluyó ningún tipo de dependencia con respecto a la temperatura de los parámetros de red ni de las constantes de fuerza. La única diferencia importante es que la desviación estándar de los volúmenes se incrementa con la temperatura debido a que, en el método de MC, a mayor temperatura se aceptan desplazamientos más grandes de los átomos con respecto a sus posiciones en la malla perfecta. En las gráficas 5.5 y 5.6 se presentan los datos de volumen promedio de átomos de Au y Cu con respecto al ambiente en una aleación de composición  $x_{Au}=0.1$  a  $T=1K$  y a



Gráfica 5.5 Volumen promedio de átomos de Au y Cu con respecto al ambiente a  $T=1K$ .

T=800K con sus respectivas desviaciones estándar. Cabe mencionar que dichas desviaciones son muy similares en cualquier composición a una temperatura dada.



Gráfica 5.6 Volumen promedio de átomos de Au y Cu con respecto al ambiente a T=800K.

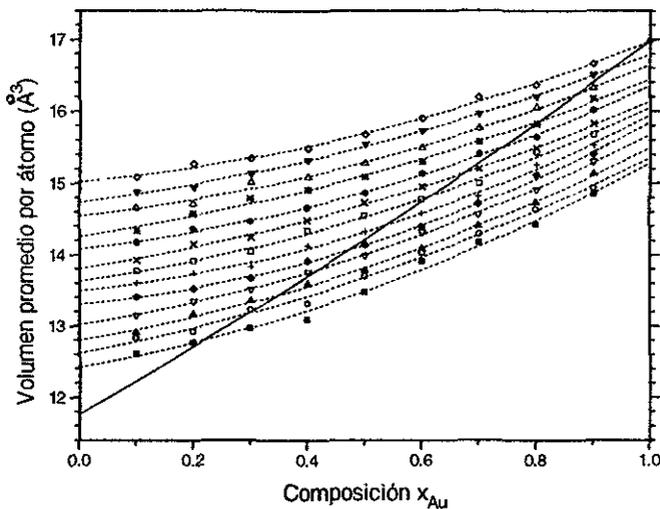
Se eligió presentar los datos correspondientes a T=800K debido a que son más *realistas* en el sentido de que, como ya se mencionó, se trabajó únicamente con aleaciones desordenadas y experimentalmente se ha encontrado que, a esa temperatura, la aleación  $Cu_{1-x}Au_x$  se encuentra desordenada sustitucionalmente a cualquier composición.

En la gráfica 5.7 se muestra el volumen promedio del átomo de Au con respecto a la composición ( $x_{Au}$ ) en los trece diferentes ambientes a T=800K. La gráfica 5.8 muestra el mismo comportamiento pero para el Cu. En ambas, los puntos corresponden a los valores calculados (en todo el intervalo de composición en intervalos de 0.1 en 0.1), y las líneas punteadas a las curvas ajustadas. En cada gráfica, los datos y sus respectivas curvas

corresponden, de abajo hacia arriba, a los ambientes 0,1,..., y así sucesivamente hasta 12. La línea continua en ambas gráficas representa la variación del volumen por átomo en la malla perfecta (*sin relajar*) con respecto a la composición. Al ajustar las curvas se encontró que el volumen promedio por átomo, tanto de Au como de Cu, varía como una función cuadrática de la composición en cualquier ambiente. Las curvas, como se puede ver, son monótonas crecientes en el intervalo de composición. En otras palabras, el volumen promedio por átomo aumenta siempre que aumente la concentración del átomo de mayor tamaño, en este caso Au. Esto se debe a que la composición determina el volumen de la malla y los volúmenes por átomo siguen esa tendencia. Las curvas son cóncavas hacia arriba, por lo que el volumen promedio es más sensible al cambio de composición en el intervalo de concentraciones altas de Au. Además de depender de la composición, el volumen promedio por átomo es sensible al ambiente del que estén rodeados los átomos. Si bien, la diferencia entre el volumen promedio de átomos con ambientes muy parecidos puede no ser muy evidente (por ejemplo, un átomo de Au en los ambientes 1 y 2 a  $x_{Au}=0.9$ ), es sorprendente la que puede existir entre ellos si los ambientes son muy diferentes. Al calcular las desviaciones estándar de los volúmenes promedio por átomo a la temperatura de trabajo, se encontró que para que la diferencia de volúmenes de átomos del mismo tipo a la misma composición sea clara (entendiendo por *clara* el hecho de que no se traslapen los intervalos definidos por sus desviaciones estándar), debe existir una diferencia de por lo menos tres átomos de Au en la capa de primeros vecinos. El volumen promedio del átomo de Au en una aleación de cualquier composición es siempre menor al volumen promedio por átomo en Au puro. Por el contrario, el volumen promedio del átomo de Cu en cualquier aleación es siempre mayor que el volumen promedio por átomo en Cu puro. La máxima disminución del volumen promedio del Au (alrededor del 27%) se da cuando todos los primeros vecinos son átomos de Cu y  $x_{Au}=0$ . Pero aun en este caso, dicho volumen es claramente diferente al volumen promedio por átomo en Cu puro (es casi 6% más grande). En el caso del Cu, el mayor aumento del volumen promedio (alrededor del 40%) se presenta cuando todos los primeros vecinos son átomos de Au y  $x_{Au}=1$ . Sin

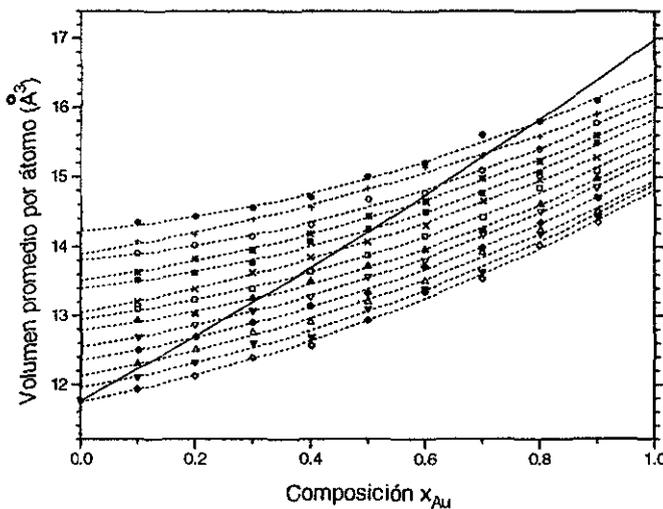
embargo, a pesar de este aumento tan sorprendente, no alcanza el valor del volumen promedio por átomo en Au puro. El hecho de que el máximo aumento del volumen promedio del Cu sea mayor que la máxima disminución del volumen promedio del Au, se debe a que el módulo de bulto del Cu es menor que el del Au o, lo que es lo mismo, el factor de compresibilidad del primero es mayor que el del segundo.

Cabe mencionar que a ciertas composiciones es muy improbable encontrar átomos rodeados de ciertos ambientes. Por ejemplo, en  $x_{Au}=0.1$  al preparar la aleación de manera que los átomos de Au y Cu queden distribuidos de manera aleatoria en la malla, es muy difícil encontrar átomos de Au y Cu cuyos primeros vecinos sean puros Au. En estos casos, al preparar la aleación se elegía un átomo, de Au o de Cu según el caso, se rodeaba del ambiente deseado y posteriormente se acomodaban los átomos restantes aleatoriamente.



**Gráfica 5.7** Volumen promedio de átomo de Au con respecto a la composición en los trece diferentes ambientes a  $T=800K$ . Los datos y sus respectivas curvas corresponden, de abajo hacia arriba, a los ambientes 0,1,..., y así sucesivamente hasta 12.

De esta manera se completaron los datos para presentar los volúmenes promedio por átomo en todo el intervalo de composición en cada uno de los ambientes con las siguientes excepciones. En la gráfica 5.7, sólo en los datos que corresponden al ambiente 12 existe el punto correspondiente a  $x_{Au}=1$ , puesto que la malla es de Au puro y es imposible encontrar un átomo de Au rodeado de un ambiente de primeros vecinos que no esté constituido por puros átomos de Au. Por otro lado, para ningún ambiente existen puntos en  $x_{Au}=0$  debido a que se trata de Cu puro y no tiene sentido hablar del volumen promedio de un átomo de Au. Por argumentos similares, en la gráfica 5.8 sólo se reporta el valor del volumen promedio del átomo de Cu a  $x_{Au}=0$  en los datos que corresponden al ambiente 0 y no existe ningún valor de dicho volumen a  $x_{Au}=1$ .

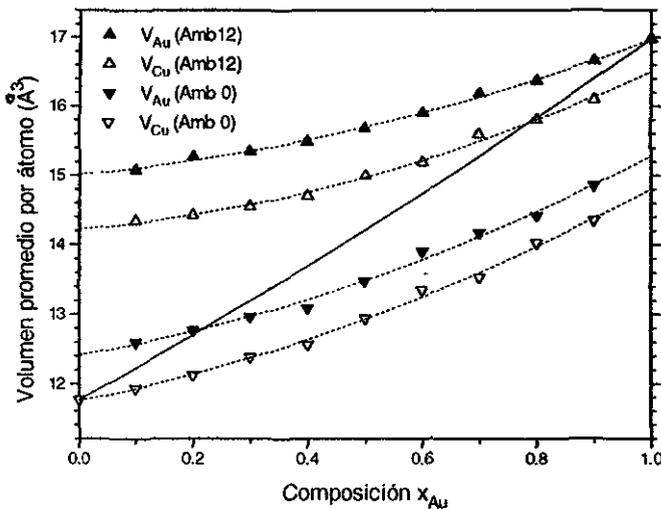


**Gráfica 5.8** Volumen promedio de átomo de Cu con respecto a la composición en los trece diferentes ambientes a  $T=800K$ . Los datos y sus respectivas curvas corresponden, de abajo hacia arriba, a los ambientes 0,1,..., y así sucesivamente hasta 12.

En las gráficas 5.7 y 5.8 también se observa en qué composiciones y ambientes los átomos de Au o de Cu se *comprimen* o se *expanden* en promedio con respecto a un átomo en la malla perfecta de una aleación de la misma composición, al permitir la relajación de ésta. En lo que resta de la sección, los términos *comprimido* y *expandido* se referirán a la comparación con los átomos en las mallas perfectas a menos que se especifique otra cosa. Si a partir de una malla de Au puro se va disminuyendo gradualmente la concentración de Au y calculando el volumen promedio del átomo de Au después de la relajación, se encuentra que en el ambiente 12 los átomos de Au se encuentran, en promedio, cada vez más *expandidos*. En cualquier otro ambiente, se pueden distinguir tres casos. Si la composición de la aleación es tal que coincide o se parece mucho a la correspondiente al punto de intersección de la curva con la línea continua, los átomos de Au no sufren, en promedio, prácticamente ningún cambio después de la relajación. Por arriba de esta composición se encontrarán cada vez más *comprimidos*, y por debajo cada vez más *expandidos*. Sin embargo, por mucho que se expandan, no sobrepasan, en promedio, el volumen promedio de Au en Au puro. De manera general se puede decir que, a medida que disminuye la concentración de Au, para que los átomos de Au se encuentren *comprimidos* después de la relajación, se requiere que el ambiente esté constituido por cada vez más átomos de Cu. Por debajo de  $x_{Au}=0.2$ , los átomos de Au no se encuentran *comprimidos* en ningún ambiente, ni siquiera si todos sus primeros vecinos son átomos de Cu. La gráfica 5.8 que corresponde al Cu puede analizarse de manera similar.

En la gráfica 5.9 se presenta la variación de los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu en los ambientes extremos 0 y 12. En ella se puede apreciar que los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con el mismo ambiente a una composición dada son claramente distintos y el del primero siempre es mayor que el del segundo. También se puede observar la diferencia tan grande en los volúmenes promedio de átomos del mismo tipo a la misma composición pero en ambientes muy distintos (en este caso, los *más* distintos que se

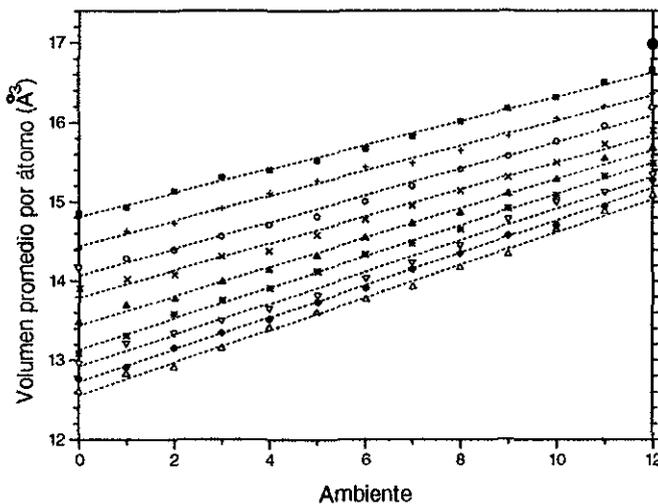
pueden tener) de la que se hablaba anteriormente. De nuevo, la línea continua corresponde a la variación del volumen por átomo en la malla perfecta (*sin* relajar) con respecto a la composición. Si se comparan los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con el mismo ambiente a la misma composición después de la relajación con el volumen por átomo en la malla perfecta se observa que cuando ambos se comprimen, el Cu lo hace en mayor medida que el Au, y cuando ambos se expanden sucede lo contrario.



**Gráfica 5.9** Volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con respecto a la composición en los ambientes 0 y 12.

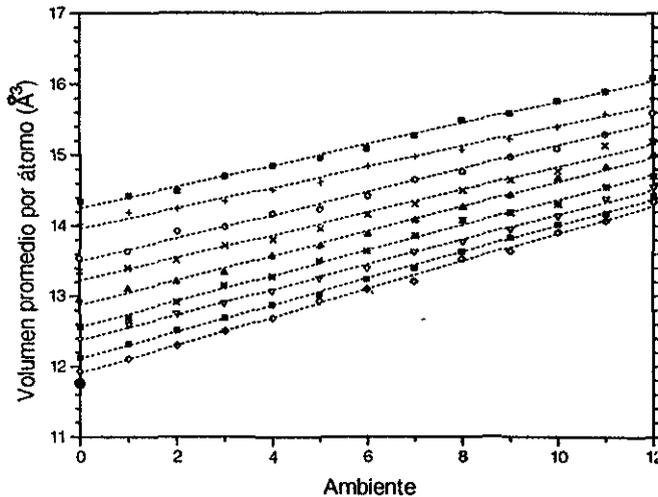
En las gráficas 5.10 y 5.11 se presenta la variación del volumen promedio por átomo con respecto al ambiente a diferentes composiciones y  $T=800\text{K}$ . Los puntos representan los valores calculados, mientras que las líneas punteadas corresponden a las rectas ajustadas (todos los coeficientes de regresión resultaron mayores que 0.99). De abajo hacia arriba, los datos corresponden a  $x_{Au}=0.1$ ,  $x_{Au}=0.2$ , y así sucesivamente hasta  $x_{Au}=0.9$ . En la gráfica

5.10, el punto negro que se encuentra en  $x_{Au}=1$  corresponde al volumen promedio por átomo en una malla de Au puro, mientras que el punto negro en la gráfica 5.11 representa el volumen promedio por átomo en una malla de Cu puro. Las gráficas 5.7 y 5.10 contienen la misma información (excepto por la línea continua que aparece en la primera) pero presentada de manera diferente y muchas de las observaciones con respecto al comportamiento de los volúmenes promedio pueden apreciarse lo mismo en una que en otra. Sin embargo, una diferencia es que, aunque en la 5.7 se puede ver que a una composición dada, el volumen de un átomo de Au aumenta a medida que aumenta el número de Au en la capa de primeros vecinos, no es claro de qué forma se cumple esto.



**Gráfica 5.10** Volumen promedio de átomo de Au en los trece diferentes ambientes a diferentes composiciones a  $T=800K$ . Los datos corresponden, de abajo hacia arriba, a concentraciones de Au de 0.1, 0.2, ..., y así sucesivamente hasta 0.9.

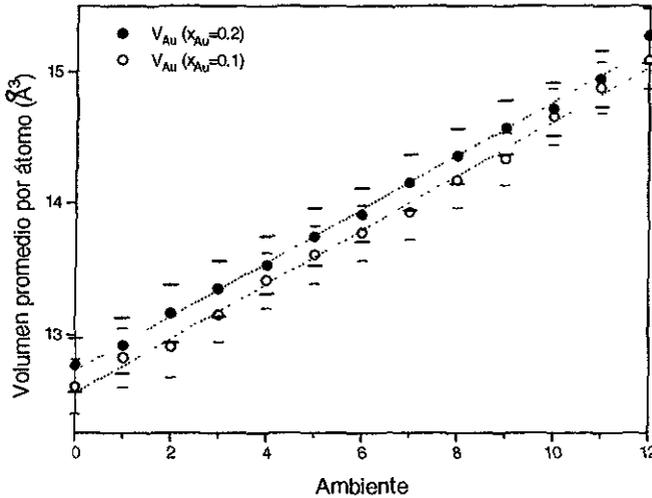
Esto se ve en la gráfica 5.10, que muestra que esta variación es *lineal*. De modo similar, en la 5.10 puede verse que el volumen promedio de un átomo de Au en un ambiente determinado aumenta a medida que la aleación se enriquece con Au, pero sólo en la 5.7 puede apreciarse que lo hace como una *función cuadrática* de la composición. Lo mismo puede decirse con respecto a las gráficas 5.8 y 5.11.



**Gráfica 5.11** Volumen promedio de átomo de Cu en los trece diferentes ambientes a diferentes composiciones y  $T=800\text{K}$ . Los datos corresponden, de abajo hacia arriba, a concentraciones de Au de 0.1, 0.2, ..., y así sucesivamente hasta 0.9.

Los volúmenes promedio de átomos del mismo tipo con el mismo ambiente en aleaciones de composición muy semejante pueden no ser muy diferentes. Esto se puede apreciar en la gráfica 5.12 en donde se presentan los volúmenes promedio de átomos de Au, con sus respectivas desviaciones estándar, en los diferentes ambientes para las composiciones  $x_{\text{Au}}=0.1$  y  $x_{\text{Au}}=0.2$ . Como se ve, los intervalos definidos por las desviaciones estándar se

traslapan en todos los casos. Para que exista una diferencia clara entre los volúmenes promedio de átomos del mismo tipo con el mismo ambiente, debe existir una diferencia en la composición de las aleaciones de por lo menos 0.3 .



Gráfica 5.12 Las rayas grandes corresponden a la desviación estándar a  $x_{Au}=0.2$  y las pequeñas a  $x_{Au}=0.1$  .

En la tabla 5.1 se presentan los valores de las pendientes de las rectas ajustadas a los datos de las gráficas 5.10 y 5.11. Aunque las pendientes que corresponden al Au son en todos los casos mayores a las de Cu para una composición dada, la diferencia entre ellas es muy pequeña. Por lo tanto, se puede decir que el valor del volumen promedio depende del átomo en cuestión pero el comportamiento de este volumen con respecto al ambiente depende básicamente de la composición. Aunque no se observa una tendencia muy clara en el cambio de la pendiente al aumentar la composición, en general, las pendientes son mayores en el intervalo de 0.1 a 0.5 que en el de 0.6 a 0.9. Esto significa que a

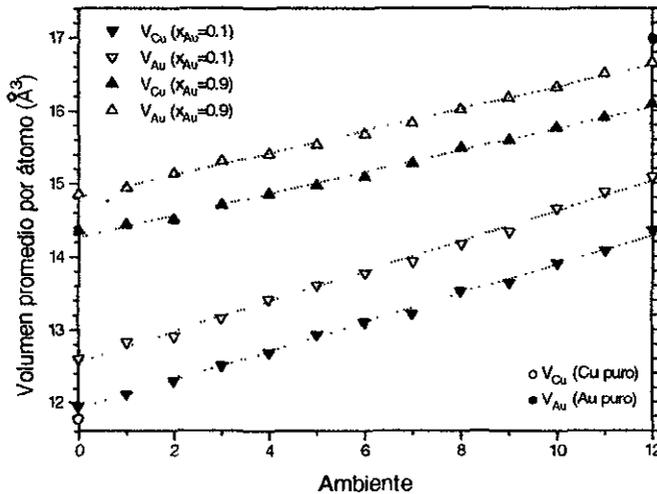
concentraciones bajas de Au, el aumento de un átomo de Au en la capa de primeros vecinos afecta de modo más importante el volumen promedio por átomo, tanto el de Au como el de Cu.

$x_{Au}$	$m_{Au} (T=800K)$	$m_{Cu} (T=800K)$	$m_{Au}-m_{Cu}$
0.1	0.20607	0.19810	0.00797
0.2	0.20397	0.18905	0.01492
0.3	0.19924	0.17824	0.02100
0.4	0.19636	0.18036	0.01600
0.5	0.18467	0.17528	0.00939
0.6	0.17015	0.16117	0.00898
0.7	0.16870	0.16404	0.00466
0.8	0.15847	0.14492	0.01355
0.9	0.15125	0.14921	0.00204

**Tabla 5.1** Pendientes (m) de las rectas ajustadas a los datos de volumen promedio por átomo con respecto al ambiente a  $T=800K$ .

La gráfica 5.13 muestra el comportamiento de los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con respecto al ambiente en  $x_{Au}=0.1$  y  $x_{Au}=0.9$ , así como los volúmenes promedio de Au y Cu en mallas de Au y Cu puros, respectivamente. Al igual que en la gráfica 5.9 se puede apreciar que los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con el mismo ambiente y a la misma composición son claramente diferentes. También se observa que las pendientes de las rectas ajustadas para los datos de Au y Cu son muy parecidas para composiciones iguales y que las que corresponden a  $x_{Au}=0.1$  son más grandes que las relativas a  $x_{Au}=0.9$ . Un átomo de Au rodeado de puros Au como primeros vecinos en una aleación rica en Au (en este caso  $x_{Au}=0.9$ ) llega a tener un volumen muy parecido al de un átomo de Au en Au puro, pero menor, lo que confirma el hecho de que el volumen

promedio de un átomo depende tanto del ambiente como de la composición de la aleación. Lo mismo se puede decir con respecto a un átomo de Cu rodeado de puros Cu como primeros vecinos en una aleación pobre en Au (en este caso  $x_{Au}=0.1$ ), aunque en este caso el parecido es mayor.



Gráfica 5.13 Volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con respecto a la composición en los ambientes 0 y 12.

## BIBLIOGRAFÍA

-Mousseau, N., y Thorpe, M.F., Phys. Rev. B 45, 2015 (1992).

## Capítulo VI

# CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron las relajaciones estructurales en aleaciones desordenadas de Cu-Au (en todo el intervalo de composición y a diferentes temperaturas) debidas a la diferencia de tamaño de los átomos constituyentes, la cual es alrededor del 14%. En todos los casos, las relajaciones se hicieron a partir de estructuras en las que los átomos se encontraban distribuidos aleatoriamente en los sitios de una malla perfecta fcc con parámetro de red  $a_{AuCu}^0 = x_{Au}a_{Au}^0 + (1-x_{Au})a_{Cu}^0$ . Sólo se consideraron interacciones a primeros vecinos y el potencial interatómico que se empleó fue el potencial armónico simple.

Aunque se trabajó a diferentes temperaturas, los resultados que se obtuvieron son muy semejantes para todas ellas, salvo por el hecho de que la desviación estándar de los volúmenes aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Esta semejanza se debe a que no se incluyó ningún tipo de dependencia con respecto a la temperatura de los parámetros de red ni de las constantes de fuerza.

Después de permitir la relajación, aunque las aleaciones desordenadas son cristalinas, los átomos se encuentran desplazados con respecto a su posición en la malla perfecta, lo que da lugar a un cierto grado de desorden topológico. Esto se refleja en el hecho de que si bien, antes de la relajación todas las distancias entre primeros vecinos son iguales sin

importar si se trata de Au-Au, Au-Cu o Cu-Cu, después de ésta se encuentran distribuciones distintas para cada una de las tres diferentes distancias entre primeros vecinos. En consecuencia, también las distancias promedio entre primeros vecinos son diferentes para cada uno de los tres tipos. El desorden en las estructuras relajadas también puede apreciarse en los volúmenes por átomo. Todos los átomos tienen el mismo volumen en la malla perfecta, sin importar si son átomos de Au o de Cu. Este volumen sólo depende del parámetro de red de la aleación, el cual depende a su vez de la composición y de los parámetros de red de los elementos puros. Por otro lado, el volumen de un átomo en una aleación con una composición determinada depende de si es de Au o de Cu y además, del ambiente local que lo rodea.

El volumen promedio por átomo, tanto de Au como de Cu, varía como una función cuadrática de la composición en cualquier ambiente y aumenta a medida que la aleación se enriquece en el átomo de mayor tamaño, en este caso Au. La composición determina el volumen de la malla y los volúmenes por átomo siguen esa tendencia. El volumen promedio es más sensible al cambio de composición en el intervalo de concentraciones altas de Au. A una composición dada, la diferencia entre el volumen promedio de átomos del mismo tipo con ambientes muy parecidos puede no ser muy notoria, pero si los ambientes son muy distintos, esta diferencia se vuelve muy importante. Los volúmenes promedio de átomos de Au y Cu con el mismo ambiente y en una aleación con cierta composición son claramente diferentes; el primero es mayor que el segundo en todos los casos.

El volumen promedio del átomo de Au en una aleación de cualquier composición es siempre menor al volumen promedio por átomo en una malla de Au puro. Por el contrario, el volumen promedio del átomo de Cu en cualquier aleación es siempre mayor que el volumen promedio por átomo en una malla de Cu puro. La máxima diferencia del volumen promedio de Au con respecto al volumen promedio por átomo en Au puro se da cuando

todos los primeros vecinos son átomos de Cu y  $x_{Au} \approx 0$ . El volumen promedio de Au en estas condiciones es menor que el volumen promedio por átomo en Au puro en un 27% aproximadamente. Aun con esta notoria disminución, el volumen promedio de Au sigue siendo mayor al volumen promedio por átomo en Cu puro. Por otro lado, la mayor diferencia entre el volumen promedio de Cu y el volumen promedio por átomo en Cu puro se presenta cuando los doce primeros vecinos son átomos de Au y  $x_{Au} \approx 1$ . En este caso, el volumen promedio de Cu es mayor al volumen promedio por átomo en Cu puro aproximadamente en un 40%, sin que este significativo aumento sea suficiente para alcanzar el valor del volumen promedio por átomo en Au puro. En promedio, los átomos de Cu cambian de volumen de una manera más pronunciada que los átomos de Au debido a que el módulo de bulto del Cu es menor.

A una composición dada, el volumen promedio por átomo, ya sea de Au o de Cu, aumenta de manera *lineal* a medida que se incrementa el número de átomos de Au en la capa de primeros vecinos. El volumen promedio depende del átomo en cuestión, pero el comportamiento de éste con respecto al ambiente depende básicamente de la composición. A concentraciones bajas de Au, el aumento de un átomo de Au en la capa de primeros vecinos afecta de modo más importante al volumen promedio por átomo, tanto el de Au como el de Cu.

Para concluir, se mencionan algunas sugerencias para trabajos posteriores. En primer lugar, el estudio de las relajaciones debe extenderse a las estructuras ordenadas (por ejemplo, la  $L1_0$ ) si se quiere llegar a la determinación del diagrama de fases. Sería muy interesante incluir términos anarmónicos en el potencial con el fin de estudiar el efecto de la temperatura, pues con el potencial armónico esto no es posible. Por otro lado, podrían probarse diferentes potenciales interatómicos, hasta encontrar alguno con el que se obtengan resultados más cercanos a los datos experimentales de difracción de la distancia promedio entre primeros vecinos, pues como se puede apreciar en la figura 5.1, la

utilización del CFM en el estudio de la aleación Cu-Au conduce a discrepancias sistemáticas con respecto a éstos. Otra propuesta consiste en estudiar algún sistema para el que Mousseau y Thorpe (1992) hayan encontrado que el CFM daba buenos resultados, por ejemplo la aleación Pd-Pt.

### **Bibliografía**

-Mousseau, N., y Thorpe, M.F., Phys. Rev. B **45**, 2015 (1992).

## APÉNDICE I

### PROGRAMA DE MC PARA RELAJAR LAS ESTRUCTURAS

```
implicit real*8 (a-h,l-z)
integer m,n,nmcp,n1,n2,p,v,iseed,liseed,ntrial
integer nadjst,nacept,config
DIMENSION rx(600,2),ry(600,2),rz(600,2),v(600,12),p(600)
DIMENSION upart(600)
external ran
real ran
OPEN(unit=9,file='u.dat',status='unknown')
OPEN(unit=14,file='p.dat',status='unknown')
OPEN(unit=15,file='datos.dat',status='unknown')
OPEN(unit=19,file='upart.dat',status='unknown')
```

```
READ(15,*)N,x1,a1,a2,nmcp,T,config
```

```
nacept=0
ntrial=0
```

- c Numero de celdas en una direccion:  
celda=4.
- c Numero de particulas.  
c N=256
- c Composicion de la mezcla:  
c x1=.5  
c WRITE(6,\*)x1='  
c READ(5,\*)x1  
c x2=1.-x1
- c Numero de particulas tipo 1 y 2:  
N1=ANINT(x1\*N)  
N2=N-N1
- c Parametro de red 1 (A):  
c a1=4.08
- c Parametro de red 2 (A):  
c a2=3.61
- c Parametro de red (A):  
a=x1\*a1+x2\*a2  
c write(6,\*)a='a
- c Distancia 1-1 (A):  
req1=a1/sqrt(2.)
- c Distancia 2-2 (A):  
req2=a2/sqrt(2.)
- c Distancia 1-2 (A):  
req=(req1+req2)/2.
- c Dimension lineal de la red (A):  
L=celda\*a

```

c   write(6,*)L',L
c   Constantes de fuerza (K/A**2):
c   c1=115157.24
c   c2=80595.53
c   c3=2.*c1*c2/(c1+c2)
c   Temperatura (K).
c   T=600.
c   Numero de ciclos de Monte Carlo:
c   nmcp=10
c   Desplazamiento maximo
c   drmax=1.

c   Semillas para generacion de numeros aleatorios:
open(unit=17,file='ran.dat',status='unknown')
read(17,*)iseed,nseed
close(17)

SL=L/2
sa=a/2
asq=a*a

IF (config.eq.1) THEN
  IF (N1.le.0.5*N) THEN
    DO 90 i=1,N
      p(i)=2
90    CONTINUE
      m=0
      DO 91 j=1,N
        i=int(N*ran(iuseed)+1)
        IF(p(i).eq.2 AND.m.lt.N1) THEN
          p(i)=1
          m=m+1
        ENDIF
81    CONTINUE
      ELSE
        DO 92 i=1,N
          p(i)=1
92    CONTINUE
          m=0
          DO 93 j=1,N
            i=int(N*ran(nuseed)+1)
            IF(p(i).eq.1 AND.m.lt.N2) THEN
              p(i)=2
              m=m+1
            ENDIF
93    CONTINUE
          ENDIF

          DO 94 i=1,N
            WRITE(14,*)i,p(i)

```

```

94 CONTINUE
CALL inicio(N,a1,a2,x1,x2,c1,c2,c3,rx,ry,rz,
1 u,v,iseed,p,req1,req2,req,celda)
ELSE
CALL ultconf(N,L,c1,c2,c3,a,rx,ry,rz,
1 u,v,p,req1,req2,req)
OPEN(unit=10,file='drmax.dat',status='unknown')
READ(10,*)drmax,ntrial
CLOSE(10)
ENDIF

DO 100 imcp=1,nmcp
CALL Metrop(N,L,T,c1,c2,c3,a,iseed,rx,ry,rz,
1 u,v,drmax,p,req1,req2,req,ntrial,naccept,imcp)
WRITE(9,*)imcp,u
IF (imcp.eq.nmcp) THEN
OPEN(unit=10,file='drmax.dat',status='unknown')
OPEN(unit=19,file='upart.dat',status='unknown')
WRITE(10,*)drmax,ntrial
close(10)
c recalculo del potencial
u=0.0
DO 400 i=1,N
upart(i)=0.0
DO 500 k=1,12
rx1=rx(i,p(i))
ry1=ry(i,p(i))
rz1=rz(i,p(i))
j=v(i,k)
drxij=rx1-rx(j,p(j))
drxij=drxij-L*ANINT(drxij/L)
dryij=ry1-ry(j,p(j))
dryij=dryij-L*ANINT(dryij/L)
drzij=rz1-rz(j,p(j))
drzij=drzij-L*ANINT(drzij/L)
dd=sqrt(drxij*drxij+dryij*dryij+drzij*drzij)
IF(p(i)+p(j).eq.2) THEN
u=u+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
upart(i)=upart(i)+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
ELSE
IF(p(i)+p(j) eq.4) THEN
u=u+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
upart(i)=upart(i)+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
ELSE
u=u+c3*(dd-req)*(dd-req)
upart(i)=upart(i)+c3*(dd-req)*(dd-req)
ENDIF
ENDIF
500 CONTINUE
upart(i)=.5*upart(i)

```

```

        write(19,*)i,upart(i)
400 CONTINUE
    u=.25*u
    OPEN(unit=18,file='ucum.dat',status='unknown')
    READ(18,*)x,ucum
    CLOSE(18)
    OPEN(unit=18,file='ucum.dat',status='unknown')
    write(18,*)x1,u+ucum
    CLOSE(18)
    x=ran(iseed)
    y=ran(iiseed)
    iseed=int(100*ran(iseed)+iseed)
    iiseed=int(100*ran(iiseed)+iiseed)
    open(unit=17,file='ran.dat',status='unknown')
    write(17,*)iseed,iiseed
    close(17)
    ENDIF
100 CONTINUE

STOP
END

```

```

SUBROUTINE inicio(N,a1,a2,x1,x2,c1,c2,c3,rx,ry,rz,
l u,v,iseed,p,req1,req2,req,celda)
implicit real*8 (a-h,l-z)
integer n,p,v
DIMENSION rx(600,2),ry(600,2),rz(600,2),
l v(600,12),p(600),upart(600)
OPEN(unit=7,file='cin.dat',status='unknown')
OPEN(unit=12,file='vec.dat',status='unknown')
OPEN(unit=16,file='vecp.dat',status='unknown')
a=1.
L=celda*a
SL=L/2
sa=a/2
asq=a*a
i=1
DO 101 rzi=-SL,SL-a,a
  DO 102 ryi=-SL,SL-a,a
    DO 103 rxi=-SL,SL-a,a
      rx(i,p(i))=rx1
      ry(i,p(i))=ryi
      rz(i,p(i))=rzi
      i=i+1
103 CONTINUE
102 CONTINUE
101 CONTINUE
DO 201 rzi=-SL,SL-a,a
  DO 202 ryi=-SL+sa,SL-sa,a
    DO 203 rxi=-SL+sa,SL-sa,a

```

```

        rx(i,p(i))=rx1
        ry(i,p(i))=ry1
        rz(i,p(i))=rz1
        i=i+1
203  CONTINUE
202  CONTINUE
201  CONTINUE
    DO 301 rzi=-SL+sa,SL-sa,a
    DO 302 ryi=-SL,SL-a,a
    DO 303 rxi=-SL+sa,SL-sa,a
        rx(i,p(i))=rx1
        ry(i,p(i))=ry1
        rz(i,p(i))=rz1
        i=i+1
303  CONTINUE
302  CONTINUE
301  CONTINUE
    DO 401 rzi=-SL+sa,SL-sa,a
    DO 402 ryt=-SL+sa,SL-sa,a
    DO 403 rxi=-SL,SL-a,a
        rx(i,p(i))=rx1
        ry(i,p(i))=ry1
        rz(i,p(i))=rz1
        i=i+1
403  CONTINUE
402  CONTINUE
401  CONTINUE
    a=x1*a1+x2*a2
    L=celda*a
    DO 500 i=1,N
        rx(i,p(i))=a*rx(i,p(i))
        ry(i,p(i))=a*ry(i,p(i))
        rz(i,p(i))=a*rz(i,p(i))
        WRITE(7,*)rx(i,p(i)),ry(i,p(i)),rz(i,p(i))
500  CONTINUE
    CLOSE(7)
    DO 600 iii=1,12*N
        READ(12,*)i,j,k
        v(i,k)=1
        WRITE(16,*)i,p(i),j,p(j),k
600  CONTINUE
    u=0.0
    DO 700 i=1,N
    DO 800 k=1,12
        rxi=rx(i,p(i))
        ryi=ry(i,p(i))
        rzi=rz(i,p(i))
        j=v(i,k)
        drxij=rxi-rx(j,p(j))
        drxij=drxij-L*ANINT(drxij/L)

```

```

dryij=ryi-ry(j,p(j))
dryij=dryij-L*ANINT(dryij/L)
drzij=rzi-rz(j,p(j))
drzij=drzij-L*ANINT(drzij/L)
dd=sqrt(drxij*drxij+dryij*dryij+drzij*drzij)
IF(p(i)+p(j) eq.2) THEN
  u=u+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
ELSE
  IF(p(i)+p(j).eq.4) THEN
    u=u+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
  ELSE
    u=u+c3*(dd-req)*(dd-req)
  ENDIF
ENDIF
800 CONTINUE
700 CONTINUE
  u=.25*u
  RETURN
END

SUBROUTINE ultconf(N,L,c1,c2,c3,a,rx,ry,rz,
  l u,v,p,req1,req2,req)
  implicit real*8 (a-h,l-z)
  integer n
  integer p
  integer v
  DIMENSION rx(600,2),ry(600,2),rz(600,2),
  l v(600,12),p(600),upart(600)
  OPEN(unit=8,file='cfin.data',status='unknown')
  OPEN(unit=12,file='vec.dat',status='unknown')
  OPEN(unit=14,file='p.dat',status='unknown')
  DO 99 ii=1,N
    READ(14,*)i,p(i)
99 CONTINUE
  DO 100 i=1,N
    READ(8,*)rx(i,p(i)),ry(i,p(i)),rz(i,p(i))
100 CONTINUE
  DO 101 ii=1,12*N
    READ(12,*)i,l,k
    v(i,k)=j
101 CONTINUE
c calculo del potencial de la ultima configuracion en la
c corrida anterior
u=0.0
DO 200 i=1,N
  DO 300 k=1,12
    rxi=rx(i,p(i))
    ryi=ry(i,p(i))
    rzi=rz(i,p(i))
    j=v(i,k)

```

```

drxij=rx(i,p(i))-rx(j,p(j))
drxij=drxij-L*ANINT(drxij/L)
dryij=ry(i,p(i))-ry(j,p(j))
dryij=dryij-L*ANINT(dryij/L)
drzij=rz(i,p(i))-rz(j,p(i))
drzij=drzij-L*ANINT(drzij/L)
dd=sqrt(drxij*drxij+dryij*dryij+drzij*drzij)
IF(p(i)+p(j).eq.2) THEN
  u=u+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
ELSE
  IF(p(i)+p(j).eq.4) THEN
    u=u+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
  ELSE
    u=u+c3*(dd-req)*(dd-req)
  ENDIF
ENDIF
300 CONTINUE
200 CONTINUE
u=.25*u
RETURN
END

SUBROUTINE Metrop(N,L,T,c1,c2,c3,a,iseed,rx,ry,rz,
1 u,v,drmax,p,req1,req2,req,ntrial,naccept,imcp)
implicit real*8 (a-h,l-z)
integer n,p,v,iseed,ntrial,imcp,naccept,nadjst
DIMENSION rx(600,2),ry(600,2),rz(600,2),
1 v(600,12),p(600),upart(600)
external ran
real ran
OPEN(unit=8,file='cfn.data',status='unknown')
DO 100 ipart=1,N
c seleccion aleatoria de particula
i=int(N*ran(iseed)+1)
c calculo del potencial de la particula elegida antes del
c movimiento
uold=0.0
rx1=rx(i,p(i))
ry1=ry(i,p(i))
rz1=rz(i,p(i))
DO 200 k=1,12
j=v(i,k)
drxij=rx1-rx(j,p(j))
drxi=drxij-L*ANINT(drxij/L)
dryij=ry1-ry(j,p(j))
dryi=dryij-L*ANINT(dryij/L)
drzij=rz1-rz(j,p(j))
drzj=drzij-L*ANINT(drzij/L)
dd=sqrt(drxij*drxij+dryij*dryij+drzij*drzij)
IF(p(i)+p(j).eq.2) THEN

```

```

    uold=uold+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
ELSE
    IF(p(i)+p(j).eq.4) THEN
        uold=uold+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
    ELSE
        uold=uold+c3*(dd-req)*(dd-req)
    ENDIF
ENDIF
200 CONTINUE
uold=.5*uold
c movimiento aleatorio de la particula elegida
rxinew=rx(i,p(i))+(2.0*ran(iseed)-1.0)*drmax
ryinew=ry(i,p(i))+(2.0*ran(iseed)-1.0)*drmax
rzinew=rz(i,p(i))+(2.0*ran(iseed)-1.0)*drmax
c calculo del potencial de la particula elegida despues del
c movimiento
unew=0.0
DO 201 k=1,12
    j=v(i,k)
    drxij=rxinew-rx(j,p(j))
    drxij=drxij-L*ANINT(drxij/L)
    dryij=ryinew-ry(j,p(j))
    dryij=dryij-L*ANINT(dryij/L)
    drzij=rzinew-rz(j,p(j))
    drzij=drzij-L*ANINT(drzij/L)
    dd=sqrt(drxij*drxij+dryij*dryij+drzij*drzij)
    IF(p(i)+p(j).eq.2) THEN
        unew=unew+c1*(dd-req1)*(dd-req1)
    ELSE
        IF(p(i)+p(j).eq.4) THEN
            unew=unew+c2*(dd-req2)*(dd-req2)
        ELSE
            unew=unew+c3*(dd-req)*(dd-req)
        ENDIF
    ENDIF
201 CONTINUE
unew=.5*unew
c calculo de la diferencia de potencial
deltu=unew-uold
deltub=deltu/T
IF (deltub.le.0.0) THEN
    u=u+deltu
    rx(i,p(i))=rxinew
    ry(i,p(i))=ryinew
    rz(i,p(i))=rzinew
    nacept=nacept+1
ELSEIF (dexp(-deltub).gt.ran(iseed)) THEN
    u=u+deltu
    rx(i,p(i))=rxinew
    ry(i,p(i))=ryinew

```

```

    rz(i,p(i))=rzinew
    nacept=nacept+1
    ELSE
    ENDIF
    ntrial=ntrial+1
c   codigo para ajustar la magnitud del desplazamiento
c   maximo durante la simulacion
    nadjst=N
    IF(mod(ntrial,nadjst).eq.0) THEN
        ratio=real(nacept)/real(nadjst)
        IF(ratio.gt.0.5) THEN
            drmax=drmax*1.05
        ELSE
            drmax=drmax*0.95
        ENDIF
        nacept=0
    ENDIF
100 CONTINUE
    DO 300 i=1,N
        WRITE(8,*)rx(i,p(i)),ry(i,p(i)),rz(i,p(i))
300 CONTINUE
    CLOSE(8)
    RETURN
    END

```

## APÉNDICE II

### PROGRAMA<sup>1</sup> PARA CALCULAR LOS VOLÚMENES PROMEDIO POR ÁTOMO (ANÁLISIS DE VORONOI)

```
#include "md_inc.h"

#define NDIM      3
#define ANALYZE   1
#define VOR_ERR    1
#define MAX_EDGE  200
#define MAX_FACE  50
#define MAX_FLIST 500
#define MAX_ITEM  50
#define MAX_VERT  200

real **r, **vPos, *distSq, *fDist, *vDistSq, fParam[5], polyGeom[5],
polyGeomSum[3][5], polyAreaSum[3], polyVolSum[3], region[4],
regionH[4], cellRatio, eulerSum, fracPolyVol, polyArea,
polyVol, rangeLim, regionVol, vDistSqMax, distancia,
int **eFaces, **eVerts, **vEdges, *cellList, *eCut, *eDel,
*eNew, *eStat, *fCut, *fDel, *fListE, *fListLink, *fListV,
*fPtr, *fStat, *fvFar, *inCell, *siteSeq, *testSites, *vDel,
*vStat, cells[4], blockNum, blockSize, curSite, eLast, eLastP,
fLast, fListLast, nAtom, nCell, nECut, nEDel, nENew, nFCut,
nFDel, nTestSites, nVDel, runId, siteA, siteB, vLast;
real timeNow;
int stepCount;
char *progId = "ss";

main (int argc, char **argv) {
    int k, n, na;
    cellRatio = .3;
    runId = atoi (argv[1]);
    SetupFiles ();
    blockNum = -1;
    while (GetConfig ()) {
        regionVol = region[1] * region[2] * region[3];
        SubdivCells ();
        rangeLim = region[1];
        for (k = 1; k <= 2; k++) {
            polyAreaSum[k] = polyVolSum[k] = 0.;
            for (n = 1; n <= 4; n++) polyGeomSum[k][n] = 0.;
        }
        for (na = 1; na <= nAtom; na++) {
            FindTestSites (na);
```

<sup>1</sup> Este programa fue tomado del libro "The Art of Molecular Dynamics Simulation" de D. C. Rapaport, publicado por Cambridge University Press (1995).

```

AnalVorPoly ();
polyAreaSum[1] = polyAreaSum[1] + polyArea;
polyAreaSum[2] = polyAreaSum[2] + Sqr (polyArea);
polyVolSum[1] = polyVolSum[1] + polyVol;
polyVolSum[2] = polyVolSum[2] + Sqr (polyVol);
for (n = 1; n <= 4; n ++) {
    polyGeomSum[1][n] = polyGeomSum[1][n] + polyGeom[n];
    polyGeomSum[2][n] = polyGeomSum[2][n] + Sqr (polyGeom[n]);
}
fracPolyVol = polyVolSum[1] / regionVol;
printf("region= %f\n",region[1]);
printf("regionVol= %f\n",regionVol);
printf("polyVol= %f\n",regionVol/nAtom);
polyAreaSum[1] = polyAreaSum[1] / nAtom;
polyAreaSum[2] = sqrt (polyAreaSum[2] / nAtom - Sqr (polyAreaSum[1]));
polyVolSum[1] = polyVolSum[1] / nAtom;
polyVolSum[2] = sqrt (polyVolSum[2] / nAtom - Sqr (polyVolSum[1]));
for (n = 1; n <= 4; n ++) {
    polyGeomSum[1][n] = polyGeomSum[1][n] / nAtom;
    polyGeomSum[2][n] = sqrt (polyGeomSum[2][n] / nAtom -
        Sqr (polyGeomSum[1][n]));
}
for (k = 1; k <= 2; k ++) {
    polyAreaSum[k] = polyAreaSum[k] / pow (regionVol, 2./3.);
    polyVolSum[k] = polyVolSum[k] / regionVol;
}
eulerSum = polyGeomSum[1][1] + polyGeomSum[1][3] - polyGeomSum[1][2];
printf ("area: %.3f %.3f\n", polyAreaSum[1], polyAreaSum[2]);
printf ("vol: %.3f %.3f\n", polyVolSum[1], polyVolSum[2]);
for (n = 1; n <= 4; n ++) {
    printf ("geom: %.3f %.3f\n", polyGeomSum[1][n], polyGeomSum[2][n]);
}
printf ("euler: %.3f\n", eulerSum);
printf ("vol frac: %.4f\n", fracPolyVol);
}
}

```

```

AllocArrays () {
eStat = AllocVecI (MAX_EDGE);
fDist = AllocVecR (MAX_FACE);
fPtr = AllocVecI (MAX_FACE);
fStat = AllocVecI (MAX_FACE);
fVfar = AllocVecI (MAX_FACE);
vDistSq = AllocVecR (MAX_VERT);
vStat = AllocVecI (MAX_VERT);
fListE = AllocVecI (MAX_FLIST);
fListV = AllocVecI (MAX_FLIST);
fListLink = AllocVecI (MAX_FLIST);
eCut = AllocVecI (MAX_ITEM);
}

```

```

eDel = AllocVecI (MAX_ITEM);
eNew = AllocVecI (MAX_ITEM);
fCut = AllocVecI (MAX_ITEM);
fDel = AllocVecI (MAX_ITEM);
vDel = AllocVecI (MAX_ITEM);
distSq = AllocVecR (nAtom);
inCell = AllocVecI (nAtom);
siteSeq = AllocVecI (nAtom);
testSites = AllocVecI (nAtom);
cellList = AllocVecI (nAtom + cells[1] * cells[2] * cells[3]);
r = AllocMatR (NDIM, nAtom);
vPos = AllocMatR (NDIM, MAX_VERT);
vEdges = AllocMatI (3, MAX_VERT);
eVerts = AllocMatI (2, MAX_EDGE);
eFaces = AllocMatI (2, MAX_EDGE);
}

```

```

AnalVorPoly () {
int nF;
Sort (distSq, siteSeq, nTestSites);
InitVorPoly ();
for (curSite = 1; curSite < nTestSites; curSite++) {
if (distSq[siteSeq[curSite]] >= 4. * vDistSqMax) break;
siteB = testSites[siteSeq[curSite]];
nVDel = 0; nENew = 0; nEDel = 0;
nECut = 0; nFDel = 0, nFCut = 0;
BisectPlane ();
if (nVDel > 0) ProcDelVerts ();
if (nECut > 0) ProcCutEdges ();
if (nFCut > 0) ProcCutFaces ();
if (nENew > 0) ProcNewVerts ();
if (nFCut > 0) ProcNewFace ();
RemoveOld ();
if (nFCut > 0) FindDistVerts ();
}
for (nF = 1; nF <= 4; nF++) {
if (fStat[nF] != 0) ErrExit ("incomplete");
}
PolyGeometry ();
PolySize ();
}

```

```

SetCellSize () {
int k;
for (k = 1; k <= NDIM; k++) cells[k] = region[k]*cellRatio;
nCell = cells[1] * cells[2] * cells[3];
for (k = 1; k <= NDIM; k++) regionH[k] = 0.5 * region[k];
}

```

```

SubdivCells () {
  real invWid[NDIM + 1];
  int n, c, k;
  for (n = 1; n <= nAtom; n++) {
  }
  for (k = 1; k <= NDIM; k++) invWid[k] = cells[k] / region[k];
  for (k = 1; k <= NDIM; k++)
  for (n = nAtom + 1; n <= nAtom + nCell; n++) cellList[n] = 0;
  for (n = 1; n <= nAtom; n++) {
    c = (int)((r[3][n] + regionH[3]) * invWid[3]) * cells[2];
    c = (c + (int)((r[2][n] + regionH[2]) * invWid[2])) * cells[1];
    c = c + (int)((r[1][n] + regionH[1]) * invWid[1]) + nAtom + 1;
    inCell[n] = c - nAtom - 1;
    cellList[n] = cellList[c];
    cellList[c] = n;
  }
}

```

```

FindTestSites (int na) {
  real d, dd;
  int c, cnX, cnY, cnZ, cX, cY, cZ, i, k, ofX, ofY, ofZ;
  cX = inCell[na] % cells[1];
  cY = (inCell[na] / cells[1]) % cells[2];
  cZ = inCell[na] / (cells[1] * cells[2]);
  nTestSites = 0;
  for (ofZ = -1; ofZ <= 1; ofZ++) {
    cnZ = (cZ + ofZ + cells[3]) % cells[3];
    for (ofY = -1; ofY <= 1; ofY++) {
      cnY = (cY + ofY + cells[2]) % cells[2];
      for (ofX = -1; ofX <= 1; ofX++) {
        cnX = (cX + ofX + cells[1]) % cells[1];
        c = (cnZ * cells[2] + cnY) * cells[1] + cnX + nAtom + 1;
        i = cellList[c];
        while (i > 0) {
          nTestSites = nTestSites + 1; dd = 0.;
          for (k = 1; k <= NDIM; k++) {
            d = r[k][na] - r[k][i];
            if (fabs(d) > regionH[k]) d = d - SignR(region[k], d);
            dd = dd + Sqr(d);
          }
          testSites[nTestSites] = i;
          distSq[nTestSites] = dd;
          distancia=sqrt(dd);
          i = cellList[i];
        }
      }
    }
  }
}

```

```

InitVorPoly () {
  real r2, r6, vPosI[4][3] = {-1.,-1.,-1., 1.,-1.,-1., 0.,2.,-1., 0.,0.,3.};
  int m, n, nE, nF, nV, s,j;

```

```

vVall[] = {1,3,6,1,2,5,2,3,4,4,5,6},
eFacesI[] = {1,4,1,2,1,3,2,3,2,4,3,4},
eVertsI[] = {1,2,2,3,1,3,3,4,2,4,1,4},
fListEI[] = {1,2,3,5,4,2,3,4,6,6,5,1},
fListVI[] = {1,2,3,2,4,3,1,3,4,1,4,2};
r2 = sqrt(2.) * rangeLim;  r6 = sqrt(6.) * rangeLim;
siteA = testSites[siteSeq[1]];
eLast = 6;  fLast = 4;  vLast = 4;  m = 0;
for (nV = 1; nV <= vLast; nV++) {
  vPos[1][nV] = r[1][siteA] + vPos[nV - 1][0] * r6;
  vPos[2][nV] = r[2][siteA] + vPos[nV - 1][1] * r2;
  vPos[3][nV] = r[3][siteA] + vPos[nV - 1][2] * rangeLim;
  vDistSq[nV] = 0.375 * Sqr(rangeLim);  vStat[nV] = 2;
  for (n = 1; n <= 3; n++) {
    m = m + 1;  vEdges[n][nV] = vVall[m - 1];
  }
}
vDistSqMax = vDistSq[1];
for (nE = 1; nE <= eLast; nE++) {
  eVerts[1][nE] = eVertsI[2 * nE - 2];
  eFaces[1][nE] = eFacesI[2 * nE - 2];
  eVerts[2][nE] = eVertsI[2 * nE - 1];
  eFaces[2][nE] = eFacesI[2 * nE - 1];
  eStat[nE] = 3;
}
for (s = 1; s <= MAX_FLIST - 1; s++) fListLink[s] = s + 1;
s = 1;  m = 0;
for (nF = 1; nF <= fLast; nF++) {
  fV[nF] = fListV[m];  fStat[nF] = 3;
  fPtr[nF] = s;
  for (n = 1; n <= 3; n++) {
    fListV[s] = fListVI[m];  fListE[s] = fListEI[m];
    m = m + 1;  s = s + 1;
  }
  fListLink[s - 1] = fPtr[nF];
}
fListLast = s - 1;
}

BisectPlane () {
real dShift, d1, d2, d3;
int k, nV;
d1 = 0.;  fParam[4] = 0.;
for (k = 1; k <= NDIM; k++) {
  fParam[k] = r[k][siteB] - r[k][siteA];
  dShift = 0.;
  if (fabs(fParam[k]) > regionH[k]) dShift = SignR(region[k], fParam[k]);
  fParam[k] = fParam[k] - dShift;
  fParam[4] = fParam[4] + Sqr(r[k][siteB] - dShift) - Sqr(r[k][siteA]);
  d1 = d1 + fParam[k] * r[k][siteA];
}
}

```

```

fParam[4] = fParam[4] * 0.5;
for (nV = 1; nV <= vLast; nV ++ ) {
  if (vStat[nV] != 0) {
    d2 = 0.;
    for (k = 1; k <= NDIM; k ++ ) {
      d2 = d2 + fParam[k] * vPos[k][nV];
    }
    if (d1 != d2) {
      d3 = (fParam[4] - d1) / (d2 - d1);
      if (d3 > 0. && d3 < 1.) {
        nVDel = nVDel + 1;
      }
    }
  }
}
#endif /* VOR_ERR */
vDel[nVDel] = nV;
vStat[nV] = 1;
} } }
}

ProcDelVerts () {
  int e, m, n, nV;
  for (nV = 1, nV <= nVDel; nV ++ ) {
    for (m = 1; m <= 3; m ++ ) {
      e = vEdges[m][vDel[nV]]; eStat[e] = eStat[e] - 1;
      if (eStat[e] == 2) {
        nECut = nECut + 1; eCut[nECut] = e;
      } else {
        nEDel = nEDel + 1; eDel[nEDel] = e;
      }
    }
    for (n = 1, n <= 2; n ++ ) {
      if (fStat[eFaces[n][e]] == 3) {
        nFCut = nFCut + 1; fCut[nFCut] = eFaces[n][e];
        fStat[eFaces[n][e]] = 2;
      }
    }
  }
}
#endif /* VOR_ERR */
if (nECut > MAX_ITEM || nEDel > MAX_ITEM || nFCut > MAX_ITEM)
  ErrExit ("too many items");
#endif /* VOR_ERR */
}

ProcCutEdges () {
  real d, dt1, dt2;
  int k, nd, nE, vt1, vt2;
  for (nE = 1; nE <= nECut; nE ++ ) {
    if (eStat[eCut[nE]] == 2) {
      eStat[eCut[nE]] = 3,
      vt1 = eVerts[1][eCut[nE]];
      vt2 = eVerts[2][eCut[nE]];
      dt1 = 0; dt2 = 0;
      for (k = 1; k <= NDIM; k ++ ) {

```

ESTA TESIS  
NO DEBE  
SALIR DE LA  
BIBLIOTECA

```

    dt1 = dt1 + fParam[k] * vPos[k][vt1];
    dt2 = dt2 + fParam[k] * vPos[k][vt2];
}
if (vStat[vt1] == 1) nd = 1;
else if (vStat[vt2] == 1) nd = 2;
vLast = vLast + 1;
#endif VOR_ERR
if (vLast > MAX_VERT) ErrExit ("too many verts");
#endif /*VOR_ERR*/
vStat[vLast] = 2;  vDistSq[vLast] = 0.;
d = (fParam[4] - dt1) / (dt2 - dt1);
for (k = 1; k <= NDIM; k++) {
    vPos[k][vLast] = d * vPos[k][vt2] + (1. - d) * vPos[k][vt1];
    vDistSq[vLast] = vDistSq[vLast] + Sqr (vPos[k][vLast] - r[k][siteA]);
}
eVerts[nd][eCut[nE]] = vLast;
vEdges[1][vLast] = eCut[nE];
vEdges[2][vLast] = 0;  vEdges[3][vLast] = 0;
} }
)

ProcCutFaces () {
    int faceGone, nF, s, s1, s2, s3, s4, vDelCount, v1, v2;
    fLast = fLast + 1;  eLastP = eLast;
#endif VOR_ERR
    if (fLast > MAX_FACE) ErrExit ("too many faces");
#endif /*VOR_ERR*/
    for (nF = 1; nF <= nFCut; nF++) {
        s = fPtr[fCut[nF]];  faceGone = 0;
        while (vStat[fListV[s]] != 2 && faceGone == 0) {
            s = fListLink[s];
            if (s == fPtr[fCut[nF]]) faceGone = 1;
        }
        if (faceGone == 1) {
            nFDel = nFDel + 1;
#endif VOR_ERR
            if (nFDel > MAX_ITEM) ErrExit ("too many items");
#endif /*VOR_ERR*/
            fDel[nFDel] = fCut[nF];  fStat[fCut[nF]] = 1;
        } else {
            fStat[fCut[nF]] = 3,  fPtr[fCut[nF]] = s;
            s1 = s;  s2 = fListLink[s1];
            while (vStat[fListV[s2]] == 2) {
                s1 = s2;  s2 = fListLink[s1];
            }
            vDelCount = 1;
            s3 = s2;  s4 = fListLink[s3];
            while (vStat[fListV[s4]] != 2) {
                vDelCount = vDelCount + 1;
                s3 = s4;  s4 = fListLink[s3];
            }
        }
    }
}

```

```

    }
    v1 = eVerts[1][fListE[s1]] +
        eVerts[2][fListE[s1]] - fListV[s1];
    v2 = eVerts[1][fListE[s3]] +
        eVerts[2][fListE[s3]] - fListV[s4];
    eLast = eLast + 1;
#if VOR_ERR
    if (eLast > MAX_EDGE) ErrExit ("too many edges");
#endif /*VOR_ERR*/
    fListV[s3] = v2;
    if (vDelCount == 1) {
        fListLast = fListLast + 1;
    }
#if VOR_ERR
    if (fListLast == MAX_FLIST) ErrExit ("face list empty");
#endif /*VOR_ERR*/
    s = fListLast; fListLink[s1] = s;
    fListLink[s] = s2;
    fListV[s] = v1; fListE[s] = eLast;
} else {
    fListV[s2] = v1; fListE[s2] = eLast;
    if (vDelCount > 2) fListLink[s2] = s3;
}
eVerts[1][eLast] = v1; eVerts[2][eLast] = v2;
eFaces[1][eLast] = fCut[nF];
eFaces[2][eLast] = fLast;
nENew = nENew + 1;
#if VOR_ERR
    if (nENew > MAX_ITEM) ErrExit ("too many items");
#endif /*VOR_ERR*/
    eNew[nENew] = eLast; eStat[eLast] = 2;
}
}
}

```

```

ProcNewVerts () {
    int nE, v;
    for (nE = 1; nE <= nENew; nE++) {
        if (eNew[nE] > eLastP) {
            v = eVerts[1][eNew[nE]];
            if (vEdges[2][v] == 0) vEdges[2][v] = eNew[nE];
            else vEdges[3][v] = eNew[nE];
            v = eVerts[2][eNew[nE]];
            if (vEdges[2][v] == 0) vEdges[2][v] = eNew[nE];
            else vEdges[3][v] = eNew[nE];
        }
    }
}

```

```

ProcNewFace () {
    int e, n, nE, v, s;
    for (n = 1; n <= nENew; n++) {

```

```

    fListLast = fListLast + 1;
#if VOR_ERR
    if (fListLast == MAX_FLIST) ErrExit ("face list empty");
#endif /*VOR_ERR*/
    if (n == 1) {
        e = eNew[1];  fPtr[fLast] = fListLast;
        v = eVerts[1][e];
    } else {
        nE = 2;  e = eNew[nE];
        while (eVerts[1][e] != v && eVerts[2][e] != v || eStat[e] == 3) {
            nE = nE + 1;  e = eNew[nE];
        }
        fListV[fListLast] = v;
        v = eVerts[1][e] + eVerts[2][e] - v;
        fListE[fListLast] = e;  eStat[e] = 3;
    }
    fStat[fLast] = 3;  fListLink[fListLast] = fPtr[fLast];
    fDist[fLast] = 0.5 * sqrt (distSq[siteSeq[curSite]]);
}

```

```

RemoveOld () {
    int n,
    for (n = 1; n <= nVDel; n++) vStat[vDel[n]] = 0,
    for (n = 1; n <= nEDel; n++) {
        if (eStat[eDel[n]] == 1) {
            eStat[eDel[n]] = 0;
        }
    }
    for (n = 1, n <= nFDel, n++) fStat[fDel[n]] = 0;
}

```

```

FundDistVerts () {
    real dd;
    int nF, s,
    fCut[nFCut + 1] = fLast;
#if VOR_ERR
    if (nFCut + 1 > MAX_ITEM) ErrExit ("too many items");
#endif /*VOR_ERR*/
    for (nF = 1; nF <= nFCut + 1; nF++) {
        if (fStat[fCut[nF]] != 0) {
            s = fPtr[fCut[nF]];  dd = vDistSq[fListV[s]];
            fVfar[fCut[nF]] = fListV[s];  s = fListLink[s];
            while (s != fPtr[fCut[nF]]) {
                if (vDistSq[fListV[s]] > dd) {
                    dd = vDistSq[fListV[s]];
                    fVfar[fCut[nF]] = fListV[s];
                }
                s = fListLink[s];
            }
        }
    }
    vDistSqMax = 0.;
}

```

```

for (nF = 1; nF <= fLast; nF++) {
  if (fStat[nF] != 0 && vDistSqMax < vDistSq[fVfar[nF]])
    vDistSqMax = vDistSq[fVfar[nF]];
}
}

```

```

PolyGeometry () {
  int n, nE, nF, nV, s;
  for (n = 1; n <= 4; n++) polyGeom[n] = 0.;
  for (nV = 1; nV <= vLast; nV++) {
    if (vStat[nV] != 0) {
      polyGeom[1] = polyGeom[1] + 1.;
    }
  }
  for (nE = 1; nE <= eLast; nE++) {
    if (eStat[nE] != 0) {
      polyGeom[2] = polyGeom[2] + 1.;
    }
  }
  for (nF = 1; nF <= fLast; nF++) {
    if (fStat[nF] != 0) {
      polyGeom[3] = polyGeom[3] + 1.;
      polyGeom[4] = polyGeom[4] + 1.;
      s = fListLink[fPtr[nF]];
      while (s != fPtr[nF]) {
        polyGeom[4] = polyGeom[4] + 1 ;
        s = fListLink[s];
      }
    }
  }
  polyGeom[4] = polyGeom[4] / polyGeom[3];
}

```

```

PolySize () {
  real a, aa, d1, d2, d3, d4;
  int k, ka, kb, nF, s, v1, v2, na;
  polyArea = 0.; polyVol = 0.;
  for (nF = 1; nF <= fLast; nF++) {
    if (fStat[nF] != 0) {
      aa = 0;
      for (k = 1; k <= 3; k++) {
        s = fPtr[nF]; v1 = fListV[s];
        s = fListLink[s]; v2 = fListV[s];
        ka = k % 3 + 1; kb = (k + 1) % 3 + 1;
        d1 = vPos[ka][v2] - vPos[ka][v1];
        d2 = vPos[kb][v2] - vPos[kb][v1];
        a = 0.; s = fListLink[s];
        while (s != fPtr[nF]) {
          v2 = fListV[s];
          d3 = vPos[ka][v2] - vPos[ka][v1];
          d4 = vPos[kb][v2] - vPos[kb][v1];
          a = a + d1 * d4 - d2 * d3;
        }
      }
    }
  }
}

```

```

    s = fListLink[s];  d1 = d3;  d2 = d4;
}
aa = aa + Sqr (a);
}
a = sqrt (aa);
polyArea = polyArea + a / 2.;
polyVol = polyVol + fDist[nF] * a / 6.;
} }
printf("%f\n",polyVol);
}

```

```

Sort (real *a, int *seq, int n) {
    real aa;
    int i, j, k, m, s;
    for (j = 1; j <= n; j++) {
        seq[j] = j;
    }
    k = n / 2 + 1;  m = n;
    while (1) {
        if (k > 1) {
            k = k - 1,  s = seq[k];  aa = a[s];
        } else {
            s = seq[m];  aa = a[s],
            seq[m] = seq[1];  m = m - 1;
            if (m == 1) {
                seq[1] = s;
                return;
            }
        }
        i = k,  j = 2 * k,
        while (j <= m) {
            if (j < m && a[seq[j]] < a[seq[j + 1]]) {
                i = j + 1,
            }
            if (aa < a[seq[i]]) {
                seq[i] = seq[j];  i = j;  j = 2 * j;
            } else {
                break;
            }
        }
        seq[i] = s;
    }
}

```

```

NameList nameList[] = {
    INAME (runId),
};

```

```

#include "md_files_local3.c"
#include "md_subs.c"

```