

Propietats termodinàmiques i diagrama de fases d'un aliatge binari *b.c.c.*

Marcel Porta i Tena *

Introducció

El fenomen de les transicions de fase ha estat, durant molts anys, un tema de gran interès dins de la comunitat científica. Actualment, aquest interès continua vigent i es reflecteix en la gran quantitat de treballs, tant teòrics com experimentals, publicats sobre el tema durant els darrers anys. La raó d'aquest interès és, en part, de tipus fonamental, però també es deu a les repercussions de tipus tecnològic que comporta.

Com és habitual en el desenvolupament de qualsevol teoria, ens interessa tenir formulacions del problema que, independentment dels detalls particulars del sistema, puguin reproduir les principals característiques que són comunes a tots els sistemes que experimenten una transició de fase. Dins d'aquest esperit, un exemple d'aquest tipus de formulacions és el model d'Ising. Inicialment fou formulat per a sistemes magnètics i és el model microscòpic més simple que dona compte d'una transició de fase. En el model d'Ising es té una xarxa periòdica d -dimensional amb N nusos. Associat a cada nus de la xarxa i , es defineix una variable local S_i que pot prendre dos valors, $+1$ i -1 . Una configuració del sistema està totalment determinada quan es coneixen els valors de les variables $\{S_i\} \equiv \{S_1, S_2, S_3, \dots, S_N\}$ i l'energia corresponent ve donada pel hamiltonià

$$H_I\{S_i\} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i. \quad (1)$$

El símbol $\sum_{\langle ij \rangle}$ denota suma per a parelles primeres veïnes, J és l'energia d'interacció corresponent i h és el camp extern. Quan $h = 0$ el sistema experimenta una transició de fase a una temperatura crítica, T_c , que depèn de la dimensionalitat, d , i de l'estructura reticular; per a $d = 2$, la solució analítica va ser deduïda per L. Onsager (Onsager, 1944; Huang, 1963) i per a $d = 3$ la solució s'ha d'obtenir numèricament (Landau, 1977). La fase ordenada, estable a temperatures més baixes que T_c , és ferromagnètica quan $J > 0$ i antiferromagnètica quan $J < 0$. Per sobre de T_c la fase estable és, en tots dos casos, paramagnètica. Quan $h \neq 0$ el sistema només experimenta transició de fase en el cas $J < 0$.

*Marcel Porta és estudiant de 2n cicle a la Facultat de Física i durant el curs 1993-1994 becari de col·laboració (MEC) al Departament d'Estructura i Constituents de la Matèria

Les propietats macroscòpiques d'equilibri del sistema es poden obtenir un cop es coneix la funció de partició

$$Z_I = \sum_{\{S_i\}} \exp(-\beta H_I) \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (2)$$

on el sumatori s'estén a totes les configuracions del sistema.

Es pot veure que, de forma general, qualsevol model descrit per variables de dos estats és formalment equivalent al model d'Ising. Per a l'estudi de sistemes més complexos, la idea bàsica de descriure el seu estat mitjançant un conjunt de variables localitzades sobre els nusos d'una xarxa periòdica continua sent vàlida. Cal, però, introduir els nous graus de llibertat de forma convenient. Això dona lloc als models coneguts amb el nom genèric de *models reticulars* (Yeomans, 1992). Aquests models proporcionen un marc comú per a la descripció microscòpica de les transicions de fase. Alguns exemples són el model de Heisenberg, el model $X - Y$, el model de Blume-Emery-Griffith (*BEG*) de tres estats, el model de Potts de q estats i d'altres.

Actualment, els models reticulars són un tema bàsic tingut en compte en qualsevol llibre de text de mecànica estadística. Les propietats termodinàmiques de tots els sistemes descrits per aquests models es poden obtenir utilitzant les tècniques habituals de la teoria de collectivitats. Cal esmentar, però, que només un nombre molt reduït d'aquests models es pot resoldre exactament mitjançant tècniques analítiques. És per aquesta raó que la simulació numèrica esdevé una eina de gran utilitat en la resolució de models mecànico-estadístics.

Dins del marc de la teoria de collectivitats, el fet de treballar en una collectivitat determinada és una pura qüestió de conveniència que ve fixada per les peculiaritats del sistema. En determinats casos, la collectivitat més adequada a efectes teòrics i de càlcul no és aquella en la qual tenen lloc els experiments. Cal, aleshores, anar amb compte a l'hora d'interpretar correctament els resultats. L'objectiu d'aquest treball és estudiar un d'aquests sistemes: un aliatge binari que experimenta una transició ordre-desordre. Els experiments es poden descriure perfectament mitjançant el formalisme de la collectivitat canònica, però tant a efectes de càlcul

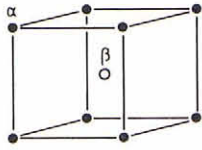


Figura 1: Cel·la convencional d'una xarxa b.c.c. S'indiquen les dues subxarxes α i β que constitueixen la xarxa b.c.c.

teòric com de simulació numèrica, la collectivitat gran canònica resulta ser, per diferents raons, la més adequada. Cal mencionar, però, que la utilitat de la collectivitat gran canònica no és merament formal. De fet, existeixen gran nombre d'experiments que es descriuen convenientment mitjançant aquesta collectivitat. Alguns exemples són: experiments d'adsorció en capes, l'equilibri líquid-vapor, i d'altres.

El treball està organitzat de la forma següent: primerament introduïm un model apropiat per al nostre sistema d'interès i veiem que és formalment equivalent al model d'Ising. Atès que en tres dimensions el model no es pot resoldre exactament mitjançant tècniques analítiques, utilitzem, per al seu estudi, dues tècniques alternatives. Primer obtenim una solució qualitativa del diagrama de fases utilitzant l'aproximació de camp mitjà i a continuació s'obté una solució molt més acurada mitjançant la simulació numèrica pel mètode de Montecarlo. Aquesta secció de resolució del model va precedida d'una breu introducció al mètode de Montecarlo en la mecànica estadística de l'equilibri. Finalment, es discuteixen els resultats en el marc de la collectivitat gran canònica i es comenta com utilitzar-los a l'hora d'interpretar correctament els experiments.

Model per a un aliatge binari que experimenta una transició ordre-desordre

En aquesta secció introduïrem un model microscòpic que ens permeti descriure l'estat d'ordenació en materials que experimenten una transició ordre-desordre. Alguns exemples d'aquests tipus de sistemes són els aliatges $Cu - Zn$, $Au - Cd$, $Au - Cu$, etc.

El primer pas és identificar els graus de llibertat essencials associats a la transició de fase. Començarem, però, descrivint breument què s'entén per una transició ordre-desordre. Per fer això, i només a efectes de la seva il·lustració, ens centrarem en el cas de l'aliatge estequiomètric $Cu - Zn$ que presenta una estructura cristal·lina cúbica centrada en el cos (b.c.c., de *body-centered-cubic*). En general, una xarxa b.c.c. es pot pensar formada per dues subxarxes cúbiques simples interpenetrades, tal com s'indica a la figura 1. La subxarxa α està constituïda pels nusos situats als vèrtexs dels cubs, mentre que la subxarxa β la formen els nusos situats als centres dels cubs. Per sobre d'una certa temperatura T_c , tant els àtoms de Cu com els de Zn ocupen les dues

subxarxes amb igual probabilitat. Per sota de T_c , però, es trenca aquesta simetria i les dues subxarxes, pel que fa al tipus d'àtoms que les ocupen, deixen de ser equivalents. La fase ordenada, estable a baixes temperatures, és tal que els àtoms de Cu prefereixen situar-se en una de les dues subxarxes, per exemple la subxarxa α , mentre que els àtoms de Zn tendeixen a ocupar la subxarxa β . El grau d'ordre del sistema dependrà de la temperatura i es mesura amb el paràmetre d'ordre associat a la transició.

Fixem-nos que, donada una temperatura, el grau d'ordre d'equilibri s'assoleix mitjançant un procés de difusió atòmica. Com que l'escala de temps associada a aquest procés de difusió és molt més lenta que les escales de temps dels processos associats a altres graus de llibertat del sistema, tals com les vibracions de la xarxa, podem descriure la configuració estadística d'un aliatge binari, $A_x B_{1-x}$ (x és la fracció molar), mitjançant un conjunt de variables locals d'ocupació $\{C_i\}$.

Sobre cada nus de la xarxa i ($i = 1, 2, \dots, N$), definim una variable C_i . Si al nus i hi ha una partícula de tipus A aleshores $C_i = 1$, mentre que si hi ha una partícula de tipus B aleshores $C_i = 0$. El hamiltonià més simple que es pot escriure és

$$H_{AB}\{C_i\} = \sum_{\langle ij \rangle} \{C_i C_j \epsilon_{AA} + (1 - C_i)(1 - C_j) \epsilon_{BB} + C_i(1 - C_j) \epsilon_{AB} + (1 - C_i)C_j \epsilon_{AB}\}, \quad (3)$$

on el sumatori és per a totes les parelles de primers veïns i els paràmetres ϵ_{ij} són les energies d'interacció corresponents.

Les variables $\{C_i\}$ no són totes independents sinó que estan lligades per la relació

$$\sum_i C_i = N_A = Nx \quad (4)$$

amb

$$N = N_A + N_B, \quad (5)$$

N_i ($i = A, B$) és el nombre d'àtoms de cada espècie, N és el nombre de nusos de la xarxa i x és la concentració de l'aliatge, normalment fixada en els experiments.

Insistim en el fet que qualsevol altre tipus de grau de llibertat del sistema, com puguin ser vibracions de la xarxa, impureses, vacants o defectes en general, no es tenen en compte en el model (3). Tenim, doncs, un sistema pur de dos estats i tal com ja hem avançat a la introducció, el seu hamiltonià (3) es podrà escriure formalment com el d'un model d'Ising (1). Per veure-ho hi introduïm les noves variables $S_i = 2C_i - 1$. Ara, $S_i = 1$ vol dir que al nus i hi ha una partícula de tipus A , mentre que $S_i = -1$ indica que hi ha una partícula de tipus B .

Introduint el nou conjunt de variables $\{S_i\}$, el hamiltonià de l'aliatge s'escriu com

$$H_{AB}\{S_i\} = -J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h_{AB} \sum_i S_i + E_0 \quad (6)$$

amb

$$J_{AB} \equiv -\{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} - 2\epsilon_{AB}\}/4 \quad (7)$$

$$h_{AB} \equiv z\{\epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}\}/4 \quad (8)$$

$$E_0 \equiv Nz\{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB} + 2\epsilon_{AB}\}/8. \quad (9)$$

Fixem-nos que quan $J_{AB} < 0$ s'afavoreix que partícules primeres veïnes siguin diferents, mentre que quan $J_{AB} > 0$ s'afavoreix que siguin iguals. La funció de partició corresponent és

$$Z_{AB} = \sum_{\{S_i\}}^* \exp(-\beta H_{AB}). \quad (10)$$

L'asterisc restringeix el sumatori a totes aquelles configuracions que siguin compatibles amb el valor de la concentració x , que defineix l'aliatge. Recordem que en el model d'Ising aquesta restricció no hi és, ja que per a sistemes magnètics les variables S_i representen l'orientació de l'spin dels àtoms i res impedeix que un spin variï la seva orientació, mentre que en un aliatge binari tenim una llei de conservació per al nombre de partícules de cada espècie (determinada per la seva concentració). Pel que fa a l'estudi de les propietats d'equilibri del sistema, aquesta diferència no és rellevant. Ara bé, volem mencionar que l'existència de les lleis de conservació pot ser crucial a l'hora d'estudiar la dinàmica del sistema fora de l'equilibri. Dit d'una altra manera, la transició des d'una configuració $\{S_i\}$ a una altra $\{S_i\}'$, en el cas de sistemes magnètics, té lloc mitjançant la inversió d'un o més spins, mentre que en el cas dels aliatges, un àtom de l'espècie A no es pot transformar mai en un àtom de l'espècie B i això fa que l'evolució sigui dràsticament diferent. Nosaltres ens centrarem en les propietats d'equilibri del sistema.

La manera natural d'eliminar la restricció (4) de l'equació (10) és passar al formalisme de la collectivitat gran canònica on la concentració x de l'aliatge no està fixada. La funció de partició gran canònica per al sistema de N partícules és

$$\begin{aligned} Q_{AB} &= \sum_{N_A=0}^N \exp(\beta\mu N_A) Z_{AB} = \\ &= \sum_{N_A=0}^N \exp(\beta\mu N_A) \sum_{\{S_i\}}^* \exp(-\beta H_{AB}), \end{aligned} \quad (11)$$

on el sumatori de la funció de partició canònica Z_{AB} es fa sobre totes aquelles configuracions que siguin compatibles amb el valor de N_A donat pel primer sumatori. i

on μ és la diferència de potencials químics entre les dues espècies de l'aliatge ($\mu \equiv \mu_A - \mu_B$). Fixem-nos que Q_{AB} es pot rescriure com

$$Q_{AB} = \sum_{\{S_i\}} \exp(-\beta \hat{H}_{AB}), \quad (12)$$

on ara el sumatori és per a totes les possibles configuracions del sistema de N partícules. \hat{H}_{AB} i H_{AB} estan relacionades per la transformada de Legendre següent:

$$\hat{H}_{AB} = H_{AB} - \mu N_A. \quad (13)$$

Introduint (4, 6) a (13) obtenim:

$$\hat{H}_{AB} = -J_{AB} \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - \hat{h}_{AB} \sum_i S_i + \hat{E}_0 \quad (14)$$

amb

$$\hat{h}_{AB} = h_{AB} + \mu/2 \quad \hat{E}_0 = E_0 - N\mu/2 \quad (15)$$

A partir de les expressions (1, 2) i (12, 14) observem que amb una identificació convenient dels seus paràmetres

$$J \longleftrightarrow J_{AB} \quad (16)$$

$$h \longleftrightarrow \hat{h}_{AB} \quad (17)$$

la funció de partició canònica del model d'Ising (2) és equivalent a la funció de partició gran canònica de l'aliatge binari (12). D'altra banda, l'expressió (15) ens permet veure que el potencial químic μ està relacionat amb el camp extern del sistema magnètic. És a dir, treballar a camp extern constant en el cas d'un sistema magnètic és equivalent a treballar a potencial químic constant en el cas d'un aliatge binari.

En aquest punt, ens trobem potencialment en condicions de calcular el diagrama de fases. Això ho farem, però, a les seccions següents. De tota manera, recordem que el model (14, 12) no té solució analítica exacta en tres dimensions.

Fixem-nos que treballar a la collectivitat gran canònica vol dir que la variable de control extern és μ i no el nombre de partícules, que és la variable conjugada corresponent. Formalment, això implica que àtoms de l'espècie A es poden "transformar" en àtoms de l'espècie B (i viceversa). Experimentalment la situació és diferent, ja que normalment no es tenen barreges en contacte amb fonts de partícules. En barreges binàries la concentració es manté constant i l'experiment es descriu a la collectivitat canònica, sent T i x les variables independents del sistema. De totes maneres, la descripció a la collectivitat gran canònica, amb T i μ com a variables independents, ve justificada per les següents raons: i) es poden utilitzar els resultats i les tècniques de càlcul del model d'Ising, ii) les simulacions d'aquest tipus de sistemes per ordinador són molt més eficients quan no

es tenen lleis de conservació, iii) des d'un punt de vista acadèmic sempre és interessant revisar el nostre coneixement sobre el potencial químic, ovella negra de les variables termodinàmiques intensives.

Acabarem aquesta secció fent alguns comentaris sobre la validesa del model. El punt de vista que hem adoptat aquí és el de partir del model microscòpic més simple que contingui la física fonamental responsable dels fenòmens cooperatius observats en les transicions de fase. Per tal de comprovar-ne la validesa, aquest model s'haurà de confrontar amb els resultats experimentals. Les possibles desviacions respecte del diagrama de fases real es poden atribuir al fet d'haver suposat estrictament interacció a parelles i també al fet que les interaccions ϵ_{ij} , que en general poden dependre de l'estat d'ordre local del sistema, s'hagin pres com a constants. A més a més, en sistemes reals sempre hi ha altres ingredients que no són presents en el model (3), com per exemple els defectes (vacants, intersticis, dislocacions...). Tot i que no s'han considerat aquí, esmentem que les vacants fan un paper crucial en la dinàmica d'ordenació d'aliatges binaris. El procés d'ordenació en aliatges té lloc mitjançant un procés de difusió assistit per vacants. Qualsevol model que pretengui reproduir aquest fenomen haurà de tenir en compte la presència de vacants i el seu paper en l'evolució.

El mètode de Montecarlo en la mecànica estadística de l'equilibri

En aquesta secció farem una breu introducció al mètode de Montecarlo, que serà el mètode de simulació numèrica seguit en l'obtenció de les propietats termodinàmiques d'interès del sistema i del corresponent diagrama de fases.

Per tal de resoldre numèricament el model (2, 1), el primer que s'ha de fer és definir una dinàmica per al sistema, ja que, com és sabut, el model no té dinàmica pròpia. Això és degut al fet que l'operador clàssic S_i commuta amb el hamiltonià. Fins i tot a l'equilibri, es necessita una dinàmica per tal de tenir en compte les fluctuacions que provoquen una transició des d'una configuració ($\{S_i\}$) a una altra ($\{S_i'\}$). Sigui A una magnitud qualsevol de la qual volem calcular la mitjana estadística. La mecànica estadística ens diu que la manera d'obtenir-la a una temperatura donada T és a través de l'expressió

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} A_i \exp(-\beta H(\{S_i\})), \quad (18)$$

on A_i és el valor de la magnitud A quan la configuració del sistema és $\{S_i\}$. El sumatori és per a totes les possibles configuracions que determinen l'espai de les fases del sistema. Quan no se sap calcular Z , com és en el cas del model (2, 1) en tres dimensions, utilitzar aquesta expressió per a la determinació numèrica de $\langle A \rangle_T$ no

és viable, ja que el nombre de termes del sumatori és, per a un sistema de dos estats, 2^N , de manera que per a un sistema de, per exemple, mil partícules, el temps de càlcul seria aproximadament de $10^{288} - 10^{290}$ anys, segons l'ordinador utilitzat. En sistemes reals, el nombre de partícules és d'unes 10^{23} , però el que és evident és que utilitzem el mètode que utilitzem per al càlcul de $\langle A \rangle_T$, mai podrem treballar amb sistemes tan grans. Normalment es treballa amb sistemes de $10^3 - 10^6$ partícules que, per limitacions en el temps de càlcul, és el màxim que ens permetrà el mètode de Montecarlo. Aquest és un mètode alternatiu que ens permet d'obtenir $\langle A \rangle_T$ sense haver de recórrer tot l'espai de les fases.

El mètode de Montecarlo (Binder, 1988 i Heermann, 1986) en la mecànica estadística de l'equilibri es basa en la idea d'utilitzar nombres "aleatoris" per generar, independentment les unes de les altres, diferents configuracions de l'espai de les fases. Quan les configuracions es generen de tal manera que la probabilitat d'obtenir-ne una de determinada és la mateixa per a totes elles, el procediment s'anomena mètode de *mostreig simple* o uniforme (*simple sampling method*). Aquest és un mètode extremadament ineficient per al càlcul de $\langle A \rangle_T$, ja que la major part del temps de càlcul s'inverteix per mostrejar configuracions amb un pes negligible en el sumatori (18). El problema se supera implementant l'anomenat algorisme de Metropolis (Metropolis, 1987) en el mètode de Montecarlo. L'essencial d'aquest algorisme és que les configuracions s'elegeixen de tal manera que la probabilitat d'obtenir-ne una de determinada és el factor de Boltzmann,

$$P(\{S_i\}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H), \quad (19)$$

que és el pes amb què el corresponent valor de la magnitud A , A_i contribueix en el sumatori (18). D'aquesta manera, per obtenir la mitjana de la magnitud A a partir de les configuracions generades, com que aquestes ja han estat escollides segons la seva importància a la mitjana, ja no s'ha d'utilitzar cap pes, i el càlcul de $\langle A \rangle_T$ es redueix a una simple mitjana aritmètica:

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M A(S_k), \quad (20)$$

on utilitzem la notació $S_k \equiv \{S_i\}_k$ per a la configuració k del sistema. Aquest és l'anomenat mètode de *mostreig ponderat* o d'acord amb la seva importància (*importance sampling method*).

El conjunt d'estats generats del sistema S_k ($k = 1, 2, \dots, M$) formen una cadena de Markov. Donat un estat S_k , l'estat S_{k+1} de la cadena es genera a partir de S_k mitjançant unes certes regles d'evolució. La mitjana (20) es fa aleshores sobre una trajectòria estocàstica a l'espai de les fases. La configuració inicial, S_1 , es genera aleatòriament, de manera que en general

correspondrà a un estat fora de l'equilibri. Pretenem que en el límit $M \rightarrow \infty$ la probabilitat amb la qual les configuracions estan distribuïdes a la cadena de Markov sigui la d'equilibri (19). Per aconseguir-ho, la probabilitat de transició $W(S_k \rightarrow S_{k+1})$ s'ha d'ajustar convenientment. Una condició suficient per assolir la distribució d'equilibri és que W verifiqui la condició de balanç detallat,

$$P(\{S_i\})W(\{S_i\} \rightarrow \{S_i'\}) = P(\{S_i'\})W(\{S_i'\} \rightarrow \{S_i\}),$$

i implica que el quocient entre la probabilitat $W(\{S_i\} \rightarrow \{S_i'\})$ i la seva inversa $W(\{S_i'\} \rightarrow \{S_i\})$ només depèn de la diferència d'energia entre els estats $\{S_i\}$ i $\{S_i'\}$.

$$\begin{aligned} P(\{S_i\}) W(\{S_i\} \rightarrow \{S_i'\}) &= \\ &= P(\{S_i'\}) W(\{S_i'\} \rightarrow \{S_i\}) \end{aligned} \quad (21)$$

Substituint (19) a (21) observem que aquesta condició implica que el quocient entre la probabilitat $W(\{S_i\} \rightarrow \{S_i'\})$ i la seva inversa $W(\{S_i'\} \rightarrow \{S_i\})$ només depèn de la diferència d'energia entre els estats $\{S_i\}$ i $\{S_i'\}$. Això no determina, però, de manera única la probabilitat de transició W . Sempre existeix una indeterminació que si s'utilitza adequadament es tradueix en una gran flexibilitat i per tant en un ampli domini d'aplicabilitat del mètode pel que fa a la diversitat de sistemes que es poden estudiar. Tot seguit detallem l'algorisme de Metropolis que s'aplica successivament a la configuració inicial S_1 .

- 1) Escollim un nus de la xarxa i , i li proposem el canvi $S_i \rightarrow -S_i$.
- 2) Calculem el corresponent canvi d'energia ΔH .
- 3) Calculem la probabilitat de transició $W(\Delta H)$ i generem un nombre aleatori ζ entre 0 i 1.
- 4) Si $W > \zeta$ acceptem el canvi proposat a 1) i actualitzem la configuració que serà un nou element de la cadena de Markov. Tornem a 1).
- 5) Si $W < \zeta$ no s'accepta el canvi proposat a 1) i es considera la configuració vella com el nou element de la cadena de Markov. Tornem a 1).

Quan aquests cinc passos s'han repetit N vegades (N és el nombre de nusos de la xarxa) es diu que s'ha completat un pas de Montecarlo per partícula, que prenem com la nostra unitat de temps. La darrera configuració s'utilitza com a inicial en el següent pas de Montecarlo. Després de cada pas de Montecarlo es calculen les magnituds d'interès del sistema corresponents a la darrera configuració generada, com poden ser l'energia, el paràmetre d'ordre, i d'altres. Seguint la notació de l'equació (18) el que fem és calcular el valor de A_i . Després de M passos de Montecarlo, els M valors de A_i obtinguts, ens permetran calcular $\langle A \rangle_T$ fent servir l'expressió (20).

L'elecció dels nusos de la xarxa als quals es proposa el canvi $S_i \rightarrow -S_i$ pot fer-se de forma seqüencial o bé

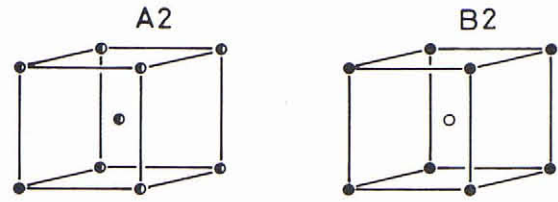


Figura 2: Estructures d'ordenació A2 i B2 en una xarxa b.c.c.

de forma aleatòria. L'elecció seqüencial és més eficient pel que fa al temps de càlcul, però altera les correlacions entre les partícules del sistema, cosa que pot ser important per a l'estudi de certs processos. Fixem-nos també que fent un canvi del tipus $S_i \rightarrow -S_i$, es defineix una dinàmica que no respecta la restricció (4), per tant, en la simulació d'un aliatge binari, les configuracions generades d'aquesta manera pertanyen a la col·lectivitat gran canònica. Aquesta dinàmica s'anomena *dinàmica de Glauber*. Si es vol treballar a la col·lectivitat canònica, el punt 1) de l'algorisme s'ha de modificar convenientment. En aquest cas s'escullen dos nusos de la xarxa que siguin primers veïns, i i j , i s'intercanvien les seves variables respectives, $S_i \leftrightarrow S_j$. Aquest mecanisme d'intercanvi (conegut com *dinàmica de Kawasaki*) manté el sumatori $\sum_i S_i$ constant. Així doncs, quan es necessita una llei de conservació per al nombre de partícules, s'utilitza la dinàmica de Kawasaki, encara que requereix més temps de càlcul que la dinàmica de Glauber. Per a l'estudi de propietats d'equilibri d'un sistema, però, encara que experimentalment hi hagi una llei de conservació per al nombre de partícules, es pot utilitzar igualment la dinàmica de Glauber i treballar, per tant, a la col·lectivitat gran canònica. Això és degut al fet que en el límit termodinàmic totes les col·lectivitats són equivalents. Si s'estudia, per exemple, un gas a volum constant a la col·lectivitat canònica, es tindrà la temperatura (T) i el nombre de partícules (N) com a variables de control, i s'obindrà el potencial químic (μ) com una magnitud termodinàmica dependent de T i N . Si es treballa, en canvi, a la col·lectivitat gran canònica tenint com a variables de control T i μ , el nombre de partícules s'obté com a magnitud termodinàmica dependent d'aquestes dues variables. En tots dos casos, però, la relació entre T , N i μ és exactament la mateixa.

Propietats termodinàmiques i diagrama de fases

En aquesta secció resoldrem el model definit per les expressions (12) i (14), amb $J_{AB} < 0$.

En tres dimensions aquest model no té una solució analítica exacta, o almenys fins ara ningú l'ha sabuda trobar. Una solució acurada del model s'haurà d'obtenir, doncs, necessàriament de forma numèrica. En aquests casos és sempre convenient de començar uti-

litzant una aproximació que ens permeti obtenir una solució analítica del model. En aquest treball s'ha utilitzat l'aproximació d'ordre zero o de camp mitjà. Malgrat que el diagrama de fases obtingut no sigui quantitativament correcte, ens proporcionarà una descripció qualitativa de les diferents fases del sistema, així com també dels ordres de magnitud dels paràmetres que intervenen en el model. Això és molt útil a l'hora de resoldre'l mitjançant la simulació numèrica, ja que ens estalviarem força temps de càlcul si prèviament coneixem quina és la part de l'espai dels paràmetres que hem d'explorar. A més a més, com veurem més endavant, en models senzills els resultats de l'aproximació de camp mitjà poden arribar a ser força bons.

L'aproximació de camp mitjà

Atès que en el model (12, 14) l'abast de la interacció es limita a primers veïns, les estructures d'ordenació que ens poden aparèixer en el cas d'una xarxa *b.c.c.* són les denominades *A2*, a altes temperatures, i *B2* a baixes temperatures (figura 2). Per descriure l'estat d'ordre d'equilibri de l'aliatge definim les quantitats següents:

$$m_\alpha \equiv \frac{2}{N} \left\langle \sum_{i \in \alpha} S_i \right\rangle = \langle S_i^\alpha \rangle \quad (22)$$

$$m_\beta \equiv \frac{2}{N} \left\langle \sum_{i \in \beta} S_i \right\rangle = \langle S_i^\beta \rangle, \quad (23)$$

Remarquem que m_α i m_β no són independents. El paràmetre d'ordre de la transició ve definit per $\eta = (m_\alpha - m_\beta)/2$ i la concentració s'obté de $(m_\alpha + m_\beta)/2 = 2x - 1$, que relacionem amb la imantació del sistema magnètic ($M \longleftrightarrow 2x - 1$).

Dividim ara el sistema de N spins en dos subsistemes, un deformat per un únic spin S_i , i l'altre format pels $N - 1$ spins restants. El hamiltonià que ens representa la interacció de l'spin S_i amb la resta del sistema l'obtenim a partir de (14), i és

$$\hat{H}_{ABi} = -J_{AB} S_i \sum_{j=1}^z S_j - \hat{h}_{AB} S_i, \quad (24)$$

on z és el nombre de primers veïns per a la xarxa considerada ($z=8$ per a una estructura *b.c.c.*). J_{AB} i \hat{h}_{AB} estan definits a les equacions (7, 8 i 15). Fixem-nos que $\langle \hat{H}_{ABi} \rangle$ no representa l'energia per partícula del sistema, ja que si ho sumem per tot valor de i comptaríem dues vegades l'energia d'interacció entre els spins. El que $\langle \hat{H}_{ABi} \rangle$ representa és l'energia del espin S_i dins del sistema, és a dir, l'energia necessària per treure aquest spin del sistema.

L'aproximació de camp mitjà consisteix a ignorar l'efecte de les fluctuacions dels spins primers veïns $\{S_j\}$ sobre el valor de S_i . Aleshores, l'energia d'interacció de S_i amb els $\{S_j\}$ només depèn del valor mitjà dels $\{S_j\}$.

Fent aquesta aproximació, el hamiltonià d'un sol spin s'escriu

$$\hat{H}_{ABi} = -J_{AB} S_i z \langle S_j^\beta \rangle - \hat{h}_{AB} S_i = -S_i (z J_{AB} m_\beta + \hat{h}_{AB}), \quad (25)$$

on hem suposat que l'spin central S_i pertany a la subxarxa α . El resultat és que l'spin central S_i es comporta com un spin aïllat en el si d'un camp efectiu

$$h_{ef} = z J_{AB} m_\beta + \hat{h}_{AB}. \quad (26)$$

La funció de partició d'una sola partícula serà

$$Q_{AB1} = \sum_{S_i=\pm 1} \exp(-\beta \hat{H}_{ABi}) = \exp(\beta h_{ef}) + \exp(-\beta h_{ef}) \quad (27)$$

i m_α serà

$$m_\alpha = \langle S_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q_{AB1}}{\partial h_{ef}} = \tanh(\beta(z J_{AB} m_\beta + \hat{h}_{AB})). \quad (28)$$

Si l'spin central pertany a la subxarxa β s'obté de forma anàloga

$$m_\beta = \tanh(\beta(z J_{AB} m_\alpha + \hat{h}_{AB})), \quad (29)$$

Substituint l'expressió (29) a (28), obtenim

$$m_\alpha = \tanh(\beta(z J_{AB} \tanh(\beta(z J_{AB} m_\alpha + \hat{h}_{AB})) + \hat{h}_{AB})), \quad (30)$$

expressió que ens permet calcular m_α i, utilitzant (29), m_β en funció de la temperatura i del camp extern. A partir dels valors de m_α i m_β , obtenim la imantació del sistema magnètic $M = (m_\alpha + m_\beta)/2$, que relacionem amb la concentració de l'aliatge binari x .

Fixada la temperatura i el camp extern, és a dir, el potencial químic μ , hi ha un únic valor estable per a x .

Podem observar a la figura 3 el diagrama de fases *camp (potencial químic)-temperatura* amb cinc corbes de concentració constant. A temperatures més baixes que $-z J_{AB}/K_B$, per a cada valor de la temperatura hi ha un camp crític, $\hat{h}_{ABc}(T)$, per sota del qual $\eta \neq 0$; en camps lleugerament més grans que $8J$ s'observa que, de manera sorprenent, existeix una regió en la qual, sent el camp extern superior al camp efectiu a causa dels primers veïns, l'ordre del sistema és *B2*. L'expressió d'aquest camp crític en l'aproximació de camp mitjà és

$$\hat{h}_{ABc} = K_B T \operatorname{arctanh} \left(\sqrt{1 + \frac{K_B T}{z J_{AB}}} \right) - z J_{AB} \sqrt{1 + \frac{K_B T}{z J_{AB}}}. \quad (31)$$

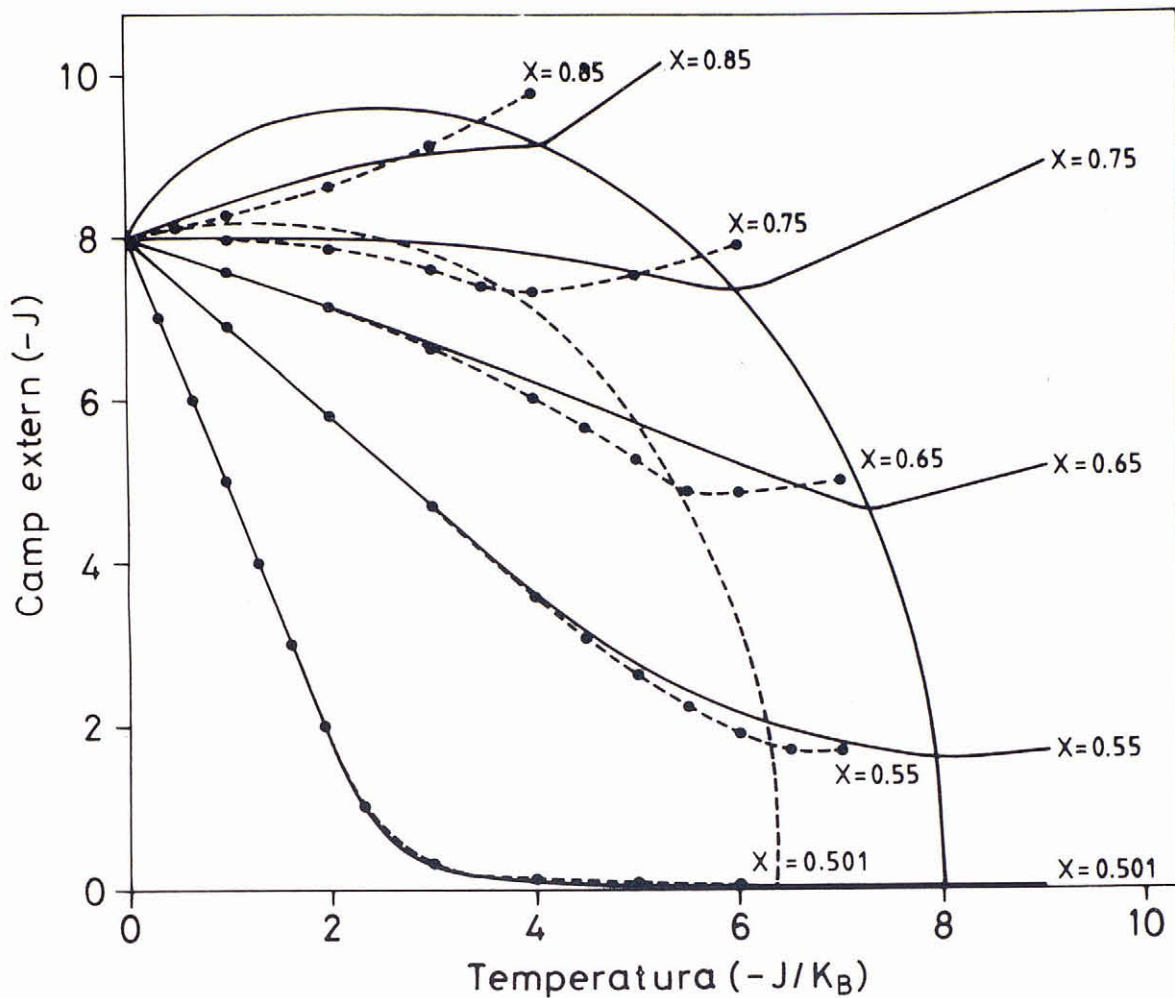


Figura 3: Diagrama de fases camp-temperatura d'un sòlid antiferromagnètic, o bé diagrama \hat{h}_{AB} -temperatura d'un aliatge binari, en una xarxa b.c.c. Es representen en línia contínua els resultats en l'aproximació de camp mitjà i en discontinua els resultats obtinguts per simulació numèrica. Es representen també cinc corbes de concentració de l'aliatge constant

A la figura 4 podem observar el diagrama de fases concentració-temperatura, on el que tenim és una concentració crítica per a cada valor de la temperatura ($T < -zJ_{AB}/K_B$). També s'hi poden observar nou corbes de camp (potencial químic) constant. Finalment, a la figura 5 representem la fracció d'energia interna de l'aliatge binari proporcional a J_{AB} en funció de la temperatura per cinc valors diferents de la concentració. Com que l'energia interna de l'aliatge (6) depèn de dos paràmetres independents, J_{AB} i h_{AB} , no és possible representar tota l'energia interna del sistema en unitats d'un únic paràmetre J_{AB} . La fracció d'energia interna representada, $E_{J_{AB}} = -J_{AB} \langle \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \rangle$, és la que correspon a l'energia interna del sistema magnètic. El terme de l'energia interna proporcional a h_{AB} és $E_{h_{AB}} = -h_{AB} N(2x - 1)$ i és independent de la temperatura.

Resultats de simulació pel mètode de Montecarlo

El mètode de Montecarlo ens permet de resoldre en molt bona aproximació el model definit per el hamiltonià (14). Evidentment, (12, 14) no deixa de ser un model, i per tant només ens reproduirà de manera aproximada els resultats experimentals.

El sistema simulat és una xarxa b.c.c. de dimensions $20 \times 20 \times 20$ cel·les convencionals, de manera que en tenir dues partícules per cèl·lula convencional, el nombre de partícules del sistema serà de 16.000. Per tal de minimitzar els efectes de dimensió finita del sistema, hem imposat condicions periòdiques de contorn. L'algorisme de simulació segueix els cinc passos descrits a la secció anterior i queda completament definit mitjançant l'especificació dels punts següents:

- i) S'ha utilitzat el mètode de mostreig ponderat (*importance sampling method*).

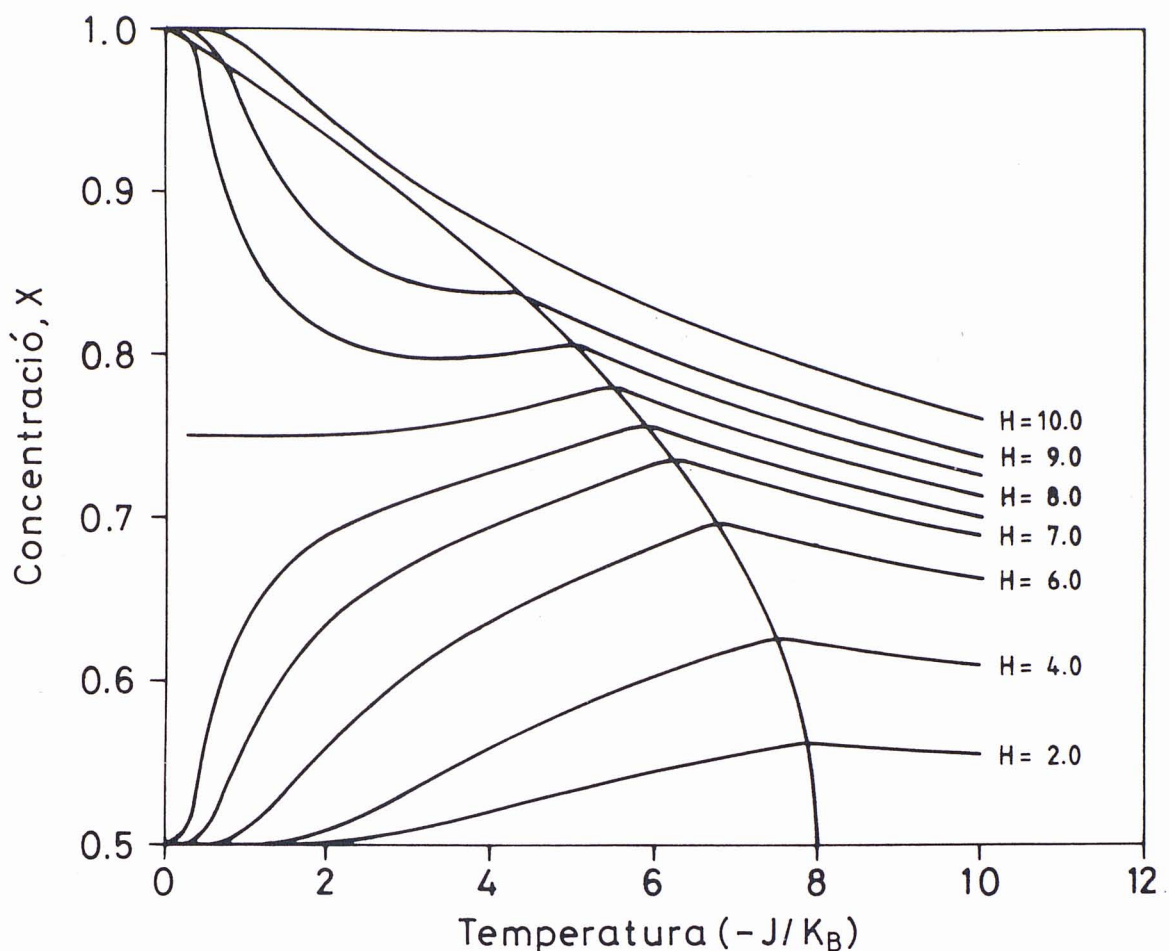


Figura 4: Diagrama de fases concentració-temperatura d'un aliatge binari, o bé diagrama $(M + 1)/2$ -temperatura d'un sòlid antiferromagnètic, en una xarxa b.c.c. Es representen també nou corbes de camp (h) o bé \hat{h}_{AB} constant. Els resultats són en l'aproximació de camp mitjà

ii) L'elecció dels nusos es fa aleatòriament i l'evolució es fa d'acord amb la dinàmica de Glauber.

iii) La forma utilitzada per a la probabilitat de transició és:

$$W = \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ \exp(-\Delta E/K_B T) & \Delta E > 0 \end{cases} \quad (32)$$

Tots els processos s'han deixat evolucionar fins a completar 5.000 passos de *M.C.* per partícula. D'aquests, els primers 500 *M.C.* no s'han utilitzat a l'hora de fer les mitjanes, ja que contenen la informació relativa al procés de relaxació des de l'estat inicial desordenat (la configuració inicial s'ha preparat aleatòriament) cap a l'equilibri. Tots els resultats s'han obtingut amb una incertesa estadística millor que el 0,5%. A la figura 3 es mostren les corbes de concentració constant juntament amb els resultats de camp mitjà. Com es pot observar, ambdós resultats coincideixen en el límit de camps fe-

bles i/o temperatura baixa. La temperatura ordre-desordre $T_c(\mu)$ obtinguda mitjançant la simulació numèrica és més baixa que la que s'obté utilitzant l'aproximació de camp mitjà. Això és degut al fet que les fluctuacions, no considerades en l'aproximació de camp mitjà, anticipen, de fet, la transició de fase. A la figura 5 es comparen els resultats obtinguts per a l'energia interna mitjançant els dos mètodes. De nou s'observa un bon acord a baixes temperatures. Caracteritzant un aliatge per la seva concentració, a la figura 3 cada corba de concentració constant representarà el comportament d'un aliatge donat en funció de les variables independents de control a la col·lectivitat gran canònica: potencial químic i temperatura. A l'hora de comparar aquests resultats amb els experiments, s'ha de tenir en compte que fixada la concentració, l'única variable de control experimental és la temperatura. Així doncs, quan en els experiments es varia la temperatura, s'està, de fet, variant el poten-

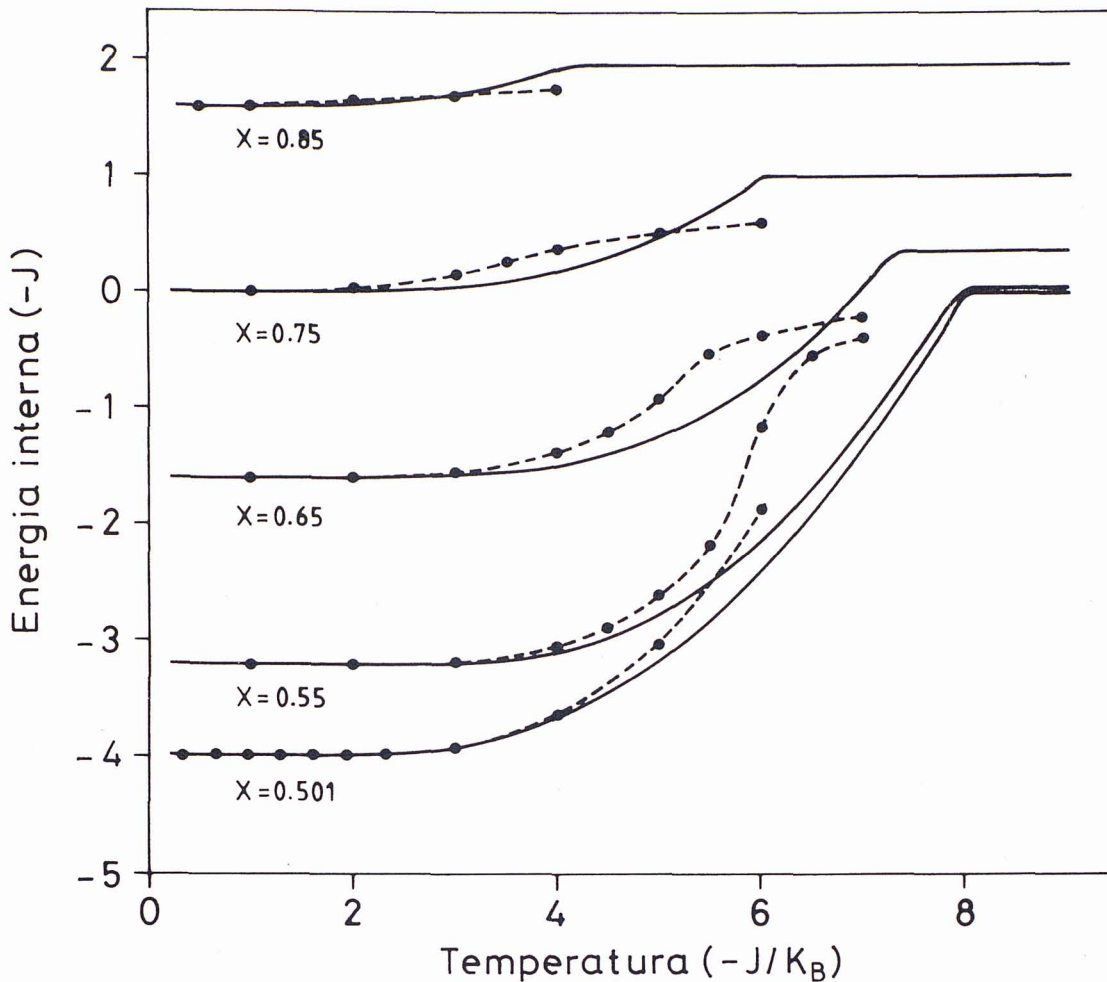


Figura 5: Energia interna d'un sòlid antiferromagnètic en funció de la temperatura, o bé $E_{J_{AB}}(T)$ d'un aliatge binari, en una xarxa b.c.c. La corba es representa per cinc valors diferents de la concentració. La notació línia contínua-discontinúta té el mateix significat que a la figura 3

cial químic, ja que aquest últim és una funció de la concentració i de la temperatura. Per tant, si bé el potencial químic pel que fa a la col·lectivitat canònica, i per tant als experiments, no és una variable rellevant, i normalment és desconeguda, en el cas de la de la col·lectivitat gran canònica esdevé crucial: a cada temperatura existeix un únic valor del potencial químic que fa que els resultats obtinguts corresponguin a un aliatge donat. Pel que fa a la temperatura crítica T_c , a la col·lectivitat gran canònica, depèn del potencial químic $T_c(\mu)$, mentre que en els experiments depèn de la concentració $T_c(x)$.

Agraïments

Voldria agrair a la Dra. Teresa Castán la direcció d'aquest treball i la seva col·laboració a l'hora de redactar-lo. Expresso també el meu agraïment al Dr. Antoni

Planes pels suggeriments fets en llegir el text.

Referències

- ONSAGER, L., *Phys. Rev.*, **65**, 117, (1944).
 HUANG, K., *Statistical Mechanics*, John Willey Ed., (Nova York, 1963).
 LANDAU, D.P., *Phys. Rev.*, **B16**, 4164, (1977).
 YEOMANS, J.M., *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press. (1992).
 BINDER, K. i HEERMANN, D.W., *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Springer-Verlag, (Berlin, 1988).
 HEERMANN, D.W., *Computer Simulations in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, (Berlin, 1986).
 METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A., ROSENBLUTH, M., TELLER, A. i TELLER, A., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087, (1953).