

Cálculo de diagramas de fases de aleaciones binarias a partir de primeros principios

CARLOS AMADOR Y ESTRELLA RAMOS

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., México

Recibido el 28 de septiembre de 1993; aceptado el 8 de noviembre de 1993

RESUMEN. Presentamos un cálculo del diagrama de fases de la aleación de cobre-oro obtenido a partir de primeros principios. Calculamos la energía de un conjunto de fases ordenadas (a temperatura cero) resolviendo la ecuación de Schrödinger para el potencial cristalino periódico. Empleamos estas energías en el desarrollo en cúmulos para calcular la energía de las fases parcialmente ordenadas y de la fase desordenada a temperatura finita. Combinamos este cálculo con uno de la entropía configuracional de la aleación realizado mediante el empleo del método de la variación de cúmulos. Incluimos las relajaciones de las posiciones atómicas debidas a la diferencia de tamaños de los átomos constituyentes mediante la definición de un volumen efectivo. Encontramos que el diagrama de fases y la energía de formación de la fase desordenada de este sistema pueden describirse adecuadamente con esta técnica.

ABSTRACT. We report a calculation of the copper-gold phase diagram from first-principles. We calculate the formation energies for several ordered structures (at zero temperature) by solving the Schrödinger equation for the crystalline periodic potential. These energies are then used in the cluster expansion formalism to calculate the energies of partially and fully disordered phases at finite temperature. We combine these results with calculations of the configurational entropy by means of the cluster variation method. Relaxation of the atomic positions due to the size mismatch of the constituent elements is considered through the definition of an effective volume. We find this technique to provide a good description of the phase diagram and the formation energy of the disordered alloy.

PACS: 61.55.Hg; 64.70.Kb; 71.45.Nt

1. INTRODUCCIÓN

Los diagramas de fases constituyen una afortunada condensación de información concerniente a las propiedades de los sistemas. Su gran utilidad práctica ha motivado una larga historia de intentos por calcularlos y así evitar las complejidades prácticas de su determinación experimental. Estos intentos han incluido el diseño de técnicas basadas en relaciones termodinámicas entre diversas propiedades medibles y las que determinan el diagrama de fases. Tales abordajes empíricos producen, en general, muy buenos resultados y su empleo es casi rutinario. Desde un punto de vista más fundamental, también existen formalismos en los que se intenta reproducir los diagramas de fases a partir de modelos microscópicos que habrán de parametrizarse fenomenológicamente para reproducir los diagramas de fases observados. De éstos, el modelo que mayor información ha permitido

extraer acerca de los mecanismos que gobiernan los diagramas de fases es el modelo de Ising en sus diversas generalizaciones.

Sin embargo, la completa comprensión de estos mecanismos requiere de la determinación de los parámetros del modelo de manera independiente de cualquier observación experimental. Así, en los últimos años se han realizado diversos intentos por determinar estos parámetros a partir de primeros principios. Estos intentos han sido motivados en parte también por la disponibilidad actual de formas de calcular con gran precisión la energía total de un sólido cristalino. Los métodos más precisos y prácticos disponibles, basados en la teoría de los funcionales de la densidad [1], permiten el cálculo de la energía total de un número considerable de estructuras diferentes para un sistema dado. Esto constituye un buen punto de partida para intentar el cálculo del diagrama de fases.

La idea fundamental en estos abordajes es la de contar con una muy buena descripción de un estado de la aleación para tomarlo como referencia y estudiar otras fases que compitan en estabilidad con ésta. Las técnicas basadas en la teoría de funcionales de la densidad pueden aplicarse a estados de referencia esencialmente distintos. Así, mediante el uso de la aproximación del potencial coherente (CPA) [2], uno puede describir la fase cristalina desordenada. Las fases cristalinas ordenadas se obtienen a partir de la desordenada mediante el empleo del método generalizado de perturbaciones [3], en el que se estudian las modificaciones que una onda de ordenamiento produce sobre el estado de referencia desordenado.

Una posibilidad alternativa consiste en utilizar como referencia a ciertos estados ordenados de la aleación. (En el primer método se intenta describir a los estados ordenados a partir del estado desordenado; en el segundo se intenta lo contrario: el estado desordenado se construye a partir de estados ordenados.) El estudio de estados ordenados es particularmente atractivo debido a las simplificaciones y extensiones que resultan de la existencia de condiciones a la frontera periódicas, es decir, de la existencia de electrones de Bloch en el material. Para este caso, existe una gran cantidad de métodos de cálculo; métodos que han sido extensivamente probados y utilizados en el estudio de gran número de sistemas. En este segundo método, se calcula la energía de cierto número de estados cristalinos ordenados del sistema. Esta energía corresponde al caso de ordenamiento perfecto, es decir, aquel que existe a temperatura cero. Después, mediante el empleo del desarrollo en cúmulos [4], se calcula la energía de cualquier otra configuración atómica del sistema, ya sea ésta una fase ordenada u otra que presente cualquier grado de desorden. El efecto de la temperatura será incluido precisamente mediante el estudio de este grado de desorden. Para tal fin es necesario contar con una expresión para la entropía. Dentro del esquema del desarrollo en cúmulos, es natural el empleo del método de la variación de cúmulos [5].

En el presente trabajo empleamos este último método para calcular el diagrama de fases de la aleación de cobre-oro a partir de primeros principios. Nuestro reporte está organizado de la siguiente manera. En la Sec. 2 presentamos las técnicas empleadas para calcular la energía de los compuestos ordenados a temperatura cero, así como los resultados que obtuvimos. En la Sec. 3 presentamos las técnicas de la mecánica estadística que nos permiten calcular la energía y la entropía de las distintas configuraciones del sistema a temperatura distinta de cero. El ejemplo particular que estudiamos presenta

una característica adicional: la gran diferencia que existe entre el tamaño de equilibrio de los elementos constitutivos; esta diferencia tiene efectos importantes en el diagrama de fases. En la Sec. 4 presentamos un modelo aproximado para tratar los efectos elásticos resultantes. Finalmente, en la Sec. 5 presentamos el diagrama de fases calculado de esta manera y discutimos sus características en comparación con los datos experimentalmente observados.

2. $T = 0$ K: CÁLCULOS MECÁNICO-CUÁNTICOS

2.1. Teoría de funcionales de la densidad y el método LMTO

Existen diversas implementaciones para la solución de la ecuación de Schrödinger para los electrones de un sólido cristalino, es decir, para la situación en que el potencial es periódico. En todas ellas la interacción electrón-electrón es aproximada por la autointeracción electrostática de la densidad de carga, la cual es corregida por los términos que se denominan intercambio y correlación. En la teoría del funcional de la densidad (DFT) [1] estos términos se expresan como funcionales de la densidad. Esto implica que el conocimiento de la densidad electrónica en todos los puntos del espacio basta para calcular los potenciales de intercambio y correlación (funciones de la posición) y las energías asociadas con ellos. La teoría asegura la existencia y la unicidad de tal funcional, pero aún desconocemos su forma exacta, de tal manera que debemos trabajar con aproximaciones a este funcional universal. La aproximación más usada es la que se denomina aproximación de la densidad local (LDA) [6]. En ésta se investiga la posibilidad de extender los resultados conocidos para el gas de electrones homogéneo (de densidad electrónica constante) al caso de densidad electrónica no homogénea existente en el cristal. De manera un tanto sorprendente esta teoría predice observables en muy buena concordancia con las contrapartes experimentales: propiedades estructurales, propiedades magnéticas, energías relativas, entre otras. Desde luego, la aproximación tiene limitaciones. Algunas de ellas son sistemáticas, por ejemplo, el parámetro de red está generalmente subestimado y la energía de cohesión y los momentos magnéticos están consistentemente sobreestimados.

El método particular que empleamos para resolver la ecuación de Schrödinger es el llamado *Linear Muffin-Tin Orbitals* (LMTO) [7]. Éste es uno de los métodos basados en la propuesta original de Andersen [8] de reemplazar la base de funciones de onda dependientes de la energía que se emplearían para describir el potencial en el interior de las esferas atómicas por un conjunto de funciones de base fijo (correspondiente a una energía fija) que se extrapola linealmente para otras energías. Dentro de esta aproximación es natural hacer otra en cuanto a la forma del potencial. En la aproximación de las esferas atómicas (ASA) el potencial real del cristal es reemplazado por un potencial esféricamente simétrico. Esta aproximación adicional impone nuevas limitaciones en cuanto a la precisión y la aplicabilidad del método. La experiencia acumulada por los practicantes de este tipo de cálculos nos basta para aplicarlo a nuestro problema con la seguridad de que los resultados así obtenidos habrán de tener la precisión requerida. Sin embargo, contamos con una instancia más de comparación. Recientemente ha sido posible implementar el

método LMTO en ausencia de la aproximación a la forma del potencial [9]; este LMTO de potencial “completo” (“full potential”, FP) elimina toda otra aproximación y emplea únicamente la de LDA. Realizamos estudios comparativos para las mismas estructuras cristalinas que estudiamos en el presente trabajo en el sistema níquel-platino [10–12] encontrando muy buena concordancia entre los dos métodos. Así, aunque disponemos de la capacidad para realizar los cálculos más exactos de la implementación FP, elegimos la aproximación ASA para fines del presente estudio dada su mayor simplicidad.

2.2. Elementos puros

Iniciamos el estudio del sistema cobre-oro con el cálculo de las propiedades basales de los elementos puros. Tanto el cobre como el oro tienen, en equilibrio, la estructura cristalina *fcc*. Sabemos que el método LMTO es capaz de predecir correctamente esta estructura como la más estable [13]; así, dada la estructura cristalina, el único parámetro de entrada que necesitamos para calcular las propiedades basales es el número atómico del átomo en cuestión (que, al definir el número de electrones, define también una aproximación a la configuración electrónica). Calculamos la energía total del cristal para diversos valores de la constante de malla. Esta información permite encontrar la constante de malla de equilibrio. Empleamos la ecuación de estado universal propuesta por Rose *et al.* [14] que describe a la energía de cohesión como función del volumen a través de los siguientes parámetros: la constante de malla de equilibrio, a_0 ; la energía de cohesión en el equilibrio, E_c ; el módulo másico en el equilibrio, B_0 ; y la derivada de éste con respecto a la presión también en el equilibrio, B'_0 . La calidad de nuestro cálculo puede ser evaluada a partir de la comparación de estos datos con sus contrapartes experimentales [15].

Aun cuando el único dato de entrada es el número atómico, existen varios parámetros en el cálculo de estructura electrónica que tenemos que fijar. Uno de ellos es el número de puntos \mathbf{k} considerados dentro de la cuña irreducible de la zona de Brillouin. Elegimos 120 puntos \mathbf{k} ; las pruebas de convergencia que realizamos nos permiten estimar que el error cometido (con respecto al caso exacto de tomar un número infinito de puntos \mathbf{k}) es menor que 0.05 mRy/átomo en la energía de cohesión (error en la energía irrelevante en comparación con las energías que determinan las propiedades que calcularemos). Todos los métodos de bandas requieren de esta selección del número de puntos \mathbf{k} ; así como requieren también de la aplicación de un criterio para truncar la base de funciones que se emplea en el desarrollo. En el caso del LMTO, las funciones de base son orbitales de *muffin-tin*, caracterizadas por un índice análogo al índice de momento angular: s, p, d, \dots . En general, para los metales de transición, la descripción con una base mínima (s, p, d) es suficiente. Encontramos, sin embargo, que en el caso de los compuestos de Cu-Au es necesario el empleo de orbitales f en la base; en la Sec. 2.3 discutiremos estos resultados. En la Tabla I reportamos los valores de las propiedades del estado basal obtenidos. Como puede verse, las predicciones del cálculo son razonables; la constante de malla tiene un error menor al 2.8%, la energía de cohesión tiene un error máximo de 38.2% y el módulo másico de 43%. Estos resultados son típicos de la aproximación local de la densidad [16]. Cabe señalar que juzgando únicamente por estas propiedades el cálculo de menor calidad (el de la base mínima s, p, d) resulta, paradójicamente, en una mejor aproximación a los resultados experimentales.

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

| Elemento | | a_0 (Å) | E_c (eV/átomo) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|----------|--------|-----------|------------------|-------------|--------|
| Cu | spd | 3.55 | 4.686 | 185 | 5.1 |
| | $spdf$ | 3.52 | 4.842 | 196 | 5.1 |
| | exp. | 3.62 | 3.504 | 137 | |
| Au | spd | 4.11 | 4.185 | 182 | 5.9 |
| | $spdf$ | 4.05 | 4.528 | 202 | 5.8 |
| | exp. | 4.08 | 3.799 | 173 | |

2.3. Compuestos de Cu-Au

Como mencionamos anteriormente, el cálculo del diagrama de fases implica la comparación de las energías de distintas estructuras (distintos compuestos) de la aleación binaria. En el caso de periodicidad perfecta (es decir, la situación a $T = 0$ K), obtenemos las energías totales de los compuestos mediante un cálculo de la estructura electrónica. El método que empleamos es el mismo que para los metales elementales, el LMTO. La aplicación de este método a compuestos ordenados es una extensión directa de su aplicación a los elementos puros. Las mismas consideraciones mencionadas en la sección anterior se aplican en este caso y los resultados para los criterios de convergencia y la precisión de las cantidades calculadas son también los mismos. Existe, sin embargo, una diferencia importante relacionada con la partición del espacio. En la implementación de la aproximación de las esferas atómicas (ASA) al método LMTO, se asigna regiones espaciales esféricas a cada uno de los átomos que forman el cristal, de tal manera que estas esferas cubran completamente el espacio (así, las esferas son necesariamente traslapantes). Cuando los átomos son de más de un tipo, ganamos un grado de libertad variacional proveniente del ajuste de los tamaños relativos de las esferas de los distintos átomos.

En la Fig. 1 se muestra la dependencia que la energía de formación del compuesto ordenado de CuAu (en la estructura $L1_0$) tiene con respecto a la relación de los radios de las esferas asignadas a cada tipo de átomo, $x = r_{Cu}/r_{Au}$. Nótese que los cambios de energía asociados con la variación del parámetro x son muy importantes, y que llevan de energías de formación *positivas* (claramente inconsistentes con la información experimental disponible para este sistema) a energías negativas. El principio variacional nos permite asignar la energía de formación mínima como el resultado pertinente. En la Fig. 2, presentamos las cargas eléctricas totales en las esferas correspondientes a cada uno de los elementos (Cu y Au). Como cabe esperar, existe una correlación entre esta carga y la energía de formación: el mínimo de esta última, situado en x_{min} , está muy cerca del valor de x para el cual la esfera es neutra; y la pequeña carga existente para el valor de x_{min} , corresponde a la dirección de la transferencia de carga sugerida cualitativamente por el comportamiento periódico de la electronegatividad.

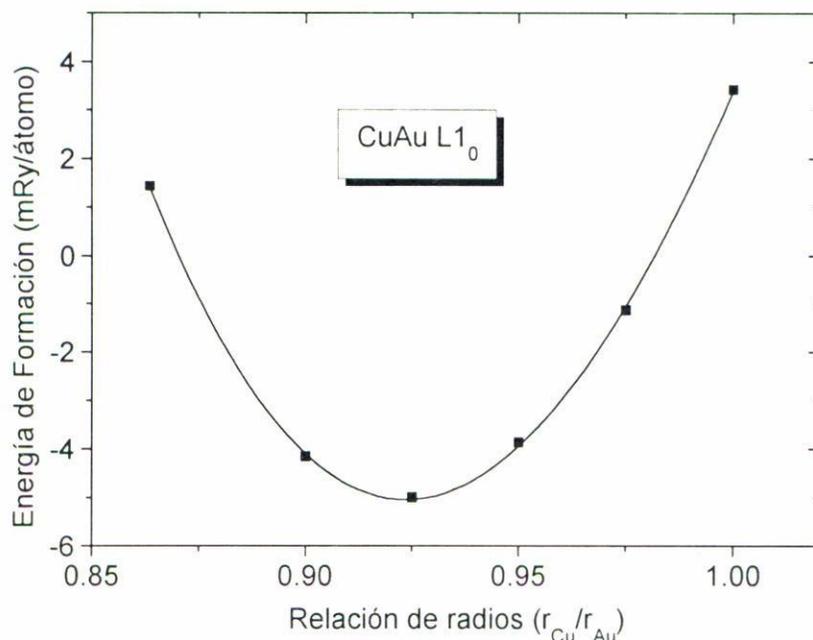


FIGURA 1. Energía de formación del compuesto $L1_0$ como función de la relación de radios asignados para las esferas atómicas de cada tipo de átomo, $x = r_{Cu}/r_{Au}$.

Realizamos estudios similares para la dependencia de la energía como función de x para los otros compuestos ordenados. Encontramos que el valor óptimo de este parámetro es muy similar (con menos de 0.5% de variación) en los otros casos. Esto es una indicación adicional de la utilidad y significancia de asignar tamaños relativos a los átomos (como se hace al asignar radios atómicos, radios metálicos, radios covalentes, etcétera): independientemente del entorno en que un átomo dado se encuentre y del volumen del cristal correspondiente, el tamaño relativo de los átomos se mantiene fijo.

Como mencionamos en la sección anterior, la energía de formación de los compuestos depende de la base de orbitales empleada. En la Tabla II consignamos los valores de las propiedades basales de los compuestos estudiados (donde, para facilitar la comparación, repetimos los valores para los elementos puros) correspondientes al empleo de la base mínima, la que consiste de orbitales s , p y d . Debe notarse la regularidad de algunas de estas cantidades conforme pasamos de Cu puro a Au puro: la constante de malla sigue muy de cerca a la ley de Vegard y el módulo másico es casi una función lineal de la concentración. Con las energías de cohesión podemos obtener las energías de formación de los compuestos intermedios. Esta información se reúne en la Fig. 3, donde mostramos la energía de formación mencionada como función de la concentración de Au. Las energías de los tres compuestos observados experimentalmente, Cu_3Au , $CuAu$ y $CuAu_3$, son negativas, indicando la estabilidad de estos compuestos con respecto a la disociación en los elementos puros. Desde luego, la estabilidad frente a los elementos puros no es garantía de estabilidad frente a la disociación en otros compuestos. Esta estabilidad puede reconocerse estudiando el polígono formado al unir las energías de los compuestos ordenados, como se

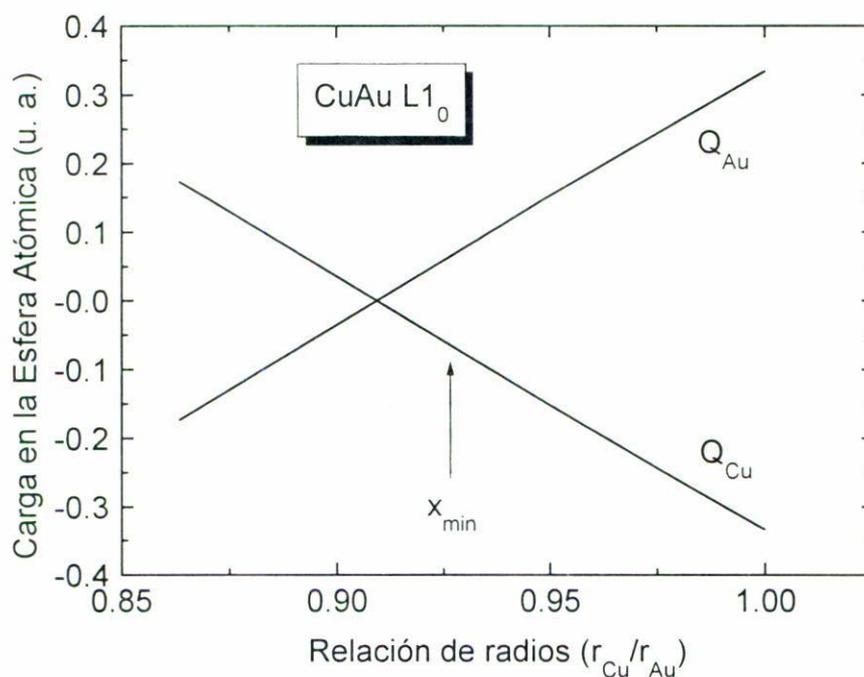


FIGURA 2. Carga eléctrica dentro de las esferas asignadas a cada tipo de átomo en el compuesto CuAu L1₀ como función de la relación de radios de estas esferas.

TABLA II. Propiedades basales de los compuestos de Cu-Au obtenidas mediante el uso del método LMTO en la aproximación ASA. Los dos conjuntos de resultados se refieren al empleo de dos bases distintas (véase la Tabla I).

| Base | Compuesto | E_c (eV/átomo) | a_0 (Å) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|-------------|--------------------|------------------|-----------|-------------|--------|
| <i>spd</i> | Cu | 4.686 | 3.552 | 185 | 5.1 |
| | Cu ₃ Au | 4.603 | 3.714 | 191 | 5.0 |
| | CuAu | 4.478 | 3.860 | 189 | 6.0 |
| | CuAu ₃ | 4.332 | 3.993 | 185.3 | 5.7 |
| | Au | 4.185 | 4.114 | 182 | 5.9 |
| <i>spdf</i> | Cu | 4.842 | 3.518 | 196 | 5.1 |
| | Cu ₃ Au | 4.822 | 3.669 | 199 | 5.2 |
| | CuAu | 4.753 | 3.807 | 202 | 5.4 |
| | CuAu ₃ | 4.649 | 3.932 | 202 | 5.6 |
| | Au | 4.528 | 4.050 | 202 | 5.8 |

muestra en la figura. El polígono que une a las estructuras estables es el polígono convexo de menor energía. Éste está señalado en la Fig. 3 por la línea de trazos discontinuos que pasa por los círculos; debe notarse cómo el empleo de la base mínima resulta en un compuesto CuAu₃ inestable.

En la Tabla II reportamos también las propiedades del estado basal obtenidas al ampliar la base incluyendo orbitales de simetría f en el cálculo. Nuevamente, ganamos libertad

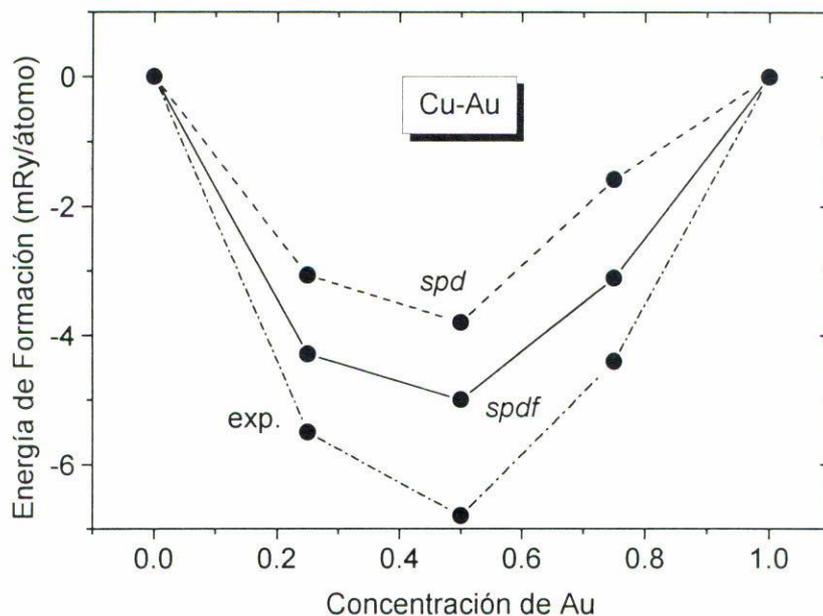


FIGURA 3. Energías de formación de los compuestos ordenados de Cu-Au. La línea discontinua representa los resultados de los cálculos en que se emplea la base mínima (*s*, *p* y *d*), la línea continua los de aquellos en que se emplean orbitales *s*, *p*, *d* y *f*; y la línea de puntos y rayas los resultados experimentales. Nótese que al ampliar la base la estructura CuAu_3 se hace más estable y que el acuerdo con las mediciones experimentales mejora.

variacional al hacer esto y las energías correspondientes son menores. Significativamente, en el caso del presente estudio la energía que ganamos es considerable, entre uno y dos mRy/átomo. (En otros casos que hemos estudiado, la energía que se gana es menor; esto ocurre en el caso de NiPt y CoPt.) La inclusión de orbitales *f* se refleja también en la estabilidad relativa de CuAu_3 , como puede verse en el polígono convexo correspondiente (línea continua en la Fig. 3). Finalmente, señalamos que estos últimos resultados están en mucho mejor acuerdo con las energías de formación medidas experimentalmente (línea de puntos y rayas en la Fig. 3). En el cálculo de la estabilidad relativa de las distintas fases a temperatura finita (el cálculo del diagrama de fases) emplearemos los resultados correspondientes a la base *spdf*.

3. $T \neq 0$ K: CÁLCULOS MECÁNICO-ESTADÍSTICOS

Para estudiar el equilibrio entre fases a temperatura finita es necesario contar con una expresión para la energía libre. Ésta tiene dos contribuciones: una de energía interna y otra de la entropía. La energía interna depende del acomodo de los átomos. Se refiere a las diferencias energéticas entre distintas configuraciones de la aleación debido al hecho de que el entorno de un átomo dado cambia con la configuración. Para estructuras perfectamente ordenadas, estas energías internas pueden ser calculadas con gran precisión mediante el empleo de los métodos descritos en la sección anterior. Sin embargo, cuando el orden

presente es sólo parcial, como ocurre a temperaturas finitas, la periodicidad desaparece y los métodos de cálculo basados en la estructura de bandas se vuelven inaplicables. Por otro lado, es necesario calcular el término entrópico que depende de la configuración de la aleación. Estos dos últimos problemas pueden resolverse de manera similar mediante la idea del “desarrollo en cúmulos” [4]. En la Sec. 3.1 presentamos el empleo de esta técnica al cálculo de la energía interna y en la Sec. 3.2 su aplicación al cálculo de la entropía a través del “método de la variación de cúmulos” [5].

3.1. El desarrollo en cúmulos

La técnica del desarrollo en cúmulos [4] está basada en una extensión del modelo de Ising para describir una aleación sustitucional. En esta implementación del modelo de Ising se asigna una variable discreta (un “pseudoespín”), \hat{S}_i , a cada sitio de la malla, i . Este pseudoespín toma un valor distinto para cada uno de los átomos constituyentes de la aleación. Así, para una aleación binaria se requiere de dos valores de esta variable (el modelo de Ising de espín 1/2), +1 para los átomos A y -1 para los átomos B. En una red de N sitios ocupada por átomos A y B, existen 2^N configuraciones distintas, cada una caracterizada por el conjunto de variables de espín $\sigma = \{\hat{S}_i\}$. El desarrollo en cúmulos postula que cualquier propiedad que dependa de la configuración σ puede escribirse como una suma de las contribuciones que a esa propiedad hagan los distintos cúmulos en los que se puede dividir a la red. El producto de espines para el cúmulo de n átomos en la geometría k (este índice distingue, por ejemplo, el cúmulo de dos átomos primeros vecinos entre sí del cúmulo de dos átomos segundos vecinos entre sí, etcétera) para la configuración σ , $\Pi_{n,k}^\sigma$, se define como

$$\Pi_{n,k}^\sigma = \hat{S}_i \hat{S}_j \cdots \hat{S}_n. \quad (1)$$

Dado que las variables de espín valen +1 o -1, los productos de espín valdrán a su vez +1 o -1. Enseguida se hace el promedio sobre todos los cúmulos de esa forma y tamaño presentes en la configuración σ para obtener las variables $\bar{\Pi}_{n,k}^\sigma$, cuyo valor, por lo tanto, estará limitado por $-1 \leq \bar{\Pi}_{n,k}^\sigma \leq +1$. Estos productos de espines forman un conjunto completo ortonormal, ya que

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \bar{\Pi}_{n,k}^\sigma \bar{\Pi}_{n',k'}^\sigma &= 2^N \delta_{nn'} \delta_{kk'}, \\ \sum_{n,k} \bar{\Pi}_{n,k}^\sigma \bar{\Pi}_{n,k}^{\sigma'} &= 2^N \delta_{\sigma\sigma'}. \end{aligned} \quad (2)$$

Entonces es posible desarrollar cualquier propiedad dependiente de la configuración, $P(\sigma)$, en términos de los productos de espines y los parámetros efectivos, $p_{n,k}$, correspondientes a esa propiedad, de tal manera que

$$P(\sigma) = \sum_{n,k} \bar{\Pi}_{n,k}^\sigma p_{n,k}. \quad (3)$$

Para que la expresión de la Ec. (3) sea de utilidad es necesario contar con una manera de obtener los parámetros efectivos $p_{n,k}$. En el presente trabajo emplearemos la Ec. (3) para representar la energía total del sistema, $P(\sigma) = E^\sigma$; los parámetros $p_{n,k}$ serán entonces *parámetros de interacción efectivos*, $\epsilon_{n,k}$. En este caso los parámetros pueden ser obtenidos de dos maneras: una posibilidad es su cálculo directo mediante la técnica del “promedio configuracional directo” [17]; la otra posibilidad es la del método de Connolly y Williams [18]. En éste se calcula la energía total para un conjunto de configuraciones particulares empleando para ello un método alternativo. Desde luego, las configuraciones que se eligen son estructuras ordenadas, de tal manera que pueda aplicarse un método de cálculo como el descrito en la Sec. 2.1. Con las energías totales de un conjunto de estructuras ordenadas, y aprovechando la ortonormalidad del desarrollo en cúmulos, uno puede truncar la suma en la Ec. (3) e invertirla para obtener

$$\epsilon_{n,k} = \sum_{\sigma} (\bar{\Pi}^{-1})_{n,k}^{\sigma} E^{\sigma}. \quad (4)$$

El conjunto de estructuras ordenadas que se emplea debe seleccionarse de tal manera que la inversión de la matriz de productos de espines sea posible. Es decir, puede ocurrir que el conjunto de estructuras seleccionado presente dependencias lineales. En ese caso uno debe sustituir algunas estructuras hasta encontrar un conjunto linealmente independiente. Así, el número de parámetros obtenido es igual al número de estructuras ordenadas utilizado. La elección de las estructuras y los parámetros que se emplean en la Ec. (4) es, en buena medida, intuitiva. Conviene, desde luego, utilizar estructuras que cubran el intervalo de composiciones de la aleación, así como parámetros de interacción efectivos para los cúmulos que se sospechan más importantes: pares de primeros vecinos, tercias de primeros vecinos, etcétera [19–21].

En la Tabla III presentamos los productos de espines correspondientes a un conjunto de catorce estructuras ordenadas y doce cúmulos distintos. Las estructuras fueron seleccionadas entre las más frecuentemente encontradas como estados basales en aleaciones binarias metálicas o construidas artificialmente manteniendo un número pequeño de átomos en la celda unitaria. Los cúmulos conforman una progresión que empieza con los de menor número de átomos acomodados con la mayor cercanía. Éstos serán, presumiblemente, los que mayores contribuciones tendrán a la energía. Nótese que ciertas estructuras diferentes tienen productos de espines que son iguales para cúmulos menores de cierto tamaño. Así, por ejemplo, la estructura $L1_2$ y la estructura $D0_{22}$ son indistinguibles si el desarrollo es truncado de tal manera que se incluyan sólo cúmulos de primeros vecinos. De esta manera, el truncar el desarrollo a este nivel resulta en degeneraciones espurias. En el empleo de esta técnica habrá, entonces, que hacer un balance entre la precisión requerida (que aumenta con el número de cúmulos considerado) y la complejidad resultante del manejo de ese mayor número de cúmulos.

Para una aleación que cristaliza en la malla matriz *fcc* (es decir que los átomos ocupan posiciones *fcc* aun cuando la red de Bravais resultante *para el compuesto* no sea *fcc*) existe un conjunto de estructuras y parámetros que se adapta naturalmente al método estadístico que habrá de utilizarse más adelante (véase Sec. 3.2). Estas estructuras son precisamente las cinco estructuras basales del sistema Cu-Au (véase la Sec. 2.3): los dos

TABLA III. Productos de espines para el conjunto de estructuras ordenadas y cúmulos de átomos estudiados en este trabajo. Los productos de espines $\bar{\Pi}_{n,k}$ corresponden al k -ésimo cúmulo de n átomos. Véase la Fig. 4 para una descripción de los cúmulos.

| Estructura | x_{Au} | $\bar{\Pi}_0$ | $\bar{\Pi}_1$ | $\bar{\Pi}_{2,1}$ | $\bar{\Pi}_{3,1}$ | $\bar{\Pi}_{4,1}$ | $\bar{\Pi}_{2,2}$ | $\bar{\Pi}_{2,3}$ | $\bar{\Pi}_{2,4}$ | $\bar{\Pi}_{3,2}$ | $\bar{\Pi}_{4,2}$ | $\bar{\Pi}_{4,3}$ | $\bar{\Pi}_{5,1}$ | $\bar{\Pi}_{6,1}$ |
|-------------------|----------|---------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| A1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| D0 ₂₂ | 0.25 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | $-\frac{1}{2}$ | -1 | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{6}$ | 0 |
| L1 ₂ | 0.25 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | $-\frac{1}{2}$ | -1 | 1 | 0 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 | 1 | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| MoPt ₂ | 0.33 | 1 | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{3}$ | 1 |
| β_1 | 0.33 | 1 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{3}$ | 1 | $\frac{5}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{5}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ |
| L1 ₀ | 0.5 | 1 | 0 | $-\frac{1}{3}$ | 0 | 1 | 1 | $-\frac{1}{3}$ | 1 | 0 | $-\frac{1}{3}$ | 1 | 0 | 1 |
| L1 ₁ | 0.5 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 |
| "40" | 0.5 | 1 | 0 | $-\frac{1}{3}$ | 0 | 1 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | 0 | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | 0 | -1 |
| "Z2" | 0.5 | 1 | 0 | $\frac{1}{3}$ | 0 | 1 | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | 0 | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | 0 | -1 |
| β_2 | 0.67 | 1 | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | 1 | $\frac{5}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{5}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ |
| MoPt ₂ | 0.67 | 1 | $-\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{9}$ | $\frac{1}{9}$ | $-\frac{1}{3}$ | 1 |
| L1 ₂ | 0.75 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | -1 | 1 | 0 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | 0 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | 1 |
| D0 ₂₂ | 0.75 | 1 | $-\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | -1 | $\frac{2}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $-\frac{1}{6}$ | $-\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{6}$ | 0 |
| A1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |

elementos puros, A y B; los dos compuestos L1₂, A₃B y AB₃; y el compuesto L1₀, AB. El conjunto de parámetros, a su vez, incluye el cúmulo vacío, el cúmulo de un átomo, el par de primeros vecinos, el triángulo de tres primeros vecinos y el tetraedro de cuatro primeros vecinos. Esta elección se conoce como la aproximación de tetraedros.

El tamaño de equilibrio del cobre elemental difiere considerablemente del tamaño de equilibrio del oro elemental: la diferencia porcentual es del 14%. Debido a esto, los tamaños de equilibrio de las distintas configuraciones de la aleación de Cu-Au mostrarán una fuerte dependencia con respecto a la concentración. En el método de Connolly-Williams para la obtención de los parámetros de interacción efectivos, se emplea la energía total de un conjunto de estructuras ordenadas. Estas energías totales dependen a su vez del tamaño (a través de la constante de malla de la estructura). En este caso, es conveniente incluir estas diferencias de tamaño definiendo parámetros de interacción efectiva dependientes del volumen. Aun cuando es posible emplear los parámetros efectivos independientes del volumen, la convergencia del desarrollo en cúmulos es mucho más rápida si permitimos este grado de libertad adicional. La Ec. (4) se transforma en

$$p_{n,k}(V) = \sum_{\sigma} (\bar{\Pi}^{-1})_{n,k}^{\sigma} E^{\sigma}(V), \quad (5)$$

en la que la energía de cada una de las distintas estructuras empleadas en la obtención de los parámetros está evaluada para el mismo valor del volumen, V . De esta manera, el

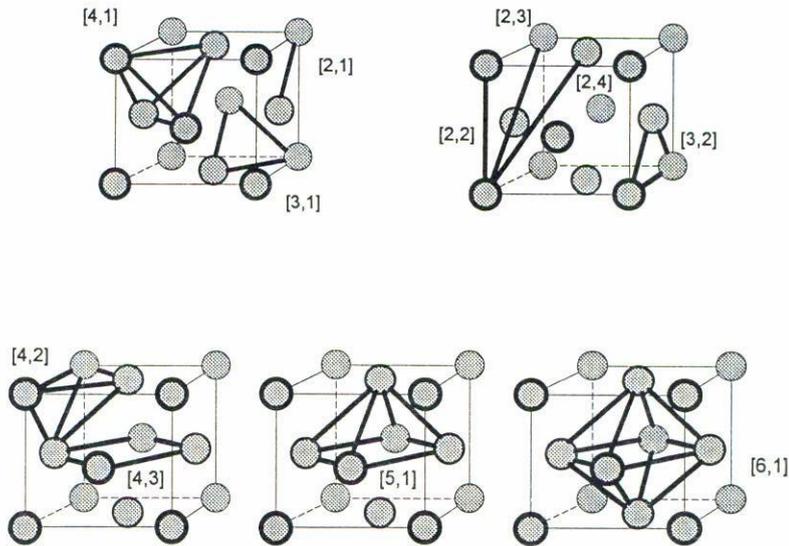


FIGURA 4. Cúmulos considerados en el desarrollo. Nótese que en la aproximación de tetraedros se incluyen todos los cúmulos contenidos en éste: [2, 1], [3, 1] y [4, 1].

desarrollo en cúmulos permite describir la dependencia del volumen de la energía total de cada una de las estructuras ordenadas, y no sólo su valor en el equilibrio.

Como mencionamos anteriormente, la aproximación de tetraedros produce degeneraciones espurias entre diferentes estructuras. Sin embargo, para el cálculo del diagrama de fases de la aleación de Cu-Au, objetivo del presente trabajo, la aproximación de tetraedros es suficiente. Esto se debe, principalmente, a que las fases que aparecen en el diagrama son precisamente las que se consideran en la presente aproximación. Es cierto que dentro de ésta no es posible distinguir la estabilidad relativa de ciertas fases cuyas diferencias con alguna de las estructuras basales se presentan para correlaciones entre átomos que no son primeros vecinos. Sin embargo, la competencia entre las fases relevantes para el diagrama de fases estará bien descrita a este nivel de aproximación. Como un argumento adicional de la pertinencia de la aproximación de tetraedros, presentamos en la Tabla IV una comparación entre los resultados “exactos” para la energía de formación de las catorce estructuras mencionadas (obtenidos mediante el empleo del método LMTO en la aproximación del “potencial completo” —FP-LMTO) y las energías de formación de las mismas estructuras predichas por el desarrollo en cúmulos truncado en la aproximación de tetraedros. Las diferencias tienen una desviación cuadrática media de 0.22 mRy/átomo. Tomaremos esto como una indicación del error que el método presente comete al predecir la energía de formación de la fase (parcialmente) desordenada que estará en equilibrio con las fases (parcialmente) ordenadas a temperaturas finitas.

3.2. El método de la variación de cúmulos

El método de la variación de cúmulos [5] es una técnica aproximada para calcular la entropía configuracional de una aleación determinada. Entre las 2^N posibilidades de cons-

TABLA IV. Energías de formación (en mRy/átomo) de compuestos ordenados de Cu-Au. La columna marcada LMTO da el resultado del cálculo a primeros principios (considerado exacto para estos fines). La columna marcada como DC da el resultado correspondiente al desarrollo en cúmulos truncado en la aproximación de tetraedros. Los resultados para las estructuras basales (A1, L1₂ y L1₀) son idénticos toda vez que estas estructuras se usaron para determinar los parámetros de interacción.

| Estructura | x_{Au} | LMTO | DC | Estructura | x_{Au} | LMTO | DC |
|-------------------|-----------------|------|------|-------------------|-----------------|------|------|
| A1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | "40" | 0.5 | -1.1 | -2.6 |
| D0 ₂₂ | 0.25 | -2.2 | -2.7 | "Z2" | 0.5 | 10.9 | 10.4 |
| L1 ₂ | 0.25 | -2.7 | -2.7 | β_2 | 0.67 | 3.1 | 3.3 |
| MoPt ₂ | 0.33 | -0.7 | -0.9 | MoPt ₂ | 0.67 | 0.5 | -0.4 |
| β_1 | 0.33 | 4.3 | 4.2 | L1 ₂ | 0.75 | -1.2 | -1.2 |
| L1 ₀ | 0.5 | -2.6 | -2.6 | D0 ₂₂ | 0.75 | -0.6 | -1.2 |
| L1 ₁ | 0.5 | 4.6 | 4.4 | A1 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |

truir una aleación binaria que ocupa una red de N sitios, hay un número, G , de maneras de construir la aleación que son consistentes con las restricciones de concentración y grado de orden de corto y largo alcance impuestas. Dado que la entropía es proporcional al logaritmo de G , es necesario calcular este número de microestados. El método de la variación de cúmulos proporciona una manera aproximada de hacerlo. La idea fundamental es la de trabajar con un subconjunto de puntos de la red, es decir, con un cúmulo a partir del cual se construye la red completa. La entropía configuracional se calcula con respecto a este cúmulo máximo; el número de microestados posible se calcula como una aproximación al correspondiente en una red construida a partir de estos cúmulos. De nueva cuenta, conviene seleccionar el cúmulo más grande posible comprometiendo sencillez con precisión. También, como en el caso de la energía, el mejor compromiso se alcanza para un cúmulo tetraédrico de primeros vecinos. Para el caso de aleaciones binarias se ha efectuado la comparación entre los resultados de la aproximación de tetraedros para la entropía y un cálculo de Monte Carlo (considerado exacto para estos fines), utilizando en ambos casos la misma expresión para la energía [22]. La aproximación de tetraedros subestima la temperatura crítica de transición de Monte Carlo en un 6% [23]. Ésta es una indicación de la precisión que podemos esperar de los cálculos presentes.

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

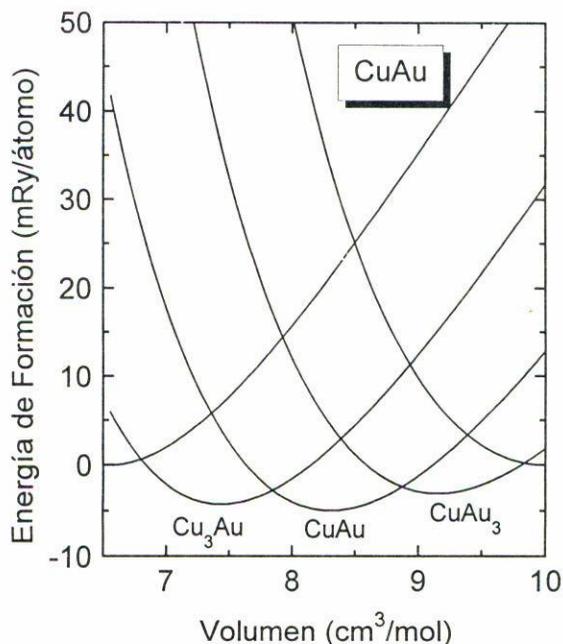


FIGURA 5. Energías de formación de las estructuras ordenadas del sistema Cu-Au como función del volumen.

4. EFECTOS ELÁSTICOS

Como mencionamos anteriormente, la diferencia en los tamaños de equilibrio de cobre y oro tendrá importantes efectos en las propiedades de las distintas fases. Para el cálculo del diagrama de fases es particularmente importante el efecto que esta diferencia de tamaños tenga en la energía de las distintas fases. En la Fig. 5 presentamos las energías de formación de las cinco estructuras ordenadas basales del sistema Cu-Au. Debe notarse que el efecto volumétrico produce variaciones de energía que son un orden de magnitud más grandes que las que produce el efecto químico; es decir, para comprimir, por ejemplo, al compuesto CuAu hasta el volumen que tiene el cobre puro, es necesario suministrar una energía de cerca de 40 mRy/átomo, mientras que la energía de formación (la que se gana por formar el compuesto CuAu con respecto a la separación en los elementos puros) es de sólo 4 mRy/átomo.

En la aplicación directa del método del desarrollo en cúmulos, en la aproximación de tetraedros, se construye la energía de cualquier fase de la aleación para cierto valor del volumen sumando las contribuciones energéticas de los distintos tetraedros evaluadas todas para el mismo valor del volumen. Es decir, se considera que los bloques constitutivos de la aleación (los tetraedros de las cinco diferentes composiciones) tienen todos el mismo volumen. Por ejemplo, la fase CuAu₃ parcialmente ordenada a temperatura finita, está constituida por tetraedros de las cinco posibles composiciones. El tetraedro con tres átomos de oro y uno de cobre se encuentra, desde luego, en proporción mayoritaria, pero hay una contribución de los otros tetraedros. La minimización de la energía ocurrirá para un valor del volumen muy cercano al valor de equilibrio de la fase CuAu₃ perfectamente ordenada. La contribución de los tetraedros de composiciones distintas se evaluará para el

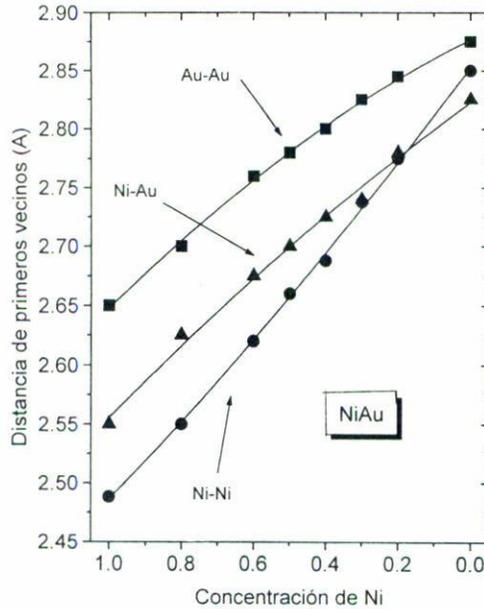


FIGURA 6. Distancias entre primeros vecinos como función de la concentración en una aleación de NiAu. La figura está tomada de la Ref. [24] y corresponde a mediciones experimentales obtenidas mediante un estudio de EXAFS.

mismo valor del volumen. Éstos, por tanto, contribuirán importantemente a desestabilizar la fase parcialmente ordenada.

Sin embargo, existe evidencia experimental de la relajación de las posiciones atómicas. En la Fig. 6 mostramos los resultados de un análisis de la estructura fina de la absorción extendida de rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés) en aleaciones de NiAu [24]. Este sistema muestra también una diferencia importante entre los tamaños de equilibrio de sus constituyentes (la diferencia porcentual es en este caso de 15%). En la figura se muestra la variación de la distancia entre primeros vecinos como función de la concentración global de la aleación. El resultado más relevante es que existen diferentes distancias para los diferentes tipos de parejas de primeros vecinos existentes en la aleación. Así, la distancia entre átomos de níquel, que depende de la concentración global de oro, es siempre más pequeña que la distancia entre un átomo de níquel y uno de oro; y ésta, a su vez, siempre más pequeña que la distancia entre dos átomos de oro. Además, cada una de estas distancias varía de manera distinta con la concentración. Los pares de átomos de níquel se encuentran a una distancia más parecida a la promedio que los pares de átomos de oro. Esto indica que el volumen de equilibrio de la aleación no está determinado por distancias iguales entre los distintos tipos de enlaces, sino por el promedio de distancias de enlace distintas. Nótese la variación casi lineal de las distancias de enlace con la concentración.

La relajación de las posiciones atómicas puede explicarse con un modelo sencillo [11]. Supongamos que el sólido está compuesto por átomos rígidos unidos mediante resortes que siguen la ley de Hooke. Supongamos ahora que cada uno de estos resortes tiene una constante distinta, K_{ij} , proporcional al módulo másico del material. Si suponemos que $d_{AB}^0 = (d_{AA}^0 - d_{BB}^0)/2$, encontramos que las distancias de primeros vecinos AB y AA en

una matriz de B puro (límite diluido) están dadas por las expresiones

$$d_{AB} - d_{BB}^0 = \frac{d_{AB}^0 - d_{BB}^0}{1 + 3(K_{BB}/K_{AB})},$$

y

$$d_{AA} - d_{BB}^0 = (d_{AA}^0 - d_{BB}^0) \frac{2 - (K_{AB}/2K_{AA})}{2 + 3(K_{AB}/K_{AA})}.$$

Este modelo simple reproduce aproximadamente los datos obtenidos mediante EXAFS. Con las distancias entre primeros vecinos obtenidas de este modo, podemos inmediatamente calcular el volumen $V_n(x)$ de cada uno de los distintos tetraedros $\text{Cu}_{4-n}\text{Au}_n$. De esta manera, nuestra aproximación para la relajación de las posiciones atómicas consiste en reemplazar el volumen de los tetraedros que constituyen la aleación a cada concentración por el *volumen efectivo* del tetraedro irregular construido a partir de las distancias de primeros vecinos que predice la Ec. (6). Cabe hacer notar que la presente aproximación, si bien involucra un modelo más, no incluye parámetros ajustables toda vez que el valor del módulo másico es un resultado del cálculo mecánico-cuántico de primeros principios.

5. DIAGRAMA DE FASES

Aplicamos el formalismo descrito en las secciones anteriores para el cálculo del diagrama de fases de Cu-Au. El resultado del cálculo se muestra en la Fig. 7. La línea continua corresponde al cálculo, los puntos marcados sobre el diagrama corresponden a las temperaturas críticas de transición orden-desorden determinadas experimentalmente. En general, el acuerdo entre los cálculos y los datos experimentales es bueno. La forma general del diagrama de fases es la correcta y las temperaturas críticas de transición están calculadas con un error menor de 250 K. Este acuerdo con los datos experimentales es notable tomando en cuenta el hecho de que el cálculo no contiene ningún parámetro ajustable. Por otro lado, las diferencias observadas se pueden atribuir, razonablemente, a las diversas aproximaciones incluidas en el formalismo empleado.

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

Las temperaturas críticas de transición son mayores que las experimentales. En particular, la temperatura crítica para la transición entre Cu_3Au y la fase desordenada está

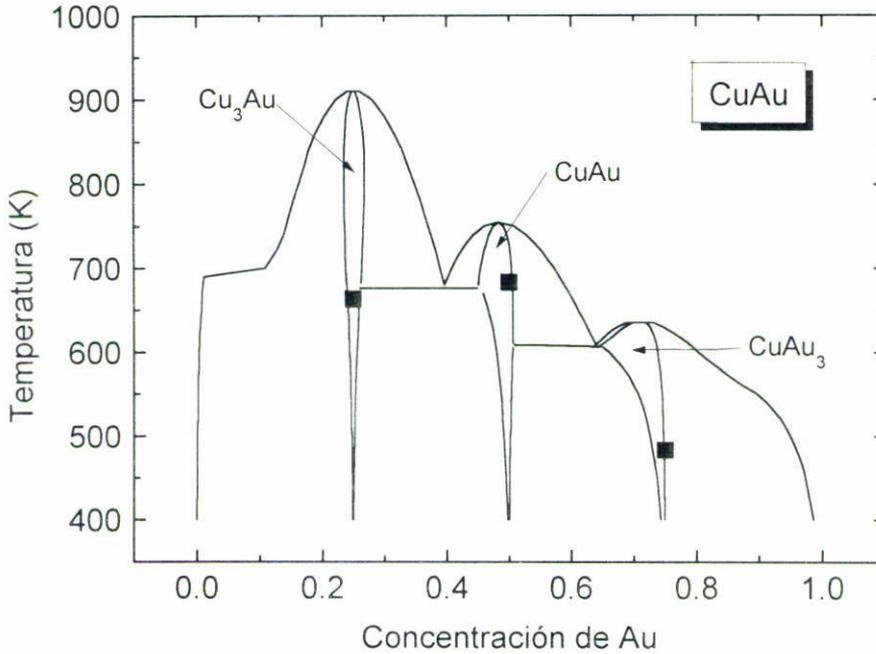


FIGURA 7. Diagrama de fases del sistema Cu-Au. La línea continua corresponde a los resultados del presente modelo. Los puntos marcados son las temperaturas críticas de transición experimentales.

sobrestimada en ~ 250 K; mientras que para los otros dos compuestos ordenados el error es menor a 100 K. Esto puede interpretarse en términos de los efectos elásticos mencionados anteriormente que son mayores para esta fase. En el presente modelo, la fase Cu_3Au parcialmente ordenada a temperatura finita se representa como una combinación de tetraedros de distintas composiciones, cada uno de ellos evaluado para el volumen efectivo correspondiente. Así, la fase parcialmente ordenada de Cu_3Au que está constituida principalmente por tetraedros de Cu_3Au , contiene también tetraedros de Cu_4 ligeramente expandidos y tetraedros de Cu_2Au_2 , CuAu_3 y Au_4 progresivamente más comprimidos. Aun cuando el modelo de relajación empleado aquí está diseñado para describir estas deformaciones, puede verse que no lo hace en su totalidad. El hecho de que las curvas de energía contra volumen para los distintos compuestos sean asimétricas (véase la Fig. 5), haciendo más costoso energéticamente el comprimir al compuesto que el expanderlo, se refleja en estas diferencias.

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

$$\Delta E_{\text{ordenamiento}} = E_{\text{desordenada}}(T, \mu) - E_{\text{ordenada}}(T, \mu); \quad (7)$$

es decir, de la diferencia (a temperatura, T , y potencial químico, μ , fijos) entre la energía de la fase desordenada y la energía de la fase ordenada. De tal manera que pequeñas modificaciones en una de las dos energías involucradas pueden modificar importantemente

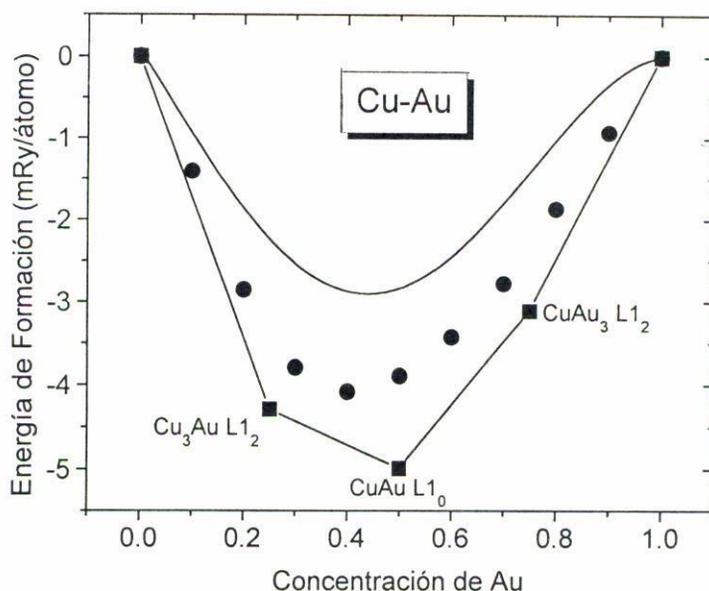


FIGURA 8. Energía de formación de la fase desordenada como función de la concentración. La línea continua corresponde a los valores calculados, los puntos, a las determinaciones experimentales. El cálculo está realizado a la misma temperatura (720 K) a la que se hicieron las observaciones experimentales. Los datos experimentales están tomados de la Ref. [25]. Mostramos también las energías de formación de los compuestos ordenados de Cu-Au a 0 K.

la temperatura de transición. Considérese que un cambio de temperatura de ~ 250 K corresponde a un cambio en la diferencia de energías de sólo ~ 1.6 mRy/átomo; y que una diferencia de tal magnitud puede atribuirse con toda seguridad a la incertidumbre combinada de las distintas aproximaciones que se hacen en el esquema de cálculo seguido en este trabajo. De esta manera, es posible afirmar que el diagrama de fases calculado está en muy buen acuerdo con los datos experimentales; que las aproximaciones realizadas representan fielmente a la situación física del problema y que las diferencias restantes provienen de las limitaciones cuantitativas de las técnicas empleadas.

Como otra instancia de comparación con mediciones experimentales presentamos el cálculo de la energía de formación de la fase desordenada como función de la concentración. La Fig. 8 consigna estos resultados. El cálculo está realizado de acuerdo con el modelo descrito, incluyendo la relajación de las posiciones atómicas mediante el uso del volumen efectivo. Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales son consistentes con lo que encontramos para el diagrama de fases: las energías difieren en $\sim 1-2$ mRy/átomo. El hecho de que el mismo esquema de cálculo produzca resultados en buena concordancia con los datos termodinámicos experimentales para la entalpía de formación, así como para las temperaturas críticas de transición en el diagrama de fases, sugiere que este esquema contiene los elementos físicos esenciales del problema.

De esta manera hemos presentado un método que permite calcular diagramas de fase de aleaciones binarias a partir de primeros principios. Las técnicas empleadas (cálculos de estructura de bandas y cálculos de la entropía configuracional) corresponden a las que

se emplean extensivamente en el estudio microscópico de los materiales. La precisión de los cálculos es tan alta que la predicción teórica del diagrama de fases (que depende de diferencias energéticas muy pequeñas) es muy razonable; incluso cuando se consideran los efectos elásticos. Desde luego, el cálculo teórico a primeros principios del diagrama de fases (y de las propiedades termodinámicas asociadas) no es exacto y aún queda mucho por hacer. Sin embargo, la conclusión principal de este trabajo es que nos estamos acercando al momento en que el estudio de la estabilidad de fases de los materiales sea guiado efectivamente por las predicciones de teorías como la presente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo contó para su realización con apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM dentro del proyecto IN102392.

REFERENCIAS

1. P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136** (1964) 864.
2. P. Soven, *Phys. Rev.* **67** (1967) 107.
3. F. Ducastelle y F. Gautier, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6** (1976) 2039; M. Sluiter y P.E.A. Turchi, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 12251.
4. J.M. Sanchez, F. Ducastelle y D. Gratias, *Physica* **A128** (1984) 334.
5. R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, (1951) 988; *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1071.
6. W. Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.* **A140** (1965) 1133.
7. Existen varias monografías sobre los métodos lineales, una de las más recientes es: O.K. Andersen, A.V. Postnikov y S. Yu Savrasov, en *Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science*, W.H. Butler, P.H. Dederichs, A. Gonis y R.L. Weaver (eds.), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 253, Pittsburgh (1992), p. 37.
8. O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 3060.
9. M. Methfessel, *Phys. Rev.* **B 38** (1988) 1537.
10. Estudiamos las energías de formación de varios compuestos ordenados del sistema Ni-Pt. Encontramos que para las estructuras más simétricas, como son precisamente las estructuras $L1_2$ y $L1_0$, los resultados obtenidos con ASA difieren de los obtenidos con FP en menos de 0.5 mRy/átomo. Esto no es el caso, sin embargo, para estructuras con menor simetría donde las diferencias pueden ser sustancialmente mayores (hasta de 10 mRy/átomo). Al respecto, véanse Refs. [11] y [12].
11. C. Amador, W.R.L. Lambrecht, M. van Schilfgaarde y B. Segall, *Phys. Rev.* **B47** (1993) 15276.
12. Z.W. Lu, S.-H. Wei y A. Zunger, *Europhys. Lett.* **21** (1993) 221.
13. H.L. Skriver, *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 1909; A.T. Paxton, M. Methfessel y H.M. Polatoglou, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 8127.
14. J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 2963.
15. De hecho, la comparación con estas propiedades experimentalmente determinadas es la más desfavorable para el presente método. Las discrepancias entre los valores calculados y los medidos para las energías de cohesión (aproximadamente 40%) no se trasladan en discrepancias similares para las diferencias de energía; éstas, en los casos en que se pueden comparar directamente con datos experimentales concuerdan dentro de un 10%.
16. A.R. Williams y U. von Barth, en *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, S. Lundqvist y N.H. March, Plenum, New York (1983), p. 189.

17. C. Wolverton, G. Ceder, D. de Fontaine y H. Dreyssé, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 726.
18. J.W.D. Connolly y A.R. Williams, *Phys. Rev.* **B27** (1983) 5169.
19. Es posible trabajar con un sistema sobredeterminado, es decir, uno en que el número de parámetros a determinar sea menor que el número de estructuras ordenadas calculadas. Esto ha sido empleado en las Refs. [20] y [21].
20. Z.W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger, S. Frota-Pessoa y L.G. Ferreira, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 512.
21. C. Amador, W.R.L. Lambrecht y B. Segall, en *Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science*, W.H. Butler, P.H. Dederichs, A. Gonis and R.L. Weaver (eds.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 253, Pittsburgh (1992), p. 297.
22. En el cálculo de la energía truncamos el desarrollo en cúmulos para cierto cúmulo máximo. En ese caso no es necesario haber incluido todos los cúmulos menores contenidos en el cúmulo máximo. En el cálculo de la entropía por el método de la variación de cúmulos se define un cúmulo máximo que incluye necesariamente todos los cúmulos menores contenidos en éste. Aunque en el presente trabajo empleamos la aproximación de tetraedros tanto para la energía como para la entropía, ésta no es una condición del método, ya que los dos cúmulos máximos podrían haber sido diferentes.
23. D.F. Styer, M.K. Phani y J. Lebowitz, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 3361.
24. G. Renaud, N. Motta, F. Lançon, and M. Belakhovsky, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 5944.
25. R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson and K.K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, Wiley, New York (1963).