

Entropia vibracional em ligas metálicas.

Determinação de parâmetros termodinâmicos em ligas metálicas
via Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular.

Caetano Rodrigues Miranda ✓

Tese de Mestrado

**Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alex Antonelli (Orientador)

Prof. Dr. Adalberto Fazzio

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Financiado pela FAPESP (97/01496-5)

Unicamp, 08 de abril de 1999.

*Este exemplar corresponde à redação
final da tese de mestrado defendida
pelo aluno Caetano Rodrigues Miranda
e aprovada pela comissão Julgadora*

Alex Antonelli 04/10/99

| | |
|-----------|-----------|
| UNIDADE | IFGW |
| RECEBIDA: | |
| V. | |
| TR | 38363 |
| PRE | 229199 |
| | x |
| PREC | R\$ 11,00 |
| DAT | 11.08/99 |

IF-1179

CM-00125532-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M672e

Miranda, Caetano Rodrigues
Entropia vibracional em ligas metálicas. - Campinas,
SP : [s. n.], 1999.

Orientador: Alex Antonelli.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ordem-desordem em ligas. 2. Defeitos pontuais.
3. Dinâmica molecular. I. Antonelli, Alex.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

**Instituto de Física “Gleb Wataghin”
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DO SR.
CAETANO RODRIGUES MIRANDA, RA 931583, APRESENTADA E APROVADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL
DE CAMPINAS, EM 08 DE ABRIL DE 1999.**

COMISSÃO JULGADORA:



**Prof. Dr. Alex Antonelli
(Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP**



**Prof. Dr. Adalberto Fazzio
IF/USP**



**Prof. Dr. Luís Guimarães Ferreira
IFGW/UNICAMP**

*“Mas o mar não é todo mar
mar que em todo mundo exista
ou melhor, é o mar do mundo
de um certo ponto de vista
de onde só se avista o mar
e a ilha de Itaparica.”*

*de “Beira Mar”
Caetano Veloso e Gilberto Gil*

*“A ciência não se aprende
A ciência apreende
A ciência em si”*

*De “A ciência em si”
Gilberto Gil e Arnaldo Antunes*

*Dedico este trabalho ao poeta, sua musa, seus frutos e Maria,
ao Alex e Maurice
e a Patricinha.*

Agradecimentos

Duas pessoas foram fundamentais para a realização deste trabalho: meu orientador, Alex, pelo incentivo, dedicação e paciência em todas as etapas, desde da elaboração do projeto até a revisão final da tese e o Maurice pelas frutíferas discussões e dicas.

Não posso esquecer de Mateus, meu irmão, o Fredão, o Marcel e Painho que me ajudaram na elaboração dos seminários seja por desenhos, dicas ou pacientemente assistindo-os.

Aos professores Sílvio Vitiello, Edison Zacarias e Bernardo Laks pelas sugestões.

A todos da comunidade do IFGW, professores, colegas e funcionários (em especial ao pessoal da BIF).

Aos amigos Dudu, Lu, a galera da A6A e da turma 93 e aos “velhos e novos” baianos.

A CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

A minha família por acreditarem em mim.

E a Patricinha por tudo.

Apoio

CAPES

FAPESP

CENAPAD - SP

Este projeto foi financiado pela FAPESP, processo 97/01496-5.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Lista de Figuras..... | ix |
| Lista de Tabelas..... | xiii |
| Resumo..... | xiv |
| Abstract..... | xv |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 1.1 Introdução..... | 2 |
| 1.1.1 Aproximação Harmônica..... | 4 |
| 1.1.2 Integração Termodinâmica..... | 4 |
| 1.1.3 Ligação Adiabática..... | 5 |
| 1.2 Objetivos..... | 7 |
| 1.2.1 Fenômeno Ordem-Desordem..... | 7 |
| 1.2.2 Defeitos Pontuais..... | 8 |
| 1.3 Organização..... | 8 |
| 2. Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular..... | 11 |
| 2.1 Introdução..... | 12 |
| 2.2 Dinâmica Molecular..... | 12 |
| 2.2.1 Métodos de diferenças finitas..... | 14 |
| 2.3 Ligação Adiabática..... | 15 |
| 2.3.1 Condição de Ergodicidade..... | 16 |
| 2.3.2 Condição de validade do Teorema de Hertz..... | 16 |
| 2.3.3 Condição de Adiabaticidade..... | 20 |
| 2.3.4 Tratamento de erros no método da Ligação Adiabática..... | 20 |
| 2.4 Implementação do método de Dinâmica Molecular e Ligação Adiabática (DM-LA)..... | 23 |
| 3. Descrevendo a liga..... | 31 |
| 3.1 Introdução..... | 32 |
| 3.2 Potencial..... | 32 |
| 3.3 Configurações da liga Ni_3Al | 35 |
| 3.3.1 Parâmetros de ordem..... | 37 |

| | |
|--|-----|
| 4. Fenômeno ordem-desordem | 43 |
| 4.2 Introdução..... | 44 |
| 4.1 Simulações no ensemble isotérmico-isobárico..... | 45 |
| 4.2 Simulações no ensemble canônico..... | 48 |
| 4.4 Resultados da Diferença ordem-desordem..... | 53 |
| 4.4.1 Diferença ordem-desordem da energia livre da liga Ni ₃ Al..... | 54 |
| 4.4.2 Diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni ₃ Al..... | 55 |
| 5. Defeitos Pontuais | 61 |
| 5.1 Introdução..... | 62 |
| 5.2 Energias de defeitos pontuais(vacâncias e anti-sítios) em ligas metálicas..... | 63 |
| 5.2.1 Energia livre vibracional de formação de monovacâncias em ligas metálicas..... | 63 |
| 5.2.2 Energias de formação de defeitos..... | 78 |
| 5.3 Resultados e discussão..... | 80 |
| 5.3.1 Energias de formação de vacâncias..... | 80 |
| 5.3.2 Entropia de formação de vacâncias..... | 84 |
| 5.3.3 Energias de formação de anti-sítios..... | 86 |
| 5.3.4 Volume de formação..... | 86 |
| 5.4 Concentração de defeitos pontuais..... | 87 |
| 5.4.1 Metodologia..... | 87 |
| 5.4.2 Resultados..... | 88 |
| 6. Conclusões e Perspectivas | 95 |
| 6.1 Conclusões e Perspectivas..... | 96 |
| Referências..... | 99 |
| Apêndice 1..... | 103 |
| Apêndice 2..... | 105 |
| Apêndice 3..... | 107 |

Lista de Figuras

- Figura 1.1 Analogia dos cálculos de métodos computacionais com a determinação da profundidade do rio pelo explorador. Em (a) Monte Carlo (Algoritmo de Metropolis) e (b) Dinâmica Molecular. Por ambos os métodos temos conhecimento da profundidade do rio (propriedades que dependam das coordenadas do espaço das fases: Pressão, Energia Interna, etc.), mas nenhum deles permite conhecer a área total do rio (propriedades que dependam do volume do espaço das fases: Entropia, Energia Livre, etc.). Extraída de D. Frenkel, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems*, edited by G.Ciccotti and W.G. Hoover, North-Holland, Amsterdam, (1986). 3
- Figura 1.2 Visualização no espaço de fase do processo adiabático. Superfície de energia E_{final} mapeada pela superfície de energia E_{inicial} , conservando o volume de fase Ω (Invariantes de Liouville e Hertz). Extraído de M. Watanabe e W.Reinhardt, PRL **65**, 3301 (1990). 6
- Figura 2.1 Formas do algoritmo de Verlet. a) versão original e b) Algoritmo de *leapfrog*. Temos a posição p , a velocidade \dot{p} e a aceleração a nos tempos $t - \delta t$, t e $t + \delta t$. Extraída de Allen e Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987). 15
- Figura 2.2 Fonte de trabalho realizando trabalho reversível sobre o sistema S sem haver troca de calor ou partícula. 17
- Figura 2.3 Sistema S' (Sistema S + Reservatório Térmico). Fonte de trabalho externa realiza trabalho sobre S sem haver troca de calor ou partícula. 17
- Figura 2.4 Sistema S' (Sistema S + Reservatório Térmico + Reservatório de Pressão). Fonte de trabalho externa realiza trabalho sobre S sem haver troca de calor ou partícula. 19
- Figura 2.5 Processos adiabático e quasi-adiabático. Erros que ocorrem em simulações mais realísticas: erro sistemático (M_1) e erro estatístico (M_2). Extraída de M. de Koning, *Determinação de energia livres através do método de ligação adiabática*, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP, (1997). 21
- Figura 2.6 Comportamento de $\lambda(t')$ (linha cheia) e sua primeira derivada (linha tracejada. A função $\lambda(t')$ é apresentada na equação 2.29. 22
- Figura 2.7 Funções distribuição da a) posição e b) temperatura de um conjunto

| | | |
|------------|---|----|
| | de 100 osciladores harmônicos com frequência $\omega=0.5$ na temperatura de 300K com dois reservatórios para cada grau de liberdade. | 26 |
| Figura 3.1 | Estrutura da liga Ni_3Al na fase ordenada. Os átomos de Al (em vermelho) ocupam os vértices do cubo (sítios β) e os átomos de Ni (em azul) ocupam os centros das faces do cubo (sítios α). | 35 |
| Figura 3.2 | Densidade de estados de fônons (DOS) da liga Ni_3Al nas fases ordenada (linha tracejada) e desordenada (linha cheia). A DOS da liga na fase ordenada foi obtida via dinâmica de rede enquanto a fase desordenada foi obtida pela Transformada de Fourier da Função de Autocorrelação da velocidade. Extraído de Ravelo et al., PRB 57 , 862 (1998). | 37 |
| Figura 3.3 | Comportamento do número de ligações Ni - Al com a fração de átomos de Al em sítio α . | 40 |
| Figura 3.4 | Parâmetros de ordem de Curto (linha cheia) e Longo Alcance (linha tracejada) em função da fração de átomos de Al em sítio α . | 41 |
| Figura 4.1 | Comportamento do parâmetro de rede da liga Ni_3Al nas fases ordenada (quadrado) e desordenada (círculo) com a temperatura e pressão externa nula. | 47 |
| Figura 4.2 | Razão entre os volumes da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada com a temperatura. | 47 |
| Figura 4.3 | Teste de convergência para a escolha do tempo de ligação para a liga Ni_3Al ordenada. Módulo da diferença da energia livre de Helmholtz da ligação adiabática da liga para o Cristal de Einstein (quadrado) e vice-versa (círculo). A escolha do tempo de ligação foi de 8.14 ps onde o módulo da diferença da energia livre de Helmholtz já convergiu. | 49 |
| Figura 4.4 | Gráfico do comportamento da energia livre de Helmholtz para a liga Ni_3Al nas fases ordenada (círculo) e desordenada (quadrado) com a temperatura. A referência de energia é a liga Ni_3Al ordenada a $T=0K$. Os resultados da liga desordenada são médias de cinco configurações completamente desordenadas diferentes. | 51 |
| Figura 4.5 | Gráfico da energia interna da liga Ni_3Al em sua fase ordenada e desordenada juntamente com o resultado do teorema da equipartição da energia $U_{equip} = 3k_B T$ (linha cheia em preto) e $U_{equip} = 3k_B T + 0.08$ (linha cheia em vermelho), onde 0.08 eV/atm é o valor da energia interna da liga na fase desordenada em 0K. A referência de energia é a liga Ni_3Al ordenada a 0 K. | 52 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 4.6 | Comportamento da entropia absoluta vibracional da liga Ni ₃ Al nas fases ordenada (quadrado) e desordenada(círculo) | 53 |
| Figura 4.7 | Diferença ordem-desordem da energia livre da liga Ni ₃ Al. Os pontos obtidos em nossas simulação a NVT constantes estão representados em quadrados. A linha sólida representa os resultados obtidos por Ravelo et al. em [38] usando Ligação Adiabática e <i>Embedded Atom Method</i> . | 54 |
| Figura 4.8 | Gráfico da diferença ordem-desordem da entropia vibracional para a liga Ni ₃ Al. Os pontos obtidos em nossas simulação a NVT constantes estão representados em quadrados. A linha sólida representa os resultados obtidos por Ravelo et al. em [38] a partir de $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}} = - \left(\partial \Delta F^{\text{o} \rightarrow \text{d}} / \partial T \right)$. | 56 |
| Figura 4.9 | Efeito do volume na diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni ₃ Al em cálculos Quase-harmônico. Temos a diferença $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}$ levando em conta a relaxação do volume (linha cheia) e sem incluir este efeito (linha tracejada) da liga na fase desordenada. Extraída de Althoff et al., <i>Computational Materials Science</i> , 10, (1998). | 58 |
| Figura 5.1 | Criação de um vacância na liga AB, onde a espécie atômica A (B) é representada pelo círculo preto (cinza). A figura (a) representa a liga ordenada AB, enquanto a figura (b) o processo de criação da vacância (círculo tracejado). | 64 |
| Figura 5.2 | Comportamento com a temperatura das contribuições do Ni e Al para a liga Ni ₃ Al para a energia interna. A referência da energia a liga Ni ₃ Al a 0K. | 68 |
| Figura 5.3 | Algoritmo para o cálculo da função de autocorrelação. | 70 |
| Figura 5.4 | Comportamento da função de autocorrelação da velocidade para a liga Ni ₃ Al ordenada nas temperaturas: 10K (em preto) e 1000K (em vermelho). A partir de 1ps até o tempo de correlação final (10 ps) observa-se apenas pequenas flutuações em torno do zero. | 71 |
| Figura 5.5 | Comportamento da Função de Autocorrelação da velocidade dos átomos de Ni (a) e Al (b) na liga Ni ₃ Al na fase ordenada com as temperaturas: 10K (em preto), 300K(em vermelho) e 1000K(em verde). | 72 |
| Figura 5.6 | Efeito da temperatura na densidade de estados da liga Ni ₃ Al ordenada em 10K (em preto) e 1000K (em vermelho). | 73 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.7 | Densidade de estados para a liga Ni ₃ Al de resultados experimental e cálculos <i>ab-initio</i> . Extraída de A . van de Walle, et al ., PRB, 80 , 4911 (1998). | 73 |
| Figura 5.8 | Densidade de estados dos átomos de Ni (a) e de Al (b) na liga Ni ₃ Al. Os cálculos foram realizados para três temperaturas distintas: 10K (em preto), 300K(em vermelho) e 1000K(em verde). | 75 |
| Figura 5.9 | Cálculo de $g(\omega).\ln(\omega)$ para as contribuições do Ni (em preto) e do Al (em vermelho) para T = 1000K. | 75 |
| Figura 5.10 | Cálculo da integral $g(\omega).\ln(\omega)$ para as contribuições do Ni (em preto) e do Al (em vermelho) para T = 1000K. | 76 |
| Figura 5.11 | Gráfico com as contribuições por espécie atômica para o Ni(quadrado) e Al (círculo) para a entropia vibracional da liga Ni ₃ Al (triângulo). | 77 |
| Figura 5.12 | Gráfico com as contribuições por espécie atômica para o Ni(quadrado) e Al (círculo) para a energia livre da liga Ni ₃ Al. | 78 |
| Figura 5.13 | Comportamento de g_{Ni}^f (a) e g_{Al}^f (b) com a temperatura para pressão nula. | 82 |
| Figura 5.14 | Gráfico do comportamento das concentrações de defeitos em relação às concentrações de átomo de Ni na liga. | 89 |
| Figura 5.15 | Gráfico do comportamento das concentrações de defeitos (vacâncias e anti-sítios) na liga Ni ₃ Al para e composições diferentes: (a) Ni ₇₆ Al ₂₄ , (b) Ni ₇₅ Al ₂₅ e (c) Ni ₇₄ Al ₂₆ . | 91 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 3.1 | Parâmetros do potencial de Cleri-Rosato para a liga Ni ₃ Al. Extraído de Cleri e Rosato, PRB 48 , 22 (1993). | 34 |
| Tabela 4.1 | Resultados teóricos e experimentais (em cinza) de medidas da diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni ₃ Al. | 57 |
| Tabela 5.1 | Resultados da integral $\int g(\omega) \ln(\omega)$ e a razão $s(\text{Al})/s(\text{Ni})$. | 76 |
| Tabela 5.2 | Energias e volumes de formação de vacâncias de Ni e Al na liga Ni ₃ Al. As energias estão em unidades de elétron-Volt [eV] e os volumes de formação em unidades do volume atômico [Ω_0]. | 80 |
| Tabela 5.3 | Resultados do ajuste linear para o comportamento da energia livre de formação do Ni e Al na liga Ni ₃ Al. | 83 |
| Tabela 5.4 | Efeitos da relaxação do volume nos resultados para a diferença entre as energias livres das vacâncias de Ni e Al na liga Ni ₃ Al e o Cristal de Einstein (sistema de referência). | 83 |
| Tabela 5.5 | Resultados teóricos e experimentais(em cinza) das entropias de formação de vacâncias de Ni e Al na liga Ni ₃ Al. | 84 |
| Tabela 5.6 | Diferenças de energia , energias e volumes de formação de antisítios Al _{Ni} e Ni _{Al} na liga Ni ₃ Al. | 86 |

Resumo

As propriedades termodinâmicas das ligas foram calculadas usando o método de Ligação Adiabática no formalismo da Dinâmica Molecular. Nós estudamos a aplicação do método da Ligação Adiabática na investigação do fenômeno ordem-desordem e defeitos pontuais na liga Ni₃Al. Para as simulações de Dinâmica molecular usamos a dinâmica da Cadeia Massiva de Nosé-Hoover e o método de Andersen e para descrever as interações entre os átomos da liga usamos o potencial do tipo *tight-binding* de Cleri-Rosato. Quanto ao fenômeno ordem-desordem foram calculadas as diferenças ordem-desordem da energia livre e entropia vibracional da liga Ni₃Al. Nós encontramos que a diferença ordem-desordem da entropia vibracional aumenta com a temperatura variando de 0.14 k_B/átomo em 300 K até 0.21 k_B/átomo em 1200 K. Estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais. Os cálculos sugerem que o principal fator no aparecimento desta diferença ordem-desordem da entropia vibracional é a diferença entre os volumes da liga nas fases ordenada e desordenada. Calculamos as energias livres e entropias de formação das vacâncias e as energias de formação de vacâncias e anti-sítios para a liga Ni₃Al na fase ordenada, esses resultados estão em boa concordância com resultados conhecidos. Em particular para a entropia vibracional de formação de vacâncias de Ni (2.7 k_B) e Al (4.0 k_B) na liga, nossos resultados por incluírem efeitos de anarmonicidade mostram-se mais realísticos que os resultados teóricos obtidos pelo método Quase-harmônico, além de concordarem com recentes resultados experimentais obtidos por Badura-Gergen e Schaefer, PRB **56**,3032 (1997). A partir do cálculo das energia e entropia de formação fizemos um estudos das concentrações dos defeitos pontuais na liga Ni₃Al em sua fase ordenada em 1000K em função da concentração de Ni e com a temperatura para três composições diferentes da liga (Ni₇₆Al₂₄, Ni₇₅Al₂₅ e Ni₇₄Al₂₆).

Abstract

The thermodynamics properties of alloys are calculated employing the method of Adiabatic Switching in the Molecular Dynamics (MD) formalism. We study the application of the Adiabatic Switching to investigate order-disorder phenomena and point defects in Ni_3Al . The MD simulations were performed using the Massive Nosé-Hoover Chain (MNHC) and Andersen dynamics and we have employed a tight-binding potential of Cleri and Rosato to describe interactions in the Ni-Al system. The free energy and entropy differences in Ni_3Al between its equilibrium ordered structure and a disordered solid solution were calculated. We find that the vibration entropy difference increases with temperature from $0.14 k_B/\text{atom}$ at 300 K to $0.21 k_B/\text{atom}$ at 1200 K. These results are in agreement with experimental values. Our calculations suggested that the major cause of the entropy difference in this system is the volume difference between the ordered and disordered phases. The vacancy formation free energy and vibration entropies, vacancy and antisite defect formation energies and their corresponding relaxation volumes were evaluated in Ni_3Al in the ordered phase, these values being in good agreements with known values. In particular, our results of Ni ($2.7 k_B$) and Al ($4.0 k_B$) vacancies formation entropies that include anharmonic effects are more realistic those by Quasi-harmonic method and agree with recent experimental data estimated by Badura-Gergen e Schaefer, PRB **56**,3032 (1997). The concentration of point defects at 1000K as a function of Ni content and the effect of temperature on them were studied for three compositions ($\text{Ni}_{76}\text{Al}_{74}$, $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ and $\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}$).

Capítulo 1

Introdução

“ said Wittgenstein: ... Perhaps Turing will someday be able to build a mechanical computer that will gladden the heart of a physicist and brighten the day of an engineer ... ”

*The Cambridge Quintet
John L. Casti*

Neste Capítulo, apresentaremos uma introdução aos métodos computacionais em Física, descrevendo alguns dos métodos utilizados na determinação da entropia e energia livre. Apontaremos as motivações e os objetivos desse nosso estudo da determinação de parâmetros termodinâmicas em ligas metálicas usando a Ligação Adiabática e a Dinâmica Molecular.

1.1 Introdução

Com o rápido desenvolvimento dos computadores (cada vez mais velozes e com memórias maiores) as simulações computacionais tornaram-se uma poderosa ferramenta em Física. Com as simulações computacionais podemos testar modelos [1] ou atacar problemas teóricos cuja as soluções analíticas, ou são bastante complexas, ou ainda não existem (como por exemplo o Modelo de Ising em 2 e 3 dimensões [2,3]). Por outro lado, as simulações permitem não apenas entender e interpretar experimentos, mas estudar regiões não acessíveis experimentalmente ou cujos experimentos são relativamente caros (como por exemplo a Física de altas pressões [4]).

Dentre os métodos computacionais em Física, os métodos de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM) representam importantes técnicas no estudo de sistemas de muitos corpos sejam eles clássicos ou quânticos [5]. Apesar dos dois métodos serem métodos de mecânica estatística, ou seja, a maneira de obterem o conjunto das distribuições das configurações vem de alguma função distribuição estatística [4], eles apresentam características distintas. Enquanto MC é um método estocástico caracterizado pelo uso de variáveis aleatórias, onde a partir da distribuição de Boltzmann percorre os pontos mais prováveis do espaço das fases, a DM é um método determinístico que se baseia na integração direta das equações de movimento do sistema, gerando dinamicamente trajetórias no espaço das fases.

Existe um grande interesse na aplicação dos Métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular em Física da Matéria Condensada, para a determinação de parâmetros termodinâmicos em sólidos e líquidos. Em particular para as ligas o conhecimento de propriedades como a energia livre e entropia é de fundamental importância na determinação de diagramas de fase, do estudo do fenômeno ordem-desordem, na formação e migração de defeitos e na deformação plástica.

Entretanto, tanto a Dinâmica Molecular (DM) quanto Monte Carlo (MC) não permitem obter diretamente das simulações as propriedades em que estamos interessados : a energia livre e a entropia absoluta, já que estas propriedades dependem do volume total do espaço de fase ocupado pelo sistema, não apenas das coordenadas de posição e momento[6]. Para entendermos melhor este problema, existe na literatura uma famosa analogia com o problema de um explorador que deseja conhecer a profundidade de um rio[5] [ver figura 1.1].

Uma das formas do explorador conhecer a profundidade do rio é escolher pontos aleatórios no rio medindo sua profundidade e a média de seus resultados será a profundidade média do rio. Equivalentemente quando fazemos uma simulação com MC onde escolhendo aleatoriamente pontos no espaço de fase obtemos propriedades que dependem das

coordenadas de posição e momento das partículas (Pressão, Energia Interna, etc) através de médias sobre estas coordenadas [ver figura 1.1 (a)]. Outra maneira é o explorador usar um barco e ir medindo a profundidade dinamicamente, da mesma maneira que em DM, onde obtemos as propriedades relativas às coordenadas do espaço de fase diretamente da dinâmica [ver figura 1.1 (b)].

Note que em ambos os métodos o explorador consegue obter diretamente a profundidade do rio, mas não tem qualquer informação direta a respeito da área total do rio. Como nos métodos de MC e DM onde facilmente obtemos das simulações propriedades que dependam das coordenadas do espaço das fases, mas não obtemos diretamente das simulações as propriedades que dependam do volume total do espaço das fases (Entropia, Energia Livre, etc).

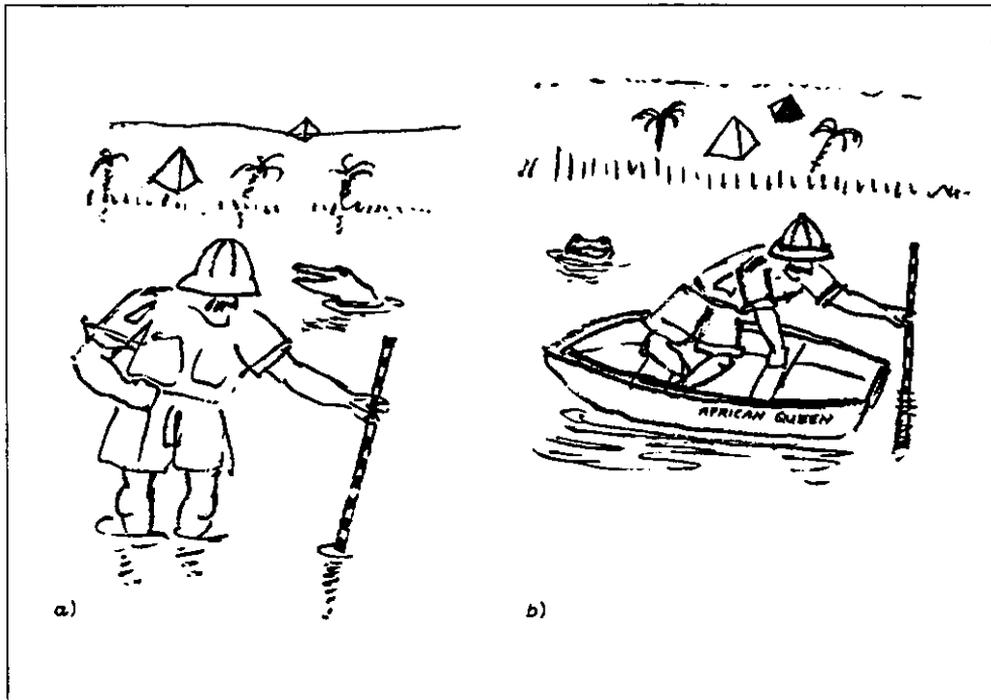


Figura 1.1 – Analogia dos cálculos de métodos computacionais com a determinação da profundidade do rio pelo explorador. Em (a) Monte Carlo (Algoritmo de Metropolis) e (b) Dinâmica Molecular. Por ambos os métodos temos conhecimento da profundidade do rio (propriedades que dependam das coordenadas do espaço das fases: Pressão, Energia Interna, etc.), mas nenhum deles permite conhecer a área total do rio (propriedades que dependam do volume do espaço das fases: Entropia, Energia Livre, etc.). Extraída de D. Frenkel, *Molecular Dynamics Simulations of Statistical Mechanical Systems*, edited by G.Ciccotti and W.G. Hoover, North-Holland, Amsterdam, (1986).

Neste sentido, tornou-se atual o interesse em desenvolver métodos que permitam determinar a entropia e energia livre através de MC e DM [5,6,7]. Dentre os métodos utilizados na determinação da entropia e energia livre temos:

1.1.1 Aproximação Harmônica (*quasi-harmonic* e *local harmonic*)

Estes métodos são expansões da aproximação harmônica, onde as vibrações do sistema são tratadas somente até a segunda ordem dos deslocamentos. A descrição completa do sistema é dada por uma matriz dinâmica que depende das constantes de força. Os autovetores e autovalores obtidos da diagonalização desta matriz permitem calcular a densidade de estados e propriedades termodinâmicas. Como por exemplo a entropia [8]:

$$S(T) = k_B \int d\omega g(\omega) \left\{ \frac{\hbar\omega/2}{\tanh(\hbar\omega/2)} - \ln[2\sinh(\hbar\omega/2)] \right\} \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura, $g(\omega)$ a densidade de estados e $x = \hbar\omega/k_B T$ e a integral é sobre todas as frequências ω positivas. Maiores detalhes do método *quasi-harmonic* e *local harmonic* podem ser obtidos em [9,10].

A aproximação harmônica apresenta dois problemas cruciais. O primeiro computacional, pois é necessário diagonalizar matrizes da ordem de $3N \times 3N$, o que pode tornar as simulações dispendiosas computacionalmente e a segunda é o fato de nesta aproximação não incluirmos os efeitos anarmônicos.

1.1.2 Integração Termodinâmica (*Thermodynamic Integration*)

A Integração Termodinâmica (I.T.) é um dos métodos mais conhecidos em DM e MC para determinarmos a energia livre [5]. A idéia da I.T. é calcular a diferença da energia livre de Helmholtz (ΔF) entre o sistema de interesse (descrito por um Hamiltoniano $H_{\text{Sist.int.}}$) e um sistema de referência (descrito por um Hamiltoniano H_{ref}) cuja energia livre de Helmholtz é conhecida (gás ideal, oscilador harmônico, etc). Para encontrarmos ΔF , os sistemas (de referência e de interesse) são acoplados através do Hamiltoniano [11]:

$$H(\lambda) = \lambda \cdot H_{\text{Sist.int.}} + (1 - \lambda) H_{\text{ref.}} \quad (1.2)$$

onde λ é um parâmetro de acoplamento que varia de 0 a 1.

Assim em $H(0) = H_{ref}$ e em $H(1) = H_{sist. int.}$ e ΔF é calculado por:

$$\Delta F = F_{sist.int.} - F_{ref} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (1.3)$$

Com isto podemos encontrar $F_{sist. int.}$ por:

$$F_{sist.int.} = \Delta F + F_{ref} \quad (1.4)$$

Para calcularmos numericamente a integral em (1.3) (via MD ou MC) devemos fazer diversas simulações de equilíbrio de acordo com (1.2) para vários valores de λ fixo entre 0 e 1. Por isso, apesar de ser exata, a I.T. requer um gasto computacional bastante alto, pois para cada λ devemos fazer uma simulação de equilibração do sistema.

1.1.3 Ligação Adiabática (*Adiabatic Switching*)

Proposta por Watanabe e Reinhardt em 1990 [6] a Ligação Adiabática (L.A) é um método intrinsecamente dinâmico diferentemente da Integração Termodinâmica (I.T.) que é um método intrinsecamente estático [12]. A idéia da L.A. é baseada no teorema de Hertz da invariância adiabática [6,13,14] para calcular a entropia absoluta. Este teorema mostra que numa evolução lenta do hamiltoniano de interesse ($H_{sist.int.}$) para o sistema de referência (H_{ref}), o volume do espaço de fase Ω e sua entropia não variam [7].

Como a partir do teorema de Hertz podemos encontrar a energia livre e a entropia do sistema de interesse ?

Esta pergunta pode ser respondida a partir da análise da figura 1.2. Nesta figura vemos um sistema que chamaremos de sistema de referência com energia inicial $E_{inicial}$ e volume de fase Ω , a energia deste sistema é conhecida analiticamente (por exemplo um gás ideal ou um cristal de Einstein). O teorema de Hertz nos diz que ao fazer a ligação adiabática entre o sistema de referência e o de interesse o volume do espaço das fases se conserva. A relação entropia-energia no sistema de referência é conhecida e como a entropia também se conserva durante a ligação adiabática, podemos a partir dessas premissas determinar a energia e entropia do sistema que estamos interessados.

No início do processo temos nosso sistema de referência com energia ($E_{inicial}$), hamiltoniano (H_{ref}) numa superfície de energia constante $\sigma(H_{ref}, E_{inicial})$, com um volume de fase dado por [11]:

$$V(E_{\text{inicial}}) = \int d^3 p^N d^3 q^N \Theta[E_{\text{inicial}} - H_{\text{ref}}(p, q)] \quad (1.5)$$

onde p, q são coordenadas do espaço das fases e Θ é uma função degrau.

No final do processo temos nosso sistema de interesse com energia (E_{final}), hamiltoniano ($H_{\text{sist.int}}$) numa superfície de energia constante $\sigma(H_{\text{sist.int}}, E_{\text{final}})$ e volume de fase $V(E_{\text{final}})$. Conhecida a relação entropia-energia dos sistema de referência e sendo essas relações dadas por:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Ω dado por:

$$\Omega = \frac{V(E)}{h^{3N}} \quad (1.7)$$

sendo h a constante de Planck.

Como $V(E_{\text{inicial}}) = V(E_{\text{final}})$, pois o volume de fase se conserva durante o processo temos acesso a relação entropia-energia do sistema de interesse.

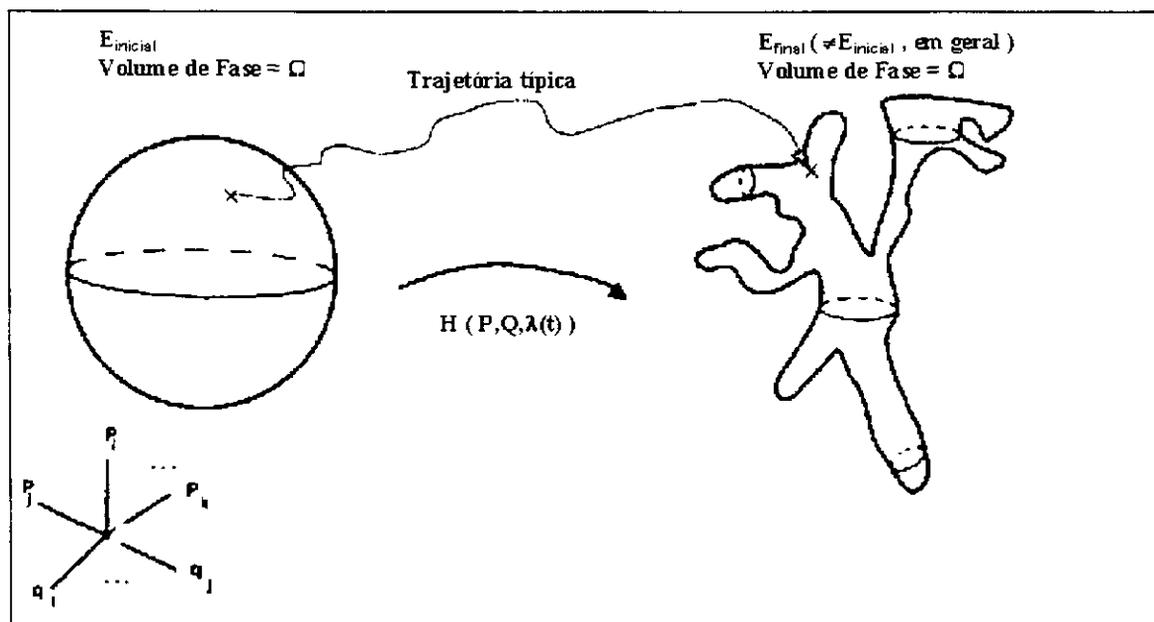


Figura 1.2 - Visualização no espaço de fase do processo adiabático. Superfície de energia E_{final} mapeada pela superfície de energia E_{inicial} , conservando o volume de fase Ω (Invariantes de Liouville e Hertz). Extraído de M. Watanabe e W.P. Reinhardt, PRL **65**, 3301 (1990).

Isto permite calcular diretamente a entropia via trajetória clássica através de uma lenta ligação adiabática entre dois sistemas hamiltonianos ergódicos. Sendo que esta ligação é descrita pelo Hamiltoniano dependente do tempo $H(t)$ por:

$$H(t) = \lambda(t).H_{\text{sist.int.}} + (1 - \lambda(t))H_{\text{ref.}} \quad (1.8)$$

onde $\lambda(t)$ é uma função de acoplamento dependente do tempo, que varia lentamente de 0 a 1, fazendo uma lenta ligação de H_{ref} para $H_{\text{sist.ref.}}$.

Se $\lambda(t)$ é adiabático, a superfície de energia E_{final} de $H_{\text{sist.ref.}}$ será precisamente mapeada pela superfície E_{inicial} de H_{ref} com o mesmo volume de fase Ω (invariantes de Liouville e Hertz)[ver figura 3]. Assim, em princípio, com apenas uma trajetória podemos encontrar E_{final} e sua entropia correspondente, o que torna a L.A. do ponto de vista computacional mais atraente que a Integração Termodinâmica.

1.2 Objetivos

Recentes estudos mostram que a Ligação Adiabática é um método promissor em simulações com Dinâmica Molecular na determinação da energia livre e entropia dos mais diversos sistemas : H_2O no estado líquido [6,7], Sn nas fases α e β [15] e o *bulk* de Cu [16].

O objetivo deste trabalho foi calcular a energia livre e a entropia vibracional em ligas metálicas (em particular a Ni_3Al), motivados pelos resultados obtidos por de Koning e Antonelli [16] para a energia livre e entropia do Cu, já que o potencial utilizado para descrever o Cu é do mesmo tipo que descreve ligas como a Ni_3Al e Cu_3Au .

Neste trabalho trataremos de dois aspectos fundamentais no estudo das ligas metálicas :

1.2.1 Fenômeno Ordem-Desordem

Recentes resultados experimentais [17-19] mostram que ligas metálicas como Ni_3Al , Cu_3Au e Fe_3Al têm uma contribuição vibracional, devido a vibração dos átomos, para a diferença ordem-desordem da entropia da mesma ordem de grandeza que a contribuição configuracional, ou seja, de quantas maneiras os átomos podem se arranjar na rede da liga, contrariando a suposição que a contribuição vibracional fosse desprezível.

Neste aspecto do trabalho nosso objetivo foi calcular a entropia e energia livre vibracionais absolutas da liga Ni_3Al a partir do método da Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular. Com isso calcular as diferenças ordem-desordem da energia livre e entropia vibracional nessa liga. A escolha da liga Ni_3Al foi motivada por esta apresentar uma diferença ordem-desordem maior que as demais ligas. Utilizamos para as simulações de Dinâmica Molecular a dinâmica de Martyna, Klein e Tuckerman [20] e a interação entre os átomos da liga foi descrita pelo potencial de muitos-corpos de Cleri-Rosato [21], o mesmo utilizado por de Koning e Antonelli nas simulações com o Cu.

1.2.2 Defeitos pontuais

Outro aspecto importante no estudo de ligas são os defeitos pontuais (em especial vacâncias e anti-sítios), devido à influência desses defeitos nas propriedades das ligas.

Nosso principal interesse no estudo de defeitos pontuais foi o cálculo da energia livre, entalpia e entropia de formação de vacâncias e anti-sítios na liga Ni_3Al a partir da Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular. Essas propriedades são importantes na determinação das concentrações dos defeitos na liga, que é de grande interesse tecnológico.

1.3 Organização

Este trabalho foi organizado da seguinte forma:

A primeira parte compreende os capítulos 2 e 3 onde descrevemos detalhes dos métodos utilizados no trabalho. No Capítulo 2 discutimos os fundamentos teóricos do método da Ligação Adiabática e a Dinâmica Molecular, mostrando como esses métodos podem ser aplicados nos ensembles canônico e isobárico-isotérmico e detalhando as equações dinâmicas de Martyna, Klein e Tuckerman nestes ensembles. No Capítulo 3 trataremos da descrição da liga Ni_3Al , explicando o potencial de interação de Cleri-Rosato e as maneiras de obtermos as configurações da liga nas fases ordenada e desordenada.

A segunda parte compreende os capítulos 4 e 5 onde apresentamos os resultados dos estudos do fenômeno ordem-desordem e defeitos pontuais. No Capítulo 4 discutiremos em detalhe o problema do fenômeno ordem-desordem, descrevendo como o método da Ligação Adiabática nos permite encontrar as diferenças ordem-desordem da energia livre e entropia de ligas metálicas. São detalhadas as simulações e apresentados os resultados, comparando com os resultados teóricos e experimentais disponíveis.

Já no Capítulo 5 descrevemos os cálculos com defeitos, em particular para as energias livres das vacâncias onde temos, diferentemente dos metais puros, que separar as contribuições da entalpia e entropia das espécies atômicas que compõe a liga. Em seguida apresentamos os resultados obtidos para a entalpia e entropia de formação de vacâncias e entalpia de formação de anti-sítios. Para podermos comparar nossos resultados das entropias vibracionais de formação de vacâncias com os recentes resultados experimentais obtidos por Badura-Gergen e Schaefer [22] tivemos que determinar as concentrações de defeitos. Apresentaremos um estudo das concentrações de defeitos com a composição de Ni na liga Ni_3Al e com a temperatura e finalmente a comparação de nossos resultados das entropias vibracionais de formação de vacâncias com os resultados experimentais.

No último capítulo apresentaremos as conclusões gerais deste trabalho, bem como perspectivas para futuros cálculos utilizando a metodologia aqui desenvolvida.

Capítulo 2

Ligação Adiabática e Dinâmica Molecular

*“Nature and Nature’s law by lay hid in right:
God said: let Newton be ! and all was light. ”*

Alexander Pope

Neste capítulo, descreveremos o método da Dinâmica Molecular, revisando os fundamentos da dinâmica e dos métodos de diferenças finitas. Discutiremos os princípios da Ligação Adiabática e sua implementação através de simulações de Dinâmica Molecular.

2.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos os fundamentos dos métodos computacionais que utilizaremos em nossos estudos para determinarmos os parâmetros termodinâmicos de ligas metálicas. Esses métodos são essencialmente a Dinâmica Molecular para descrevermos a dinâmica de nosso sistema a partir de um potencial de muitos-corpos e o método de Ligação Adiabática para obtermos as informações sobre energia livre e entropia a partir das simulações com a Dinâmica Molecular.

Em relação ao método de Dinâmica Molecular revisaremos os fundamentos da dinâmica, apresentando as equações de movimento e os métodos de resolvê-las no tempo. Em seguida discutiremos os problemas da aplicação da Ligação Adiabática em sistemas realísticos, a partir de um análise termodinâmica, apresentando os erros inerentes a este método e as maneiras de tratá-los.

Finalmente, discutiremos a implementação da Ligação Adiabática em simulações de Dinâmica Molecular apresentando as equações da dinâmica de Martyna, Klein e Tuckerman [20] nos ensembles canônico e isotérmico-isobárico que utilizamos neste trabalho.

2.2 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é um método computacional determinístico, largamente utilizado no estudo de sólidos e fluidos, que consiste em resolver numericamente as equações de Newton para o movimento das partículas envolvidas [1-3,23,24]. Heermann [3] define a DM como o método que calcula as trajetórias no espaço de fase de uma coleção de moléculas que individualmente obedecem às leis clássicas do movimento. Inicialmente nesta seção faremos uma rápida revisão da Dinâmica nos formalismos Newtoniano, Lagrangeano e Hamiltoniano :

Segundo o formalismo Newtoniano, a lei clássica que rege o movimento de um átomo i devido a uma força F_i é dada pela 2ª Lei de Newton:

$$F_i = -dU/dr = m_i \ddot{q}_i \quad (2.1)$$

onde U é o potencial de interação, m_i a massa do átomo i e \ddot{q}_i a aceleração do átomo i .

Uma maneira alternativa de descrevermos a dinâmica de um sistema é o formalismo Lagrangeano. Este formalismo se baseia no princípio de Hamilton [25], que diz que de todos os caminhos possíveis do sistema dinâmico movendo-se de um ponto a outro no espaço das configurações, o caminho que ele irá seguir é tal que a integral da função Lagrangeana do sistema no tempo é um extremo.

Podemos definir uma função Lagrangeana L tal que:

$$L = T - U \quad (2.2)$$

onde T é a Energia Cinética e U é a Energia Potencial.

As equações dinâmicas que resultam da aplicação do enfoque do princípio de Hamilton são conhecidas como as equações de movimento de Lagrange e dadas por:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (2.3)$$

e o momento generalizado :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (2.4)$$

Entretanto as equações de Lagrange não representam as equações canônicas, para isto devemos definir a função hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - L \quad (2.5)$$

sendo as equações de Hamilton ou equações canônicas dadas por:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{e} \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2.6)$$

No nosso caso, onde o potencial independe da velocidade e do tempo, as equações de Hamilton tornam-se:

$$\dot{p}_i = F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} \quad \text{e} \quad \dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.7)$$

com p e q as coordenadas generalizadas.

2.2.1 Métodos das diferenças finitas

O problema em DM resume-se a resolver as equações diferenciais dadas em (2.1) e (2.7), sendo que o método padrão utilizado é o das diferenças finitas. Este método consiste em se conhecendo no tempo t as variáveis dinâmicas (posição, velocidade, etc.) dos átomos, determinar com suficiente grau de precisão essas variáveis no tempo $t + \delta t$. Com isso as equações diferenciais são resolvidas passo a passo [1,4,24], levando-se em conta que δt tem que ser substancialmente menor que o tempo de oscilação do átomo. Dentre os diversos métodos de diferenças finitas, utilizamos o algoritmo de Verlet. O algoritmo de Verlet é um dos mais simples e usados dos métodos de diferenças finitas. A essência do algoritmo é a combinação de 2 expansões de Taylor até a 3ª ordem para a posição (q) nos tempos $t + \delta t$ e $t - \delta t$, ou seja:

$$q(t + \delta t) = q(t) + \frac{dq(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2q(t)}{dt^2} \delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3q(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.8.a)$$

$$q(t - \delta t) = q(t) - \frac{dq(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2q(t)}{dt^2} \delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3q(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.8.b)$$

Somando (2.8.a) e (2.8.b) eliminamos os termos de ordem ímpar, de modo que:

$$q(t + \delta t) = 2q(t) - q(t - \delta t) + \frac{d^2q(t)}{dt^2} \delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.9)$$

onde o termo $\frac{d^2q(t)}{dt^2}$ é determinado pelo cálculo da força, como em (2.1).

Sendo a velocidade (\dot{q}) calculada através de :

$$\dot{q}(t) = \frac{q(t + \delta t) - q(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.10)$$

Nós usamos uma versão modificada do método de Verlet conhecido como algoritmo *leapfrog*, que consiste em introduzir uma velocidade auxiliar [1,24] dada por:

$$q(t + \delta t) = q(t) + \delta t \cdot \dot{q}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) \quad (2.11)$$

$$\dot{q}\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = \dot{q}(t + \delta t) + \delta t \cdot a(t) \quad (2.12)$$

Após o passo, a velocidade usual é calculada através de:

$$\dot{q}(t) = \left(\dot{q}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \dot{q}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) \right) / 2 \quad (2.13)$$

A diferença entre os algoritmos de Verlet original e o *leapfrog* pode ser entendida pelo diagrama abaixo [figura 2.1]:

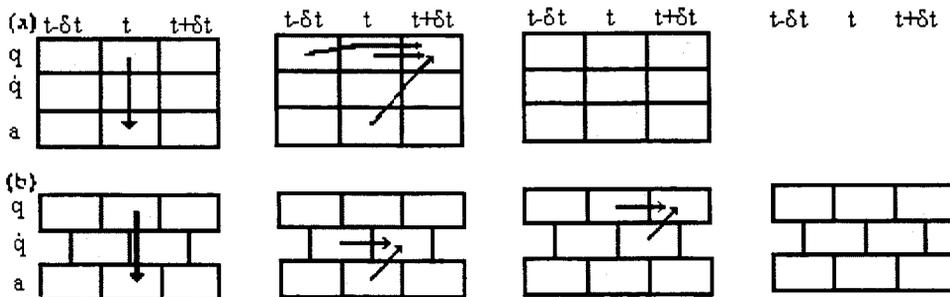


Figura 2.1 - Formas do algoritmo de Verlet. a) versão original e b) Algoritmo de *leapfrog*. Temos a posição p , a velocidade \dot{p} e a aceleração a nos tempos $t - \delta t$, t e $t + \delta t$. Extraída de Allen e Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).

Note que no algoritmo original de Verlet conhecendo a posição e aceleração no tempo $t - \delta t$, e a posição em t , estimamos a aceleração em t através da força. Com isso podemos determinar a posição em $t + \delta t$ e encontrar a velocidade como em (2.10). Já no algoritmo *leapfrog* conhecemos a posição em t , a velocidade em $t - \delta t/2$ e a aceleração em $t - \delta t$. Assim determinamos a aceleração em t pelo cálculo da força, estimando a velocidade em $t + \delta t/2$ e com isso a posição em $t + \delta t$. Apesar de usarem o mesmo tamanho de memória computacional, o algoritmo de *leapfrog* é numericamente mais estável que o algoritmo original de Verlet [1].

2.3 Ligação Adiabática

No capítulo anterior fizemos uma rápida introdução ao método da Ligação Adiabática explicando como podemos obter a energia livre de um sistema de interesse para o ensemble microcanônico. Entretanto, de Koning em sua Tese de Doutorado [11], mostrou alguns problemas com o método de ligação adiabática quando aplicado a situações realísticas em simulações de Dinâmica Molecular :

2.3.1 Condição de Ergodicidade:

Para que o teorema de Hertz seja válido, a dinâmica tem que ser ergódica. Mas, quando usamos sistemas de referências integráveis, esta condição não é garantida, implicando em erros estatísticos [11]. Com isso podemos obter energias finais diferentes de trajetórias que se originam da mesma superfície de energia. Watanabe e Reinhardt [6] observaram que ocorre convergência da energia final do processo de ligação quando os tempos de ligações são pequenos comparados com a escala de tempo ergódica.

2.3.2 Condição de validade do Teorema de Hertz:

Em princípio, por causa do teorema de Hertz, que vale apenas para sistemas Hamiltonianos adiabaticamente dependentes do tempo [11], o método da Ligação Adiabática só poderia ser aplicado ao ensemble microcanônico. No entanto como mostraram de Koning e Antonelli [16], outros ensembles (canônico, isotérmico-isobárico, etc) poderiam satisfazer o Teorema de Hertz, desde que incluíssemos a dinâmica de todos os graus de liberdade (reservatório térmico, reservatório de pressão, etc.) juntamente com a do sistema de interesse. A idéia de de Koning e Antonelli foi analisar os processos adiabaticamente lentos do ponto de vista termodinâmico; já que para qualquer conjunto de equações de movimento de D.M., as relações termodinâmicas são válidas [11]. Para ilustrar essas idéias, vamos reproduzir três situações macroscópicas que servirão de base para nossas simulações com Dinâmica Molecular nos ensembles canônico e isotérmico-isobárico:

○ Situação 1 - Sistema Isolado do resto do Universo

Seja um Sistema S em equilíbrio térmico isolado do resto do Universo (não ocorrem trocas de calor e de partículas). A completa descrição termodinâmica do sistema S é dada pela função estado $\Phi(N,V,E)$, onde N é o número de partículas, V é o volume e E é a energia interna. Se relaxamos o isolamento permitindo que realizemos trabalho reversível sobre o sistema S, sem haver troca de calor ou partícula [ver figura 2.2]. A entropia $S(N,V,E)$ não muda, pois durante todo o processo o sistema permanece em equilíbrio térmico, segundo a reversibilidade termodinâmica [26].

Assim pela primeira lei da termodinâmica a variação de energia interna (ΔE) do sistema S causada pela realização de trabalho externo (dW_{externo}) é :

$$\Delta E = dW_{\text{externo}} \text{ , já que } dS = 0 \quad (2.14)$$

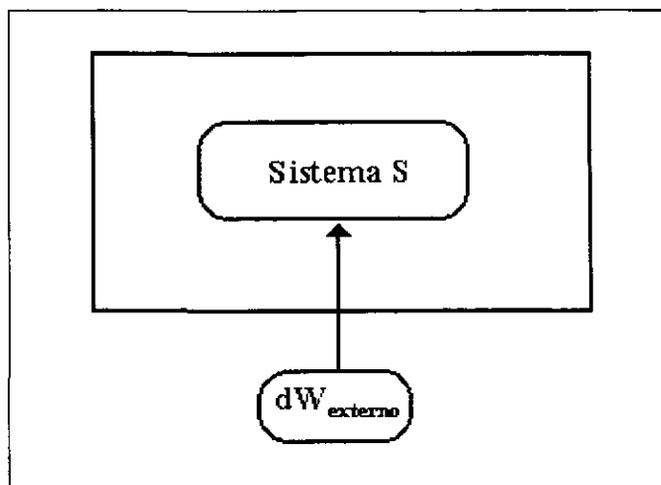


Figura 2.2 - Fonte de trabalho realizando trabalho reversível sobre o sistema S sem haver troca de calor ou partícula.

○ Situação 2 - Sistema em contato com reservatório térmico

Agora analisaremos o caso de um sistema S ligado a um reservatório térmico. O sistema total S' (sistema S + reservatório térmico) está isolado do resto do Universo. Novamente relaxamos o isolamento permitindo que uma fonte de trabalho realize trabalho externo reversível sobre o sistema S (ver figura 2.3).

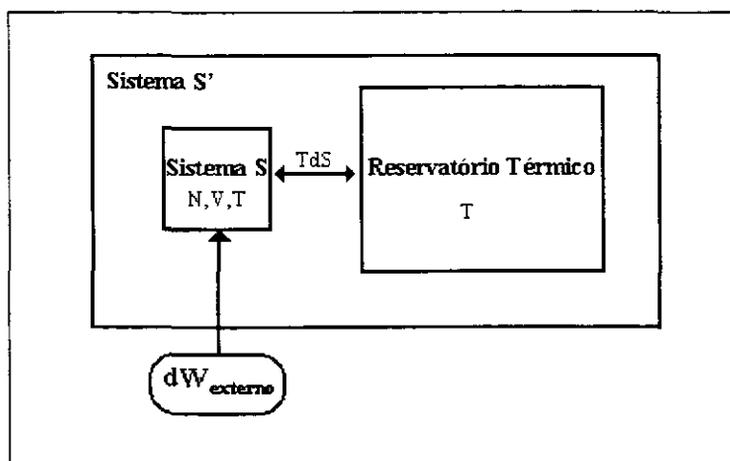


Figura 2.3 - Sistema S' (Sistema S + Reservatório Térmico). Fonte de trabalho externa realiza trabalho sobre S sem haver troca de calor ou partícula.

Pela primeira lei da termodinâmica, as energias internas ficam:

$$dE_S = TdS_S + dW_{\text{externo}} \quad (2.15)$$

$$dE_{\text{Res. Térm.}} = T.dS_{\text{Res. Térm.}}$$

Como o reservatório não realiza trabalho e sendo o processo reversível, a variação total da entropia (dS) é:

$$dS = dS_S + dS_{\text{Res. Térm.}} \quad (2.16)$$

onde os subscritos s e Res. Térm. se referem ao sistema S e ao reservatório térmico, respectivamente.

Assim as variações das energias livres de Helmholtz (dF) tornam-se:

$$dF_S = dE_S - T.dS_S \quad (2.17)$$

$$dF_{\text{Res. Térm.}} = dE_{\text{Res. Térm.}} - T.dS_{\text{Res. Térm.}}$$

Da soma das equações em (2.17) temos:

$$dF_S + dF_{\text{Res. Térm.}} = dE_S + dE_{\text{Res. Térm.}} - T.(dS_S + dS_{\text{Res. Térm.}}) \quad (2.18)$$

mas de (2.15) e (2.17) temos que

$$dF_{\text{Res. Térm.}} = 0 \quad (2.19)$$

De (2.16) e (2.19) em (2.18) temos:

$$dF_S = dE_S + dE_{\text{Res. Térm.}} \quad (2.20)$$

Ou seja a mudança de energia livre do sistema S é igual a variação de energia interna do sistema S' .

○ Situação 3 - Sistema em contato com reservatório térmico e de pressão

Acrescentamos agora ao sistema S' anterior um reservatório de pressão em contato com o sistema S (S' isolado do resto do Universo). Novamente deixamos relaxar a condição de isolamento e uma fonte de trabalho externo realiza trabalho sobre S sem haver troca de energia ou partícula (ver figura 2.4), e durante o processo, S troca calor com os reservatórios de modo que sua temperatura e pressão permaneçam constantes.

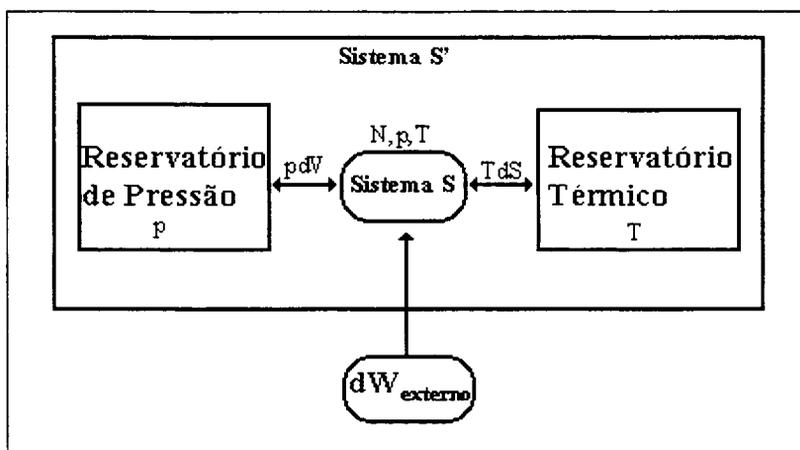


Figura 2.4 - Sistema S' (Sistema S + Reservatório Térmico + Reservatório de Pressão). Fonte de trabalho externa realiza trabalho sobre S sem haver troca de calor ou partícula.

Este processo é dito isotérmico-isobárico, vamos analisar a variação da entropia, energia interna e energia livre de Gibbs de todo o sistema.

Novamente pela primeira lei da termodinâmica temos que as energias internas são :

$$\begin{aligned}
 dE_S &= TdS_S - pdV + dW_{\text{externo}} \\
 dE_{\text{Res. Térm.}} &= T.dS_{\text{Res. Térm.}} \\
 dE_{\text{Res. Pressão}} &= pdV
 \end{aligned}
 \tag{2.21}$$

onde os subscritos $_S$ se referem ao sistema S, $_{\text{Res. Térm.}}$ ao reservatório térmico e $_{\text{Res. Pressão}}$ ao reservatório de pressão, respectivamente.

As variações da energia livre de Gibbs (dG) dos sistemas são:

$$\begin{aligned}
 dG_S &= dE_S + pdV - TdS_S \\
 dG_{\text{Res. Térm.}} &= dE_{\text{Res. Térm.}} - T.dS_{\text{Res. Térm.}} \\
 dG_{\text{Res. Pressão}} &= dE_{\text{Res. Pressão}} - pdV - T.dS_{\text{Res. Pressão}}
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

Mas como o reservatório de pressão absorve o trabalho mecânico sem trocar calor então :

$$dS_{\text{Res. Pressão}} = 0
 \tag{2.23}$$

e devido a reversibilidade:

$$dS_S = dS_{\text{Res. Térmico}}
 \tag{2.24}$$

Somando as equações em (2.22) temos:

$$dG_S + dG_{\text{Res. Térm.}} + dG_{\text{Res. Pressão}} = dE_S + dE_{\text{Res. Térm.}} + dE_{\text{Res. Pressão}} \quad (2.25)$$

De (2.21) em (2.20) temos que as variações das energias livres de Gibbs para os reservatórios são nulas:

$$dG_{\text{Res. Térm.}} = dG_{\text{Res. Pressão}} = 0 \quad (2.26)$$

Com isso (2.25) torna-se:

$$dG_S = dE_S + dE_{\text{Res. Térm.}} + dE_{\text{Res. Pressão}} \quad (2.27)$$

A variação da energia de Gibbs do sistema S é igual à variação de energia interna total do sistema S'.

2.3.3 Condição de Adiabaticidade :

Para que um processo seja realmente adiabático ele precisa de tempos de ligações infinitos, o que não é possível tratar computacionalmente. Assim ao realizarmos as simulações via Dinâmica Molecular, ocorrerão dissipações, devido a não-adiabaticidade .

Com uma escolha adequada de $\lambda(t)$, podemos avaliar e minimizar esta dissipação [11].

2.3.4 Tratamento dos erros no método da Ligação Adiabática:

Os problemas descritos na seção anterior geram dois tipos de erros quando realizamos simulações mais realísticas (quasi-adiabáticas). Podemos visualizar esses tipos de erros na figura 2.5. O primeiro tipo de erro é o erro estatístico (M_2), que como vimos ocorre pela condição de ergodicidade. Este tipo de erro é relativamente fácil de se determinar, pois precisamos apenas calcular o desvio padrão (σ) dos resultados de N diferentes trajetórias de ligação independentes. O erro de uma função $f(x)$ (Energia de Helmholtz, Gibbs) será:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [f(x_i) - \overline{f(x)}]^2} \quad (2.28)$$

O segundo tipo de erro é o erro sistemático (M_1) que ocorre por causa da dissipação de energia (não adiabaticidade). Tsao, Sheu e Mou [7] deduziram uma correção para estimar esta dissipação ao longo do processo quase-adiabático, mas esta correção não é muito eficiente. Em [16] de Koning e Antonelli mostraram uma maneira mais eficiente de calcularmos a dissipação.

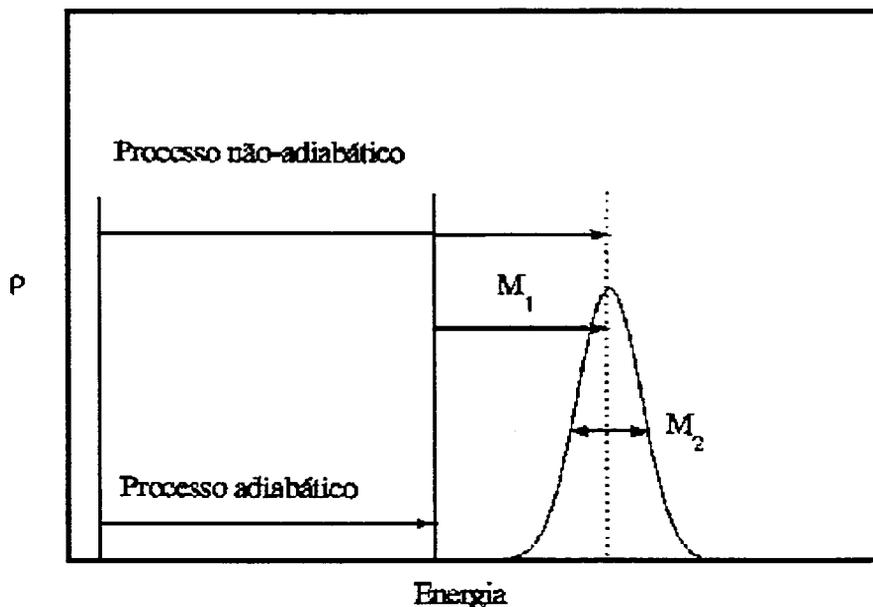


Figura 2.5 - Processos adiabático e quase-adiabático. Erros que ocorrem em simulações mais realísticas: erro sistemático (M_1) e erro estatístico (M_2). Extraída de M. de Koning, *Determinação de energias livres através do método de ligação adiabática*, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP, (1997).

Para isto, é necessário escolher cuidadosamente a função $\lambda(t')$, onde $t' = t / t_{\text{ligação}}$, pois ela terá que ter sua derivada em relação ao tempo de ligação simétrica. Dentre as funções $\lambda(t')$ estudadas por Watanabe e Reinhardt [6], uma delas apresenta esta propriedade (sendo esta $\lambda(t')$ que usamos nas simulações) :

$$\lambda(t') = 1 - t'^5 (70t'^4 - 315t'^3 + 540t'^2 - 420t' + 126) \tag{2.29}$$

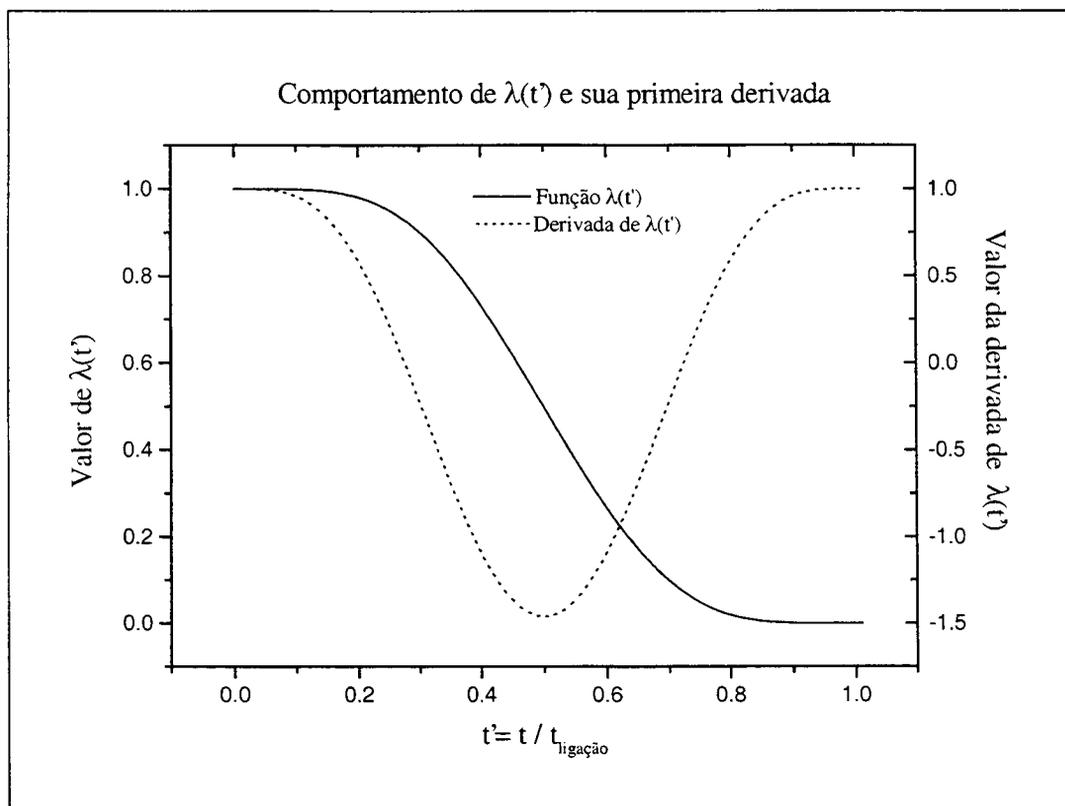


Figura 2.6 - Comportamento de $\lambda(t')$ (linha cheia) e sua primeira derivada (linha tracejada). A função $\lambda(t')$ é apresentada na equação 2.29.

Eles mostraram que com $\lambda(t')$ tendo a derivada simétrica (ver Figura 2.6), quando realizamos a ligação adiabática do sistema de referência para o sistema de interesse (ida) e vice-versa (sistema de interesse para o sistema de referência - volta), a diferença de energia entre a ida e a volta é:

$$\Delta W_{\text{ida}} = \Delta E + E_{\text{dissipada}} \quad (2.30)$$

$$\Delta W_{\text{volta}} = -\Delta E + E_{\text{dissipada}} \quad (2.31)$$

onde ΔE é o trabalho reversível.

Somando-se (2.30) e (2.31) a energia dissipada é facilmente determinado:

$$E_{\text{dissipada}} = \frac{\Delta W_{\text{ida}} + \Delta W_{\text{volta}}}{2} \quad (2.32)$$

2.4 Implementação do método de Dinâmica Molecular e Ligação Adiabática (DM-LA)

Vamos descrever agora como a dinâmica molecular pode simular as situações descritas pela análise termodinâmica em (2.3) usando o método de Ligação Adiabática :

○ Situação 1 - Sistema isolado do resto do Universo.

Na dinâmica molecular padrão a energia é constante. Desta forma o ensemble gerado é o microcanônico. Com isso para simularmos um sistema isolado via (DM-LA) devemos definir uma energia potencial $U(\vec{q}, \lambda(t'))$ tal que:

$$U(\vec{q}, \lambda(t')) = \lambda(t')U_{sist.} + (1 - \lambda(t'))U_{ref} \quad (2.33)$$

onde U_{ref} é a energia potencial do sistema de referência, $U_{sist.}$ é a energia potencial do sistema físico e $\lambda(t')$ a função de ligação.

A idéia da (DM-LA) consiste em substituir (2.33) em (2.7) e integrá-la numericamente no tempo. Como a relação entropia-energia do sistema de referência é conhecida, podemos determinar esta relação para o sistema de interesse apenas comparando as energia finais e iniciais da simulação (DM-LA) [11].

○ Situação 2 - Sistema em contato com reservatório térmico.

Nesta situação temos que simular um sistema isolado em contato térmico com um reservatório térmico. Para realizarmos simulações no ensemble canônico temos que usar algum artifício. Dentre os existentes na literatura escolhemos a técnica de Nosé-Hoover. A idéia do Nosé-Hoover [23,27,28] é colocar o sistema físico em contato com um reservatório térmico ($\text{energia}_{sist. \text{ físico}} \ll \text{energia}_{reserv.}$) de modo a trocarmos energia tomando a temperatura no sistema físico igual a do reservatório. Isto gera um ensemble canônico, onde a temperatura é mantida constante e a energia total ($\text{energia}_{sist. \text{ físico}} + \text{energia}_{reserv.}$) é conservada. As equações dinâmicas de Nosé-Hoover são dadas por:

$$\begin{aligned}
\dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\
\dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\bar{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_\eta}{Q} \\
\dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q} \\
\dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Nk_B T
\end{aligned} \tag{2.34}$$

onde p_η representa a interação do reservatório e o sistema físico, η é uma variável incluída por conveniência e Q é o “momento de inércia” para o movimento de p_η e de η .

Esta dinâmica gera uma pseudo-hamiltoniana H_{NH}^* que se conserva e é dada por:

$$H_{NH}^*(\bar{p}, \bar{q}, p_\eta, \eta) = U(\bar{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} + Nk_B T \eta \tag{2.35}$$

H_{NH}^* é uma pseudo-hamiltoniana, pois não podemos derivar as equações dinâmicas (2.34) dela utilizando as relações (2.6). A conservação da pseudo-hamiltoniana nos permite encontrar a energia livre de Helmholtz, já que ela representa as somas das energias internas do sistema físico e do reservatório. Novamente definindo uma função potencial $U(\bar{q}, \lambda(t'))$ tal que:

$$U(\bar{q}, \lambda(t')) = \lambda(t')U_{sist.} + (1 - \lambda(t'))U_{ref} \tag{2.36}$$

segundo as mesmas definições anteriores.

Utilizando-se essa dinâmica no método de Nosé-Hoover temos uma DM-LA que representa o ensemble canônico. A energia livre de Helmholtz é simplesmente:

$$F_{ref} - F_{sist} = H_{NH}^*(ts) - H_{NH}^*(0) \tag{2.37}$$

onde F_{ref} e F_{sist} são as energias livres de Helmholtz do sistema de referência e do sistema de interesse, respectivamente e ts é o tempo de ligação adiabática.

Entretanto a dinâmica de Nosé-Hoover apresenta um problema grave, ela não gera uma distribuição canônica para momento e posição em sistemas como o conjunto de osciladores harmônicos (candidato natural a sistema de referência). Este comportamento foi objeto de estudo nos últimos anos, como em Nosé [28].

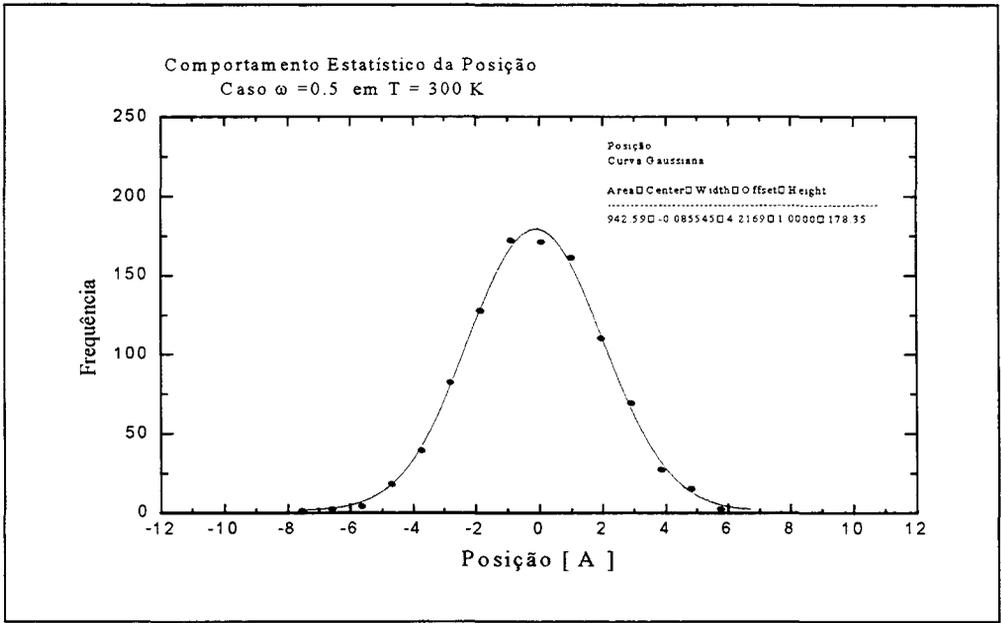
Uma alternativa surgiu com Martyna, Klein e Tuckerman que elaboraram um método de dinâmica molecular a temperatura constante que gera distribuições canônicas para osciladores harmônicos [20]. A idéia de Martyna, Klein e Tuckerman foi introduzir uma cadeia de reservatórios para cada grau de liberdade aumentando a ergodicidade da dinâmica (Cadeia de Nosé-Hoover) [11]. As equações dinâmicas para a cadeia de Nosé-Hoover são:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\bar{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta 1}}{Q_1} \\
 \dot{\eta}_i &= \frac{p_{\eta i}}{Q_i} \\
 \dot{p}_{\eta 1} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - NkT \right] - p_{\eta 1} \frac{p_{\eta 2}}{Q_2} \\
 \dot{p}_{\eta j} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta i-1}^2}{Q_{i-1}} - kT \right] - p_{\eta j} \frac{p_{\eta j+1}}{Q_{j+1}} \\
 \dot{p}_{\eta M} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta M-1}^2}{Q_{M-1}} - kT \right]
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

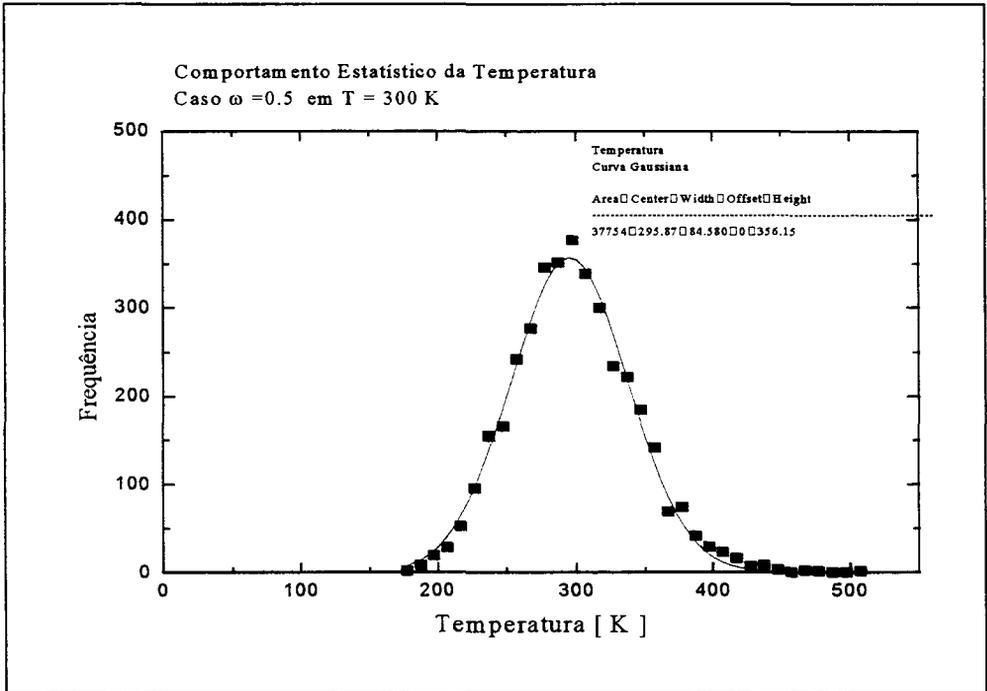
onde p_i e q_i são referentes aos N graus de liberdade do sistema físico, m_i são as massas correspondentes, p_{η} , as coordenadas dos M termostatos e Q_i , os “momentos de inércia” para o movimento de p_{η} e de η , sendo dados por:

$$Q_1 = NkT/\omega^2 \quad \text{e} \quad Q_i = kT/\omega^2 \tag{2.39}$$

Novamente quando simulamos um conjunto de osciladores harmônicos, a dinâmica não gera distribuições canônicas. Para resolvermos este problema ao invés de usar uma cadeia de termostatos para todo o sistema, temos que usar uma cadeia de termostatos para cada oscilador (Cadeia Massiva de Nosé-Hoover - CMNH). Com apenas 2 termostatos já temos uma distribuição canônica para o sistema de osciladores harmônicos (ver figura 2.7):



(a)



(b)

Figura 2.7 - Funções distribuição da a) posição e b) temperatura de um conjunto de 100 osciladores harmônicos com frequência $\omega=0.5$ na temperatura de 300K com 2 reservatórios para cada grau de liberdade.

e as equações dinâmicas tornam-se:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} \\
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\bar{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta_i,1}}{Q_i} \\
 \dot{\eta}_{i,1} &= \frac{p_{\eta_i,1}}{Q_i} \\
 \dot{\eta}_{i,2} &= \frac{p_{\eta_i,2}}{Q_i} \\
 \dot{p}_{\eta_i,1} &= \frac{p_i^2}{m_i} - kT - p_{\eta_i,1} \frac{p_{\eta_i,2}}{Q_j} \\
 \dot{p}_{\eta_M} &= \frac{p_{\eta_i,1}^2}{Q_i} - kT
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Assim a (DM-LA) é realizada substituindo (2.40) em (2.7) e integrando no tempo. Caso a transformação seja adiabática, vemos que a energia livre de Helmholtz (F) é igual a soma das energias internas do sistema total e dada por:

$$F_{\text{ref}}(T) - F_{\text{sist}}(T) = H^*_{\text{MNHC}}(t_s) - H^*_{\text{MNHC}}(0), \text{ onde } t_s \text{ é o tempo de ligação} \tag{2.41}$$

○ Situação3 - Sistema em contato com reservatório térmico e de pressão.

Queremos simular o ensemble isotérmico-isobárico. Para isto vamos utilizar a Cadeia Massiva de Nosé-Hoover [20] descrita na situação anterior e o método de Andersen [29] que permite realizar simulações de dinâmica molecular a pressão constante. A idéia de Andersen é acoplar um reservatório de pressão (“pistão”) ao sistema físico, de modo que as equações dinâmicas são da forma:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{q_i p_v}{3MV} \\
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\bar{q})}{\partial q_i} - \frac{p_i p_v}{3MV} \\
 \dot{V} &= \frac{p_v}{M} \\
 \dot{p}_v &= P - P_{\text{ext}}
 \end{aligned} \tag{2.42}$$

onde q_i e p_i são as coordenadas do sistema físico de volume V , p_v o momento do pistão de massa M , P_{ext} é a pressão externa e P é a pressão interna.

A pressão interna P é calculada através do Teorema do Virial, onde :

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N q_i F_i \right) \quad (2.43)$$

As equações dinâmicas da combinação da Cadeia Massiva de Nosé-Hoover e o método de Andersen são:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{q_i p_V}{3MV} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\bar{q})}{\partial q_i} - p_i \left(\frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i} + \frac{1}{3} \frac{p_V}{MV} \right) \\ \dot{\eta}_{i,1} &= \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i} \\ \dot{\eta}_{i,2} &= \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i} \\ \dot{p}_{\eta_{i,1}} &= \frac{p_i^2}{m_i} - kT - p_{\eta_{i,1}} \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i} \\ \dot{p}_{\eta_{i,2}} &= \frac{p_{\eta_{i,2}}^2}{Q_i} - kT \\ \dot{V} &= \frac{p_V}{M} \\ \dot{p}_V &= P - P_{ext} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Sendo P dado pelo virial em (2.48) e as demais variáveis as mesmas definições que em (2.38) e (2.42).

A dinâmica da CMNH-Andersen conserva a pseudo-hamiltoniana (soma das energias internas) :

$$\begin{aligned} H_{P_{ext}, T}^*(\bar{p}, \bar{q}, \bar{p}_\eta, \bar{\eta}, p_V, V) &= U(\bar{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i,1}}^2 + p_{\eta_{i,2}}^2}{2Q_i} \\ &+ \sum_{i=1}^N kT(\eta_{i,1} + \eta_{i,2}) + \frac{p_V^2}{2M} + P_{ext} V. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Tendo descrito a dinâmica para determinarmos a energia livre de Gibbs do sistema de interesse utilizando a DM-LA, basta substituímos a função de energia potencial nas equações dinâmicas e fazermos a integração. Assim se a transformação for adiabática, como vimos anteriormente a diferença entre as energias livres de Gibbs do sistema de referência e do sistema de interesse nada mais é do que a variação de energia interna total durante a ligação, ou seja:

$$G_{ref}(P_{ext}, T) - G_{sistema}(P_{ext}, T) = H_{P_{ext}, T}^*(t_s) - H_{P_{ext}, T}^*(0) \quad (2.46)$$

A partir da dinâmica de Martyna, Klein e Tuckerman [20] e da análise termodinâmica descrita anteriormente poderemos calcular as energias livres e entropias vibracionais da liga Ni_3Al , nosso sistema de interesse, tendo o cristal de Einstein como sistema de referência. A descrição do potencial de muitos-corpos e das configurações da liga serão apresentados no capítulo seguinte.

Capítulo 3

Descrevendo a Liga

“ Given for one instant an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of the beings who compose it – an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis – it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the lightest atoms; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes.”

Laplace

Neste Capítulo, detalharemos o potencial de muitos-corpos de Cleri-Rosato utilizado para descrever as interações dos átomos da liga Ni_3Al . São apresentadas e discutidas as maneiras de obtermos configurações da liga na fase desordenada, tendo em vista, os parâmetros de ordem de curto e longo alcance.

3.1 Introdução

Neste capítulo trataremos da descrição das ligas metálicas (em particular a Ni_3Al) em nossas simulações, objetivando os estudos do fenômeno ordem-desordem e dos defeitos pontuais que apresentaremos nos capítulos 4 e 5. Trataremos basicamente de dois aspectos:

- 1] Como simular as interações entre os átomos da liga.
- 2] Como gerar as configurações da liga nas fases ordenada e desordenada.

O primeiro aspecto é relativo às forças de interação entre os átomos. Simulações de dinâmica molecular de sistemas de muitos corpos se aproximam do sistema real quando conseguem reproduzir as forças de interação entre os átomos, de forma similar às que os átomos reais experimentam quando arrançados na mesma configuração [4].

As forças, como já vimos, são obtidas através do gradiente da função energia potencial. Neste capítulo discutiremos alguns potenciais que descrevem as forças entre os átomos na liga Ni_3Al , em especial o potencial de Cleri-Rosato[21,30] que utilizamos em nossas simulações.

O segundo aspecto é relativo às configurações da liga. A liga Ni_3Al na fase ordenada tem estrutura FCC(cubo de face centrada) do tipo L1_2 , entretanto existem diversas maneiras de simularmos a liga na fase desordenada. Discutiremos duas alternativas: o método do Cristal Virtual (*Virtual Crystal Method*), que é o comumente usado, ou a geração de configurações aleatórias das ligas em uma célula de simulação grande, que foi nossa opção.

3.2 Potencial

Para que os cálculos em Dinâmica Molecular representem nosso sistema físico de maneira apropriada é necessária a escolha de um potencial interatômico que reproduza com boa precisão as propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema.

Para descrevermos as forças de interação entre os átomos de metais de transição e suas respectivas ligas (como a Ni_3Al) existem diversos potenciais disponíveis: potenciais do tipo Finnis-Sinclair [31,32], o *Embedded Atom Method* (EAM)[33], o *glue model* [34] e os potenciais do tipo *Tight-Binding* (TB) [21,35,36].

No potencial do tipo *Tight-Binding* as interações íon-íon são descritas como uma combinação do termo efetivo de banda mais um termo repulsivo de curto alcance do tipo potencial de pares. O potencial que utilizamos em nossas simulações foi um potencial do tipo TB desenvolvido por Cleri e Rosato [21] num modelo de aproximação do segundo momento da densidade de estados eletrônicos (*Tight-Binding Second-Moment Model*). Este modelo se baseia num pequeno conjunto de parâmetros ajustáveis a partir de dados experimentais que em princípio podemos estender em aproximações de ordens mais altas. Neste potencial as interações vão até os quintos primeiros vizinhos.

O potencial tem uma energia coesiva (E_c) dada por :

$$E_c = \sum_i E_B^i + E_R^i \quad (3.1)$$

onde E_B^i é o termo relativo à energia de banda e E_R^i o termo relativo à energia repulsiva.

Os metais de transição e suas respectivas ligas têm suas densidades de estados eletrônicas caracterizados por uma banda d estreita e parcialmente preenchida, sobreposta a uma larga banda s-p, típica de um sistema de elétrons livres [32]. A densidade de estados eletrônicos (DOS) pode ser descrita em termos de seus momentos, para o potencial de Cleri-Rosato o termo relativo à energia de banda (E_B^i) é proporcional ao segundo momento da densidade de estados dos elétrons da banda d.

$$E_B^i \propto \sqrt{\mu_i^{(2)}} \quad (3.2)$$

onde $\mu_i^{(2)}$ é o segundo momento e dado por :

$$\mu_i^{(2)} = \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \varepsilon_i)^2 d_i(E) dE \quad (3.3)$$

sendo ε_i o centro da densidade local de estados d, $d_i(E)$, do átomo i.

Em particular, o segundo momento, que é proporcional a largura da densidade de estados, para a DOS dos elétrons da banda d podem ser escritos como a soma dos quadrados das integrais de *hopping* (β_{ij}).

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} |\beta_{ij}|^2 = z \left(dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2 \right) \quad (3.4)$$

onde z é o número de coordenação; $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$ são as integrais de *hopping* entre estados d (parâmetros de Slater-Koster).

No potencial de Cleri-Rosato β_{ij} é dado na forma:

$$\beta_{ij} = \xi \exp\left[-q\left(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1\right)\right] \quad (3.5)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j e $r_0^{\alpha\beta}$ é a distância entre primeiros vizinhos na rede $\alpha\beta$. ξ é a integral efetiva de *hopping* e q descreve sua dependência sobre a distância interatômica relativa, sendo estes parâmetros obtidos a partir de ajustes de dados experimentais. O termo relativo à energia de banda é por (3.5), (3.4) em (3.2) dado por:

$$E_B^i = \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta}\left(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1\right)\right] \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Para que o cristal mantenha a estabilidade é necessário acrescentar um termo de energia repulsiva. Este termo tem origem do *overlap* das densidades de carga de átomos vizinhos. No potencial de Cleri-Rosato o termo repulsivo é do tipo potencial de pares e descrito pela repulsão íon-íon de Born-Mayer:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp\left(p_{\alpha\beta}\left(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1\right)\right) \quad (3.7)$$

onde $A_{\alpha\beta}$ e $p_{\alpha\beta}$ são parâmetros do potencial obtidos a partir de dados experimentais

Apresentamos na tabela 3.1 os parâmetros do potencial de Cleri-Rosato para a liga Ni_3Al .

| | $r_0[\text{Å}]$ | $A_{\alpha\beta}[\text{eV}]$ | $\xi[\text{eV}]$ | $p_{\alpha\beta}$ | $q_{\alpha\beta}$ |
|----------|-----------------|------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Ni-Ni | 2.491 | 0.0376 | 1.079 | 16.999 | 1.189 |
| Al-Al | 2.864 | 0.1221 | 1.316 | 8.612 | 2.516 |
| Ni_3Al | 2.522 | 0.0563 | 1.2349 | 14.997 | 1.282 |

Tabela 3.1 – Parâmetros do potencial de Cleri-Rosato para a liga Ni_3Al . Extraído de F. Cleri e V. Rosato, PRB **48**,22 (1993).

3.3 Configurações da Liga Ni₃Al

Estamos interessados em estudar o fenômeno ordem-desordem e as energias de formação de defeitos na liga Ni₃Al, para isto devemos criar células computacionais que reproduzam a estrutura dessa liga em suas fases ordenada e desordenada.

A configuração da liga Ni₃Al na fase ordenada é obtida criando-se uma estrutura FCC do tipo L1₂ com 4 sítios [ver figura 3.1], sendo 3 iguais que representam os pontos da rede nas faces do cubo (sítio α) e outro que representa os pontos da rede no vértice do cubo (sítio β). Os átomos de níquel (Ni) ocupam os sítios α , enquanto os átomos de alumínio (Al) ocupam os sítios β .

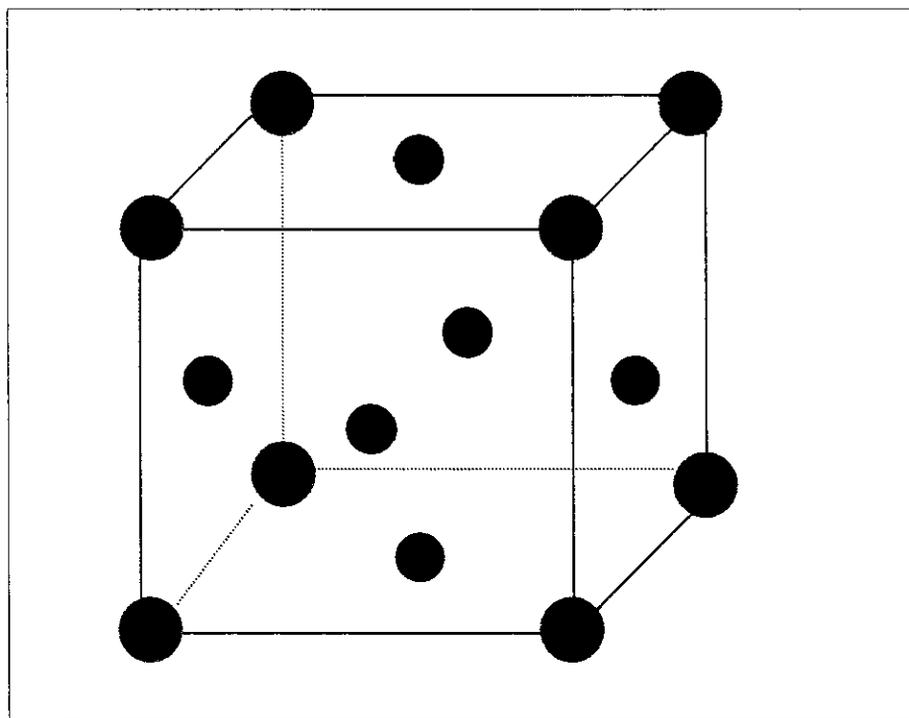


Figura 3.1 – Estrutura da liga Ni₃Al na fase ordenada. Os átomos de Al (em vermelho) ocupam os vértices do cubo (sítios β) e os átomos de Ni (em azul) ocupam os centros das faces do cubo (sítios α).

A geração da liga na fase desordenada pode ser realizada de várias formas:

1] Gerando-se configurações aleatórias das ligas, onde geramos uma célula de simulação grande com as posições atômicas em uma rede do tipo FCC e identificamos aleatoriamente as espécies dos átomos com as posições da rede.

2] Através do Método do Cristal Virtual, onde trocamos o sistema desordenado por um sistema monoatômico ordenado com massa e parâmetros definidos estequiometricamente a partir dos parâmetros da liga ordenada [37].

Com isso a massa do sistema desordenado seria dada por :

$$m_{des} = \frac{3}{4} m_{Ni} + \frac{1}{4} m_{Al} \quad (3.8)$$

E os parâmetros relativos ao potencial interatômico do Cleri-Rosato são dados por:

$$S_k(u_{des}, v_{des}) = \left[\frac{9}{16} S_k(u_{Ni-Ni}, v_{Ni-Ni}) + \frac{6}{16} S_k(u_{Ni-Al}, v_{Ni-Al}) + \frac{1}{16} S_k(u_{Al-Al}, v_{Al-Al}) \right] \quad (3.9)$$

onde

$$S_k(u_{des}, v_{des}) = ue^{\left[-v \left(\frac{r_k}{r_0} - 1 \right) \right]} \quad (3.10)$$

$$[u, v] = [A_{des}, p_{des}] \text{ ou } [(\xi_{des})^2, 2q_{des}] \quad (3.11)$$

Com a energia coesiva do cristal virtual satisfazendo a condição:

$$\frac{E_c}{N} = - \sum_k S_k[A_{des}, p_{des}] + \left(\sum_k S_k[(\xi_{des}^2), 2q_{des}] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

$$\text{com } p_{des} = p_{Ni-Al} \text{ e } q_{des} = q_{Ni-Al} \quad (3.13)$$

Recentes estudos com a liga Ni_3Al [38,39] sugerem que esta liga na fase desordenada não poderia ser bem descrita pelo Método do Cristal Virtual. A explicação pode ser entendida na figura 3.2. Nesta figura vemos que a densidade de estados de fônons da fase desordenada (linha cheia) é uma versão “espalhada” da densidade de estados de fônons da fase ordenada $L1_2$, observamos o preenchimento do *gap* de energia em 10 THz e a estrutura da DOS $L1_2$ torna-se difusa na fase desordenada, entretanto os principais picos se encontram nas mesmas frequências. Com isto não poderíamos representar nossa liga na fase desordenada através do Método do Cristal Virtual, já que a densidade de estados de fônons (DOS) para a liga desordenada é muito diferente da DOS de um cristal monoatômico FCC, assim propriedades relevantes do sistema (energia de formação de vacância, por exemplo) poderiam não ser bem descritas.

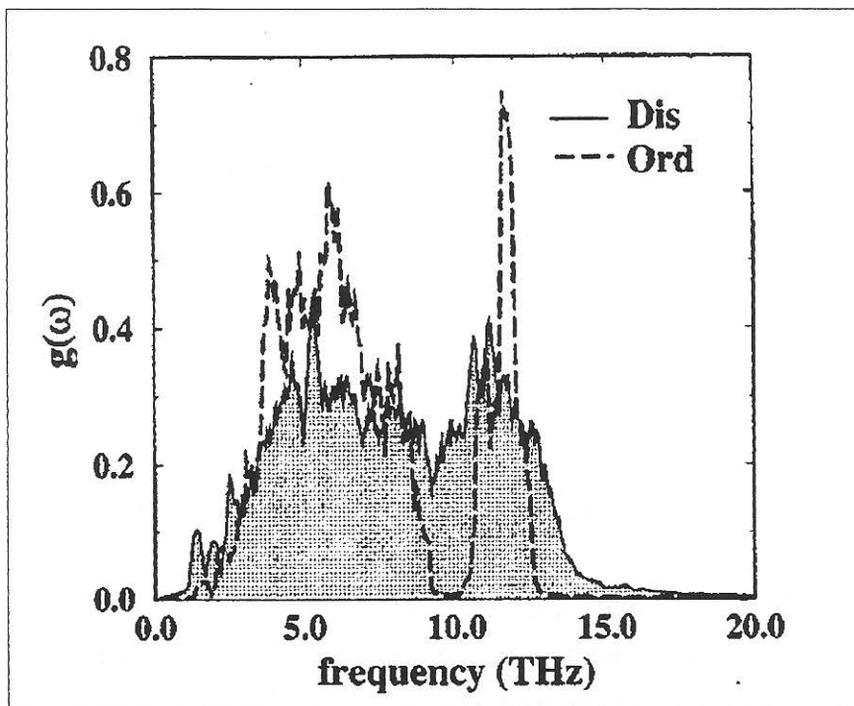


Figura 3.2 – Densidade de estados de fônons (DOS) da liga Ni_3Al nas fases ordenada (linha tracejada) e desordenada (linha cheia). A DOS da liga na fase ordenada foi obtida via dinâmica de rede enquanto a fase desordenada foi obtida pela Transformada de Fourier da Função de Autocorrelação da velocidade. Extraído de Ravelo et al., PRB 57, 862 (1998).

Nossa opção foi pela geração das configurações aleatórias, por ser mais realística e por não necessitar de grandes alterações no programa que faz a ligação adiabática. Para a criação das células computacionais através de configurações aleatórias, levamos em conta os parâmetros de ordem de curto e longo alcance que discutiremos na subseção seguinte.

3.3.1 Parâmetros de ordem

Evidências experimentais [40,41], mostram que as ligas em baixas temperaturas tendem a serem ordenadas, ou seja, os átomos de espécies diferentes (Ni-Al) tendem a ficarem juntos, enquanto os de mesma espécie (Ni-Ni, Al-Al) a ficarem afastados uns dos outros. Desta forma, os sítios da rede podem ser agrupados em sub-redes cada qual ocupada por uma espécie de átomo.

Quando aumentamos a temperatura, os átomos passam a vibrar com uma amplitude maior, podendo adquirir energia suficiente para saírem de suas posições originais e mover-se pela rede. Com isso, teremos uma distribuição aleatória das espécies de átomos e não podemos mais agrupar os sítios da rede, ou seja, uma liga completamente desordenada.

A medida de quão ordenadas são as ligas, é comumente dada pelos parâmetros de ordem, principalmente o de curto alcance σ introduzido por Bethe [42] e o de longo alcance η introduzido por Bragg e Williams [43].

Parâmetro de Longo Alcance (η):

Este parâmetro descreve a correlação entre a espécie de um átomo em um dado sítio com outro em um sítio distante.

Levando-se em conta que a liga Ni_3Al tem estrutura do tipo FCC temos 4 sítios, sendo 3 iguais que representam os pontos da rede nas faces do cubo (sítio α) e o outro que representa os pontos da rede nos vértices do cubo (sítio β). Como vimos, na liga ordenada os átomos de Ni ocupam os sítios α , enquanto os átomos de Al ocupam os sítios β . Para definirmos o parâmetro de ordem de longo alcance temos que pensar em termos da fração de sítios (α, β) ocupados pelos átomos (Ni, Al), sendo:

N = número total de átomos e por conseguinte o número total de sítios.

c_{Ni} = concentração de Ni na liga Ni_3Al .

c_{Al} = concentração de Al na liga Ni_3Al .

note que $c_{\text{Ni}} + c_{\text{Al}} = 1$; para Ni_3Al $c_{\text{Ni}} = 0.75$ e $c_{\text{Al}} = 0.25$ (3.14)

P_k^i = fração de átomos da espécie k (Ni ou Al) em sítios i (α ou β).

Temos então que o parâmetro de ordem de Bragg-Williams ou parâmetro de longo alcance é [44] :

$$\eta = \frac{P_{\text{Al}}^{\beta} - c_{\text{Al}}}{1 - c_{\text{Al}}} = \frac{P_{\text{Ni}}^{\beta} - c_{\text{Ni}}}{1 - c_{\text{Ni}}} \quad (3.15)$$

deixando η em termos de P_{Al}^{α} temos,

$$\eta = \frac{1 - P_{\text{Al}}^{\alpha} - c_{\text{Al}}}{1 - c_{\text{Al}}} = 1 - \frac{4}{3} \cdot P_{\text{Al}}^{\alpha} \quad (3.16)$$

Note que para $P_{Al}^{\alpha}=0$ temos $\eta=1$, que acontece quando a liga está perfeitamente ordenada e para liga desordenada $\eta=0$ e $P_{Al}^{\alpha}=0.75$ (ou seja 75% dos átomos de Al estão em sítios α).

Parâmetro de Curto Alcance

O parâmetro de curto alcance (σ) descreve o grau de ordem dos átomos vizinhos que circundam qualquer átomo no cristal [40,41]. Assim o parâmetro de Bethe distingue-se do de Bragg-Williams, pois ao invés de relacionar os sítios com a espécie de átomo, ele verifica a configuração dos vizinhos mais próximos, ou seja relaciona o número de ligações (Ni-Ni , Al-Al, Ni-Al) no cristal.

Com isto σ é dado por [44],

$$\sigma = \frac{n_{Ni-Al} - 9}{3}, \quad (3.17)$$

onde n_{Ni-Al} = número médio de ligações Ni-Al por átomo de Al.

Note que para $\sigma = 1 \rightarrow n_{Ni-Al} = 12$, ou seja o número de primeiros vizinhos de átomos da liga ordenada.

Nossa idéia é relacionar a fração de átomos de Al em sítios α (P_{Al}^{α}), com número médio de ligações n_{Ni-Al} . Desta forma poderíamos gerar qualquer tipo de configuração para a liga Ni_3Al , da liga completamente ordenada ($\sigma = \eta = 1$) até a liga completamente desordenada ($\sigma = \eta = 0$) e assim poderíamos verificar qual a importância do grau de “ordem” nas propriedades termodinâmicas da liga.

A relação que procuramos (cuja a dedução completa encontra-se no Apêndice1) é dada por:

$$n_{Ni-Al} = 4 \left(\frac{4}{3} \cdot P_{Al}^{\alpha 2} - 2 \cdot P_{Al}^{\alpha} + 3 \right) \quad (3.18)$$

A Figura 3.3 mostra a coerência da relação (3.18), pois nos casos limites para $P_{Al}^{\alpha}=0$ (liga ordenada), tem-se $n_{Ni-Al} = 12$ e assim ($\sigma = \eta = 1$) e para $P_{Al}^{\alpha}=0.75$ (liga desordenada) $n_{Ni-Al} = 9$ ou seja ($\sigma = \eta = 0$).

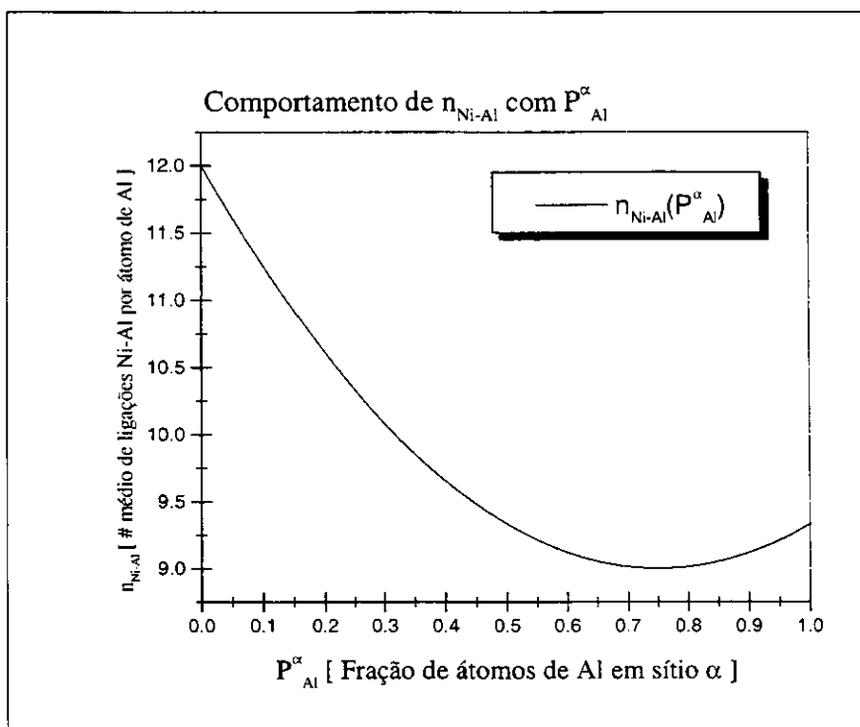


Figura 3.3 - Comportamento do número de ligações Ni - Al com a fração de átomos de Al em sítio α .

Reescrevendo o parâmetro de curto alcance σ em termos de P_{Al}^{α} temos:

$$\sigma(P_{Al}^{\alpha}) = \frac{16}{9}P_{Al}^{\alpha 2} - \frac{8}{3}P_{Al}^{\alpha} + 1, \quad (3.19)$$

A figura 3.4 mostra o comportamento dos parâmetros de curto (σ) e longo (η) alcance, com a fração de átomos de Al em sítio α (P_{Al}^{α}). É bom lembrar que é possível ter configurações com nenhum parâmetro de longo alcance (η) e ainda termos algum parâmetro de curto alcance (σ), por exemplo para $P_{Al}^{\alpha} > 0.75$).

O resultado que apresentaremos das simulações neste trabalho é de configurações com $\sigma = \eta = 1$ (liga perfeitamente ordenada) e $\sigma = \eta = 0$ (liga completamente desordenada), mas o programa desenvolvido nos permite gerar quaisquer outros tipos de configurações, permitindo estudar o efeito dos parâmetros de ordem nas propriedades termodinâmicas da liga.

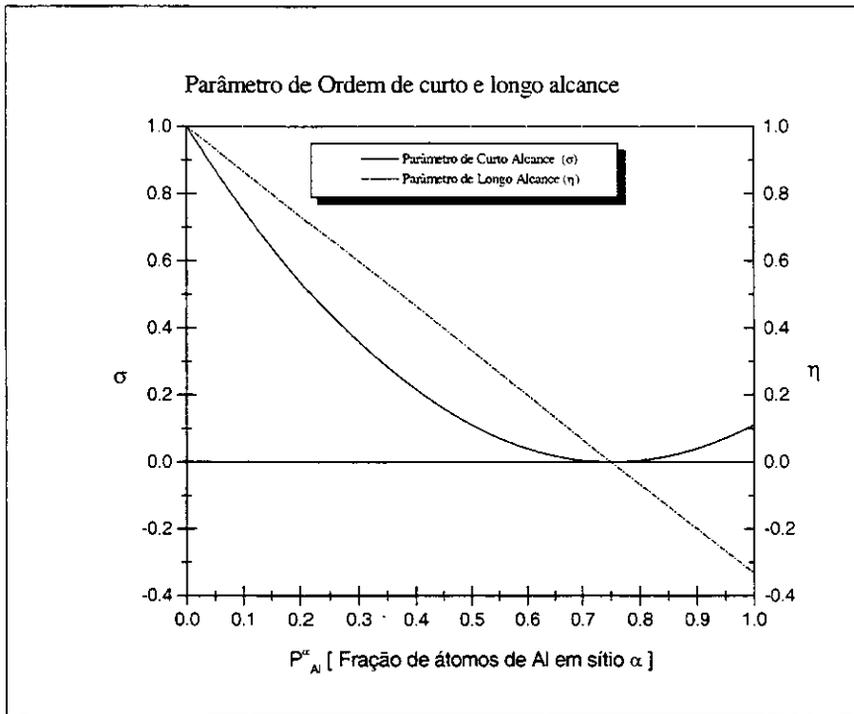


Figura 3.4 - Parâmetros de ordem de Curto (linha cheia) e Longo Alcance (linha tracejada) em função da fração de átomos de Al em sítio α .

No caso de estudos com outras ligas binárias do tipo A_3B , como por exemplo a liga Cu_3Au , o desenvolvimento anterior é completamente válido, fazendo apenas as respectivas correspondências ($Ni \rightarrow Cu$, $Al \rightarrow Au$).

Capítulo 4

Fenômeno ordem-desordem

“A verdadeira constituição das coisas gosta de ocultar-se ”

Heráclito

Neste Capítulo, apresentaremos as recentes discussões sobre o fenômeno ordem-desordem em ligas metálicas. Detalharemos as simulações realizadas nos ensembles isotérmico-isobárico e canônico, mostrando os resultados obtidos para as diferenças ordem-desordem da energia livre e entropia vibracionais da liga Ni_3Al e comparando com os demais resultados teóricos e experimentais disponíveis.

4.1 Introdução

O fenômeno de ordem-desordem tem sérias implicações nas propriedades elétricas (ex. resistividade), magnéticas (ex. temperatura de Curie) e mecânicas (mudanças nas constantes elásticas e propriedades plásticas) das ligas metálicas [40].

Recentemente houve um grande avanço no entendimento da termodinâmica do fenômeno de ordem-desordem química em ligas metálicas. Muito tem sido feito para a determinação teórica de diagramas de fase a partir de primeiros princípios, que descrevam esses sistemas de forma não apenas qualitativa [45,46]. Para tanto requer-se a determinação acurada da energia livre.

A energia livre é determinada pela entalpia e entropia. Métodos *ab-initio* de estrutura eletrônica podem determinar a entalpia de ligas metálicas com grande precisão. A entropia é, em geral, determinada através do *cluster variation method* (CVM), mas que responde apenas pela parte configuracional, ou seja, de quantas formas os átomos da liga metálica podem se arranjar em sua rede cristalina. Neste enfoque, o efeito das vibrações da rede na diferença ordem-desordem da energia livre é negligenciado, sem entretanto haver alguma justificativa formal para esta suposição [17,47].

Recentes medidas experimentais [17-19] estão mostrando justamente o contrário, que ligas metálicas como Ni₃Al, Cu₃Au e Fe₃Al têm uma contribuição vibracional para a entropia da mesma ordem de grandeza que a entropia configuracional.

A liga Ni₃Al, que como já vimos têm uma estrutura FCC do tipo L1₂, mas sua fase desordenada correspondente não existe no equilíbrio, sendo preparada experimentalmente por resfriamento rápido a laser (*laser quenching*), deposição de vapor em substratos frios e por mistura mecânica. Medidas por espalhamento de nêutrons e do calor específico dão que a diferença ordem-desordem da entropia vibracional $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}} = S_{\text{des}} - S_{\text{L1}_2}$ é da ordem de 0.1 a 0.3 k_B/átomo, enquanto a diferença ordem-desordem configuracional ideal da entropia nesta liga é da ordem de 0.56 k_B/átomo [19].

Com isto surgem questões tanto de caráter teórico quanto experimental: seriam estes efeitos intrínsecos a estas ligas ou devido aos modos de prepará-las ?? Qual a física por trás desses efeitos ordem-desordem da entropia vibracional?!

Tendo em vista essas questões, diversos trabalhos têm sido publicados usando métodos diferentes: através de cálculos da densidade de estados de fônons (DOS) e das suas correspondentes funções termodinâmicas [39,49,50], pelo método da ligação adiabática usando *Embedded Atom Method* (EAM) [38] e por cálculos *ab-initio* [47,51].

Ainda existem grandes controvérsias na explicação física desses efeitos ordem-desordem da entropia vibracional. Neste capítulo apresentaremos a nossa abordagem para este problema através de cálculos com o método da ligação adiabática. Diferentemente da metodologia usada por Ravelo et al. [38] onde também foi usado o método da ligação adiabática, nosso enfoque utiliza o potencial de muitos-corpos de Cleri-Rosato [21] e a dinâmica de Martyna, Klein e Tuckerman [20], além de permitir encontrar os valores absolutos da energia livre e entropia vibracional da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada, que são muito importantes nos estudos de defeitos que apresentaremos no Capítulo 5.

Inicialmente apresentaremos os cálculos de simulações a NPT (Número de átomos, pressão e temperatura) constantes usando a liga Ni_3Al nas fases ordenada (estrutura FCC) e desordenada (como apresentado no Capítulo 3) para determinarmos o efeito de expansão da liga com a temperatura. Em seguida os resultados das simulações a NVT (Número de átomos, volume e temperatura) constantes, onde calculamos os valores absolutos da energia livre e entropia vibracional, bem como as diferenças ordem-desordem dessas quantidades, comparando nossos resultados com os diversos resultados teóricos e experimentais disponíveis.

4.2 Simulações no ensemble isotérmico-isobárico.

Estamos interessados em calcular a energia livre a pressão nula da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada. Em princípio, poderíamos fazer a ligação adiabática à temperatura e pressão constantes para o sistema de referência (Cristal de Einstein) cuja a energia livre é conhecida, e assim incluímos os efeitos de relaxação do volume. Nosso sistema de referência, o cristal de Einstein, tem problemas em simulações a NPT constantes, pois como estas simulações permitem flutuações do volume, as posições dos osciladores não permanecem fixas [11], não tendo mais como definir uma pressão para o conjunto de osciladores.

A alternativa é incluímos os efeitos de relaxação de forma indireta, ou seja fazendo simulações de equilíbrio no ensemble isobárico-isotérmico e tomando o parâmetro de rede deste sistema após a relaxação como entrada para as simulações no ensemble canônico, onde podemos fazer a ligação adiabática para o cristal de Einstein e com isso determinarmos a energia livre.

Para as simulações a NPT constantes usamos as equações dinâmicas da combinação da Cadeia Massiva de Nosé-Hoover junto com o método de Andersen tomando-se dois banhos térmicos por grau de liberdade[11,16].

Nossa célula computacional continha 500 átomos (375 de Ni e 125 de Al). Usamos o algoritmo de *leapfrog* com o tempo de integração de $\Delta t=1\text{fs}$ para as simulações com a liga ordenada, mas para a liga desordenada é necessário diminuir o tempo de integração para $\Delta t=0.3\text{ fs}$ para garantir a conservação da energia total da dinâmica. Em ambos os casos o tempo total foi de 10ps. Para a descrição das forças usamos o potencial de Cleri-Rosato apresentado anteriormente. Utilizamos a mesma massa do pistão adotado por de Koning em [11,16] para simulações com o Cobre e dada por $M=3.32 \times 10^{10}\text{ kg.m}^4$, entretanto os momentos de inércia dos reservatórios $Q = k_B \cdot T / \omega_k^2$ foram diferentes a depender da espécie atômica: para os 375 átomos de Ni usamos $\omega_{\text{Ni}}=31.4\text{ THz}$ e para os 125 átomos de Al usamos $\omega_{\text{Al}}=75.4\text{ THz}$, sendo essas as frequências dos modos principais do Ni e Al na liga Ni_3Al respectivamente.

As simulações da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada são iniciadas com os átomos posicionados na estrutura FCC. Observamos durante as simulações que para a liga ordenada a estrutura se mantém, enquanto que para a liga desordenada observaram-se pequenas distorções na simetria da liga.

Após os sistemas entrarem em equilíbrio, os valores instantâneos do volume são guardados e os parâmetros de rede calculados a partir da média desses valores. Para a liga desordenada foram feitas simulações usando cinco amostras diferentes, mas todas obedecendo ao critério de parâmetros de ordem de curto e longo alcance nulos. Podemos verificar o comportamento do parâmetro de rede da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada na figura 4.1. Vemos nesta figura que o parâmetro de rede de Ni_3Al na fase desordenada é maior que na fase ordenada para uma mesma temperatura e seguindo o mesmo comportamento que a ordenada.

A razão entre o volume da liga Ni_3Al na fase desordenada em relação à fase ordenada pode ser visualizado na figura 4.2. Esses resultados mostram uma diferença de 1.5 a 2.5 % para as temperaturas de 0 a 1400K, respectivamente. Nossos resultados estão em concordância com os resultados teóricos obtidos por Ravelo et al. em [38] (apesar dos nossos resultados serem sistematicamente maiores que os obtidos por Ravelo et al., onde obtiveram diferenças entre os volumes da liga de 1% a 2% de 0 a 1200K) e Althoff et al. em [49], enquanto os cálculos com métodos *ab-initio* obtiveram diferenças de 0.5 %.

Em relação aos resultados experimentais, Cardelline et al. observaram um aumento do parâmetro de rede da liga Ni_3Al desordenada, mas os experimentos de Fultz et al. em [48] através de espalhamento de nêutrons mostraram o contrário, ou seja, foi observado um decréscimo do parâmetro de rede quando a liga está na fase desordenada. Este fato pode ser explicado pelo modo de preparação das amostras, que foram obtidas por mistura mecânica onde podem ocorrer defeitos como vacâncias que diminuem o parâmetro de rede.

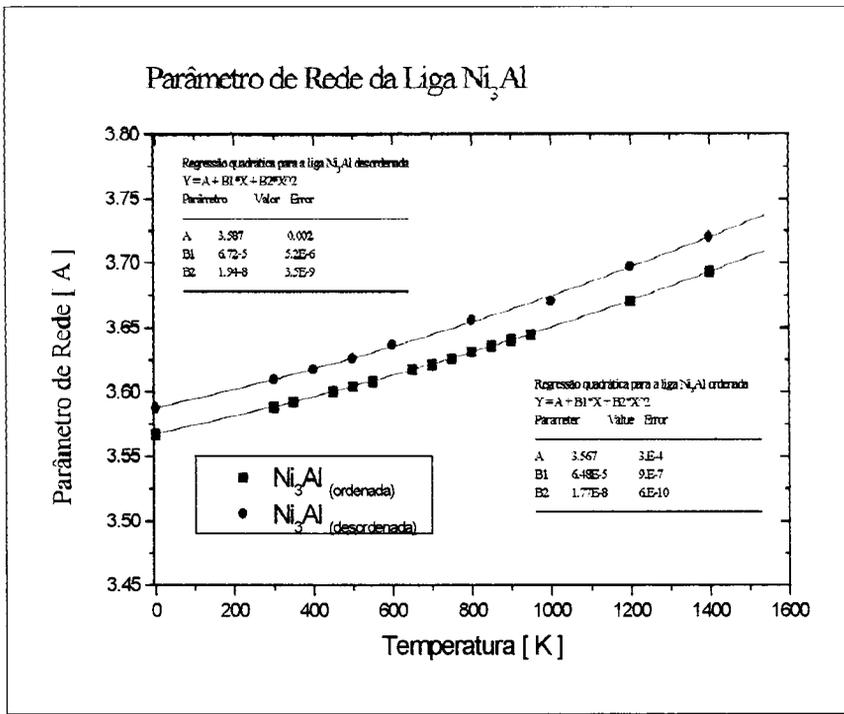


Figura 4.1 - Comportamento do parâmetro de rede da liga Ni₃Al nas fases ordenada (quadrado) e desordenada (círculo) com a temperatura e pressão externa nula.

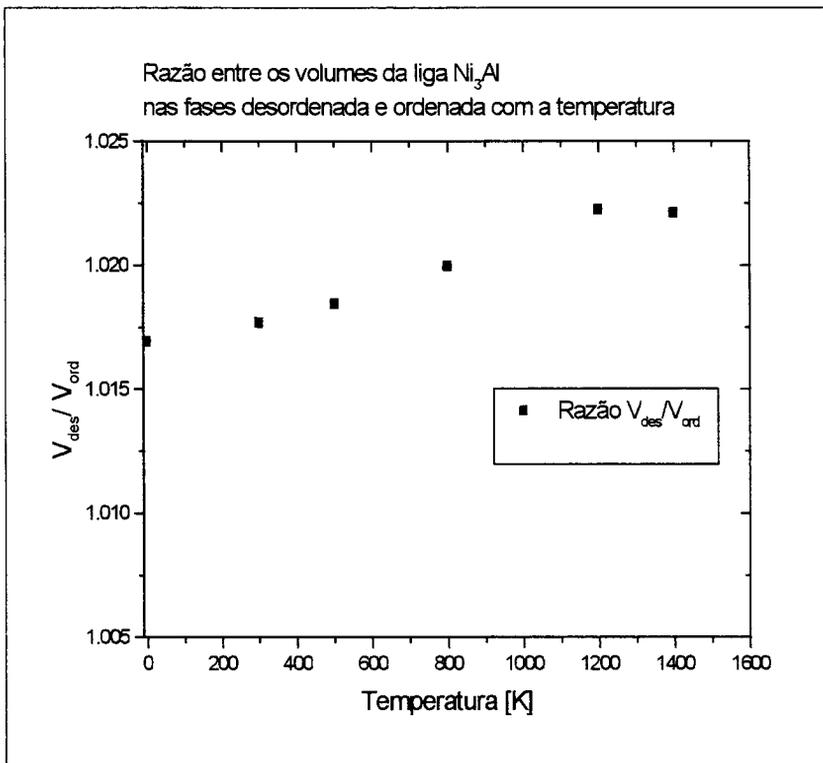


Figura 4.2 - Razão entre os volumes da liga Ni₃Al nas fases ordenada e desordenada com a temperatura.

Como mostraremos a seguir a diferença entre os volumes da liga desordenada e ordenada será crucial no aparecimento da diferença ordem-desordem da entropia vibracional.

4.3 Simulações no ensemble canônico.

Com o objetivo de fazer a ligação adiabática entre o sistema de interesse (liga Ni₃Al nas fases ordenada e desordenada) e o sistema de referência (Conjunto de osciladores harmônicos – Cristal de Einstein), fizemos simulações a NVT constantes a partir dos parâmetros de rede e das posições finais dos átomos das simulações a NPT constantes.

A ligação adiabática entre os dois hamiltonianos: sistema de interesse ($H_{\text{sist.int.}}$) e o sistema de referência (H_{ref}) é dada por:

$$H(t) = \lambda(t).H_{\text{sist.int.}} + (1 - \lambda(t)).H_{\text{ref}} \quad (4.1)$$

onde $\lambda(t)$ é uma função que varia lentamente entre 0 e 1, conforme vimos no Capítulo 2.

Nas simulações com a liga Ni₃Al tanto na fase ordenada quanto desordenada utilizamos a função $\lambda(t)$ dada por:

$$\lambda(t) = C(t) = 1 - t^5(70.t^4 - 315.t^3 + 540.t^2 - 420.t + 126) \quad (4.2)$$

Para a dinâmica molecular usamos as equações dinâmicas da Cadeia Massiva de Nosé-Hoover junto com o algoritmo de *leapfrog*. O tempo de integração foi de $\Delta t = 0.3$ fs tanto nas simulações para a liga Ni₃Al ordenada quanto desordenada. Os valores de Q_i dos banhos térmicos foram os mesmos das simulações a NPT constantes com $\omega_{\text{Ni}} = 31.4$ THz (para os átomos de Ni) e $\omega_{\text{Al}} = 75.4$ THz (para os átomos de Al).

Antes de realizarmos a ligação adiabática entre os sistemas de interesse e referência, fizemos simulações de equilíbrio durante um tempo total de 10ps guardando os valores instantâneos da energia potencial e cinética dos átomos e monitorando a pressão do sistema (no caso $P_{\text{externo}} = 0$). Após o sistema entrar em equilíbrio realizamos a ligação adiabática da liga Ni₃Al para o cristal de Einstein através da função da energia potencial dependente do tempo [14]:

$$U_{\text{sw}}(q_{1\dots N}, \lambda(t)) = \lambda(t).E_{\text{coesiva}} + \frac{1}{2}(1 - \lambda(t)) \sum_{i=1}^N m_k \omega_k^2 (q_i - q_{i,\text{fcc}})^2 \quad (4.3)$$

Onde esta função representa o processo de ligação dos átomos da liga Ni_3Al de energia coesiva ($E_{coesiva}$), dada pelo potencial de Cleri-Rosato e massas (m_k) das espécies atômicas k (Ni ou Al) em osciladores harmônicos independentes centrados nos sítios fcc da rede cristalina da liga com frequências ω_k tais que $\omega_{Ni}=31.4$ THz (para os átomos de Ni) e $\omega_{Al}=75.4$ THz (para os átomos de Al).

Com o objetivo de estimarmos os erros sistemático e estatístico calculamos 6 trajetórias com o tempo de ligação (*switching time*) de 8.14 ps para a liga ordenada e 8 trajetórias com o tempo de ligação de 10.0 ps para a liga desordenada. Estes tempos de ligação foram estimados por testes de convergência do módulo da diferença da energia livre de Helmholtz da ligação do Cristal de Einstein para a liga e vice-versa conforme vemos na figura 4.3 para o caso da liga Ni_3Al ordenada a 300K.

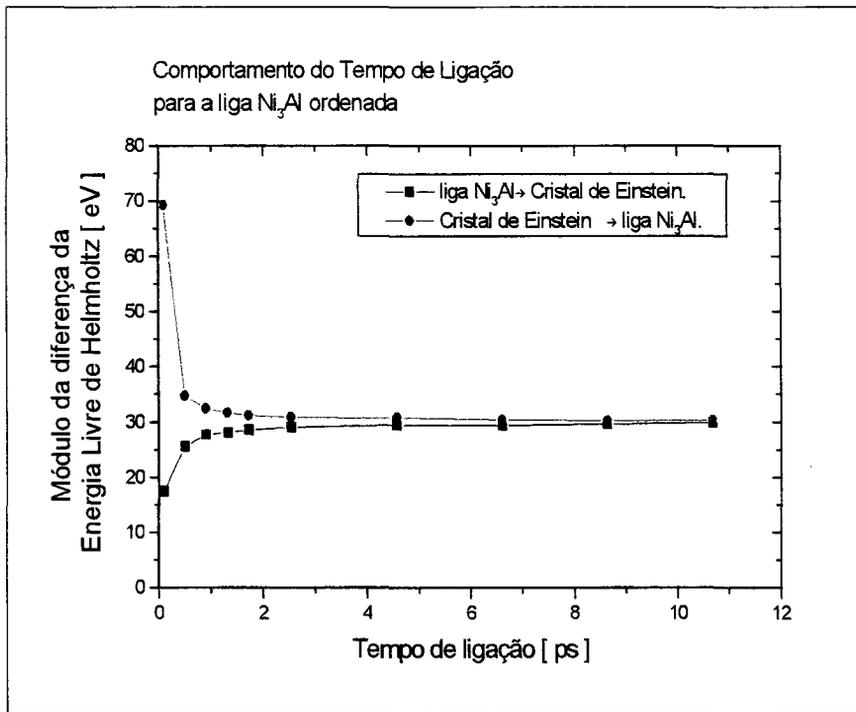


Figura 4.3 - Teste de convergência para a escolha do tempo de ligação para a liga Ni_3Al ordenada. Módulo da diferença da energia livre de Helmholtz da ligação adiabática da liga para o Cristal de Einstein (quadrado) e vice-versa (círculo). A escolha do tempo de ligação foi de 8.14 ps onde o módulo da diferença da energia livre de Helmholtz já convergiu.

O sistema continha 500 átomos, sendo 375 de Ni com frequência característica $\omega_{Ni} = 31,4$ THz e 125 de Al com frequência característica $\omega_{Al}=75,4$ THz. A ligação adiabática foi feita de tal modo que os 375 átomos de Ni (125 de Al) se transformem em 375 osciladores de frequência ω_{Ni} (125 osciladores de frequência ω_{Al}).

Os resultados das simulações nos fornece a diferença de energia livre ΔF tal que :

$$\Delta F_{ordem} = F_{C.Einstein} - F_{liga\ ord} \quad (4.4)$$

$$\Delta F_{desordem} = F_{C.Einstein} - F_{liga\ des} \quad (4.5)$$

sendo $F_{liga\ ord}$, a energia livre para a liga ordenada

$F_{liga\ des}$, a energia livre para a liga desordenada

$F_{C.Einstein}$, a energia livre para o Cristal de Einstein

A energia livre do sistema de referência ($F_{C.Einstein}$) é encontrada através da relação [52]:

$$F_{C.Einstein} = 3Nk_B T \ln\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

onde N = número de osciladores

ω_k = frequência característica da espécie k .

k_B, \hbar = constante de Boltzmann e de Planck respectivamente.

No caso da liga Ni_3Al temos duas frequências características relativas às duas espécies atômicas, assim:

$$\begin{aligned} F_{C.Einstein} &= 3N_{Ni}k_B T \ln\left(\frac{\hbar\omega_{Ni}}{k_B T}\right) + 3N_{Al}k_B T \ln\left(\frac{\hbar\omega_{Al}}{k_B T}\right) \\ &= 3k_B T \left(375 \ln\left(\frac{\hbar\omega_{Ni}}{k_B T}\right) + 125 \ln\left(\frac{\hbar\omega_{Al}}{k_B T}\right) \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Os resultados para a energia livre de Helmholtz absoluta da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada à pressão externa nula são mostrados na figura 4.4. Com o intuito de estudarmos efeitos de tamanho, em $T=500K$ fizemos simulações com células de 864 átomos, mas não houve mudanças significativas.

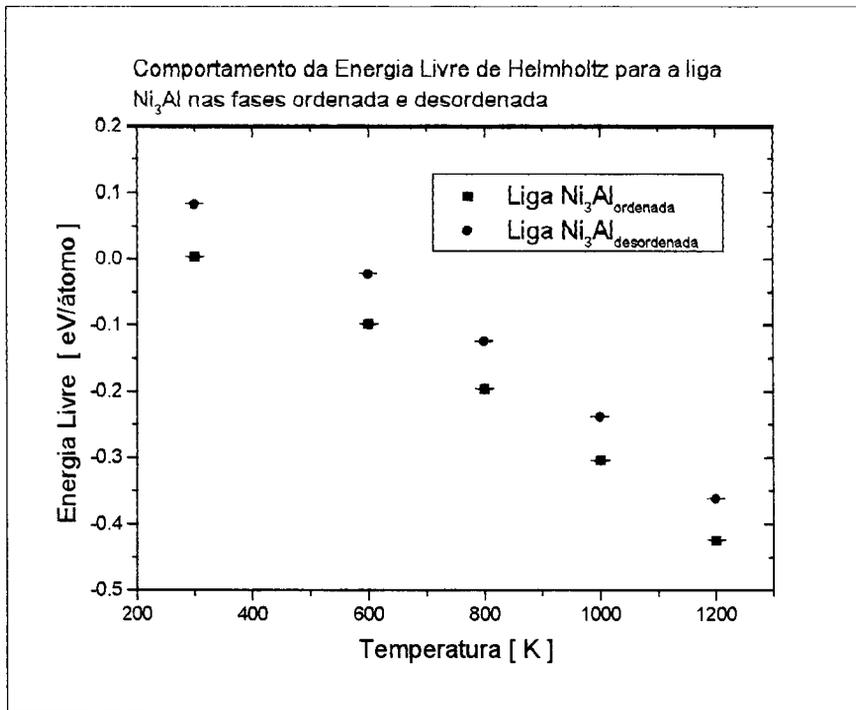


Figura 4.4 - Gráfico do comportamento da energia livre de Helmholtz para a liga Ni₃Al nas fases ordenada (círculo) e desordenada (quadrado) com a temperatura. A referência de energia é a liga Ni₃Al ordenada a T=0K. Os resultados da liga desordenada são médias de cinco configurações completamente desordenadas diferentes.

Vemos na figura 4.4 que a energia livre de Helmholtz da liga Ni₃Al na fase desordenada é sistematicamente maior que na fase ordenada. A diferença ordem-desordem da energia livre será apresentada na seção seguinte. Tanto os erros estatísticos quanto sistemáticos das simulações foram desprezíveis (menores que os símbolos usados no gráfico). Infelizmente não existem dados experimentais para podermos comparar com os resultados obtidos.

A partir da média dos dados da energia potencial e cinética ($E_{cin} = \frac{3}{2} k_B T$) dos átomos obtidas durante a simulação de equilíbrio, podemos estimar a energia interna da liga Ni₃Al através da relação [52]:

$$U = \sum_{i=1}^N E_{potencial}(i) + \frac{3}{2} N k_B \cdot T \quad (4.8)$$

Na figura 4.5 podemos ver os resultados da energia interna para a liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada junto com a energia do teorema da equipartição $U_{equip} = 3k_B T$.

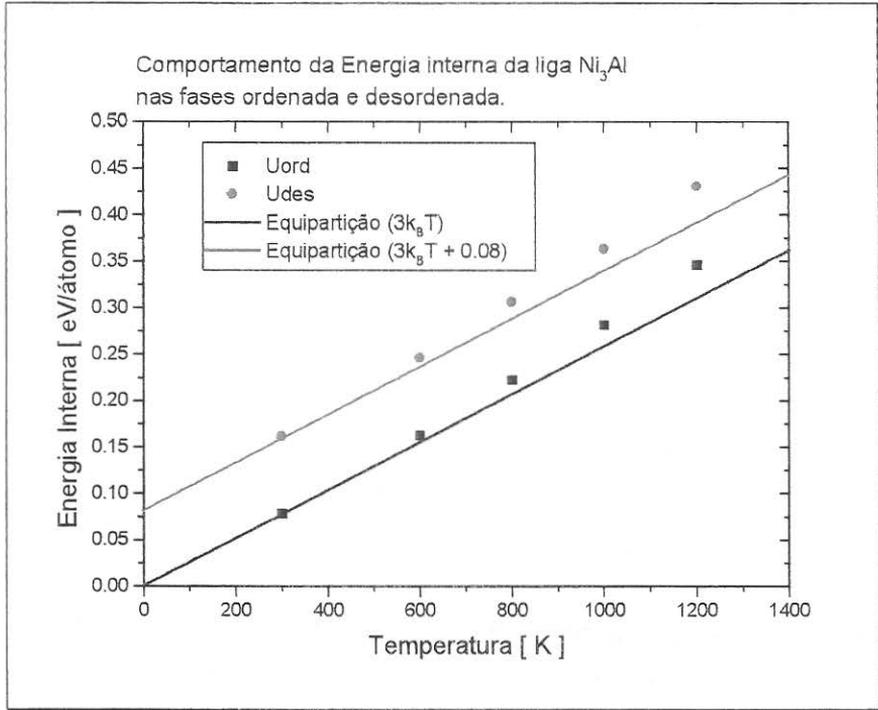


Figura 4.5 - Gráfico da energia interna da liga Ni_3Al em sua fase ordenada e desordenada juntamente com o resultado do teorema da equipartição da energia $U_{equip} = 3k_B T$ (linha cheia em preto) e $U_{equip} = 3k_B T + 0.08$ (linha cheia em vermelho), onde 0.08 eV/átomo é o valor da energia interna da liga na fase desordenada em 0K. A referência de energia é a liga Ni_3Al ordenada a 0 K.

Podemos notar na figura 4.5 que para temperatura acima de 800K, os efeitos anarmônicos começam a se tornar importantes na energia interna da liga Ni_3Al tanto na fase ordenada quanto desordenada. Tendo encontrado a energia livre de Helmholtz e a energia interna da liga Ni_3Al , as entropias absolutas das fases ordenada e desordenada podem ser obtidas através da relação termodinâmica [52]:

$$F = U - T S \quad (4.9)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz das fases ordenada ou desordenada, U é a energia interna, T a temperatura e S a entropia.

A partir da relação 4.9 e dos resultados apresentados nas figura 4.4 e 4.5 estimamos a entropia absoluta da liga Ni_3Al . Esses resultados são mostrados na figura 4.6.

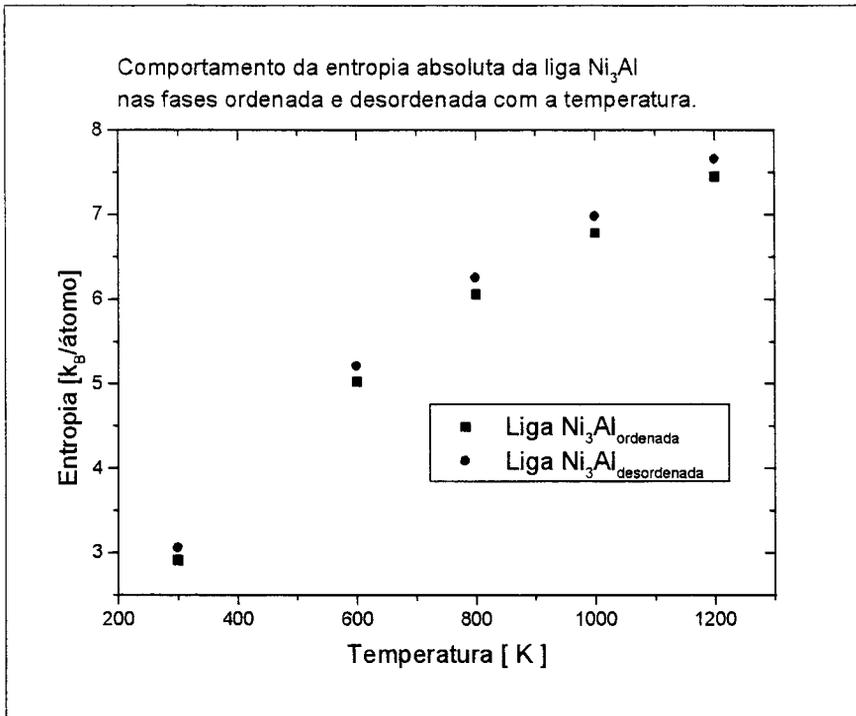


Figura 4.6 - Comportamento da entropia absoluta vibracional da liga Ni_3Al nas fases ordenada (quadrado) e desordenada(círculo).

Podemos notar na figura 4.6 que a entropia vibracional absoluta da liga Ni_3Al na fase desordenada é maior que na fase ordenada. É interessante ver o aparecimento da diferença entre a entropia vibracional das fases ordenada e desordenada. Esta diferença será mostrada explicitamente na seção seguinte.

4.4 Resultados da diferença ordem-desordem

Nesta seção apresentaremos os resultados da diferença ordem-desordem dos parâmetros termodinâmicos (energia livre de Helmholtz e entropia vibracional) da liga Ni_3Al . Compararemos nossos resultados com os resultados experimentais e com os de outros métodos teóricos.

4.4.1 Diferença ordem-desordem da energia livre na liga Ni₃Al

Podemos obter a diferença ordem-desordem da energia livre subtraindo (4.5) de (4.4), ou seja:

$$\Delta F^{o \rightarrow d} = F_{\text{liga des}} - F_{\text{liga ord}} = \Delta F_{\text{liga ord}} - \Delta F_{\text{liga des}}. \quad (4.10)$$

O comportamento da diferença ordem-desordem da energia livre da liga Ni₃Al com a temperatura é apresentado na figura 4.7, junto com os resultados obtidos por Ravelo et al. em [12].

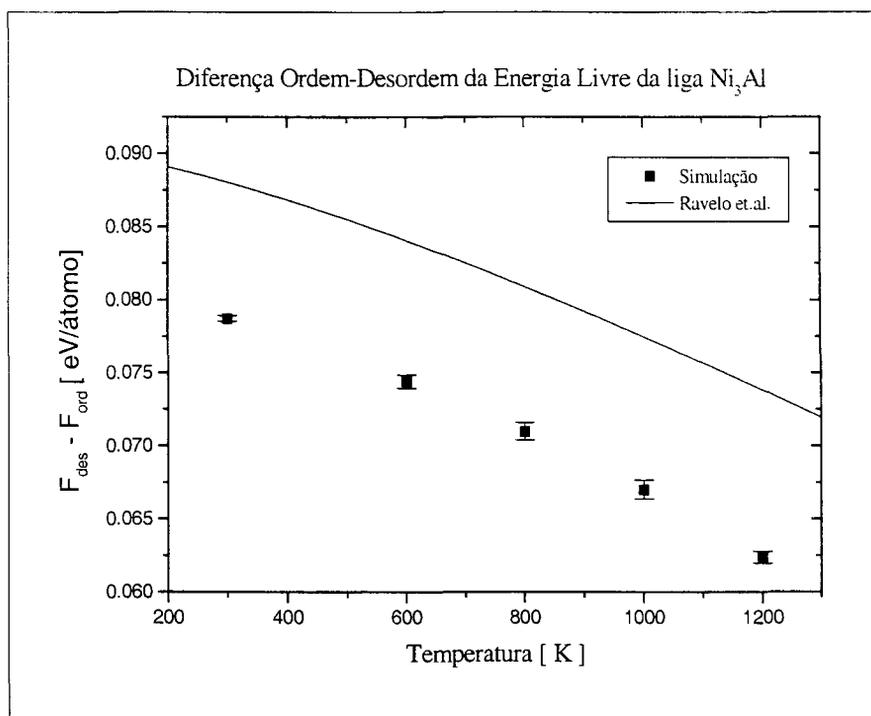


Figura 4.7 - Diferença ordem-desordem da energia livre da liga Ni₃Al. Os pontos obtidos em nossas simulação a NVT constantes estão representados em quadrados. A linha sólida representa os resultados obtidos por Ravelo et al. em [38] usando Ligação Adiabática e *Embedded Atom Method*.

Vemos na figura 4.7 que nossos valores da diferença ordem-desordem da energia livre da liga Ni₃Al seguem a curva apresentada por Ravelo et al., essa diferença entre os resultados mantém-se constante ao longo de toda curva. Os resultados apresentados por Ravelo et al. em [38] foram obtidos a partir da ligação adiabática da liga Ni₃Al na fase desordenada diretamente para a fase ordenada, onde as espécies atômicas, massas e interações de cada sítio

são adiabaticamente transformadas para que no final do processo tenhamos a fase ordenada. Com isso, é obtida a diferença de energia livre entre as duas fases, mas não se consegue estimar os valores absolutos da energia em cada fase separadamente. As simulações de Ravelo et al. foram feitas em células computacionais de 11000 átomos, em tempos de simulação de 35 ps, num intervalo de temperatura de 200 a 1200K. A análise dos resultados deram uma curva não linear dada por:

$$\Delta F^{o \rightarrow d} = 0.089869 + 2.2735 \times 10^{-5} T - 5.041 \times 10^{-6} T \ln(T) - 3.05 \times 10^{-10} T^2 \quad (4.11)$$

Esta diferença sistemática entre nossos resultados e os de Ravelo et al. possivelmente ocorre devido aos potenciais utilizados, já que usamos o potencial do tipo *Tight-Binding*, Ravelo et al. utilizaram um potencial semi-empírico do tipo “*Embedded Atom Method*” (EAM) para descrever as interações entre os átomos.

Para comprovar esta hipótese, lembrando a expressão (4.9) e fazendo um limite para a temperatura de $T=0K$, vemos que apenas a energia interna (U) contribui para energia livre (F), de forma que:

$$\begin{aligned} \Delta F_{T=0K}^{o \rightarrow d} &= F_{\text{liga des}}(T=0K) - F_{\text{liga ord}}(T=0K) \\ &= U_{\text{liga des}}(T=0K) - U_{\text{liga ord}}(T=0K) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Sendo que $\Delta F_{T=0K}^{o \rightarrow d}$ é a diferença ordem-desordem da liga em $T=0K$. $U_{\text{liga des}}$ e $U_{\text{liga ord}}$ são obtidos das simulações de equilíbrio em uma temperatura próxima a $0K$.

Os resultados que encontramos na diferença ordem-desordem da energia interna entre nossos resultados e os de Ravelo et al. em $T=0K$ foi de $\Delta U \approx 0.008$ eV/átomo, que é essencialmente a diferença entre nossos resultados de $\Delta F^{o \rightarrow d}$ em relação aos de Ravelo et al.; sugerindo que a hipótese acima esteja correta.

4.4.2 Diferença ordem-desordem da entropia vibracional na liga Ni_3Al

O cálculo da diferença ordem-desordem da entropia vibracional para a liga Ni_3Al foi feito diretamente dos resultados da simulação, pois de (4.9), (4.10), (4.4) e (4.5) para a liga nas fases ordenada e desordenada temos que:

$$T\Delta S_{\text{vib}}^{o \rightarrow d} = \Delta F_{\text{desordem}} - \Delta F_{\text{ordem}} + U_{\text{liga des.}} - U_{\text{liga ord}} \quad (4.13)$$

Os resultados que obtivemos para a entropia vibracional é apresentado na figura 4.8.

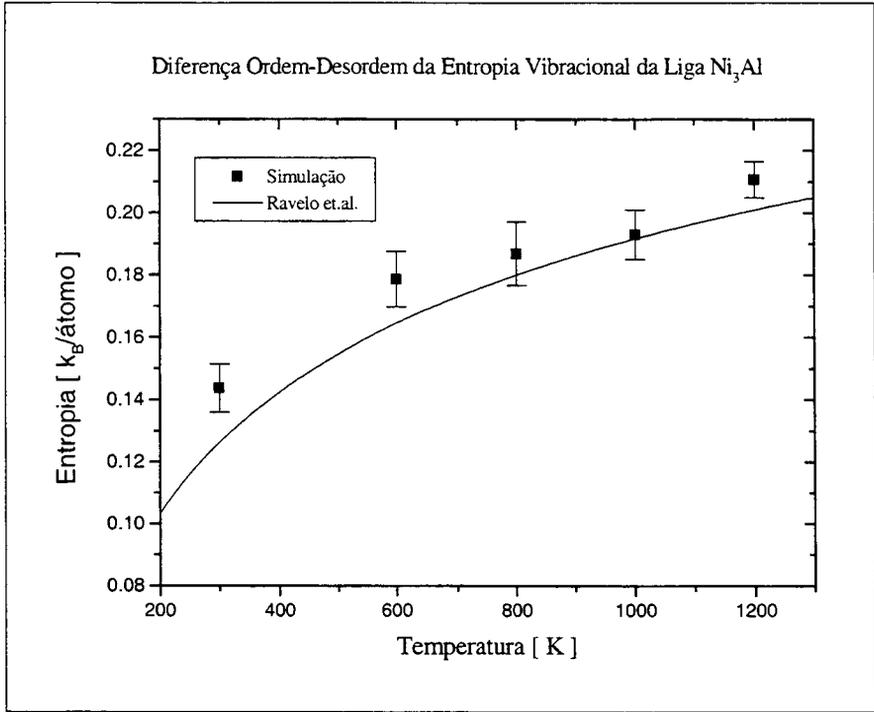


Figura 4.8 - Gráfico da diferença ordem-desordem da entropia vibracional para a liga Ni₃Al. Os pontos obtidos em nossas simulação a NVT constantes estão representados em quadrados. A linha sólida representa os resultados obtidos por Ravelo et al. em [38] a partir de $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}} = - \left(\partial \Delta F^{\text{o} \rightarrow \text{d}} / \partial T \right)$.

Podemos notar na figura 4.8 uma concordância muito boa entre nossos resultados e os de Ravelo et al. Diferentemente de nós, que encontramos a diferença ordem-desordem da entropia vibracional na liga Ni₃Al diretamente das simulações, Ravelo et al. calcularam essa diferença a partir da derivada da curva que obtiveram para a energia livre, onde usaram o fato que:

$$\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}} = - \left(\partial \Delta F^{\text{o} \rightarrow \text{d}} / \partial T \right) \quad (4.13)$$

além de terem feito simulações com células computacionais com 1372 a 11000 átomos. Note que a diferença entre os resultados da energia livre não contribui para a entropia vibracional, já que esta diferença é apenas uma constante aditiva.

Em nossos resultados podemos notar que $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}$ aumenta com a temperatura, variando de 0.14 $k_B/\text{átomo}$ em 300K até 0.21 $k_B/\text{átomo}$ em 1200K. A estimativa de nossos erros para a entropia é de até ± 0.01 $k_B/\text{átomo}$. É interessante observar que aparentemente o tamanho da célula computacional não influi nos resultados, pois nossos cálculos foram realizados em células computacionais de 500 átomos enquanto os de Ravelo et al. as células tinham 11000 átomos, ou seja, esses efeitos seriam devido a modos localizados de vibração.

Para entendermos melhor os resultados mostrados na figura 4.8 vamos apresentar um resumo com os resultados experimentais disponíveis e os resultados obtidos teoricamente através do método Quase-harmônico (MQH) e por cálculos *ab-initio*:

| Referências | Métodos | $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}$ [$k_B/\text{átomo}$] |
|--------------------------|--|--|
| Este trabalho | Ligação Adiabática com Potencial de Cleri-Rosato | 0.14 (300K) a 0.21 (1200K) |
| Ravelo et al. [15] | Ligação Adiabática com <i>Embedded Atom Method</i> | 0.12 (300K) a 0.20 (1200K) |
| Althoff et al. [49] | Método Quase-Harmônico | 0.11 (600K) 0.15 (1000K) 0.27 (1400K) |
| van de Walle et al. [47] | Cálculo <i>ab-initio</i> | 0.00 \pm 0.05 |
| Anthony et al. [17] | Calorimetria a baixas temperaturas | 0.27 (1700K) |
| Fultz et al. [48] | Espalhamento de nêutrons | 0.2 (em altas temperaturas) |

Tabela 4.1 – Resultados teóricos e experimentais (em cinza) de medidas da diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni_3Al .

Vemos na Tabela 4.1 e na figura 4.8 que nossos resultados estão em concordância com os resultados experimentais disponíveis, entretanto nossos resultados são maiores que os obtidos por Althoff et al. através do método Quase-Harmônico para temperaturas de 600K e 1000K. Essa diferença pode ser explicada verificando a figura 4.5, onde podemos notar que as curvas da energia interna tanto da liga na fase ordenada quanto desordenada apresentam efeitos de anarmonicidades, que não são integralmente levadas em conta nos cálculos com o método Quase-Harmônico.

Ravelo et al. em [38] e Althoff et al. em [49] sugerem que esta diferença ordem-desordem da entropia vibracional ocorra devido a variação de volume entre a liga ordenada e desordenada. Para tornar mais claro esta hipótese reproduzimos aqui o efeito do volume em $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}$ obtidas por Althoff et al. em [39] ver figura 4.9.

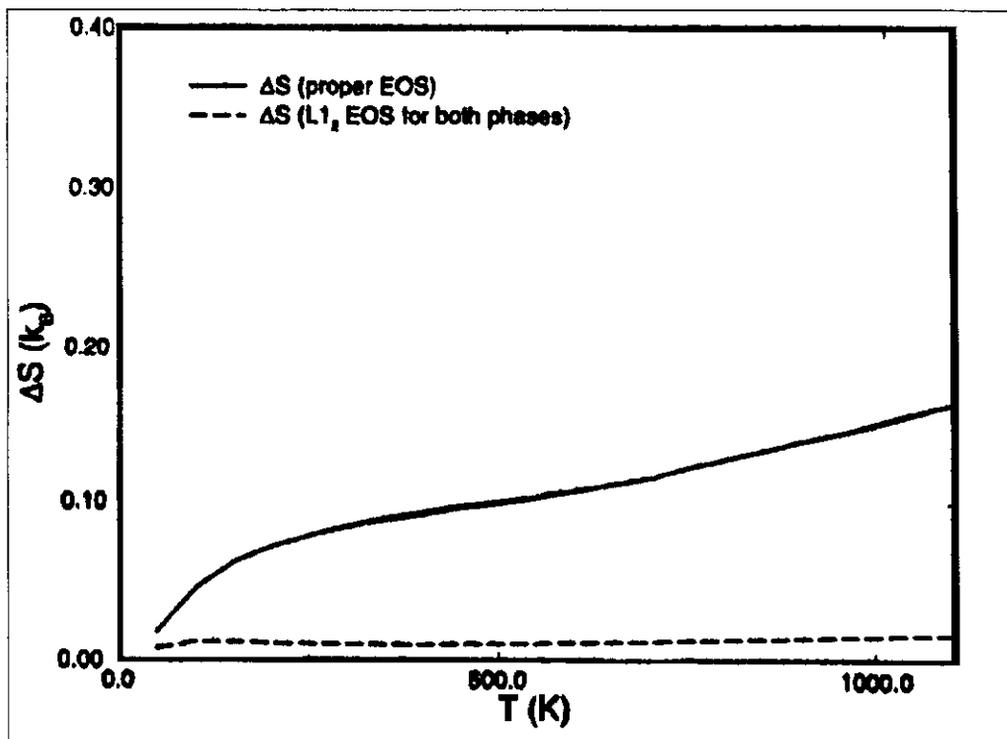


Figura 4.9 - Efeito do volume na diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni_3Al em cálculos Quase-Harmônico. Temos a diferença $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}$ levando em conta a relaxação do volume (linha cheia) e sem incluir este efeito (linha tracejada) da liga na fase desordenada. Extraída de Althoff et al., *Computational Materials Science*, 10, (1998) 411-415.

Um teste para comprovarmos se esta hipótese é válida em nossos cálculos é usar o volume da liga ordenada em simulações com a liga desordenada. Fizemos este teste para $T=500\text{K}$ e obtivemos $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}(T=500\text{K}) = 0.019 \text{ k}_B/\text{átomo}$, enquanto que o resultado usando o volume relaxado da liga desordenada é de $\Delta S_{\text{vib.}}^{\text{o} \rightarrow \text{d}}(T=500\text{K,relaxado}) = 0.15 \text{ k}_B/\text{átomo}$. A explicação [50] para o caso da diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Cu_3Au é que no caso do volume não relaxado, as ligações Au-Au seriam menores, resultando em frequências de vibração maiores que no caso relaxado.

Os cálculos *ab-initio* mostram que a diferença ordem-desordem da entropia vibracional é essencialmente zero e independe da temperatura, mas o efeito de expansão do volume devido a desordem foi pequeno. Nestes cálculos a fase desordenada é aproximada por uma *special quasirandom structure* (SQS) com 8 átomos. Em seu trabalho [47] van de Walle et al. sugerem que os resultados experimentais da diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni_3Al teriam uma contribuição de efeitos do tamanho dos grãos da liga que aumentam para a liga desordenada devido ao processo mecânico de preparar as amostras nesta fase.

Nossos resultados com a ligação adiabática, os cálculos com *Embedded Atom Method* de Ravelo et al. e os cálculos com a aproximação Quase-Harmônica de Althoff mostram que essa diferença não é desprezível e ocorrem basicamente devido à variação de volume entre as fases ordenada e desordenada e as anarmonicidades do potencial da liga, em contraposição os resultados experimentais mostram uma diferença ordem-desordem da entropia vibracional na liga Ni_3Al da ordem de nossos resultados, mas relatam uma diminuição do volume da liga na fase desordenada em relação a ordenada. Seriam necessários mais estudos tanto teóricos quanto experimentais para verificar a real causa desta diferença ordem-desordem tanto na liga Ni_3Al , quanto em outras ligas como a Cu_3Au que tem a mesma estrutura L1_2 .

Capítulo 5

Defeitos Pontuais

“É um sentimento maravilhoso reconhecer as características inovadoras de um complexo de fenômenos que se apresentam, eles mesmos, como bastante desligados da experiência direta dos sentidos.”

Albert Einstein

Neste Capítulo, estudaremos os defeitos pontuais na liga Ni_3Al . Apresentaremos a metodologia e os resultados obtidos para a energia livre, entalpia e entropia vibracionais de formação das vacâncias, bem como a entalpia de formação de anti-sítios na liga. Mostraremos um estudo das concentrações de defeitos pontuais e discutiremos nosso resultado da entropia de formação de vacâncias com os recentes resultados experimentais.

5.1 Introdução

Neste capítulo trataremos do estudo de defeitos pontuais em ligas metálicas. Os defeitos pontuais mais comuns são: a vacância, que ocorre pela ausência de um átomo em seu sítio usual, o interstício, devido a presença de um átomo em um sítio que não é comumente ocupado, e o anti-sítio, que é a presença de uma espécie atômica em um sítio correspondente a uma espécie atômica diferente.

Existe um grande interesse no estudo das propriedades de defeitos pontuais em ligas metálicas. Este interesse deve-se as influências desses defeitos (em particular vacâncias e anti-sítios) nas propriedades da liga, já que a investigação da formação e migração dos defeitos atômicos é um pré-requisito no entendimento do fenômeno de ordem-desordem, nos processos de auto-difusão, deformação plástica, *creep behavior* e *mechanical hardening* [22,53-58].

Diversos estudos dos defeitos pontuais da liga Ni₃Al têm sido realizados sejam por técnicas experimentais [22,53] como a espectroscopia por tempo de vida do pósitron (*Positron lifetime spectroscopy*), ou por tratamentos teóricos [54-58] como cálculos utilizando métodos *ab-initio* e empíricos.

Nosso principal interesse foi calcular as energias livres e entropias de formação vibracionais das monovacâncias, que é a presença de apenas uma vacância de uma espécie atômica na liga, e a energia de formação de anti-sítios na liga Ni₃Al através do método da ligação adiabática. Essas energias são importantes no estudo das concentrações dos defeitos pontuais na liga Ni₃Al em sua fase ordenada, já que a concentração de vacâncias (C_v) é proporcional à energia de formação (g^f) por $C_v \propto \exp(-g^f / k_B T)$.

Neste trabalho não consideramos os efeitos da entropia vibracional de anti-sítios, por terem uma contribuição pequena e os defeitos pontuais do tipo interstícios, já que a energia necessária para criar este defeito é muito alta ($\sim 5\text{eV}$), sendo muito difícil inserir um interstício em ligas com estrutura compacta, como é o caso da Ni₃Al que tem estrutura FCC.

Como mostraram de Koning e Antonelli em [16] é possível encontrarmos a energia de formação de monovacâncias em um metal puro (Cobre) pela ligação adiabática. A extensão deste tipo de cálculo para uma liga requer um cuidado a mais, já que como mostraremos a seguir é necessário conhecer as contribuições de cada espécie atômica nas propriedades termodinâmicas da liga.

5.2 Energias de defeitos pontuais (vacâncias e anti-sítios) em ligas binárias.

Nesta seção descreveremos a metodologia para calcularmos a energia livre e a entropia vibracional de formação de monovacância nas ligas binárias e a energia de formação de anti-sítios.

Na literatura não existe uma definição única para as energias de defeitos na liga. Isto ocorre porque as energias dos defeitos são calculadas em relação a uma energia de referência. Para os metais puros esta referência é simplesmente a energia do cristal perfeito. Entretanto para a liga existem vários estados de referências possíveis que são implicitamente definidos pela quantidade que está sendo calculada (energia livre, entropia, energia de ordenamento, energia de formação do composto, etc.)

No caso das energias de formação, as referências são especificadas para estados onde se tem a estequiometria perfeita. No entanto, para alguns defeitos não se tem a conservação da estequiometria. Surge com isto a seguinte questão: Como encontrarmos a energia de formação de defeitos se queremos usar a energia da liga ordenada como referência ?

A solução deste impasse foi proposta por Ackland em [55]. Sua idéia foi definir um potencial químico μ_s que nada mais é que a energia de uma espécie atômica na liga. Note que para a liga Ni_3Al teremos dois potenciais químicos distintos, um relativo ao Ni (μ_{Ni}) e o outro relativo ao Al (μ_{Al}). Desta forma define-se um estado de referência incluindo o número de átomos de cada espécie que corresponda a configuração de defeitos.

Deste modo a energia de formação do defeito (E_{defeito}^f) tendo como referência a energia da liga ordenada é expressa por :

$$E_{\text{defeito}}^f = E_{\text{liga+defeito}} - N_A \mu_A - N_B \mu_B \quad (5.1)$$

onde $E_{\text{liga+defeito}}$ é a energia do sistema de $N-1$ átomos mais um defeito pontual; N_A , N_B os números de átomos das espécies A e B respectivamente e μ_A , μ_B os potenciais químicos das espécies A e B respectivamente

5.2.1 Energia livre vibracional de formação de monovacâncias em ligas binárias.

No caso de monovacância da espécie atômica k (Ni ou Al) na liga Ni_3Al , a energia livre de formação g_k^f é dada por [55] :

$$g_k^f = G(N_{k-1}, 1v_k) - G(N, \text{liga}) + g^{lk}(N, \text{liga}) \quad (5.2)$$

onde : N_k = número de átomos de k na liga Ni_3Al , v_k = vacância do átomo da espécie k .

$G(N_{k-1}, 1v_{Ni})$ = energia livre da liga Ni_3Al com N_{k-1} , átomos de k e 1 vacância de k .

$G(N, liga)$ = energia livre da liga Ni_3Al com N átomos

$g^{1k}(N, liga)$ = contribuição da energia livre de um átomo de k para a liga Ni_3Al .

A idéia física da criação da vacância é representada na figura 5.1 : a liga ordenada é formada por átomos dos tipos A (em preto) e B (em cinza) [ver figura 5.1 (a)]. Um átomo do tipo A é retirado e levado à superfície (sendo μ_A a energia para este processo), criando uma vacância do átomo A no *bulk* do material [ver figura 5.1 (b)].

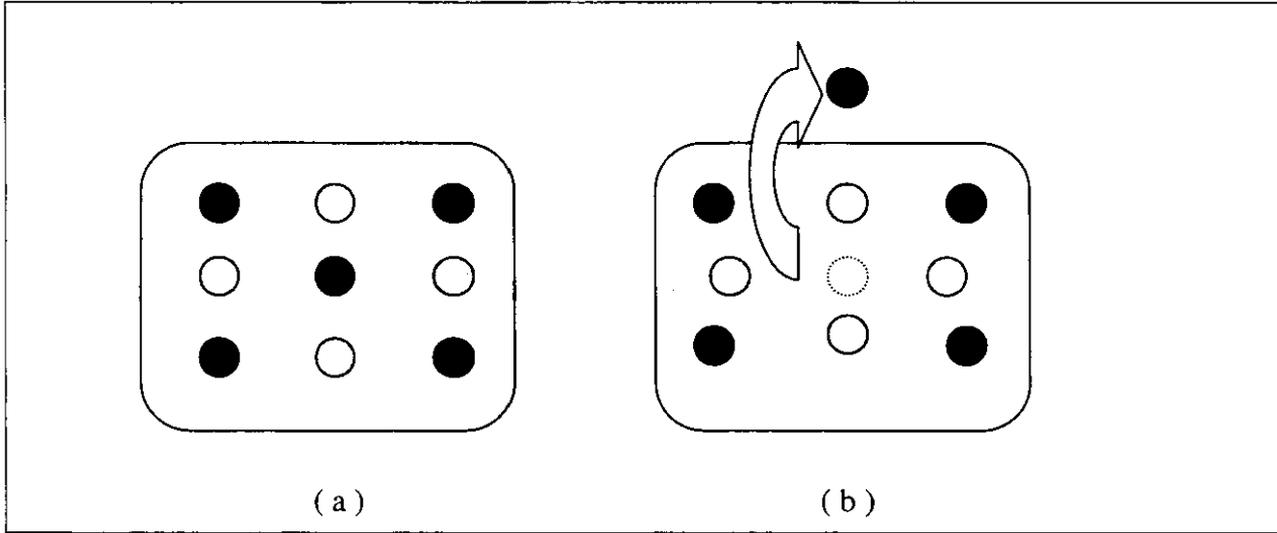


Figura 5.1 - Criação de um vacância na liga AB , onde a espécie atômica A (B) é representada pelo círculo preto (cinza) . A figura (a) representa a liga ordenada AB, enquanto a figura (b) o processo de criação da vacância (círculo tracejado) .

Da mesma forma que no caso do metal puro, podemos encontrar $G(N_{k-1}, 1v_k)$, $G(N, liga)$ e $g^{1k}(N, liga)$ [16] através da Ligação adiabática via Dinâmica Molecular (DM-LA). O cálculo da energia livre da liga $G(N, liga)$ já foi apresentado no Capítulo 4, sendo que para a pressão externa nula a energia livre de Gibbs , $G(N, liga)$, pode ser tomada aproximadamente pela função de Helmholtz, $F(N, liga)$.

Determinação da energia livre da liga binária com $N-1$ átomos e uma vacância: $G(N_{k-1}, 1v_k)$

A determinação de $G(N_{k-1}, 1v_k)$ é feita fazendo uma ligação adiabática de um átomo de k em um oscilador harmônico com frequência ω_k , de modo que a diferença entre as energias livres é dada por:

$$\Delta G_2 = G (N_{k-1}, 1v_k) + G (1 \text{ oscilador}) - G (N, \text{liga}) \quad (5.3)$$

O que implica :

$$G (N_{k-1}, 1v_k) = \Delta G_2 - G (1 \text{ oscilador}) + G (N, \text{liga}) \quad (5.4)$$

$$\text{Onde } G (1 \text{ oscilador}) = 3k_B T \ln \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B \cdot T} \right) \quad (5.5)$$

e $G(N, \text{liga})$ obtemos conforme o Capítulo 4.

Efetuamos simulações das transformações adiabáticas do sistema com N átomos em um sistema de $N-1$ átomos mais uma vacância para o caso da liga binária. Nessas simulações a expressão da energia coesiva é reescrita introduzindo os parâmetros de acoplamento $\{\gamma_i\}$ com $i=1, N$ [11].

Esses parâmetros indicam o grau de interação entre o átomo i e os demais átomos na liga. Os valores de γ_i variam de $\gamma_i = 1$ (o átomo i interage completamente com os demais átomos) até $\gamma_i = 0$ (não há interação do átomo i com os demais, ocorrendo um “desligamento” do átomo).

As novas expressões para as contribuições repulsivas e atrativas para a energia coesiva são dadas por [11]:

$$E_R^i (\{\gamma_i\}) = \gamma_i \sum_{j \neq i} \gamma_j \cdot A \cdot e^{\left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \quad (5.6)$$

e

$$E_B^i (\{\gamma_i\}) = - \left\{ \gamma_i \sum_{j \neq i} \gamma_j \cdot \xi^2 \cdot e^{\left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \right\}^{1/2} \quad (5.7)$$

A partir de (5.6) e (5.7) a energia coesiva total do sistema em função do parâmetro de acoplamento é dada por:

$$E_{\text{coesiva}} (\{\gamma_i\}) = \sum_{i=1}^N \left(E_R^i (\{\gamma_i\}) + E_B^i (\{\gamma_i\}) \right) \quad (5.8)$$

A idéia nestas simulações é, a partir de simulações de dinâmica molecular a NPT constantes, transformar adiabaticamente o átomo 1 de Ni (no caso da vacância de Ni) ou o átomo 1 de Al (no caso da vacância de Al) em um oscilador ω_{Ni} (ω_{Al}), “desligando” a interação deste átomo com os demais através da função de ligação $C(x)$, mas mantendo os demais γ_i fixos e usando uma função energia potencial dependente do tempo (U_{sw}) tal que:

$$U_{sw}(\bar{q}, \gamma_1(t)) = E_{coesiva}(\gamma_1(t)) + \frac{1}{2}(1 - \gamma_1(t))m\omega^2(\bar{q}_1 - \bar{q}_{1.fcc})^2 \quad (5.9)$$

Com isso apenas o átomo de nosso interesse é “desligado” e transformado em oscilador harmônico.

Inicialmente fizemos simulações a NPT constantes com pressão externa para incluirmos o efeito da relaxação do volume da liga com a vacância. Mesmo fazendo 30 trajetórias de ligação em diversos tempos de ligação (2ps, 4ps e 6ps) e aumentando o número de átomos para 864 átomos, o erro estatístico permaneceu grande (~ 0.2 eV), comprometendo os resultados. Esses erros ocorreram devido a dois fatores principais: às pequenas diferenças de energia em consideração (~ 2 eV para um sistema de 500 átomos) e aos erros numéricos acumulados nos cálculos da força e do virial.

Como a relaxação do volume devido a vacância era de aproximadamente 3 \AA^3 e a flutuação do volume nas simulações a NPT é de 30 \AA^3 , o efeito da relaxação estaria “enterrado” pela flutuação estatística do volume. Com o intuito de diminuirmos os erros estatísticos optamos por fazer essas simulações a NVT constantes, pois neste caso não é preciso calcular o virial.

As simulações a NVT constantes foram realizadas em um célula computacional de 500 átomos, usando as coordenadas finais dos átomos das simulações a NPT constantes. Diminuímos o tempo de integração $\Delta t = 0.1fs$. Realizamos 30 trajetórias em um tempo de ligação de 4ps. Os erros estatísticos ficaram abaixo de 0.1 eV ($\Delta G_2 \sim 2eV$). Nestas simulações os erros sistemáticos das trajetórias são desprezíveis.

Determinação da energia livre de cada espécie atômica da liga binária: g^{1Ni} (N, liga) e g^{1Al} (N, liga).

O principal problema no cálculo da energia livre de formação em ligas está na determinação de g^{1Ni} (N, liga) e g^{1Al} (N, liga). Para o caso do metal puro g^{1k} é simplesmente $G(N, \text{puro})/N$. Mas no caso da liga, as espécies atômicas contribuem de formas diferentes para a energia livre total. Da termodinâmica sabemos que :

$$G(N, \text{liga}) = H(N, \text{liga}) - T.S(N, \text{liga}) \quad (5.10)$$

onde $H(N, \text{liga})$ = entalpia da liga com N átomos.

$S(N, \text{liga})$ = entropia vibracional da liga com N átomos.

Reescrevendo $H(N, \text{liga})$ e $S(N, \text{liga})$ em termos das contribuições atômicas de cada espécie que compõe a liga, temos:

$$H(N, \text{liga}) = N_{\text{Ni}} \cdot h(\text{Ni}, \text{liga}) + N_{\text{Al}} \cdot h(\text{Al}, \text{liga}) \quad (5.11)$$

$$S(N, \text{liga}) = N_{\text{Ni}} \cdot s(\text{Ni}, \text{liga}) + N_{\text{Al}} \cdot s(\text{Al}, \text{liga}) \quad (5.12)$$

onde $h(\text{Ni}, \text{liga})$ [$h(\text{Al}, \text{liga})$] = contribuição de 1 átomo de Ni [Al] na entalpia da liga.

$s(\text{Ni}, \text{liga})$ [$s(\text{Al}, \text{liga})$] = contribuição de 1 átomo de Ni [Al] na entropia da liga.

Substituindo as equações (5.11), (5.12) em (5.10) vemos que:

$$\begin{aligned} G(N, \text{liga}) &= N_{\text{Ni}} \cdot h(\text{Ni}, \text{liga}) + N_{\text{Al}} \cdot h(\text{Al}, \text{liga}) - T(N_{\text{Ni}} \cdot s(\text{Ni}, \text{liga}) + N_{\text{Al}} \cdot s(\text{Al}, \text{liga})) \\ &= N_{\text{Ni}} \{ h(\text{Ni}, \text{liga}) - T \cdot s(\text{Ni}, \text{liga}) \} + N_{\text{Al}} \{ h(\text{Al}, \text{liga}) - T \cdot s(\text{Al}, \text{liga}) \} \\ &= N_{\text{Ni}} g^{\text{Ni}}(\text{liga}) + N_{\text{Al}} g^{\text{Al}}(\text{liga}) \end{aligned} \quad (5.13)$$

A equação (5.13) nos mostra que diferentemente do caso do metal puro, a energia livre da liga ordenada ($G(N, \text{liga})$) depende das energias livres de cada espécie atômica g^{Ni} e g^{Al} , ou seja, devemos encontrar a contribuição de cada espécie atômica da liga nas propriedades termodinâmicas (entalpia e entropia).

A seguir mostraremos como é realizado o cálculo das contribuições das espécies atômicas para entalpia e entropia vibracional:

Entalpia

As entalpias relativas aos átomos de Ni e Al, dada a entalpia total da liga Ni_3Al , são determinadas a partir de simulações de dinâmica molecular no equilíbrio, separando as contribuições de cada átomo da liga para a energia potencial mais a energia cinética ($E_{\text{cinética}} = \frac{3}{2} k_B T$) associada.

Como nas simulações a pressão foi mantida nula, a entalpia da espécie k é simplesmente a energia interna por átomo da espécie, ou seja, para N_k átomos temos:

$$H_{P_{\text{ext}}=0}(k) = U(k) = \frac{\sum_{j=1}^{N_k} E_{\text{potencial}}(j)}{N_k} + \frac{3}{2} k_B T \quad (5.14)$$

Para os cálculos da entalpia usamos as simulações de equilíbrio dos cálculos anteriores. Após o sistema entrar em equilíbrio as contribuições para a energia potencial de Ni (375 átomos) e os de Al (125 átomos) são separadas e tomamos as médias por espécie atômica.

Vemos os resultados da energia interna (entalpia para $P_{ext} = 0$) na figura 5.2. Podemos notar que os átomos de Ni contribuem mais para a energia da liga que os de Al. A referência de energia foi a liga Ni_3Al a $T=0K$.

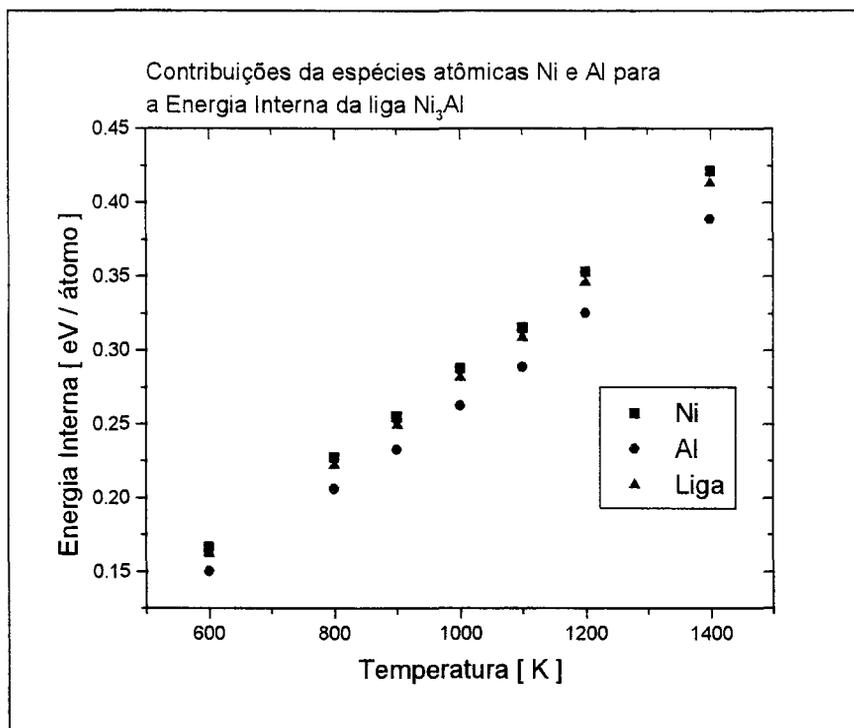


Figura 5.2 – Comportamento com a temperatura das contribuições do Ni(quadrado) e Al(círculo) para a liga Ni_3Al (triângulo) para a energia interna. A referência da energia a liga Ni_3Al a $0K$.

Entropia Vibracional

Para encontrarmos a contribuição relativa por espécie atômica na entropia vibracional, e desta forma determinarmos $s(Ni,liga)$ e $s(Al,liga)$, devemos calcular a densidade de estados de fônons (DOS) para a liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada. A maneira que iremos adotar para calcular a DOS será a mesma adotada por Ravelo et al.[38], ou seja a DOS da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada pode ser estimada a partir da transformada de Fourier da função de Autocorrelação da velocidade (*velocity-velocity autocorrelations function*) [38,59,60] [ver Apêndice 2].

$$g(\omega) = \int e^{i\omega t} \frac{\langle v(t) \cdot v(0) \rangle}{\langle v(0) \rangle} dt \quad (5.15)$$

e a entropia vibracional está relacionada com $g(\omega)$ por [48] :

$$S_{\text{vibracional}} = 3k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \ln(\omega) d\omega \quad (5.16)$$

Estamos particularmente interessados na função de autocorrelação da velocidade $C_{VV}(t)$, cuja definição é :

$$C_{VV}(t) = \langle v_i(t_0) \cdot v_i(t_0 + t) \rangle \quad (5.17)$$

onde v_i = velocidade do átomo i .

Em apenas poucos casos podemos resolver $C_{VV}(t)$ analiticamente [ver Apêndice 2]. No caso de simulações com N átomos [movimentos caóticos] teremos que determinar $C_{VV}(t)$, para a liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada e para os átomos de Ni e Al na liga, numericamente.

As simulações com Dinâmica molecular foram feitas a NVT (número de partículas, volume e temperatura) constantes usando o potencial de Cleri-Rosato [21], onde para a dinâmica utilizamos a cadeia de Nosé-Hoover junto com o algoritmo de *leapfrog*. O tempo de integração foi de 1fs com um sistema de 500 átomos, 375 de Ni e 125 de Al .

As origens temporais de cada amostra foram tomadas distantes 1ps, de modo a garantir que fossem independentes e minimizar o erro estatístico. Foram consideradas um total de 500 amostras. O tempo de correlação foi de 10 ps, mas nos gráficos a seguir mostramos até 1ps, para uma melhor visualização do comportamento de $C_{VV}(t)$, a partir de 1ps temos apenas flutuações em torno de $C_{VV}(t) = 0$.

Dentre os diversos algoritmos para se determinar a função de autocorrelação [1,24] optamos por um onde o cálculo é realizado durante a simulação de dinâmica molecular conforme vemos na figura 5.3.

Podemos visualizar na figura 5.3 como é realizado o cálculo da função de autocorrelação da velocidade. Inicialmente fazemos uma dinâmica de equilíbrio para que os cálculos sejam realizados no sistema em equilíbrio. Em seguida fazemos uma dinâmica em um tempo total igual ao de correlação ($t = 10$ ps), onde os valores das velocidades nas 3 direções de todos os átomos são armazenados em vetores e calculamos $v_i(t_0) \cdot v_i(t)$ para todos os átomos. Faz-se outra dinâmica de equilíbrio em um tempo ($t = 1$ ps) de modo a escolhermos outra origem temporal (t_0) independente. Novamente são geradas e armazenadas as velocidades e calculamos $v_i(t_0) \cdot v_i(t)$. Este processo é repetido N vezes(onde N é o número de amostras) e finalmente fazemos uma média sobre o vetor $C_{vv}(t)$ normalizando em relação ao número de átomos e a $C_{vv}(0)$.

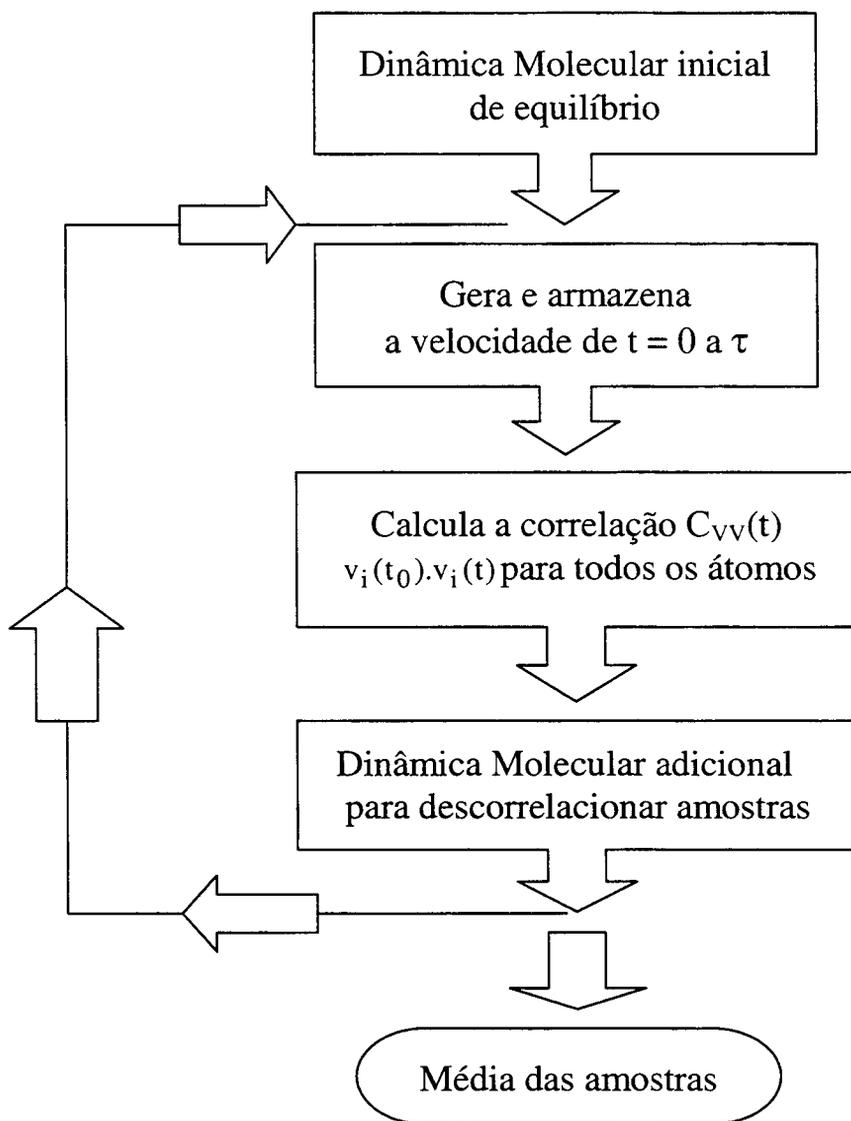


Figura 5.3 - Algoritmo para o cálculo da função de autocorrelação.

A seguir apresentaremos os resultados da função de autocorrelação para a liga Ni_3Al utilizando o algoritmo descrito anteriormente.

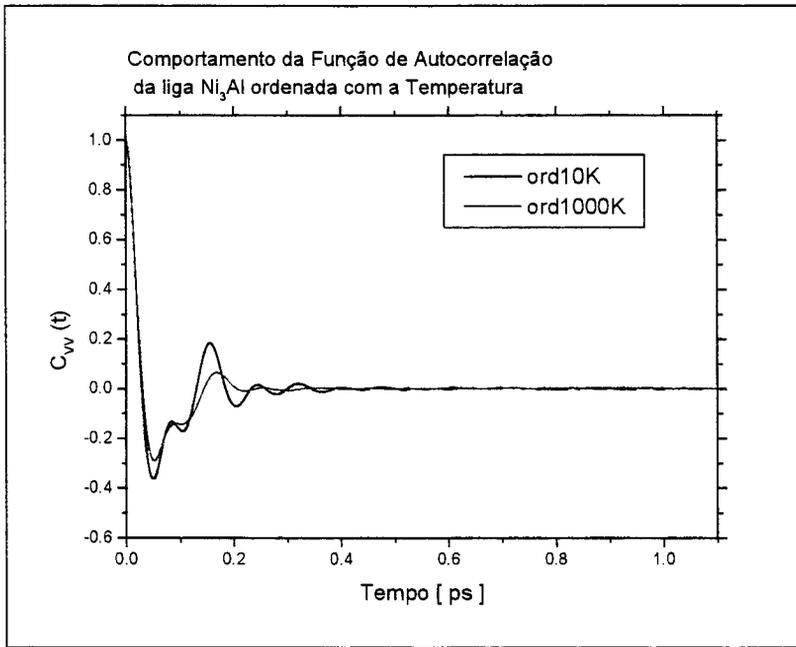
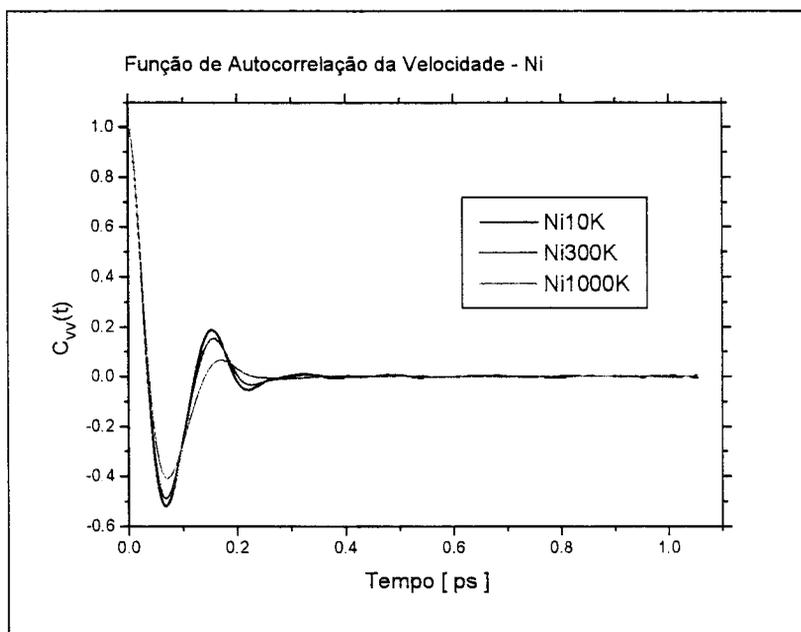


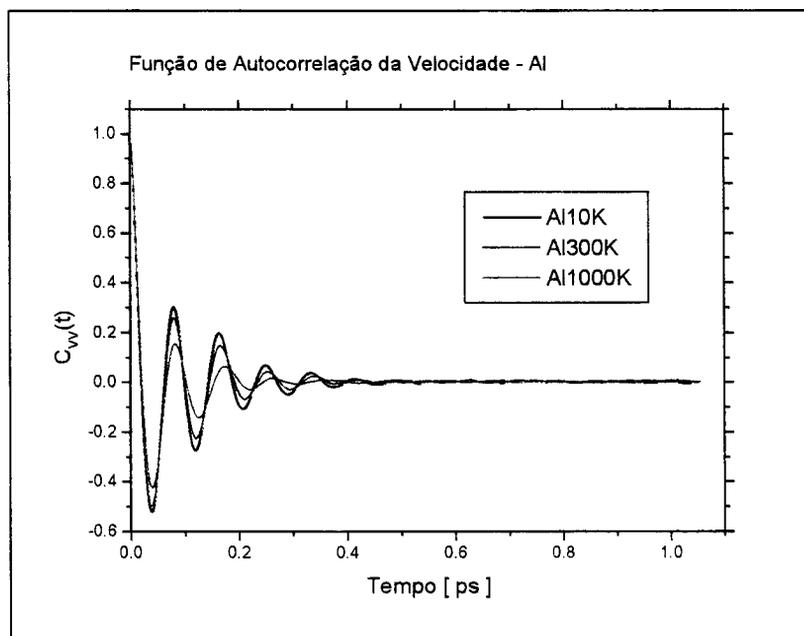
Figura 5.4 – Comportamento da função de autocorrelação da velocidade para a liga Ni_3Al ordenada nas temperaturas: 10K (em preto) e 1000K (em vermelho). A partir de 1ps até o tempo de correlação final (10 ps) observa-se apenas pequenas flutuações em torno do zero.

Na figura 5.4 vemos a influência da temperatura na funções de autocorrelação da liga Ni_3Al na fase ordenada. Note que a $C_{VV}(t)$ da liga ordenada em temperaturas baixas (ord10K - ver figura 5.4) apresenta uma amplitude de oscilação maior que a $C_{VV}(t)$ para a mesma fase, mas em uma temperatura maior (ord1000K-ver figura 5.4). Este comportamento irá se refletir na densidade de estados de forma significativa como veremos adiante. Observe que $C_{VV}(t)$ não vai a zero completamente, pois ainda temos flutuações estatísticas devido ao fato do sistema ser finito.

Na figura 5.5(a) vemos a função de autocorrelação da velocidade apenas considerando as contribuições dos átomos de Ni. Com o aumento da temperatura a $C_{VV}(t)$ do Ni, diminui a inclinação inicial e a amplitude de oscilação. Um comportamento similar é observado para o Al [ver figura 5.5 (b)]. Note que a $C_{VV}(t)$ do Al tem uma frequência de oscilação maior que do Ni [ver figura 5.5 (a)]. A explicação para este fato está nas massas atômicas, como os átomos de Al são mais leves que os átomos de Ni eles irão oscilar com frequência maior e com isso $C_{VV}(t)$ também terá uma maior oscilação. Isto significa que os átomos de Al terão contribuição mais importante em frequências mais altas, enquanto que os de Ni em frequências mais baixas. Esta observação estará mais clara nos resultados para a densidade de estados que serão mostradas a seguir.



(a)



(b)

Figura 5.5 – Comportamento da Função de Autocorrelação da velocidade dos átomos de Ni (a) e Al (b) na liga Ni_3Al na fase ordenada com as temperaturas: 10K (em preto), 300K(em vermelho) e 1000K(em verde).

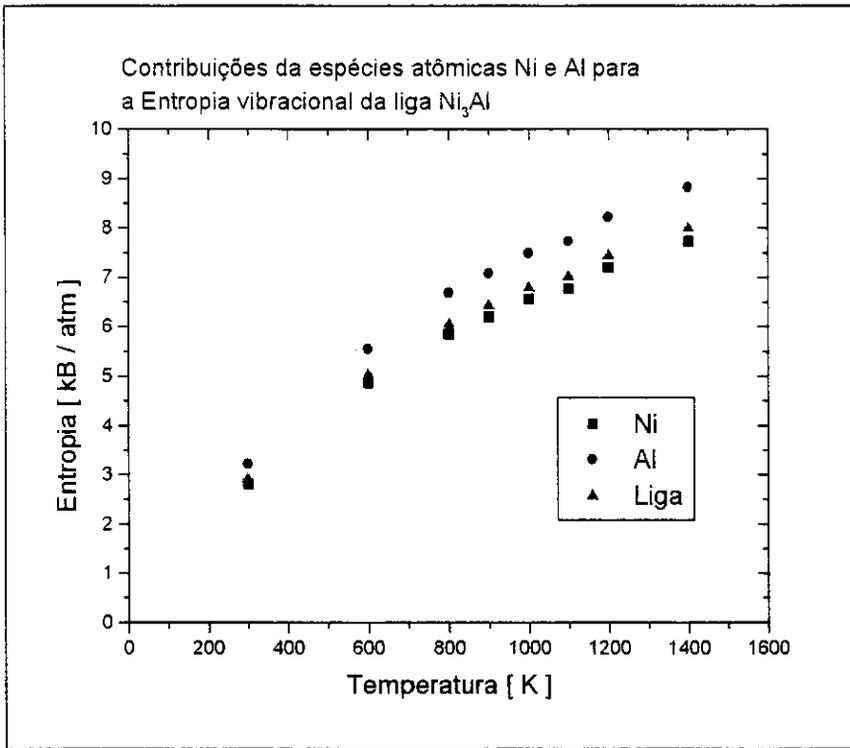


Figura 5.11 - Gráfico com as contribuições por espécie atômica para o Ni (quadrado) e Al (círculo) para a entropia vibracional da liga Ni₃Al (triângulo).

Dos resultados das contribuições por espécie da entalpia e entropia conseguimos determinar os valores de $g^{\text{Ni}}(\text{N,liga})$ e $g^{\text{Al}}(\text{N,liga})$ [ver figura 5.12]. A partir desses resultados e os de $G(\text{N,liga})$ e $G(\text{N}_{k-1,1}\text{v}_k)$, determina-se a energia livre de formação para as vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al por (5.2)

Tomando-se valores de g^f para diversas temperaturas (T) e considerando que g^f tem uma dependência linear com T [11] tal que :

$$g^f = h^f - T \cdot s^f \quad (5.19)$$

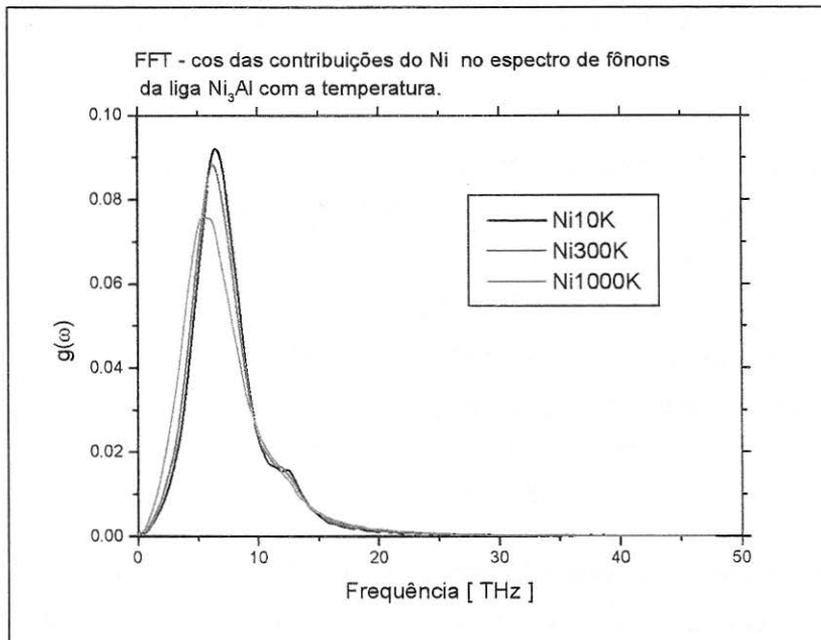
A partir de uma regressão linear do tipo $Y = a - b \cdot X$, podemos determinar a entalpia (h^f) e a entropia (s^f) de formação para as monovacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al.

Obtidos os resultados das funções de autocorrelação da velocidade, o próximo passo é estimarmos a densidade de espectro de fônons através do cálculo da transformada de Fourier-Cosseno da função de autocorrelação. Para este cálculo utilizamos o método de Filon [1,61] e truncamos a função de autocorrelação da velocidade em $t_{\text{correlação}} = 1\text{ps}$ [62]. Vale ressaltar que este cálculo é apenas uma estimativa da densidade de estados.

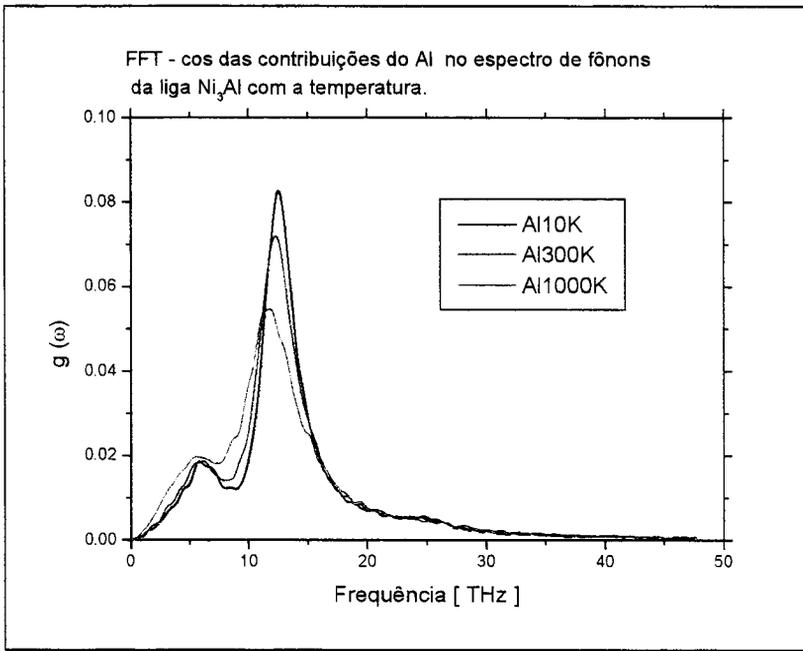
Comparando nossos resultados na figura 5.6 com os resultados experimentais e com cálculos *ab-initio* [47,48] da figura 5.7, observamos que este tipo de análise através da transformada de Fourier da função de autocorrelação da velocidade nos dá apenas uma estimativa da densidade de estados de fônons para liga, sem mostrar maiores detalhes da estrutura, como vemos na figura 5.7. Entretanto estes resultados reproduzem os modos principais de vibração de fônons da liga em torno das regiões de $\nu=6\text{ THz}$ e $\nu=12\text{ THz}$.

A análise das figuras 5.6, mostra que quando aumentamos a temperatura, existe um alargamento dos picos porque em temperaturas altas a rede cristalina tem uma vibração maior, diminuindo o tempo de vida (*lifetime*) dos fônons [39].

Nas figuras 5.8 conseguimos distinguir as contribuições individuais do Ni e do Al. Aqui fica claro [ver figura 5.8(b)] que os átomos de Al contribuem para $g(\omega)$ em uma faixa de frequência maior que os de Ni, como havíamos dito. Isto deve-se as diferenças entre as massas. Também por isso podemos notar na figura 5.8(b) que $g(\omega)$ dos átomos de Al sofre uma maior influência da temperatura.



(a)



(b)

Figura 5.8 - Densidade de estados dos átomos de Ni (a) e de Al (b) na liga Ni₃Al. Os cálculos foram realizados para três temperaturas distintas: 10K (em preto), 300K (em vermelho) e 1000K (em verde).

Com base nos resultados de $g(\omega)$ obtidos da transformada de Fourier da função de autocorrelação da velocidade, calculamos $g(\omega)\ln(\omega)$ nas contribuições do Ni e Al e assim conseguimos determinar a relação entre as contribuições individuais do Ni e Al ($s(\text{Ni, liga})$ e $s(\text{Al, liga})$) para a entropia vibracional liga Ni₃Al [38,48,59].

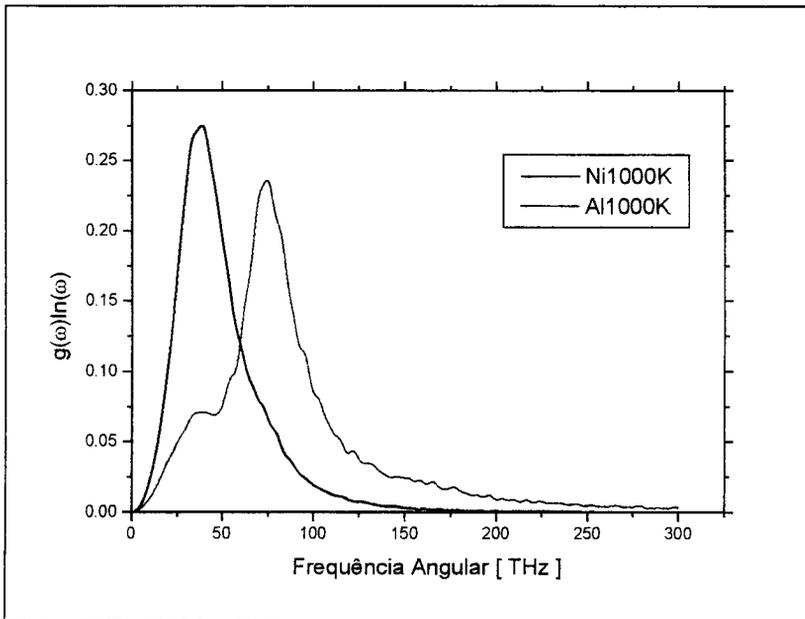


Figura 5.9 - Cálculo de $g(\omega)\ln(\omega)$ para as contribuições do Ni (em preto) e do Al (em vermelho) para $T = 1000\text{K}$.

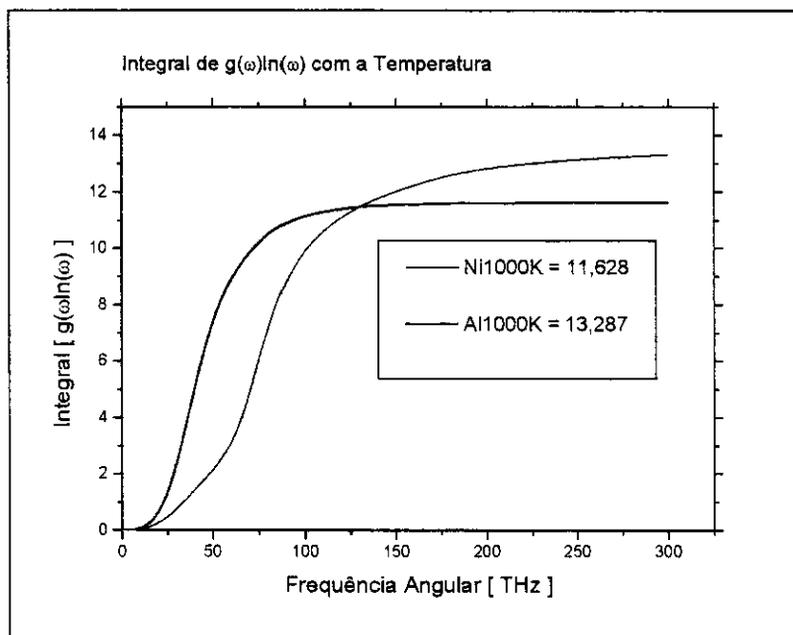


Figura 5.10 - Cálculo da integral $g(\omega).\ln(\omega)$ para as contribuições do Ni (em preto) e do Al (em vermelho) para $T = 1000\text{K}$.

| resultado | $T = 10\text{ K}$ | $T = 300\text{ K}$ | $T = 1000\text{ K}$ |
|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| integral Al | 13.536 | 13.493 | 13.287 |
| integral Ni | 11.868 | 11.808 | 11.628 |
| razão (Al / Ni) | 1.141 | 1.142 | 1.142 |

Tabela 5.1 – Resultados da integral $g(\omega).\ln(\omega)$ e a razão $s(\text{Al})/s(\text{Ni})$

Os cálculos de $g(\omega).\ln(\omega)$ para o Ni e o Al [ver figura 5.9] em $T = 1000\text{K}$ e a respectiva integral na figura 5.10 mostram que a contribuição do Al na entropia vibracional é maior que a do Ni cerca de 14%. Esses resultados diferem dos obtidos por Ravelo et al. em [38], contudo nesses cálculos foi utilizado o método de dinâmica de rede para estimar o espectro de fônons.

Note que a razão entre as integrais (Al/Ni) é praticamente constante com o aumento da temperatura. Isto é uma indicação que o número de modos se conserva. Com isto obtemos que:

$$s(\text{Al}, \text{liga}) = 1.141 s(\text{Ni}, \text{liga}) \quad (5.18)$$

E tendo calculado a entropia vibracional para a liga completa podemos determinar por (5.12) as contribuições $s(\text{Al}, \text{liga})$ e $s(\text{Ni}, \text{liga})$. Esse resultado podem ser observado na figura 5.11.

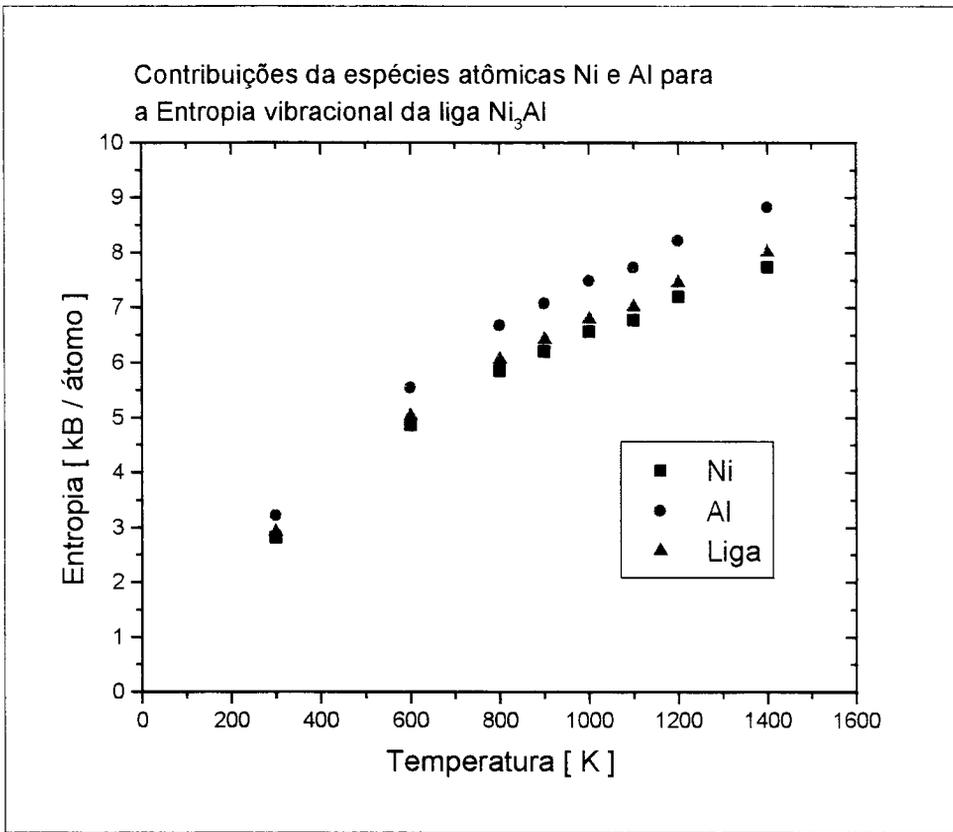


Figura 5.11 - Gráfico com as contribuições por espécie atômica para o Ni (quadrado) e Al (círculo) para a entropia vibracional da liga Ni₃Al (triângulo).

Dos resultados das contribuições por espécie da entalpia e entropia conseguimos determinar os valores de $g^{Ni}(N,liga)$ e $g^{Al}(N,liga)$ [ver figura 5.12]. A partir desses resultados e os de $G(N,liga)$ e $G(N_k-1,1v_k)$, determina-se a energia livre de formação para as vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al por (5.2)

Tomando-se valores de g^f para diversas temperaturas (T) e considerando que g^f tem uma dependência linear com T [11] tal que :

$$g^f = h^f - T \cdot s^f \tag{5.19}$$

A partir de uma regressão linear do tipo $Y = a - b \cdot X$, podemos determinar a entalpia (h^f) e a entropia (s^f) de formação para as monovacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al.

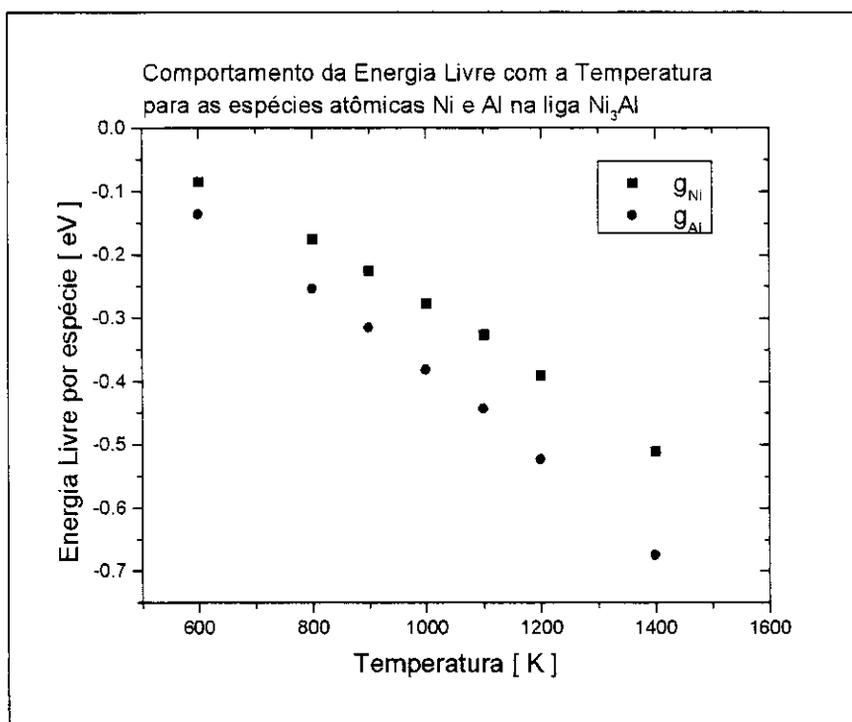


Figura 5.12 - Gráfico com as contribuições por espécie atômica para o Ni (quadrado) e Al (círculo) para a energia livre da liga Ni₃Al.

5.2.2 Energias de formação de defeitos

De acordo com a proposta de Ackland em [55] e da definição em (5.1) as energias de formação de defeito da liga Ni₃Al são expressas da seguinte maneira:

Vacância

$$\text{de Níquel} \quad h_f^V(\text{Ni}) = \Delta E^V(\text{Ni}) + \mu_{\text{Ni}} \quad (5.20)$$

$$\text{de Alumínio} \quad h_f^V(\text{Al}) = \Delta E^V(\text{Al}) + \mu_{\text{Al}} \quad (5.21)$$

Anti-sítios

$$\text{Átomo de Al em sítio de Ni (Al}_{\text{Ni}}) \quad h_f(\text{Al}_{\text{Ni}}) = \Delta E(\text{Al}_{\text{Ni}}) + \mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Al}} \quad (5.22)$$

$$\text{Átomo de Ni em sítio de Al (Ni}_{\text{Al}}) \quad h_f(\text{Ni}_{\text{Al}}) = \Delta E(\text{Ni}_{\text{Al}}) + \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Ni}} \quad (5.23)$$

Sendo que ΔE é a diferença de energia entre o cristal contendo o defeito e o cristal perfeito com o mesmo número de sítios, de modo que ΔE é calculada diretamente das simulações.

Os potenciais químicos μ_{Al} e μ_{Ni} das espécies atômicas Al e Ni respectivamente na liga Ni_3Al são dados pelo negativo da energia coesiva para cada espécie na liga ordenada de Ni_3Al a $T = 0K$. Fazendo simulações estáticas e determinando a energia coesiva por espécie atômica temos :

| μ_{Ni_3Al} [eV] | μ_{Ni} [eV] | μ_{Al} [eV] |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| - 4,5502 | -4,5302 | -4,6103 |

Estes resultados estão em concordância com os apresentados por Cleri e Rosato em [21] e por Gao, et al. em [55].

As simulações para a determinação das energias e volumes de formação de vacâncias e anti-sítios são realizadas de maneira similar às simulações de equilíbrio apresentadas anteriormente.

Inicialmente temos que determinar a energia da liga ordenada perfeita (sem defeitos). Para isto fazemos uma simulação de dinâmica molecular a NPT constantes usando as equações dinâmicas da Combinação da cadeia de Nosé-Hoover e o método de Andersen em uma temperatura baixa ($\sim 1K$).

Após o sistema entrar em equilíbrio térmico, os valores instantâneos das energias potencial e as relativas ao Ni e Al, bem como o volume da liga são guardados durante um tempo suficientemente longo ($\sim 10ps$). Desta forma os parâmetros são calculados a partir das médias desses valores instantâneos considerando a ineficiência estatística. A célula computacional foi de 500 átomos e o tempo de integração $\Delta t = 0.5$ fs.

As simulações para os cálculos das energias e volumes de formação de vacâncias e anti-sítios têm as mesmas características (equações dinâmicas, Δt e célula computacional) que as simulações para determinarmos a energia e o volume da liga ordenada perfeita.

No caso das vacâncias atribui-se no início da simulação o valor de $\gamma_i = 0$ para um átomo de Ni (para criar uma vacância de Ni) ou para um átomo de Al (para criar uma vacância de Al). Com isto , este átomo não interage com os demais e cria-se uma vacância de Ni (Al) no sítio correspondente ao Ni (Al).

Durante as simulações em temperaturas altas ($> 1000 K$) foi observado a migração de átomos de Ni e Al para o sítio com a vacância de Ni. Para as energias de formação essas simulações foram realizadas a $T = 1.0 K$, de modo que os átomos tivessem energia cinética suficientemente baixa para não ocorrerem tais efeitos.

Para os anti-sítios, no início da simulação escolhemos um dos sítios α 's(atribuídos ao Ni) e trocamos o parâmetro de identificação do átomo de Ni para Al. Assim tem-se um átomo de Al em sítio de Ni (anti-sítio Al_{Ni}). Para o anti-sítio Ni_{Al} atribuímos ao átomo de Al do sítio β a identificação de Ni.

5.3 Resultados e discussão (Energias: livre, de vacâncias e anti-sítios e entropia de formação de vacâncias).

Com base nos resultados das simulações apresentadas na seção anterior, nesta seção mostraremos os resultados da energia de formação, a energia livre de formação com a temperatura e entropia vibracional de formação das vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al. Em seguida são apresentados os resultados dos cálculos com antisítios.

5.3.1 Energias de formação de vacâncias

Os resultados para a entalpia (energia) de formação das vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al obtidos pelas simulações a NPT constantes descritas na subseção 5.2.2, estão apresentados na tabela 5.2 junto com as energias de formação obtidas por outros trabalhos teóricos e experimentais.

| Método | Referência | h_{Ni}^f [eV] | h_{Al}^f [eV] | V_{Ni}^f [Ω_0] | V_{Al}^f [Ω_0] |
|---|-------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| Cálculos com Potencial de Cleri-Rosato | Este trabalho | 1.93 ± 0.1 | 2.04 ± 0.1 | 0.83 | 0.76 |
| | Cardelline et al. [63] | 1.7 | 1.85 | - | - |
| Cálculos com <i>Embedded Atom Method</i> | Foiles et al. [54] | 1.47 | 1.91 | 0.95 | 0.82 |
| | F.Gao et al. [55] | 1.42 | 1.65 | 0.88 | 0.75 |
| | Debiaggi et al. [58] | 1.48 | 2.14 | 0.93 | 0.80 |
| Experimentos com aniquilação de pósitrons | T.M. Wang et al.[53] | 1.6 ± 0.2^a | | - | - |
| | Badura-Gergen e Schaefer [22] | 1.81 ± 0.08^b | | - | - |

^a Energia de formação efetiva para a liga Ni_{76.3}Al_{23.7}

^b Energia de formação efetiva para a liga Ni_{75.2}Al_{24.8}

Tabela 5.2 - Energias e volumes de formação de vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al. As energias estão em unidades de elétron-Volt [eV] e os volumes de formação em unidades do volume atômico [Ω_0].

O primeiro fato a se destacar na análise dos resultados apresentados na tabela 5.2 é a diferença entre nossos resultados para as energias de formação [1.93 eV (Ni) e 2.04 eV (Al)] e os resultados obtidos por Cardelline et al. [1.7 eV (Ni) e 1.85 eV(Al)] apesar de termos usado o mesmo potencial de interação entre os átomos (Potencial de Cleri-Rosato em [21]).

Esta diferença se justifica pelas diferentes dinâmicas utilizadas nas simulações. Enquanto usamos a dinâmica de Martyna et al. [20] (Cadeia de Nosé-Hoover junto com o método de Andersen) onde não é permitido relaxações anisotrópicas, os cálculos de Cardelline et al. foram realizados usando a dinâmica de Nosé-Parinello-Rahman, onde podem ocorrer alterações na forma da célula computacional.

A metodologia adotada por Cardelline et al. foi a seguinte: após o sistema relaxar em 300 K, insere-se uma vacância e o sistema é deixado livre para relaxar. No final do processo de relaxação o sistema sofre um resfriamento rápido para $T = 0\text{K}$ (*quenching*) [63]. Fizemos alguns testes adotando este procedimento usando a dinâmica de Martyna et al. [20] e recuperamos os nossos resultados apresentados na tabela 5.2 .

Cardelline et al. relataram em seu artigo [63] que pequenas contrações ou expansões do parâmetro de rede (a_0 em variações de 1,5 %) tem um efeito dramático na energia de formação de Ni variando de 1.9 eV (expansão de 1,5 % de a_0) até 0.6 eV (contração de 1,5% de a_0). Ao nosso ver o uso de Parrinello-Rahman para estudo de vacâncias em células computacionais pequenas (500 átomos) poderia distorcer a rede anisotropicamente levando a alterações nos valores das energias de formação de vacâncias.

Em relação aos demais resultados teóricos obtidos por cálculos com *Embedded Atom Method* encontramos energias de formação de vacância maiores, em especial para a energia de formação de vacância do Ni, sendo que os resultados por EAM estão em torno de 1.47 eV (coincidentalmente é da ordem da energia de formação de Ni no metal Ni puro).

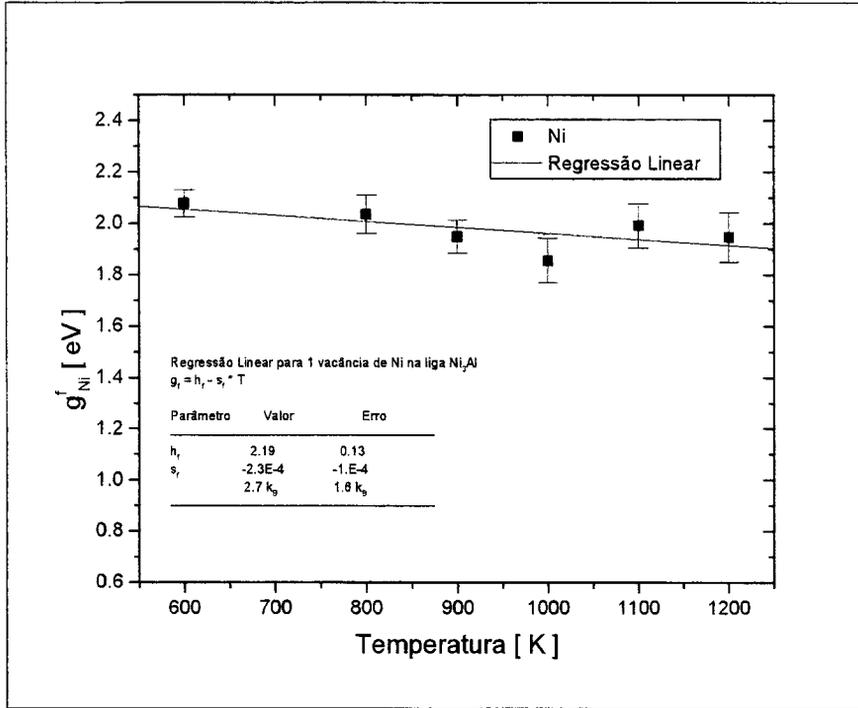
As diferenças entre as energias de formação das vacâncias foram menores que (0.11eV) em relação aos demais resultados que chegam a 0.66 eV pelos cálculos de Debiaggi et al. [58].

Os resultados experimentais obtidos por estudos de aniquilação de pósitron através da dependência com a temperatura da concentração das vacâncias, não conseguem distinguir as contribuições do Ni e Al. No entanto esses resultados mostram que a concentração de vacâncias de Ni é maior que as de Al.

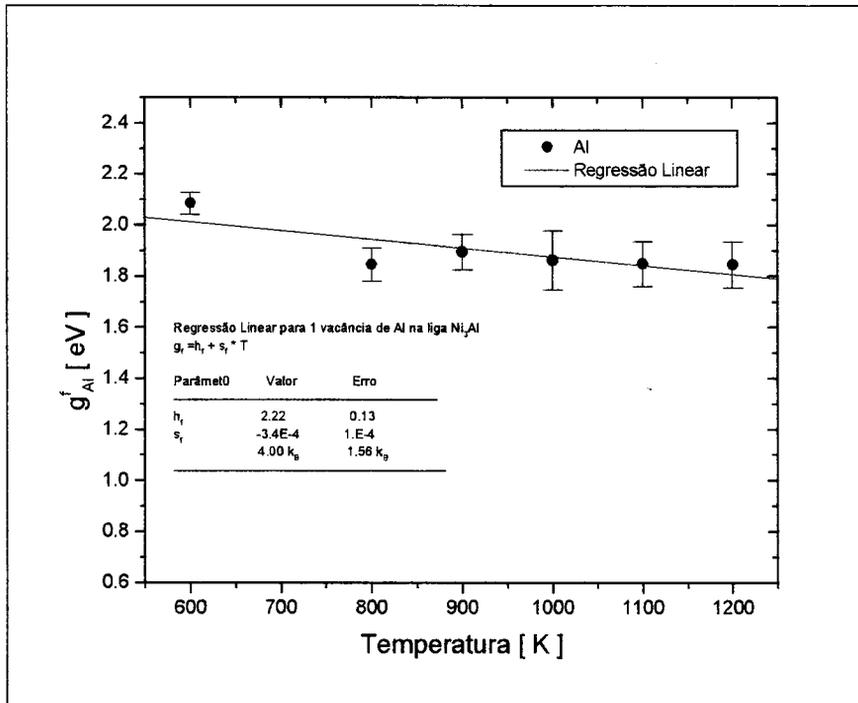
Com isto os nossos resultados para as energias de formação das vacâncias estão de acordo com os resultados experimentais, levando-se em conta os nossos erros estatísticos e os erros das medidas experimentais.

A partir dos cálculos de $G(N,liga)$, $G(N_{Ni-1}, 1V_{Ni})$, $G(N_{Al-1}, 1V_{Al})$, g^{1Ni} e g^{1Al} mostrados na seção anterior podemos calcular as energias livres de formação de vacâncias de Ni (g_{Ni}^f) e

Al (g_{Al}^f) a partir de (5.2). Os comportamentos de g_{Ni}^f e g_{Al}^f com a temperatura para pressão nula podem ser vistos na figura 5.13.



(a)



(b)

Figura 5.13 - Comportamento de g_{Ni}^f (a) e g_{Al}^f (b) com a temperatura para pressão nula.

Os resultados apresentados na figura 5.13 (a) e (b) mostram que os valores de g_{Ni}^f e g_{Al}^f são da mesma ordem de grandeza, sendo esses valores maiores que os encontrados para os metais puros FCC : $\sim 1\text{eV}$ (Cu) , 0.6 eV (Al) e 0.92 eV (Ag) [64]. Fazendo uma regressão linear (retas em vermelho nas figuras 5.13 (a) e (b)) podemos encontrar os valores da entalpia e entropia de formação de acordo com (5.19). Esses resultados estão apresentados na tabela 5.3.

| Vacância | h^f (eV) | s^f (k_B) |
|----------|-----------------|-----------------|
| Ni | 2.19 ± 0.13 | 2.7 ± 1.6 |
| Al | 2.22 ± 0.13 | 4.0 ± 1.6 |

Tabela 5.3 - Resultados do ajuste linear para o comportamento da energia livre de formação do Ni e Al na liga Ni_3Al .

Devemos lembrar que devido às pequenas diferenças entre as energias em consideração e aos erros numéricos acumulados nos cálculos da força e do virial em simulações a NPT constantes, estes resultados foram obtidos a partir de simulações a NVT constantes onde não foi incluído o efeito de relaxação do volume.

Com objetivo de estimarmos este efeito fizemos simulações a NVT constantes usando o volume da liga com vacâncias (obtidos das simulações a NPT constantes). Estas simulações mostram que ao incluirmos a relaxação do volume os valores da diferença entre as energias livres das vacâncias de Ni e Al na liga Ni_3Al e o Cristal de Einstein (sistema de referência) ΔG_2 aumentam, entretanto este aumento está dentro dos erros estatísticos, conforme podemos ver na tabela 5.4 para $T = 1000\text{ K}$.

| Volume | Parâmetro de rede [Å] | ΔG_2 [eV] [vacância de Ni] | ΔG_2 [eV] [vacância de Al] |
|----------------------|----------------------------------|--|--|
| Liga ideal | 3.6444 | 1.88 ± 0.09 | 1.99 ± 0.12 |
| Liga + 1 vacância Ni | 3.6441 | 2.06 ± 0.07 | - |
| Liga + 1 vacância Al | 3.6439 | - | 2.15 ± 0.08 |

Tabela 5.4 – Efeitos da relaxação do volume nos resultados para a diferença entre as energias livres das vacâncias de Ni e Al na liga Ni_3Al e o Cristal de Einstein (sistema de referência).

Devido a isto os resultados para a entalpia (energia) de formação da vacância que fazem sentido são os obtidos pelas simulações a NPT constantes, enquanto que os resultados para h_{Ni}^f da tabela 5.3 a NVT constantes são apenas deslocamentos rígidos dos valores encontrados a NPT constantes que estão apresentados na tabela 5.2

5.3.2 Entropia de formação de vacâncias

Um dos resultados mais significativos deste trabalho foi a determinação das entropias de formação de vacâncias. Esses resultados são repetidos na tabela 5.5 junto com os resultados teóricos de Debiaggi et al. e os resultados experimentais de Badura et al.

| Referência | Método | S_{Ni}^f [k_B] | S_{Al}^f [k_B] |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------|--|
| Este trabalho | Ligação Adiabática | 2.7 ± 1.6 | 4.0 ± 1.6 |
| Debiaggi et al. [58] | Quasi-harmônico | $1.74^a(1.66)^b$ | $1.82^a(2.17)^b$ |
| Badura-Gergen e Schaefer [22] | Aniquilação de Pósitrons | 4.86^c | $(5.15 \pm 2.4) \times 10^{14} s^{-1}^d$ |

^a Entropia de formação corrigida com a relaxação de volume.

^b Entropia de formação sem relaxação do volume.

^c Entropia de formação efetiva para a liga $Ni_{75.2}Al_{24.8}$ obtida do ajuste de $\sigma \cdot \exp(S_f^V/k_B)$

^d O valor experimental de $\sigma \cdot \exp(S_f^V/k_B)$, onde $\sigma = 4 \times 10^{14} s^{-1}$.

Tabela 5.5 - Resultados teóricos e experimentais(em cinza) das entropias de formação de vacâncias de Ni e Al na liga Ni_3Al .

Os cálculos realizados por Debiaggi et al. baseiam-se no método Quasi-harmônico, onde a contribuição vibracional da entropia para uma rede de N átomos é dada por :

$$S_f = \frac{k}{2} \sum_{\alpha}^{3N} \ln \left(\frac{\omega_{\alpha}^0}{\omega_{\alpha}^e} \right)^2 \quad (5.24)$$

onde ω_{α}^0 são auto-freqüências da rede perfeita e ω_{α}^e as da rede com vacância na configuração de equilíbrio.

Essas auto-freqüências são calculadas pelo modelo de Einstein (Conjunto de osciladores harmônicos independentes) através da diagonalização das matrizes $3N \times 3N$ das constantes de força. Observando a tabela (5.5) notamos que nossos resultados para as entropias de formação da vacância são maiores que os obtidos por Debiaggi et al., mesmos os resultados

obtidos para o sistema não relaxado, que é nosso caso. É interessante notar que as entropias de formação das vacâncias de Ni e Al calculadas por Debiaggi et al. têm valores similares, enquanto os nossos dão uma diferença de $\sim 1 k_B$. Em princípio a criação de vacância de Al na liga Ni_3Al são favorecidas em termos da entropia. As diferenças entre nossos resultados e os de Debiaggi et al. provavelmente se dá devido aos diferentes tipos de potenciais utilizados e às anarmonicidades, que não são incluídos no cálculos com o método Quasi-harmônico. Neste sentido nossos resultados mostram-se satisfatórios já que são incluídas as influências das anarmonicidades, além de não ser necessário diagonalizar matrizes $3N \times 3N$, que têm um alto custo computacional.

Para compararmos com os resultados experimentais devemos entender como são realizadas as medidas para a entropia de formação de vacâncias. Os resultados experimentais de Badura-Gergen e Schaefer são obtidos pela espectroscopia por tempo de vida de pósitrons. Este método permite estimar o tempo médio de vida do pósitron que são aprisionadas nas vacâncias. A relação entre o tempo médio de vida dos pósitrons e a concentração de vacâncias se dá pela razão de aprisionamento do pósitrons, que é dada por [22]:

$$\begin{aligned} \sigma.C_V &= I_V \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_V} \right) \\ &= \sigma \exp\left(\frac{S_V^f}{k_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{-H_V^f}{k_B \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

onde σ é a razão específica de aprisionamento dos pósitrons, C_V é a concentração de vacância, I_V a intensidade relativa e τ_0 e τ_V são as constantes de tempo de permanência do pósitron em um estado deslocalizado livre e de tempo médio de vida do pósitron em vacâncias, respectivamente.

O ajuste de (5.25) aos dados experimentais de τ permite determinar o termo que depende da temperatura (entalpia de formação H_V^f) e a entropia de formação S_V^f das vacâncias na liga Ni_3Al (a partir do ajuste de $\sigma \cdot \exp(S_V^f/k_B)$). Note que sendo uma entalpia e entropia efetivas, os resultados experimentais não conseguem distinguir os valores relativos do Ni e do Al.

Comparando nossos resultados com os resultados experimentais vemos que estes são concordantes dentro dos erros experimentais e de nossos erros estatísticos. O fato de S^f experimental ser maior que nossos resultados, possivelmente se dá pela contribuição de concentração de anti-sítios. Como Badura-Gergen e Schaefer medem a entropia efetiva, sua medida estaria incluindo o fator relativo às concentrações de anti-sítios, discutiremos em maior detalhe esta hipótese no final desse capítulo.

5.3.3 Energias de formação de anti-sítios

Os resultados das simulações descritas na seção 5.2.2 para as energias e o volume de formação de anti-sítios são apresentados na tabela 5.6 junto a outros resultados teóricos.

| Referências | $\Delta E(\text{Al}_{\text{Ni}})$ [eV] | $\Delta E(\text{Ni}_{\text{Al}})$ [eV] | $h^f(\text{Al}_{\text{Ni}})$ [eV] | $h^f(\text{Ni}_{\text{Al}})$ [eV] | $V^f(\text{Al}_{\text{Ni}})$ [Ω_0] | $V^f(\text{Ni}_{\text{Al}})$ [Ω_0] |
|-------------------------|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| Este trabalho | 0.70 | 0.21 | 0.80 | 0.13 | 0.33 | -0.17 |
| S.M. Foiles et al. [54] | 0.58 | 0.54 | - | - | 0.33 | -0.21 |
| F. Gao et al. [55] | 0.90 | 0.40 | 1.02 | 0.31 | 0.31 | -0.06 |
| Debiaggi et al. [58] | - | - | 0.60 | 0.31 | - | - |

Tabela 5.6 - Diferenças de energias, energias e volumes de formação de anti-sítios Al_{Ni} e Ni_{Al} na liga Ni_3Al .

Para os anti-sítios, Foiles et al. encontraram 0.58 eV e 0.54 eV para as diferenças de energia $\Delta E(\text{Al}_{\text{Ni}})$ e $\Delta E(\text{Ni}_{\text{Al}})$, mas em seus cálculos não foram considerados os potenciais químicos como descritos em (5.22) e (5.23). Em nosso trabalho encontramos $\Delta E(\text{Al}_{\text{Ni}}) = 0.70$ eV e $\Delta E(\text{Ni}_{\text{Al}}) = 0.21$, sendo a diferença entre as energias similar à encontrada por Gao et al. [55].

Durante certo tempo pensava-se que essas energias de anti-sítios fossem similares, mas os cálculos de Gao et al.[55], Debiaggi et al.[58] e os nossos estão mostrando, que há uma diferença significativa entre elas. Tanto Gao et al. quanto Debiaggi propuseram em seus respectivos trabalhos [55,58] que esta diferença de energia em seus modelos se dá porque no anti-sítio Al_{Ni} o átomo de Ni, que tem tamanho atômico menor, é trocado pelo Al, que é maior. Com isto a repulsão Al-Al entre vizinhos são maiores que as Ni-Al ou Ni-Ni, aumentando a energia do defeito.

5.3.4 Volume de formação

Os volumes de formação dos defeitos pontuais são apresentados nas tabelas 5.2 para as vacâncias e 5.6 para os anti-sítios. Esses volumes de formação foram obtidos, no caso das vacância, adicionando ao volume Ω_0 por átomo da liga Ni_3Al ao volume de relaxação calculado nas simulações. Para os anti-sítios, este volume é simplesmente o volume de relaxação [55].

Podemos notar que os volumes de formação para as vacância e para os anti-sítios estão em concordância com os demais cálculos. A explicação para uma diferença de sinal no volume de formação do anti-sítio de Al (Ni_{Al}) deve-se a diferença entre os raios atômicos, onde um átomo grande (Al) é trocado por um átomo pequeno (Ni).

As propriedades dos defeitos pontuais mostraram-se fortemente influenciados pelas diferenças de tamanho entre as espécies atômicas.

5.4 Concentrações de defeitos pontuais

Nesta seção final apresentaremos a metodologia e os resultados dos cálculos na determinação da concentração de defeitos pontuais (vacâncias e anti-sítios) na liga Ni_3Al . Serão discutidos os resultados comparando com outros trabalhos realizados [54,56,57].

5.4.1 Metodologia

O método que adotamos para a estimativa das concentrações dos defeitos pontuais na liga Ni_3Al é baseado no trabalho de J. Sun et al. [56] onde são derivadas equações auto-consistentes de equilíbrio para as propriedades termodinâmicas e estruturais da liga.

Os conjuntos de equações são os seguintes (ver dedução no Apêndice 3) :

Para a concentração de átomos de níquel $C_{Ni} \geq 3/4$ temos:

$$C_{Ni}^V = \frac{3}{4} A_{Ni} \left(\frac{4C_{Ni_{Al}}}{1 - 4C_{Ni_{Al}}} \right)^{C_{Ni} - 1} \exp \left[\left(-E_{Ni}^V + (C_{Ni} - 1)E_{Ni_{Al}} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.26 - a)$$

$$C_{Al}^V = \frac{1}{4} A_{Ni} \left(\frac{4C_{Ni_{Al}}}{1 - 4C_{Ni_{Al}}} \right)^{C_{Ni}} \exp \left[\left(-E_{Al}^V + C_{Ni} \cdot E_{Ni_{Al}} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.26 - b)$$

$$C_{Al_{Ni}} = \frac{3}{4} A_{Ni} \left(\frac{4C_{Ni_{Al}}}{1 - 4C_{Ni_{Al}}} \right)^{-1} \exp \left[\left(-E_{Al_{Ni}} - E_{Ni_{Al}} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.26 - c)$$

$$C_{Ni_{Al}} = C_{Al_{Ni}} + (1 - C_{Ni}) \cdot C_{Ni}^V - C_{Ni} \cdot C_{Al}^V + C_{Ni} - \frac{3}{4} \quad (5.26 - d)$$

onde $A_{Ni} = \exp(S_{Ni}^f/k_B)$

e para $C_{Ni} < 3/4$ temos:

$$C_{Ni}^V = \frac{3}{4} A_{Al} \left(\frac{4C_{AlNi}}{3 - 4C_{AlNi}} \right)^{1 - C_{Ni}} \exp \left[\left(-E_{Ni}^V + (1 - C_{Ni}) E_{AlNi} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.27 - a)$$

$$C_{Al}^V = \frac{1}{4} A_{Al} \left(\frac{4C_{AlNi}}{1 - 4C_{AlNi}} \right)^{-C_{Ni}} \exp \left[\left(-E_{Al}^V - C_{Ni} \cdot E_{AlNi} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.27 - b)$$

$$C_{NiAl} = \frac{3}{4} A_{Al} \left(\frac{4C_{AlNi}}{3 - 4C_{AlNi}} \right)^{-1} \exp \left[\left(-E_{AlNi} - E_{NiAl} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (5.27 - c)$$

$$C_{AlNi} = C_{NiAl} + (C_{Ni} - 1) \cdot C_{Ni}^V + C_{Ni} \cdot C_{Al}^V - C_{Ni} + \frac{3}{4} \quad (5.27 - d)$$

onde $A_{Al} = \exp(S_{Al}^f / k_B)$.

C_{Ni}^V e C_{Al}^V são as concentrações de vacâncias.

E_{Ni}^V e E_{Al}^V são as energias de formação das vacâncias.

C_{AlNi} e C_{NiAl} são as concentrações de anti-sítios.

E_{AlNi} e E_{NiAl} são as energia de formação de anti-sítios.

Essas equações não podem ser tomadas isoladamente, mas devem ser resolvidas de forma autoconsistente .

5.4.2 Resultados

A partir dos parâmetros encontrados na seção anterior (E_{Ni}^V , E_{Al}^V , E_{AlNi} , E_{NiAl} , S_{Ni}^f e S_{Al}^f) fizemos um estudo das concentrações de defeitos variando a composição da liga na temperatura de 1000K. Para isto foi criado um código computacional que resolve o sistema de equações em (5.26 a-d) e (5.27 a-d) de forma autoconsistente. Os resultados desses cálculos podem ser vistos na figura 5.14.

Para a análise do comportamento da concentração de defeitos com a composição da liga a 1000K podemos dividir este estudo em 3 regiões distintas de acordo com a concentração de Ni. Quando C_{Ni} for menor que 0.75 (Ni_3Al hiperestequiométrico), em 0.75 (Ni_3Al estequiométrico) e maior que 0.75 (Ni_3Al hipoestequiométrico).

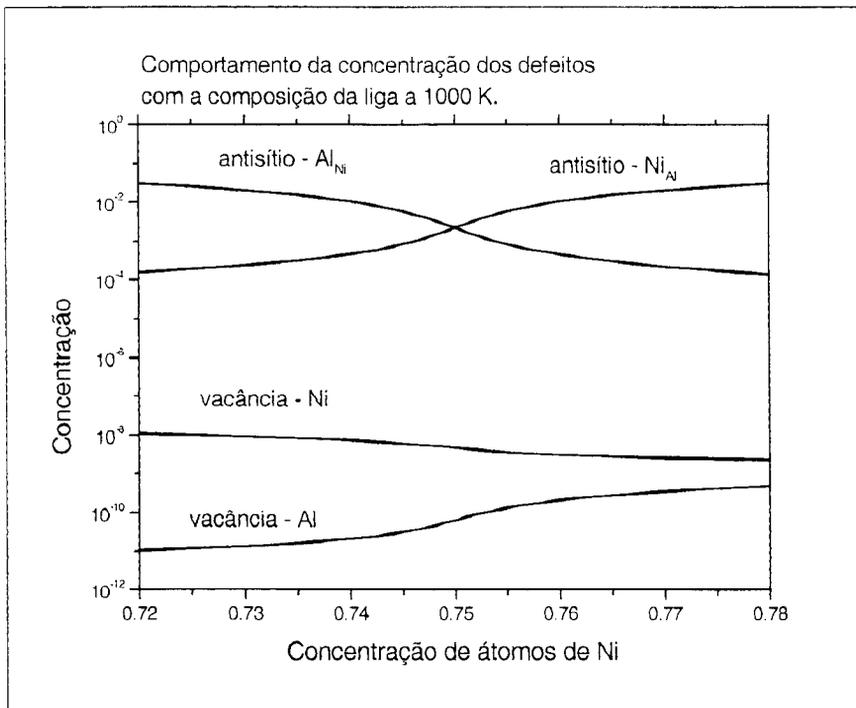


Figura 5.14 – Gráfico do comportamento das concentrações de defeitos em relação às concentrações de átomo de Ni na liga.

- **Ni_3Al hiperestequiométrico ($C_{Ni} < 0.75$)**

Nesta região notamos que a concentração de antisítios de Ni é maior que as dos demais defeitos. No caso das vacâncias as concentrações de vacância de Ni na liga são três ordens de grandeza maiores que as de Al.

- **Ni_3Al estequiométrico ($C_{Ni} = 0.75$)**

A concentração de antisítios de Ni (Al_{Ni}) e de Al (Ni_{Al}) são iguais, o que é fisicamente justificável pois na estequiometria quando criamos um anti-sítio de Ni necessariamente um anti-sítio de Al é criado, já que o número de átomos em seus sítios correspondentes são iguais. Quanto às concentrações de vacâncias, se observa uma elevação da concentração de vacâncias de Al e uma relativa queda na concentração de vacâncias de Ni

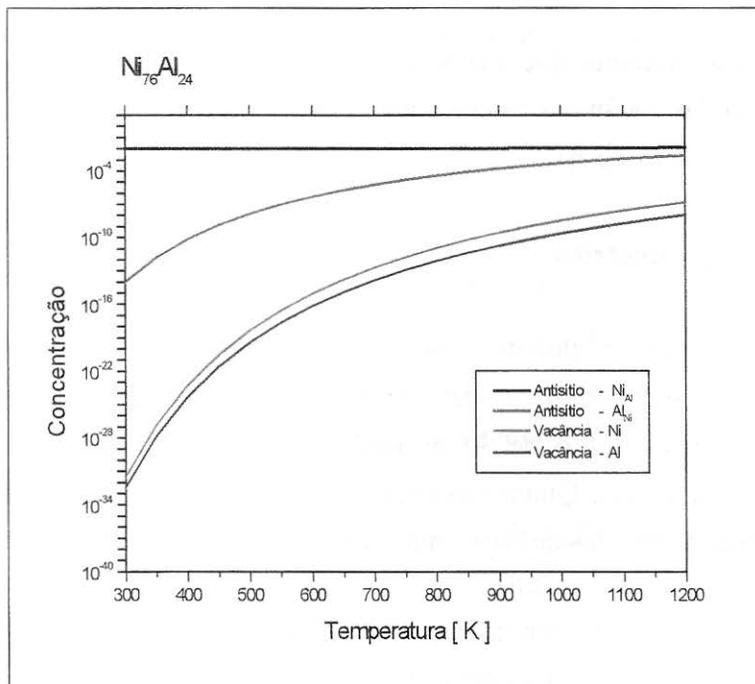
• **Ni₃Al hipostequiométrico ($C_{Ni} > 0.75$)**

Nesta região observa-se uma inversão entre as concentrações de anti-sítios, ou seja a concentração de anti-sítios de Al são maiores que a de Ni. As concentrações de vacâncias de Ni diferem de apenas uma ordem de grandeza das de Al.

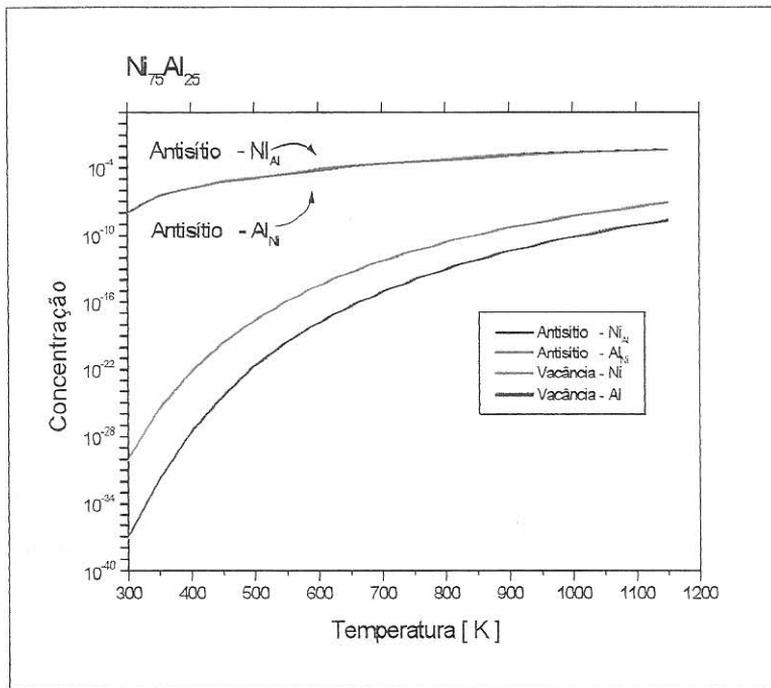
Qualitativamente esses resultados estão de acordo com os apresentados por Kim et al.[57] e por Foiles et al.[54], sendo que para este ultimo trabalho houve coincidência inclusive nas ordens de grandezas das concentrações.

Em relação aos resultados de J. Sun et al. [56], existe uma diferença na região hipostequiométrica onde eles observaram que a concentração de vacâncias de Al são maiores que as de Ni (em oposição aos nossos resultados). Isto ocorre pelas diferenças entre os valores das energias de formação encontrados (nosso valor da energia de formação do Ni é maior que o obtido por eles) e eles terem usado a entropia vibracional do Ni ($1,5 k_B$) e não o da liga Ni₃Al.

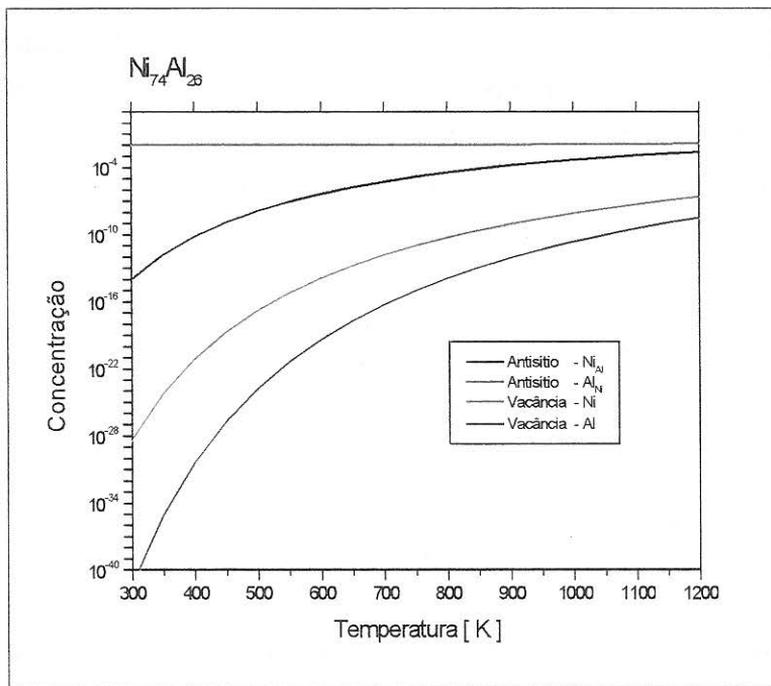
Realizamos um estudo da concentração de defeitos com a temperatura para três composições da liga diferentes (Ni₇₆Al₂₄ , Ni₇₅Al₂₅, Ni₇₄Al₂₆). Esses resultados podem ser vistos na figura 5.15.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.15 - Gráfico do comportamento das concentrações de defeitos (vacâncias e anti-sítios) na liga Ni_3Al para e composições diferentes: (a) $Ni_{76}Al_{24}$, (b) $Ni_{75}Al_{25}$ e (c) $Ni_{74}Al_{26}$.

É bem conhecido que as concentrações de defeitos tendem a aumentar com o aumento da temperatura. Notamos que na composição $Ni_{76}Al_{24}$ em temperaturas baixas as concentrações de vacâncias e anti-sítios de Ni (Al_{Ni}) são praticamente nulas. Com o aumento da temperatura observa-se o aumento dessas concentrações.

Interessante notar que a concentração de anti-sítios de Al (Ni_{Al}) se mantém constante mesmo com o aumento da temperatura. Por isso para esta composição da liga, o anti-sítio de Al é considerado um defeito constitucional e os demais são defeitos térmicos.

Na composição $Ni_{75}Al_{25}$ o fato importante é a coincidência entre as concentrações dos anti-sítios. Como já explicamos anteriormente este fato acontece para manter a estrutura $L1_2$ da liga. Nesta composição em especial todos os defeitos são térmicos.

Para a composição $Ni_{74}Al_{26}$ nota-se o aparecimento de um defeito constitucional no caso do anti-sítio de Al e uma diferença em relação a composição $Ni_{76}Al_{24}$ maior das concentrações das vacâncias.

Tendo encontrado as concentrações de defeitos na liga Ni_3Al podemos comparar nossos resultados da entropia de formação de vacância com os resultados experimentais obtidos por Badura-Gergen e Schaefer. Os resultados experimentais mostram que a concentração de vacâncias na liga Ni_3Al é essencialmente de vacâncias de Ni, com isso compararemos o resultado experimental da entropia de formação efetiva com o nosso resultado para a entropia de formação da vacância de Ni.

Reescrevendo a relação entre para a razão de aprisionamento dos pósitrons (5.25) e a equação para a concentração de Ni (5.26-a) temos:

$$\sigma.C_V = \sigma \exp\left(\frac{S_{V(efetiva)}^f}{k_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{-H_V^f}{k_B.T}\right) \quad (5.28)$$

$$C_{Ni}^V = \frac{3}{4} \exp\left[S_{Ni}^f / k_B\right] \cdot \left(\frac{4C_{Ni_{Al}}}{1 - 4C_{Ni_{Al}}}\right)^{C_{Ni} - 1} \exp\left[\left(-E_{Ni}^V + (C_{Ni} - 1)E_{Ni_{Al}}\right) / k_B.T\right] \quad (5.29)$$

Comparando as equações 5.28 e 5.29 e separando os termos que independem da temperatura, temos a seguinte relação:

$$\exp\left(S_{V(efetiva)}^f / k_B\right) = \frac{3}{4} \exp\left(S_{Ni}^f / k_B\right) \cdot \left(\frac{4C_{Ni_{Al}}}{1 - 4C_{Ni_{Al}}}\right)^{C_{Ni} - 1} \quad (5.30)$$

A relação (5.30) nos mostra que para compararmos nossos resultados com os resultados experimentais devemos incluir o termo da contribuição dos anti-sítios na concentração da vacância de Ni. Com isso nosso resultado para a entropia de formação da vacância de Ni do ponto de vista experimental, teria um aumento para $3.6 k_B$, o que torna nosso resultado ainda mais próximo do resultado experimental.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

“Não sei como posso parecer aos olhos do mundo mas, quanto a mim, vejo-me apenas como um menino brincando na praia e me divertindo em encontrar de quando em quando um seixo mais liso ou uma concha mais bonita, enquanto o grande oceano da verdade jaz incógnito à minha frente.”

Isaac Newton

Neste Capítulo, revisaremos as conclusões gerais deste trabalho e indicaremos as perspectivas para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões e Perspectivas

O objetivo deste trabalho foi determinar os parâmetros termodinâmicos em ligas metálicas (em particular Ni_3Al), a partir do enfoque da Dinâmica Molecular usando o método da Ligação Adiabática. Estudamos dois aspectos importantes no estudo das ligas: o fenômeno ordem-desordem e defeitos pontuais. Neste capítulo revisaremos e discutiremos os principais resultados deste trabalho sobre estes dois aspectos e indicaremos perspectivas futuras na utilização da metodologia aqui desenvolvida em outras ligas.

Em relação ao fenômeno ordem-desordem, que discutimos no Capítulo 4, estudamos as diferenças ordem-desordem da liga Ni_3Al entre as fases ordenada e desordenada da energia livre e entropia vibracionais, utilizando o método da Ligação Adiabática no enfoque da Dinâmica Molecular (DM-LA). Nesta metodologia o hamiltoniano que descreve a liga (sistema de interesse) é adiabaticamente transformado no hamiltoniano do Cristal de Einstein (Conjunto de osciladores harmônicos independentes – sistema de referência) e vice-versa. Adotamos a dinâmica de Martyna, Klein e Tuckerman [20] por esta gerar distribuições canônicas para o oscilador harmônico, permitindo o uso do Cristal de Einstein como nosso sistema de referência. Para descrever as interações entre os átomos da liga usamos o Potencial de muitos-corpos de Cleri-Rosato [21] em células computacionais de 500 átomos. As configurações da liga na fase ordenada são obtidas a partir da estrutura FCC do tipo $L1_2$ enquanto, para a fase desordenada, são geradas células computacionais grandes com os átomos distribuídos aleatoriamente tendo em vista os parâmetros de ordem de curto e longo alcance.

Nossos cálculos indicam que a energia livre vibracional da fase desordenada é maior que a fase ordenada para uma mesma temperatura. O comportamento da diferença ordem-desordem da energia livre segue o mesmo comportamento que os resultados obtidos por Ravelo et al.[38] onde foi utilizado o potencial do tipo *Embedded Atom Method* e a ligação adiabática, sendo que a diferença sistemática (conforme figura 4.7) ocorre devido a diferença entre os potenciais utilizados. Diferentemente do enfoque de Ravelo et al. nossa metodologia permitiu calcular as energias livres absolutas da liga Ni_3Al nas fases ordenada e desordenada.

O atual interesse no fenômeno ordem-desordem para a liga Ni_3Al é o fato de recentes resultados experimentais estarem mostrando que a diferença ordem-desordem da entropia vibracional é da ordem que a contribuição configuracional, este fato nos motivou a calcular essa diferença ordem-desordem usando DM-LA. Nossos resultados mostram que essa diferença ordem-desordem da entropia vibracional não é desprezível e varia de 0.14 em 300K até 0.21 em 1200K, sendo a entropia vibracional da liga na fase desordenada maior que na fase

ordenada. Nossos resultados estão em concordância com os resultados experimentais [48] (0.2 em altas temperaturas) e com os resultados teóricos obtidos por Ravelo et al.[38] onde foram utilizadas células computacionais de 1372 a 11000 átomos, entretanto nossos resultados mostraram-se sistematicamente maiores que os obtidos por Althoff et al.[49] onde foi utilizado o método Quase-Harmônico (MQH), sendo que esta diferença explicada pelos efeitos de anarmonicidades que o MQH não inclui integralmente.

Nossos cálculos sugerem que a diferença ordem-desordem da entropia vibracional ocorra devido a variação de volume da liga entre as fases ordenada e desordenada, isto estaria em concordância com outros resultados teóricos, mas em contradição com o resultado experimental de Fultz et al.[48] onde a amostra da liga desordenada tem volume menor que a liga ordenada (sendo que esta diferença de volume entre as amostras pode ocorrer devido ao modo de prepará-las). É interessante que aparentemente os efeitos de tamanho não sejam tão fortes, pois com células de 500 átomos obtivemos os mesmos resultados que os obtidos por Ravelo et al.[38] em simulações com 11000 átomos, podendo isto ser devido a ocorrência de modos localizados de vibração.

Ainda fica em aberto a questão: Quais as razões físicas para o aparecimento da diferença ordem-desordem da entropia vibracional na liga Ni_3Al ?!. Para respondermos a ela são necessários mais estudos, sejam experimentais ou teóricos. Como proposta estudaremos o efeito dos parâmetros de ordem de curto e longo alcance na desordem da liga, pois o programa desenvolvido nos permite estudar quaisquer configurações da liga. Esta seria uma informação nova no entendimento do aparecimento da diferença ordem-desordem da entropia vibracional na liga Ni_3Al .

Em relação ao estudo com defeitos pontuais (em particular vacâncias e anti-sítios), discutido no Capítulo 5, calculamos as energias livres, entalpias e entropias de formação das vacâncias de Ni e Al e a entalpia de formação dos anti-sítios Al_{Ni} (átomo de Al em sítio de Ni) e Ni_{Al} (átomo de Ni em sítio Al) na liga Ni_3Al .

As entalpias de formação são obtidas a partir de simulações de equilíbrio de Dinâmica Molecular, onde os defeitos são inseridos no início das simulações. Os resultados das entalpias de formação da vacância se mostraram concordantes com os resultados experimentais [22,53] dentro dos erros estatísticos e experimentais, sendo que a entalpia de formação da vacância de Ni foi maior que as obtidas por outros resultados teóricos [54,55,58,63], isto possivelmente devido ao potencial utilizado. Quanto as entalpias de formação de anti-sítios nossos resultados estão de acordo com outros resultados teóricos disponíveis [55,58].

Para o cálculo das energias livres de formação necessitamos separar as contribuições das espécies atômicas da entalpia e entropia da liga. Para isto calculamos a densidade de estados de fônons da liga para cada espécie atômica a partir, da transformada de Fourier da

Função de Autocorrelação da velocidade. O método DM-LA é aplicado fazendo a transformação adiabática de um átomo da liga em um oscilador harmônico. Através da regressão linear com a temperatura dos resultados das energias livres de formação, determinamos a entropia vibracional de formação das vacâncias de Ni e Al na liga Ni₃Al.

Este resultado é muito interessante, pois obtivemos valores maiores que os obtidos pelo MQH [58], sendo isto novamente devido a efeitos de anarmonicidade. Para compararmos nossos resultados da entropia de formação das vacâncias com os resultados experimentais, foi necessário determinar as concentrações dos defeitos pontuais, a partir de um conjunto de equações auto-consistentes [56], onde fizemos um estudo da concentração dos defeitos com a concentração de Ni e com a temperatura. Com isso nossa entropia de formação da vacância de Ni é de $3.6 \pm 1.6 k_B$, concordando com o recente resultado experimental que é de $4.86 k_B$ [22].

A DM-LA mostrou-se um método flexível e computacionalmente eficiente na determinação dos parâmetros termodinâmicos de ligas metálicas. Como perspectivas futuras seria interessante estudar o efeito da desordem, a partir dos parâmetros de ordem de curto e longo alcances, na diferença ordem-desordem dos parâmetros termodinâmicos na liga Ni₃Al e aplicarmos toda esta metodologia no estudo do fenômeno ordem-desordem e do cálculo de defeitos da liga Cu₃Au, que tem a mesma estrutura que a Ni₃Al, por seu interesse tecnológico e na ampliação do entendimento desses parâmetros termodinâmicos, aqui estudados, nas ligas.

Referências

- [1] M.P.Allen e D.J.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [2] K. Binder, *Monte-Carlo methods in statistical physics 2. ed.*, *Topics in Current Physics*; v.7, editado por K. Binder, Springer, Berlim, (1986).
- [3] D.W.Hermann, *Computer Simulation Methods*, Springer-Verlag, Berlim, (1986).
- [4] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, Spring College in Computacional Physics, ICTP, Trieste, Jun -1997.
- [5] D.Frenkel, *Molecular Dynamics Simulation of Statiscal Mechanical System*, editado por G.Cicotti e W. G.Hoover, North-Holland, Amsterdam, (1986).
- [6] M. Watanabe e W. P. Reinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3301 (1990).
- [7] L.W.Tsao, S.Y. Sheu e C.Y.Mou, *J. Chem. Phys.*, 101, 2302 (1994).
- [8] D.Morgan, J.D. Althoff e D. de Fontaine, *Journal of Phase Equilibria*, **19**, 559 (1998).
- [9] A.A.Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss e I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximations*, 2. ed., Academic Press, New York (1971).
- [10] R. LeSar, R.Najafabadi e D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 624 (1989).
- [11] M. de Koning, *Determinação de energias livres através do método de ligação adiabática*, Tese de Doutorado, IFGW - Unicamp, Campinas-SP (1997).
- [12] D. Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From algorithms to Applications*, Academic Press (1996).
- [13] P. Hertz, *Ann. Phys.* **33**, 537 (1910).
- [14] M. de Koning e A. Antonelli, *Phys. Rev. E* **53**, 465 (1996).
- [15] R. Ravelo e M. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2482 (1997) .
- [16] M. de Koning e A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **55**, 735 (1997).
- [17] L. Anthony, J.D. Okamoto e B. Fultz, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1128 (1993).
- [18] L.J. Nagel , L. Anthony e B.Fultz, *Phil. Mag. Lett*, **72**, 421 (1995).

- [19] G. D. Mukherjee, C. Basal e A. Chatterjee, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1876 (1996).
- [20] G. Martyna, M. Klein e M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4, 2635 (1992).
- [21] F. Cleri e V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**, 22 (1993).
- [22] K. Badura-Gergen e H.-E. Schaefer, *Phys. Rev. B*, **56**, 3032 (1997).
- [23] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [24] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., (1992).
- [25] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2 ed. , Addison-Wesley, Reading, MA, (1980).
- [26] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, (1985).
- [27] W.G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [28] S. Nosé, *Phys. Rev. E*, **47**, 164 (1993).
- [29] H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384 (1980).
- [30] V. Rosato, M. Guillope e B. Legrand, *Phil. Mag. A*, **59**, 321 (1989).
- [31] M.W. Finnis e J.E. Sinclair, *Phil. Mag. A*, **50**, 45 (1984).
- [32] A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [33] M.S. Daw e M.I. Baskes, *Phys. Review B*, **29**, 1285 (1984).
- [34] F. Ercolessi, M. Parrinello e E. Tosatti, *Phil. Mag. A*, **58**, 213 (1988).
- [35] F. Ducastelle, in *Computer Simulation in Materials Science*, Vol. 205 of NATO Advanced Study Institute, Série E, Appl. Phys., editado por M. Meyer e V. Pontikis (Kluwer, Dordrecht, 1991).
- [36] D. Tománek , A.A. Aligia e C. A. Balseiro, *Phys. Review B*, **32**, 5051 (1985).
- [37] V. Rosato, F. Cardellini e F. Cleri, *Phil. Mag. B* **68**, 6, 845 (1993).
- [38] R. Ravelo, J. Aguilar, M. Baskes, J. E. Angelo, B. Fultz e B.L. Holian, *Phys. Rev. B*, **57**, 2 (1998).

- [39] J.D.Althoff, D. Morgan, D. de Fontaine, M.D. Asta, S.M. Foles e D.D. Johnson , *Comp. Mat. Sci.*, **10**, 411 (1998).
- [40] T. Muto e Y. Takagi, in *Solid State Physics, Vol 1*, editado por F.Seitz e D. Turnbull (Academic, New York, 1955).
- [41] L. Guttman, in *Solid State Physics, Vol 3*, edited by F.Seitz ea D. Turnbull (Academic, New York, 1956).
- [42] H. Bethe, *Proc. Roy. Soc. A* **150**, 552 (1935).
- [43] W.L.Bragg e E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc A* **145**, 699 (1934).
- [44] F. Cleri, G. Mazzone e V. Rosato, *Phys. Review B* **47**, 21 14541 (1993).
- [45] J.M.Sanchez, J.P.Stark e V.L.Moruzzi, *Phys. Rev. B*, **44**, 11, 5411 (1991).
- [46] T. Mohri, S. Takizawa e K. Terakura, *J. Phys: Condens. Matter.*, **5**, 1473 (1993).
- [47] A. van de Walle, G. Ceder e U. V. Waghmare, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4911 (1998).
- [48] B. Fultz, L. Anthony, L. J. Nagel, R. M. Nicklow e S. Spooner, *Phys. Rev. B*, **52**, 3315 (1995).
- [49] J.D.Althoff, D. Morgan, D. de Fontaine, M. Asta, S.M. Foiles e D.D. Johnson, *Phys. Rev. B*, **56**, R5705 (1997).
- [50] G.J.Ackland, in: Alloy Modeling and Design, eds. G. Stocks and P. Turchi (The Minerals, Metals and Materials Society, 1994).
- [51] V. Ozolins, C. Wolverton e A. Zunger,*Phys. Rev. B*, **58**,R5897 (1998).
- [52] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, (1972).
- [53] T.M. Wang, M. Shimotomai e M. Doyama, *J.Phys. F*, **14**, 37 (1984).
- [54] S.M. Foiles e M.S. Daw, *J. Mater. Res.* , **2** (1), 5 (1987).
- [55] F. Gao e D. J. Bacon, com apêndice de G. J. Ackland, *Phil. Mag.* **A67**, 275 (1993).
- [56] J.Sun e D. Lin, *Acta metall. Mater*, **42**, 195 (1994).
- [57] S.M. Kim, *J. Mater. Res.* , **6** (7), 1455 (1991).
- [58] S.B. Debiaggi, P. M. Decorte e A. M. Monti, *phys. stat. sol. (b)* **195** ,37 (1996).

- [59] J.M. Dickey e A. Paskin, *Phys. Rev.*, **188**, 1407 (1969).
- [60] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, (1976).
- [61] Filon, L.N.G., *Proc. R. Soc. Edinburgh*, **A49**, 38, (1928).
- [62] D. Kleinhesselink e M. Wolfsberg, *Surface Science*, **262**, 189 (1992).
- [63] F. Cardelline, F. Cleri, G. Mazzone, A. Montane e V. Rosato, *J. Mater. Res.*, **8** (1), 10 (1993).
- [64] P.A. Varotsos e K.A. Alexopoulos. *Thermodynamics of Point Defects and their Relation with Bulk Properties* (North-Holland), Amsterdam, (1989).

Apêndice 1

Relação entre o número médio de ligações com a fração de átomos de Al em sítio α .

Definições:

$$N = \text{número total de átomos.} \quad (\text{A.1.1})$$

$$P_k^i = \frac{n^{(i,k)}}{n_{\max}^{(i,k)}} \quad (\text{A.1.2})$$

$$n^{(i,k)} = \text{número de átomos de } k \text{ em sítio } i \quad (\text{A.1.3})$$

$$n_{\max}^{(i,k)} = \text{número máximo de átomos de } k \text{ em sítio } i. \quad (\text{A.1.4})$$

com $k = \text{Al ou Ni}$ e $i = \text{sítios } \alpha \text{ ou } \beta$.

Para a liga Ni_3Al temos:

$$n_{\max}^{(\alpha, \text{Ni})} = \frac{3}{4} N \quad (\text{A.1.5})$$

$$n_{\max}^{(\beta, \text{Ni})} = n_{\max}^{(\alpha, \text{Al})} = n_{\max}^{(\beta, \text{Al})} = \frac{1}{4} N \quad (\text{A.1.6})$$

$$\text{Chamando } P_{\text{Al}}^{\alpha} = p \quad (\text{A.1.7})$$

de (A.1.6) e da definição (A.1.2) para $i=\alpha$ e $k=\text{Al}$ temos:

$$P_{\text{Al}}^{\beta} = 1 - p \quad (\text{A.1.8})$$

O número médio de ligações Ni-Al por átomos de Al ($n_{\text{Ni-Al}}$) é dado por:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ni-Al}} &= P_{\text{Al}}^{\alpha} \cdot n_{\text{Ni-Al}}^{(\alpha)} + P_{\text{Al}}^{\beta} \cdot n_{\text{Ni-Al}}^{(\beta)} \\ &= p \cdot n_{\text{Ni-Al}}^{(\alpha)} + (1-p) \cdot n_{\text{Ni-Al}}^{(\beta)} \end{aligned} \quad (\text{A.1.9})$$

$n_{\text{Ni-Al}}^{(\alpha)}$ = número de ligações Ni-Al quando o átomo de Al está em sítio α por átomo de Al.

$n_{\text{Ni-Al}}^{(\beta)}$ = número de ligações Ni-Al quando o átomo de Al está em sítio β por átomo de Al.

Como cada sítio β tem 12 vizinhos α e cada sítio α tem 4 vizinhos β e 8 vizinhos α , então:

$$n_{\text{Ni-Al}}^{(\beta)} = 12P_{\text{Ni}}^{\alpha} \quad (\text{A.1.10})$$

$$n_{\text{Ni-Al}}^{(\alpha)} = 8P_{\text{Ni}}^{\alpha} + 4.P_{\text{Al}}^{\beta} \quad (\text{A.1.11})$$

Podemos escrever P_{Ni}^{α} e P_{Ni}^{β} como:

$$P_{\text{Ni}}^{\alpha} = \frac{n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Ni})} - n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Al})} \cdot P_{\text{Al}}^{\alpha}}{n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Ni})}} = \frac{n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Ni})} - n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Al})} \cdot p}{n_{\text{max}}^{(\alpha, \text{Ni})}} \quad (\text{A.1.12})$$

de (A.1.5) e (A.1.6) temos:

$$P_{\text{Ni}}^{\alpha} = 1 - \frac{p}{3} \quad (\text{A.1.13})$$

$$P_{\text{Ni}}^{\beta} = \frac{n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Ni})} - n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Al})} \cdot P_{\text{Al}}^{\beta}}{n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Ni})}} = \frac{n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Ni})} - n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Al})} \cdot (1-p)}{n_{\text{max}}^{(\beta, \text{Ni})}} \quad (\text{A.1.14})$$

de (A.1.6) temos que $P_{\text{Ni}}^{\beta} = p$ (A.1.15)

de (A.1.13) e (A.1.15) em (A.1.10) e (A.1.11) tem-se:

$$n_{\text{Ni-Al}}^{(\alpha)} = 4(3 - p) \quad (\text{A.1.16})$$

$$n_{\text{Ni-Al}}^{(\beta)} = 8 - \frac{4}{3}p \quad (\text{A.1.17})$$

de (A.1.16) e (A.1.17) em (A.1.9) ficamos com:

$$n_{\text{Ni-Al}} = 4\left(\frac{4}{3}p^2 - 2p + 3\right), \text{ que é a relação desejada.} \quad (\text{A.1.18})$$

É bom lembrar que todo este desenvolvimento é válido para a liga Cu_3Au , contudo para outras ligas binárias deve se tomar cuidado com a estequiometria da liga.

c.q.d.

Apêndice 2

Determinação do Espectro de fônons através das funções de autocorrelação da velocidade.

Neste apêndice resolveremos o cálculo analítico da função de autocorrelação da velocidade de um conjunto de osciladores harmônicos e mostraremos a relação das funções de autocorrelação da velocidade com o espectro de fônons.

1] Função de autocorrelação da velocidade para um conjunto de osciladores harmônicos.

Seja um oscilador harmônico com amplitude A , fase φ e frequência ω :

Sua equação de movimento é dada por :

$$\dot{p} = m\ddot{x} = -k.x \quad (\text{A.2.1})$$

onde p = momentum

x = posição

k = constante de mola

As soluções de (A.2.1) são dadas por:

$$x(t) = A \cdot \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{A.2.2})$$

$$v(t) = A \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{A.2.3})$$

Onde a energia total é dada por:

$$E_{total} = \frac{mA^2\omega^2}{2} \quad (\text{A.2.4})$$

Lembrando que para um oscilador clássico a uma temperatura T temos:

$$\frac{mA^2\omega^2}{2} = k_B \cdot T \quad (\text{A.2.5})$$

A função de autocorrelação da velocidade para o conjunto de osciladores harmônicos é pela definição:

$$C_{VV}(t) = \langle \sum v_i(0).v_i(t) \rangle / \langle \sum v_i^2(0) \rangle \quad (\text{A.2.6})$$

substituindo (A.2.3) na expressão (A.2.6) temos:

$$\begin{aligned} C_{VV}(t) &= \langle \sum A^2 \omega^2 \sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi) \rangle / \langle \sum A^2 \omega^2 \sin^2(\varphi) \rangle \\ &= \langle \sum \sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi) \rangle / \langle \sum \sin^2(\varphi) \rangle \\ &= N^{-1} \sum \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Onde a soma é sobre os N osciladores e usamos o fato que sendo φ uma fase aleatória podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle \sin^2(\varphi) \rangle &= \frac{1}{2} \quad e \\ \langle \sin(\omega t + \varphi) \sin(\varphi) \rangle &= \frac{1}{2} \langle \cos(\omega t) - \cos(\omega t + 2\varphi) \rangle = \frac{1}{2} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

$$\text{Assim } C_{VV}(t) = N^{-1} \sum \cos(\omega t) \quad (\text{A.2.7})$$

2.] Determinação do espectro de fônons através da função de autocorrelação da velocidade.

Considere uma coleção de osciladores harmônicos clássicos com distribuição de frequência $g(\omega)$, análogo ao sólidos onde cada vetor de onda k tem uma frequência característica ω , de modo que $g(\omega)$ é o número de osciladores com frequência ω , normalizado a:

$$\int g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{A.2.8})$$

Usando a definição de $g(\omega)$ e convertendo a $C_{VV}(t)$ do conjunto de osciladores a uma integral sobre todas as frequências, temos:

$$\begin{aligned} C_{VV}(t) &= \int g(\omega) \cos(\omega t) d\omega \\ g(\omega) &= \int dt. e^{i\omega t} \hat{C}_{VV}(t) = \int dt. e^{i\omega t} \frac{\langle v(t).v(0) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \end{aligned} \quad (\text{A.2.9})$$

Ou seja a densidade de estados pode ser obtida a partir da transformada de Fourier da função de autocorrelação das velocidades

Apêndice 3

Derivação dos conjuntos de equações para determinação das concentrações de defeitos pontuais para liga Ni_3Al .

A liga Ni_3Al tem para cada 3 sítios de Ni (sítios α) 1 sítio de Al (sítio β), neste estudo com as concentrações os sítios poderão ser ocupados por seus átomo naturais, por vacâncias e por anti-sítios (Ni_{Al} - Ni em sítio de Al) e (Al_{Ni} - Al em sítio de Ni).

Definições :

Seja C_{ij} a concentração de átomos i em sítios j.

Para a liga Ni_3Al (ou para qualquer liga do tipo A_3B) teremos as seguintes concentrações :

C_{Ni} a concentração de átomos de Ni na liga,

C_{Ni}^{V} e C_{Al}^{V} as concentrações de vacâncias

$C_{\text{Al}_{\text{Ni}}}$ e $C_{\text{Ni}_{\text{Al}}}$ são as concentrações de anti-sítios.

Podemos extrair 3 condições de vínculos a partir de argumentos estruturais (número de sítios da rede fixos):

$$(C_{\text{Ni}_{\text{Ni}}} + C_{\text{Ni}_{\text{Al}}}) / (C_{\text{Ni}_{\text{Ni}}} + C_{\text{Ni}_{\text{Al}}} + C_{\text{Al}_{\text{Al}}} + C_{\text{Al}_{\text{Ni}}}) = C_{\text{Ni}} \quad (\text{A.3.1})$$

$$(C_{\text{Ni}_{\text{Ni}}} + C_{\text{Al}_{\text{Ni}}} + C_{\text{Ni}}^{\text{V}}) / (C_{\text{Al}_{\text{Al}}} + C_{\text{Ni}_{\text{Al}}} + C_{\text{Al}}^{\text{V}}) = 3 \quad (\text{A.3.2})$$

Considerando que os defeitos não interagem entre si a energia do sistema é dada por:

$$E = E_0 + C_{\text{Al}_{\text{Ni}}} E_{\text{Al}_{\text{Ni}}} + C_{\text{Ni}_{\text{Al}}} E_{\text{Ni}_{\text{Al}}} + C_{\text{Ni}}^{\text{V}} E_{\text{Ni}}^{\text{V}} + C_{\text{Al}}^{\text{V}} E_{\text{Al}}^{\text{V}} \quad (\text{A.3.3})$$

onde E_0 é a energia da liga ideal, E_{Ni}^{V} e E_{Al}^{V} são as energias de formação das vacâncias $E_{\text{Al}_{\text{Ni}}}$ e $E_{\text{Ni}_{\text{Al}}}$ são as energia de formação de anti-sítios.

A entropia configuracional do sistema segundo Foiles et al. [54] é dada por:

$$S_{\text{conf}} = \frac{3}{4} \left[f\left(\frac{4}{3}C_{\text{AlNi}}\right) + f\left(\frac{4}{3}C_{\text{Ni}}^{\text{V}}\right) + \frac{1}{4}f\left(4C_{\text{NiAl}}\right) + f\left(4C_{\text{Al}}^{\text{V}}\right) \right] \quad (\text{A.3.4})$$

onde $f(x)$ é a função da entropia ideal :

$$f(x) = -k_{\text{B}} [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{A.3.5})$$

e as entropias vibracionais para as vacâncias :

$$S_{\text{f}}^{\text{V}} = C_{\text{Ni}}^{\text{V}} S_{\text{Ni}}^{\text{V}} + C_{\text{Al}}^{\text{V}} S_{\text{Al}}^{\text{V}} \quad (\text{A.3.6})$$

A energia livre do sistema é dada por :

$$\Delta F = \Delta E - T.(S_{\text{conf}} + S_{\text{f}}^{\text{V}}) \quad (\text{A.3.7})$$

As outras condições para derivarmos o conjunto de equações vêm do mínimo da energia livre em relação as concentrações de defeitos:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial C_{\text{Ni}}^{\text{V}}} = 0, \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial C_{\text{Al}}^{\text{V}}} = 0, \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial C_{\text{NiAl}}} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \Delta F}{\partial C_{\text{AlNi}}} = 0 \quad (\text{A.3.8})$$

Substituindo (A.3.4) e (A.3.6) em (A.3.7) e calculando a condições em (A.3.8) chegamos ao conjunto de equações :

Para a concentração de átomos de níquel $C_{\text{Ni}} \geq 3/4$ temos:

$$C_{\text{Ni}}^{\text{V}} = \frac{3}{4} A \left(\frac{4C_{\text{NiAl}}}{1-4C_{\text{NiAl}}} \right)^{C_{\text{Ni}}-1} \exp \left[\left(-E_{\text{Ni}}^{\text{V}} + (C_{\text{Ni}}-1)E_{\text{NiAl}} \right) / k_{\text{B}} \cdot T \right] \quad (\text{A.3.9 - a})$$

$$C_{\text{Al}}^{\text{V}} = \frac{1}{4} A \left(\frac{4C_{\text{NiAl}}}{1-4C_{\text{NiAl}}} \right)^{C_{\text{Ni}}} \exp \left[\left(-E_{\text{Al}}^{\text{V}} + C_{\text{Ni}} \cdot E_{\text{NiAl}} \right) / k_{\text{B}} \cdot T \right] \quad (\text{A.3.9 - b})$$

$$C_{\text{AlNi}} = \frac{3}{4} A \left(\frac{4C_{\text{NiAl}}}{1-4C_{\text{NiAl}}} \right)^{-1} \exp \left[\left(-E_{\text{AlNi}} - E_{\text{NiAl}} \right) / k_{\text{B}} \cdot T \right] \quad (\text{A.3.9 - c})$$

$$C_{\text{NiAl}} = C_{\text{AlNi}} + (1-C_{\text{Ni}}) \cdot C_{\text{Ni}}^{\text{V}} - C_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{Al}}^{\text{V}} + C_{\text{Ni}} - \frac{3}{4} \quad (\text{A.3.9 - d})$$

e para $C_{Ni} < 3/4$ temos:

$$C_{Ni}^V = \frac{3}{4} A \left(\frac{4C_{AlNi}}{3-4C_{AlNi}} \right)^{1-C_{Ni}} \exp \left[\left(-E_{Ni}^V + (1-C_{Ni})E_{AlNi} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (\text{A.3.10 - a})$$

$$C_{Al}^V = \frac{1}{4} A \left(\frac{4C_{AlNi}}{1-4C_{AlNi}} \right)^{-C_{Ni}} \exp \left[\left(-E_{Al}^V - C_{Ni} \cdot E_{AlNi} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (\text{A.3.10 - b})$$

$$C_{NiAl} = \frac{3}{4} A \left(\frac{4C_{AlNi}}{3-4C_{AlNi}} \right)^{-1} \exp \left[\left(-E_{AlNi} - E_{NiAl} \right) / k_B \cdot T \right] \quad (\text{A.3.10 - c})$$

$$C_{AlNi} = C_{NiAl} + (C_{Ni} - 1) \cdot C_{Ni}^V + C_{Ni} \cdot C_{Al}^V - C_{Ni} + \frac{3}{4} \quad (\text{A.3.10 - d})$$

onde $A = \exp((S_{Ni}^f/k_B)$ ou $\exp(S_{Al}^f/k_B)$.

As equações (A.3.9 a-d) e (A.3.10 a-d) não podem ser tomadas independentemente, mas calculadas de forma autoconsistente.