Luiz Tadeu Fernandes Eleno

**INCORPORAÇÃO DO VOLUME AO MÉTODO
VARIACIONAL DE CLUSTERS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia

SÃO PAULO

2003

Luiz Tadeu Fernandes Eleno

**INCORPORAÇÃO DO VOLUME AO MÉTODO
VARIACIONAL DE CLUSTERS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Sub-área:

Metalurgia Física

Orientador:

Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

SÃO PAULO

2003

In memoriam parentibus matris meae

Catren [Termodinamiceî]*

De când viața mea te știe,

o suferință port mereu :

frumsețea ta-i o poezie,

pe care n-am făcut-o eu.

(Lucian Blaga, poet român)

*Quadra [à Termodinâmica]: Desde que a minha vida te conhece,/ um sofrimento carrego para sempre:/ a tua beleza é uma poesia,/ que não fui eu quem fez.

AGRADECIMENTOS

A todos os que me ajudaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Cláudio Schön pela amizade, confiança e apoio.

Ao Prof. R. Kikuchi, pai do CVM, o qual tive oportunidade conhecer durante sua estada no laboratório, e ao prof. G. Inden, pela preciosa colaboração ao longo destes quase três anos desde a sua visita ao nosso grupo.

Aos colegas do LCCMat, Andreza, Pablo, Márcio, Renata e também a Silvana, pelos momentos que passamos juntos.

À amizade da Paula Alonso.

Aos amigos pós-graduandos do departamento.

À FAPESP pelo apoio financeiro (Proc. 01/10914-2).

À fundação Votorantim e aos professores E. Gentile e S. Wolinec.

Ao grupo do prof. Rizzo (PUC-Rio) por ter realizado um curso de termodinâmica crucial para o desenvolvimento deste projeto. Em particular, aos professores do curso, D. de Fontaine, S. Fries e principalmente T. Mohri, pelo valioso auxílio no entendimento e desenvolvimento do CVM.

E por fim, mais importante, ao meu pai e em especial à minha mãe.

RESUMO

O CVM — *Cluster Variation Method*, ou Método Variacional de Clusters — é um método para cálculos termodinâmicos, baseado na aproximação de campo médio para a energia livre. Em sua concepção original, o CVM dispõe apenas de contribuições configuracionais. A proposta do presente trabalho é neste sentido aprimorar o método com a incorporação de outras componentes à energia livre. Acreditamos que as contribuições volumétricas, tanto dilatacionais quanto vibracionais, são de grande importância, e estas contribuições à energia livre foram aqui adicionadas ao método.

Outro objetivo do presente trabalho foi verificar se esta abordagem solucionaria o problema da escala de temperaturas de cálculos *ab initio* aliados ao CVM. Nestes cálculos, a escala de temperaturas dos diagramas de fases geralmente é duas a três vezes maior que o verificado experimentalmente ou, equivalentemente, que os resultados CVM a partir de dados experimentais. Um novo algoritmo de minimização foi deste modo proposto para levar em conta os efeitos vibracionais e a inclusão do volume como variável. O algoritmo é baseado no NIM (*Natural Iteration Method*), que é utilizado para a minimização no caso configuracional.

Um método para os cálculos vibracionais foi elaborado a partir do modelo de Debye-Grüneisen, com considerações adicionais elásticas, adaptado para sistemas multicomponentes (isto é, ligas). O modelo é baseado naquele desenvolvido por Anderson, quando existem dados *ab initio* de constantes elásticas, ou Moruzzi-Janak-Schwarz caso contrário. Em cálculos *ab initio* é possível determinar as constantes elásticas de cada estrutura considerada. Com estes dados, a temperatura de Debye e o módulo de volume a 0K são determinados com maior precisão.

Dados de primeiros princípios relativos a energias de coesão/formação em função do volume para o sistema prototípico Fe-Al CCC (ferro-alumínio cúbico de corpo centrado) foram utilizados como exemplo para a obtenção de parâmetros para o modelo.

ABSTRACT

The Cluster Variation Method (CVM), used in thermodynamical calculations, is based in the mean-field approximation to the free energy. The CVM was originally devised to treat configurational-only cases. The scope of the present work is to enhance the method's capabilities, introducing other free energy components. The volumetric contributions, either dilatational or vibrational, are believed to be of great importance, and are therefore incorporated here in the method.

Another aim is to verify whether this approach would solve the temperature range calculated with CVM using *ab initio* data. In this kind of calculation, the phase diagram temperature range is usually twice or three times as large as experimentally verified or, equivalently, as the ones obtained in CVM calculations using experimental data. Therefore, a new minimisation algorithm was proposed to handle with the vibrational effects and the volume as a variable. The algorithm is based on the NIM (Natural Iteration Method), which is used for the minimization in the configurational case.

The Debye-Grüneisen approximation has been adapted, with elastical considerations, for multicomponent systems (i.e., alloys). The method is based on Anderson model, when *ab initio* elastic constants are available, or on Moruzzi-Janak-Schwarz model otherwise. In *ab initio* calculations it is possible to determine the elastic constants for each structure considered. Using these data, Debye temperature and bulk modulus at 0K are determined with greater accuracy.

First-principles cohesion/formation energies in function of volume for the b.c.c. Fe-Al (body-centered cubic iron-aluminum) system were used as an example to derive parameters to the model.

Sumário

Resumo	ii
Abstract	iv
Sumário	v
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xiii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiv
Lista de Símbolos	xv
1 Introdução: o volume como variável do CVM	1
1.1 O CVM como ferramenta para o cálculo de diagramas de fases . . .	2
1.2 Motivação e objetivos	4
1.2.1 Objetivos	7
1.3 Organização do trabalho	8

2	Vibrações em sólidos	10
2.1	Introdução	10
2.2	Vibrações em sólidos cristalinos	11
2.2.1	Energia livre vibracional	12
2.3	O modelo de Debye	14
2.3.1	Ondas elásticas e a função densidade de estados	14
2.3.2	Energia livre	18
2.3.2.1	A função de Debye	19
2.3.3	Sobre a temperatura de Debye	20
2.3.3.1	Aproximação de Anderson	22
2.3.3.2	Aproximação de Moruzzi-Janak-Schwarz	25
2.3.4	A hipótese de Grüneisen	26
2.3.5	Propriedades termodinâmicas derivadas	29
2.3.5.1	Capacidade térmica a volume constante	29
2.3.5.2	Coeficiente de expansão térmica	30
2.3.5.3	Capacidade térmica a pressão constante	31
2.3.5.4	Sobre o(s) módulo(s) de volume	31
2.4	Efeito da temperatura sobre as curvas de energia livre	33
2.4.1	Energia do ponto zero	33
2.4.2	Temperaturas finitas	34
3	Contribuições configuracionais ao CVM	36

3.1	Probabilidades de ocupação	36
3.1.1	Probabilidades de subcluster e relações de redução	38
3.2	Energia livre configuracional	40
3.2.1	Energia interna	40
3.2.2	Entropia	40
3.2.3	O grande potencial	41
4	O modelo de Debye no CVM	45
4.1	Relaxação	45
4.2	Funções termodinâmicas	46
4.2.1	Energia livre configuracional	46
4.2.2	Energia livre vibracional	47
4.2.3	Aplicação ao CVM	48
5	Dados <i>ab initio</i>	50
5.1	Tratamento dos dados	50
5.1.1	Obtenção dos parâmetros para o modelo de Debye	53
6	Minimização da energia livre a temperaturas finitas	57
6.1	<i>Natural Iteration Method (NIM)</i>	58
6.1.1	Minimização com o volume constante	59
6.1.2	Minimização em relação ao volume	60
6.1.2.1	Elementos puros	60

6.1.2.2	Caso geral	62
6.2	Comentários sobre o algoritmo NIM modificado	63
6.3	Aproximação quasi-harmônica	63
6.4	Cálculo preliminar	66
7	Conclusões e considerações finais	69
	Referências	71
A	Entropia configuracional no CVM	A1
A.1	Introdução	A1
A.2	Fatores de correção de correlação (FCCs)	A1
A.2.1	Ensemble de pontos	A1
A.2.2	FCC de par	A2
A.2.3	FCC de triângulo	A4
A.2.4	FCC de tetraedro	A5
A.2.4.1	Tetraedro irregular no reticulado CCC	A6
A.3	Entropia no CVM	A6
A.3.1	Reticulado linear, cluster par	A9
A.3.2	Reticulado CCC, cluster IT	A11
	Referências	A12
B	Números de coordenação para o IT e seus subclusters no reticulado CCC	B1

C	C_p e B_S	C1
C.1	Derivadas parciais	C1
C.1.1	Mudança de variáveis	C2
C.1.2	A regra cíclica	C2
C.2	Relações de Maxwell	C3
C.3	Demonstrações	C5
C.3.1	Capacidade térmica a pressão constante	C6
C.3.2	Módulo de volume adiabático	C7
	Referências	C8
D	Algoritmo do NIM	D1

Lista de Tabelas

2.1	Valores experimentais para o parâmetro de Grüneisen e para o coeficiente de expansão térmica linear (igual a 1/3 do coeficiente de expansão térmica volumétrico) a 20°C para alguns metais. Segundo Cottrell (1965) [85]. Os valores de B_S/B foram calculados a partir da equação 2.89.	32
3.1	Estruturas definidas pelo IT no reticulado CCC para um sistema binário A-B	40
5.1	Dados <i>ab initio</i> (Energia de coesão vs. parâmetro de rede) utilizados nos cálculos CVM, obtidos através do método FP-LAPW [48]. . . .	52
5.2	Ajuste aos dados <i>ab initio</i> da tabela 5.1 aos potenciais harmônico e de Rose.	54
5.3	Cálculo dos parâmetros de Debye-Grüneisen para as potenciais harmônico e de Rose para as estruturas de interesse.	55
B.1	Números de coordenação $q^{(\kappa)}$ para o IT e seus subclusters para o caso desordenado.	B2
B.2	Números de coordenação $q^{(\kappa)}$ para o IT e seus subclusters para os casos desordenado e ordenado.	B5

Lista de Figuras

1.1	Diagramas de fases para o sistema Fe-Al cúbico de corpo centrado calculados a partir de dados <i>ab initio</i> (a) sem polarização de spin e (b) com polarização de spin. Segundo Ormeño (2002) [35].	5
1.2	Porção do diagrama de fases experimental do sistema Fe-Al. Segundo Schön (1998) [41], utilizando dados experimentais de Inden e Pepperhoff (1990) [43]. Apenas as fases cúbicas de corpo centrado e o líquido estão representados.	6
1.3	Energia de formação de um composto em função do parâmetro de rede a 0K (esquematicamente). O parâmetro de rede a_0 fornece a configuração de menor energia U_0 . O parâmetro a_m é um parâmetro de rede qualquer para o qual se deseja calcular a energia.	7
1.4	Parâmetros de rede para ligas Fe-Al. A linha para as ligas desordenadas (até $x_{Al} \approx 0.2$) foi extrapolada para ressaltar a contração resultante da ordenação A2/B2. Os dados experimentais foram obtidos por Buckley e Kaviani (1998) [44]. O cálculo CVM foi realizado com os dados de Ormeño (2002) [35] a 700K e sem polarização de spin.	8
2.1	Função densidade de estados para a aproximação de Debye.	18
2.2	Comportamento da função de Debye com a temperatura.	20

2.3	Gráfico da função $f(\sigma_p)$, dada pela equação 2.59. As setas indicam os valores adotados pela aproximação de Moruzzi et al.	25
2.4	Efeito da temperatura sobre as curvas de energia livre em função do raio de Wigner-Seitz quando são consideradas as contribuições vibracionais.	35
3.1	Tetraedro irregular (IT) no reticulado cúbico de corpo centrado, utilizado como <i>cluster</i> básico no presente projeto.	37
5.1	Ajuste dos dados <i>ab initio</i> segundo o modelo de Rose.	53
6.1	Fluxograma para o NIM modificado.	64
6.2	(a) Pressão em função do raio de Wigner-Seitz para uma certa fase ϕ (b) porção do diagrama de fases resultante para a fase ϕ , dando origem a um domo de imiscibilidade (temperatura vs. composição) .	65
6.3	Cálculo preliminar do diagrama de fases do sistema Fe-Al CCC. Apenas considerações dilatacionais foram levadas em conta. A linha tracejada indica uma fronteira de fases que não foi calculada. . .	68
A.1	Ensemble com L réplicas do ponto a de um reticulado cristalino qualquer.	A2
A.2	Ensemble com L réplicas do par ab de um reticulado cristalino qualquer.	A3
A.3	Um tetraedro $abcd$ qualquer.	A5
A.4	Ensemble com L réplicas de um reticulado cristalino qualquer com N pontos.	A7
A.5	Ensemble com L réplicas de um reticulado linear com N pontos. . .	A9

B.1	Célula unitária central (em linhas cheias) do reticulado CCC rodeada por seis outras células. O ponto α é o ponto de referência a partir do qual partem seis pares de segundos vizinhos para o subreticulado β	B2
B.2	O triângulo hachurado $\alpha\gamma_1\delta_1$ é compartilhado pelos tetraedros $\alpha\beta_1\gamma_1\delta_1$ e $\alpha\beta_5\gamma_1\delta_1$	B3
B.3	Um ponto α do reticulado CCC está presente em oito pares de primeiros vizinhos.	B4
C.1	Diagrama de Born	C4

Lista de Abreviaturas e Siglas

CCC reticulado cúbico de corpo centrado.

CVM *Cluster Variation Method*, ou Método Variacional de Clusters.

FCC fator de correção de correlação, utilizado para a obtenção da entropia do CVM (apêndice A).

FP-LAPW *full potential - linearized augmented plane wave*.

IT tetraedro irregular, *cluster* básico utilizado neste trabalho (reticulado CCC).

NIM *Natural Iteration Method*.

VRH média de Voigt-Reuss-Hill para o módulo de volume de um metal policristalino a partir das constantes elásticas do metal monocristalino.

A2 ver tabela 3.1.

B2 ver tabela 3.1.

B32 ver tabela 3.1.

D0₃ ver tabela 3.1.

Lista de Símbolos

Obs.: Alguns símbolos são introduzidos no texto para elementos puros e posteriormente generalizados para ligas multicomponentes. Neste caso, recebem índices (subscritos), geralmente $ijkl$.

A coeficiente de anisotropia de Zener.

a, a_0 parâmetro de rede de um reticulado cristalino cúbico.

B módulo de volume (*bulk modulus*) isotérmico.

B_V, σ_V módulo de volume e coeficiente de Poisson, respectivamente, obtidos pela aproximação de Voigt.

B_R, σ_R módulo de volume e coeficiente de Poisson, respectivamente, obtidos pela aproximação de Reuss.

B_S módulo de volume (*bulk modulus*) adiabático.

C, C_i velocidade de propagação de onda em uma direção i qualquer.

C_D velocidade efetiva de propagação.

C_l velocidade de propagação longitudinal.

C_p capacidade térmica a pressão constante.

C_t velocidade de propagação transversal.

C_v capacidade térmica a volume constante.

c_{11}, c_{12}, c_{44} constantes elásticas para um material monocristalino.

$\tilde{c}_{11}, \tilde{c}_{12}, \tilde{c}_{44}$ constantes elásticas para um material policristalino.

$D(x)$ função de Debye.

E_j Energia do oscilador j .

E_0 energia do ponto zero.

E^{coh} energia de coesão do reticulado rígido a 0 K.

E^0, r^0, α parâmetros ajustáveis do potencial de Rose.

E^0, r^0, B^0 parâmetros ajustáveis do potencial harmônico.

$E(\vec{\sigma}_{vib.})$ energia da configuração $\vec{\sigma}_{vib.}$.

F energia livre de Helmholtz.

$F^{vib.}$ energia livre vibracional.

$F^{conf.}$ energia livre configuracional.

$f(\sigma_p)$ função do coeficiente de Poisson (cf. eq. 2.59) utilizada no cálculo da temperatura de Debye.

$g(v)$ função densidade de estados — número de configurações (estados) do sistema com frequência compreendida o intervalo $[v, v + dv]$.

H definido como a soma de $\eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ sobre todas as configurações $\{ijkl\}$.

h constante de Planck, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s.

i, j, k, l índices relativos a ocupação de *cluster*; $\{ijkl\}$ indica a estrutura (ou configuração) definida pelo *cluster* básico.

k_B constante de Boltzmann, $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹.

m massa atômica de um determinado elemento ou composto (neste caso, uma massa atômica média).

N número de posições do reticulado; equivalente ao número total de átomos.

n_j número quântico associado às vibrações para o oscilador j .

p pressão.

r_{ws} raio de Wigner-Seitz.

r_{ws}^0 raio de Wigner-Seitz para o qual $p = 0$ a 0 K.

S entropia.

$S^{conf.}$ entropia configuracional.

$S^{vib.}$ entropia vibracional.

$S^{vib.}$ energia interna vibracional.

T temperatura absoluta.

t tempo.

U energia interna.

$U^{vib.}$ energia interna vibracional.

$U^{conf.}$ energia interna configuracional.

U_{ijkl}^0 igual a $6\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ (ver eq. 5.6).

$\mathbb{U}, \mathbb{V}, \mathbb{X}, \mathbb{Y}$ funções das probabilidades de ocupação (cf. eqs. 6.4a-d).

V volume do cristal.

V_0 volume para o qual $p = 0$ a 0 K.

V_{ijkl}^0 valor do volume da estrutura $\{ijkl\}$ para o qual U_{ijkl}^0 é mínimo.

$\mathfrak{V}$ volume no espaço de fases para frequências entre ν e $\nu + d\nu$.

x, y, z coordenadas cartesianas espaciais.

$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ versores nas direções dos eixos x, y e z .

x_i fração molar do elemento i .

Z função de partição canônica para um sistema de $3N$ osciladores em um reticulado cristalino.

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ posições não equivalentes do IT (ver figura 3.1).

α_T coeficiente de expansão térmica.

γ parâmetro de Grüneisen.

$\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ energia de interação para a configuração $\{ijkl\}$.

$\eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ função auxiliar utilizada no NIM.

θ, φ coordenadas esféricas planas.

Θ_D temperatura de Debye.

Θ_D^0 temperatura de Debye calculada a 0 K no equilíbrio ($p = 0$).

λ Um dos parâmetros de Lamé. Também um multiplicador de Lagrange introduzido pelo NIM.

μ um dos parâmetros de Lamé.

μ_i potencial químico do elemento i .

μ_i^* potencial químico efetivo do elemento i (cf. eq. 3.16) .

ν frequência de vibração (notação contínua).

ν_D frequência de corte no modelo de Debye.

ν_j frequência de vibração do oscilador j .

ρ densidade.

$\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ probabilidade de ocupação do *cluster* $\{\alpha\beta\gamma\delta\}$ por átomos i, j, k e l (nesta ordem). Também indicada simplesmente por ρ_{ijkl} para o caso desordenado. Analogamente, definem-se probabilidades de *subclusters* (cf. eq. 3.1a-d).

σ_p coeficiente de Poisson.

$\vec{\sigma}_{vib.}$ configuração vibracional, indicativa do estado energético do cristal em relação às vibrações.

$\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ parâmetro energético do CVM para o caso configuracional + dilatacional + vibracional.

Ξ função a ser minimizada pelo CVM para obtenção do estado de equilíbrio.

ξ função formada pelo método de Lagrange para minimização da função Ξ .

Ψ equação de onda $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$.

Ω grande potencial $\Omega = F - N \sum_i \mu_i x_i$.

∇^2 operador laplaciano.

1

INTRODUÇÃO: O VOLUME COMO VARIÁVEL DO CVM

Em 1951, R. Kikuchi [1] propôs um novo método, batizado de CVM — *Cluster Variation Method*, ou Método Variacional de Clusters —, para o modelamento das transições ordem/desordem observadas por exemplo em ligas metálicas e sistemas magnéticos. O método de Kikuchi abrangia todas as principais aproximações de campo médio idealizadas até então, como a de Bragg-Williams [2, 3], Bethe [4], Kirkwood [5, 6] e Kramers-Wannier [7, 8]. Todos estes métodos, inclusive o CVM, partiam da hipótese de que a única contribuição importante à energia livre da transição ordem/desordem era a configuracional.

A principal característica do CVM é a união entre a análise combinatória e a geometria tridimensional, que geralmente fornece aproximações para a entropia obtidas de modo muito mais fácil que os métodos anteriormente propostos.

O CVM pode ser encarado como uma hierarquia de aproximações, como bem salientou Kikuchi em 1986 ao revisar o seu trabalho [9]. Cada aproximação considera interações restritas a um determinado número fixo de átomos, formando uma figura geométrica (um *cluster*) indeformável no reticulado. Começando com o ponto como cluster básico, o CVM equivale à aproximação de Bragg-Williams (ou Curie-Weiss para a transição ferromagnética/paramagnética); com o par de primeiros vizinhos, o CVM fornece equações idênticas às do modelo de Bethe; com o quadrado, ao modelo de Kramers-Wannier; e assim por diante.

O procedimento original de Kikuchi para a obtenção da entropia configuracional, no entanto, é muito difícil de ser utilizado como um formalismo geral. Para o caso do tetraedro irregular (IT) no reticulado CCC, por exemplo, a dedução da expressão da entropia seguindo o método original de Kikuchi nunca foi publicado. Ainda assim, o processo é facilmente generalizado, conforme observou Barker em 1953 [10]. A partir de então, diversos métodos diferentes foram criados para a dedução da entropia configuracional [11–24].

1.1 O CVM como ferramenta para o cálculo de diagramas de fases

O interesse no CVM como ferramenta para cálculo de diagramas de fases começou com Van Baal (1973) [25] e Kikuchi e Van Baal (1974) [26], quando o CVM foi pela primeira vez utilizado com este propósito específico. Desde então, o CVM tem sido empregado com êxito no modelamento de sistemas multicomponentes, sobretudo em ligas binárias [27–31] e ternárias [32,33].

No CVM, as propriedades termodinâmicas do sistema escolhido para o modelamento são ajustadas através de alguns parâmetros, ditos parâmetros de interação do CVM relativos a este sistema. Os parâmetros de interação do CVM estão relacionados às energias de formação das superestruturas a serem modeladas [34]. Dentre as abordagens utilizadas para o ajuste destes parâmetros — que não são necessariamente únicos — podemos ressaltar três de maior importância:

- ajuste a dados experimentais de diagramas de fases ([32, por exemplo];
- ajuste a propriedades termodinâmicas, tais como dados de atividade e temperaturas críticas de ordenamento [33];
- cálculos de primeiros princípios (ou *ab-initio*), com base em determinações de estrutura eletrônica [35].

A experiência mostra que os ajustes através de dados experimentais conseguem prever satisfatoriamente a escala de temperaturas do diagrama de fases experimen-

tal, mas não reproduzem satisfatoriamente a energia de formação experimental destes superreticulados, fornecendo valores cerca de 30 a 50% menores. Por outro lado, métodos de primeiros princípios são capazes de fornecer valores muito precisos da energia de formação (a 0K) dos superreticulados (com um erro menor que 10% do valor experimental). Mesmo assim, cálculos utilizando estes dados fornecem na maior parte dos casos uma escala de temperaturas para o diagrama de fases duas a três vezes maior que a experimental. Algumas hipóteses têm sido levantadas para explicar estes fatos. Em qualquer uma delas, deve-se introduzir uma variável relativa a algum tipo de deformação do reticulado.

A primeira hipótese [36,37] propõe a introdução da entropia vibracional, ao lado da configuracional. Considera-se geralmente que estas duas contribuições sejam independentes entre si, de modo que é possível escrever

$$F = F^{conf.} + F^{vib.}, \quad (1.1)$$

sendo F a energia livre. A parte não-configuracional (ou seja, vibracional, pois as demais contribuições são desprezadas) é costumeiramente representada por uma função da temperatura e da concentração da liga, ao passo que a componente configuracional é independente da temperatura, segundo o modelo original do CVM.

Uma segunda hipótese surgiu mais recentemente, quando Kikuchi realizou uma série de implementações no CVM, em um método mais elaborado, ao qual deu o nome de CD-CVM (*Continuous Displacement Cluster Variation Method*) [38, 39]. Este método leva em conta as probabilidades das possíveis deformações que o cluster utilizado nos cálculos apresenta. O método CD-CVM exige a dedução de diversos termos de vínculo (*constraints*) para os diferentes elementos de simetria do reticulado, que são introduzidos para compatibilizar as deformações entre os diferentes clusters. O CD-CVM também requer recursos consideráveis do computador, fato que torna o método lento e de difícil implementação. No entanto, cálculos protótipos do autor comprovam que a introdução das coordenadas de posições atômicas como graus de liberdade no modelo reduzem a escala de temperaturas do diagrama de fases assim obtido em cerca de 50% relativo ao obtido quando se mantêm constantes os parâmetros de interação e o volume.

Este fato comprova que a principal deficiência da formulação atual do CVM (configuracional) é a ausência de termos que dependem da deformação do reticulado [40] (os efeitos vibracionais também podem ser encarados como termos de deformação).

1.2 Motivação e objetivos

A incorporação do volume como variável do CVM, através da inclusão da componente vibracional à energia livre, é o principal objetivo do presente trabalho. Para entendermos a real importância de outras contribuições além da configuracional para o método variacional de clusters, algumas considerações são necessárias.

As observações de Schön (1998) [41] mostraram que a introdução dos graus de liberdade magnéticos (orientações de *spin* para o ferro) no sistema Fe CCC promoveram uma aproximação entre os valores de energia de formação experimentais e calculados*.

Ormeño (2002) [35] observou um efeito similar no sistema Fe-Al CCC, partindo de dados *ab initio*. Estes dados são relativos a energia de formação a 0K de algumas superestruturas do reticulado CCC para o sistema Fe-Al. Utilizando os valores mínimos desta energia, é possível determinar um conjunto de parâmetros para o CVM. A partir destes parâmetros, calculamos o diagrama de fases. Na figura 1.1 temos lado a lado o diagrama de fases do sistema calculado com dados *ab initio* sem polarização de spin (fig. 1.1.a) e com polarização de spin (fig. 1.1.b). Observa-se que a escala de temperaturas foi reduzida aproximadamente pela metade com a introdução do ferromagnetismo.

Os resultados de Schön e Ormeño sugerem que aprimoramentos do modelo físico resultam em uma melhor descrição da termodinâmica do sistema. Este fato já havia sido sugerido por Oates et al. em 1996 [42], em relação ao protocolo CALPHAD[†].

*Os valores experimentais para a energia de formação são na verdade aproximações para a entalpia, determinados a alguma temperatura finita.

[†]o CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) foi fundado em 1973, reunindo informalmente pesquisadores no campo da termodinâmica aplicada à ciência dos materiais. O grupo foi o principal

Figura 1.1: Diagramas de fases para o sistema Fe-Al cúbico de corpo centrado calculados a partir de dados *ab initio* (a) sem polarização de spin e (b) com polarização de spin. Segundo Ormeño (2002) [35].

A polarização de spin comprovadamente reduziu a escala de temperaturas dos diagramas de Ormeño, conforme atesta a figura 1.1. No entanto, a comparação destes resultados com o diagrama de fases Fe-Al experimental (figura 1.2) mostra que a escala de temperaturas do diagrama calculado ainda é aproximadamente duas vezes maior que a do diagrama experimental.

Para comprovar que o volume tem um efeito sobre o diagrama de fases obtido pelo CVM, possivelmente capaz de reduzir ainda mais a escala de temperaturas do diagrama de fases calculado, propomos realizar um cálculo simplificado, utilizando os dados *ab initio* de Ormeño.

Basicamente, os dados *ab initio* fornecem a energia de formação (ou de coesão) de alguns compostos em função do parâmetro de rede da estrutura, sempre a 0K, conforme exemplificado na figura 1.3. No cálculo CVM configuracional, apenas os valores de equilíbrio (ou seja, os mínimos das curvas) são utilizados na obtenção dos parâmetros CVM. O volume, portanto, não pode ser determinado, porque não é na verdade uma variável do modelo. No entanto, podemos fazer uma estimativa do seu valor a partir do resultado do cálculo CVM, utilizando os parâmetros de rede correspondentes aos mínimos das curvas *ab initio*. Para cada composição, temos

responsável pela padronização e desenvolvimento dos modelos termodinâmicos usados em aplicativos comerciais existentes hoje em dia (ThermoCalc, por exemplo).

Figura 1.2: Porção do diagrama de fases experimental do sistema Fe-Al. Segundo Schön (1998) [41], utilizando dados experimentais de Inden e Pepperhoff (1990) [43]. Apenas as fases cúbicas de corpo centrado e o líquido estão representados.

um valor diferente para o parâmetro de rede, que podem ser comparados com dados experimentais.

Buckley e Kaviani (1998) [44] avaliaram experimentalmente o parâmetro de rede de ligas Fe-Al com $0.15 \leq x_{Al} \leq 0.5$ através de diferentes métodos de solidificação rápida. Estes resultados foram utilizados para comparação com o cálculo CVM. O resultado está apresentado na figura 1.4. Os cálculos foram realizados a 700 K, temperatura baixa o suficiente para termos condições de comparação com dados experimentais. Além disso, o cálculo não leva em conta a polarização de spin do ferro nesta temperatura.

A comparação entre os dados experimentais e o resultado do cálculo indica principalmente dois fatos:

1. não é possível desprezar o ferromagnetismo do ferro nos cálculos;
2. mesmo sem o ferromagnetismo, o ajuste obtido é ao menos qualitativamente

Figura 1.3: Energia de formação de um composto em função do parâmetro de rede a 0K (esquematicamente). O parâmetro de rede a_0 fornece a configuração de menor energia U_0 . O parâmetro a_m é um parâmetro de rede qualquer para o qual se deseja calcular a energia.

correto, mostrando que há uma variação de inclinação da curva para as transições ordem/desordem.

Ressaltamos ainda que os cálculos fornecem apenas o volume *médio* em função da composição. O volume não foi de forma alguma minimizado em termos dos parâmetros de interação do CVM. Esperamos que a minimização em relação ao volume e a inclusão dos efeitos vibracionais leve a resultados bastante satisfatórios. Com isto, o objetivo do presente trabalho se justifica.

1.2.1 Objetivos

Em suma, os objetivos do presente trabalho são:

- Introduzir o volume como uma variável ao Método Variacional de Clusters.
- Adicionar a componente vibracional à função energia livre de ligas metálicas no esquema de relaxação global.

Figura 1.4: Parâmetros de rede para ligas Fe-Al. A linha para as ligas desordenadas (até $x_{Al} \approx 0.2$) foi extrapolada para ressaltar a contração resultante da ordenação A2/B2. Os dados experimentais foram obtidos por Buckley e Kaviani (1998) [44]. O cálculo CVM foi realizado com os dados de Ormeño (2002) [35] a 700K e sem polarização de spin.

- Desenvolver um algoritmo de minimização em relação à composição e ao volume para a obtenção do estado de equilíbrio termodinâmico.

1.3 Organização do trabalho

O presente trabalho está organizado da seguinte maneira:

- No capítulo 2, introduzimos o formalismo de Debye-Grüneisen para o tratamento de vibrações em sistemas cristalinos (elementos puros).
- O CVM configuracional é descrito no capítulo 3.
- O capítulo 4 estende o modelo de Debye para o caso de ligas multicomponentes, com aplicação direta ao CVM.
- O capítulo 5 fornece os dados *ab initio* de P. G. G. Ormeño [35] e como utilizá-los em conexão com o CVM.

- Um método para a minimização para a energia livre do CVM será abordado no capítulo 6.
- Finalmente, o capítulo 7 apresenta as conclusões deste trabalho e algumas considerações finais.

2

VIBRAÇÕES EM SÓLIDOS

2.1 Introdução

Durante muito tempo, considerou-se que o efeito da energia livre vibracional sobre os diagramas de fases calculados seria desprezível. Em outras palavras, a variação da energia livre vibracional nas transições de fases no estado sólido teriam um efeito negligenciável. Deste modo, uma longa série de diagramas em uma vasta gama de sistemas foi calculada apenas com considerações configuracionais. Excelentes revisões, com referências a diversos cálculos, foram publicadas recentemente por C. Colinet [45,46].

Com o avanço do uso dos métodos de primeiros princípios, tornaram-se necessárias correções no cálculo de diagramas de fases. Estas correções são fundamentais porque as energias de formação *ab initio* dos compostos, determinadas sempre a 0 K através de cálculos quanto-mecânicos, devem necessariamente ser extrapoladas para temperaturas finitas. Verifica-se então que os diagramas calculados, apesar de preverem qualitativamente a topologia dos diagramas de fases, apresentam geralmente uma escala de temperaturas absolutamente incoerente, conforme descrito no capítulo 1. Esta discrepância pode ser observada em inúmeros exemplos da literatura [47–51].

Acredita-se hoje em dia que os efeitos vibracionais têm um impacto essencial sobre os diagramas de fases calculados, de forma que não podem ser desconsidera-

dos.

Neste capítulo, introduziremos as vibrações do reticulado através do modelo de Debye, que é a aproximação mais difundida e largamente utilizada [52, 53]. Iniciaremos o capítulo descrevendo o formalismo básico do modelo, começando a discussão de uma forma bastante geral no contexto da termodinâmica das vibrações. A seguir, veremos como determinar a temperatura de Debye para um elemento puro e, por extensão, para um composto substitucional, seguindo uma versão modificada do modelo de Moruzzi-Janak-Schwarz [54] ou o método proposto por Anderson [55, 56] quando são conhecidas as constantes elásticas. A utilização da energia livre vibracional em combinação com o CVM será feita no capítulo 4.

2.2 Vibrações em sólidos cristalinos

Iniciaremos a discussão considerando um reticulado cristalino com N posições, todas ocupadas por átomos da mesma espécie. Posteriormente (seção 4.1) estenderemos o modelo ao caso de ligas multicomponentes.

No reticulado, cada átomo pode oscilar em torno da sua posição de equilíbrio, sendo que a vibração de um átomo perturba o estado dos demais. Para o cálculo da energia vibracional, consideraremos cada átomo como sendo uma superposição de três osciladores harmônicos (correspondendo às três direções principais no espaço). Portanto, para os fins deste capítulo o sólido é formado de $3N$ osciladores harmônicos acoplados.

A um oscilador harmônico j , vibrando com frequência ν_j , associa-se uma energia E_j , dada por [57, 58]:

$$E_j = h\nu_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

sendo h a constante de Planck e n_j um número quântico relativo às vibrações ($0 \leq n_j \leq \infty$).

Para o sólido como um todo, definimos uma grandeza $\vec{\sigma}_{vib.}$, denominada *configuração vibracional*, dada por

$$\vec{\sigma}_{vib.} = \{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}\}, \quad (2.2)$$

que indica o estado energético (em relação às vibrações) do sistema. A energia de uma configuração $\vec{\sigma}_{vib.}$ é dada por

$$E(\vec{\sigma}_{vib.}) = \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right). \quad (2.3)$$

A energia $E(\vec{\sigma}_{vib.})$ pode ser escrita na forma

$$E(\vec{\sigma}_{vib.}) = E_0 + \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j n_j, \quad (2.4)$$

com E_0 dada por

$$E_0 = \sum_{j=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_j. \quad (2.5)$$

A energia E_0 é chamada de *energia do ponto zero*. Como será visto mais adiante, a energia livre vibracional a 0 K será dada por E_0 . Portanto, a energia livre total a 0 K será diferente da energia livre do reticulado rígido (ou seja, sem contribuições vibracionais). O estado de referência para as energias de formação (o chamado limite de segregação [59]) será desta forma diferente, mesmo a 0 K.

2.2.1 Energia livre vibracional

A função de partição (canônica) Z do sistema é escrita como

$$Z = \sum_{\vec{\sigma}_{vib}} e^{-E(\vec{\sigma}_{vib.})/k_B T} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-E(\vec{\sigma}_{vib.})/k_B T}. \quad (2.6)$$

Usando as propriedades da função exponencial, a função de partição transforma-se em

$$Z = e^{-E_0/k_B T} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-h\nu_1 n_1/k_B T} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-h\nu_2 n_2/k_B T} \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-h\nu_3 n_3/k_B T} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-h\nu_{3N} n_{3N}/k_B T} \quad (2.7)$$

ou, de forma mais compacta:

$$Z = e^{-E_0/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-h\nu_j n_j/k_B T}. \quad (2.8)$$

A somatória em (2.8) é a soma dos termos de uma série geométrica, e pode ser simplificada:

$$\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-h\nu_j n_j/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/k_B T}}. \quad (2.9)$$

A função de partição é então

$$Z = e^{-E_0/k_B T} \prod_{j=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_j/k_B T}}. \quad (2.10)$$

A energia livre de Helmholtz, $F = F(V, T)$, dada por [60]

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (2.11)$$

será portanto

$$F = E_0 + k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left(1 - e^{-h\nu_j/k_B T} \right). \quad (2.12)$$

As frequências (modos) normais de vibração ν_j são variáveis discretas, fato que dificulta o tratamento matemático subsequente das funções termodinâmicas. Porém, pode-se considerar que sejam suficientemente densas para uma aproximação contínua ser aplicável. Introduce-se portanto uma *função densidade de estados* $g(\nu)$, tal que $g(\nu)d\nu$ fornece o número de estados do sistema com frequência no intervalo compreendido entre ν e $\nu + d\nu$. A normalização de $g(\nu)$ é tal que

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 3N, \quad (2.13)$$

já que existem $3N$ modos de vibração. Desta forma, a energia livre de Helmholtz será, na notação contínua:

$$F = E_0 + k_B T \int_0^{\infty} g(\nu) \ln \left(1 - e^{-h\nu/k_B T} \right) d\nu, \quad (2.14)$$

sendo que E_0 será reescrita como

$$E_0 = \int_0^\infty g(\nu) \frac{1}{2} h \nu d\nu. \quad (2.15)$$

Alguns métodos de primeiros princípios atualmente são capazes de obter numericamente a função $g(\nu)$, que pode ser posteriormente utilizada no cálculo das funções termodinâmicas de interesse [61, por exemplo]. O cálculo no entanto tem um custo computacional elevado. Um dos métodos propostos que procura obter uma expressão aproximada para $g(\nu)$ é o modelo de Debye.

2.3 O modelo de Debye

Na aproximação de Debye, considera-se o sólido cristalino como sendo um meio elástico contínuo e homogêneo. As vibrações atômicas são deste modo substituídas por ondas elásticas propagando-se neste meio contínuo. No entanto, apenas as ondas estacionárias contribuem para a função de partição vibracional. As demais ondas são consideradas perturbações e não contribuem para o estado de equilíbrio do sistema.

2.3.1 Ondas elásticas e a função densidade de estados

Uma onda $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ (x, y e z são as coordenadas espaciais e t é o tempo) deve satisfazer a equação diferencial

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0, \quad (2.16)$$

sendo ∇^2 o operador laplaciano, dado por

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.17)$$

e C a velocidade de propagação da onda (em uma das direções de polarização).

Como apenas ondas estacionárias são relevantes para a energia livre, procuramos

uma solução para Ψ na forma [62]

$$\Psi(x, y, z, t) = \sum_{mnp} A_{mnp}(x, y, z) \cos(2\pi\nu t + \phi), \quad (2.18)$$

sendo ϕ a fase da onda, $A_{mnp} = A_{mnp}(x, y, z)$ a sua amplitude e ν a sua frequência (m, n e p são inteiros arbitrários).

Considerando o sólido como sendo um paralelepípedo de dimensões L_1, L_2 e L_3 e volume $V = L_1 L_2 L_3$, impomos como condições de contorno que a amplitude da onda Ψ anule-se nas faces do sólido. Uma solução possível é através da separação de variáveis [63], resultando em

$$\Psi(x, y, z) = \sum_h \sum_k \sum_l \alpha_{hkl} \sin\left(\frac{\pi h}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{\pi k}{L_2} y\right) \sin\left(\frac{\pi l}{L_3} z\right) \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2.19)$$

com α_{hkl} real e h, k e l inteiros quaisquer obedecendo a relação

$$\left(\frac{\pi h}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi k}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi l}{L_3}\right)^2 = \left(\frac{2\pi\nu}{C}\right)^2. \quad (2.20)$$

A equação (2.20) é a equação de um elipsóide no espaço de fases definido pelas grandezas h, k e l (h, k e l relacionam-se com o vetor de onda). Neste espaço, os valores independentes de h, k e l são tais que $h \geq 0, k \geq 0$ e $l \geq 0$, ou seja, apenas os valores de h, k e l no primeiro octante são independentes.

Salientamos ainda que, para cada valor de $\{h, k, l\}$, existem três modos de vibração associados (que em algumas direções do vetor de onda degeneram-se em apenas dois [64]), correspondendo às três direções principais de polarização da onda: uma longitudinal e duas transversais.

No espaço de fases $\{h, k, l\}$, o número de modos com frequência entre ν e $\nu + d\nu$ em uma das direções de polarização será aproximadamente igual ao volume compreendido entre os elipsóides correspondentes a ν e $\nu + d\nu$ no primeiro octante. O volume de um elipsóide cuja equação é dada por (2.20) é

$$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2L_1\nu}{C}\right) \left(\frac{2L_2\nu}{C}\right) \left(\frac{2L_3\nu}{C}\right). \quad (2.21)$$

No primeiro octante, o volume será igual à oitava parte deste valor:

$$\mathfrak{V} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2L_1 v}{C} \right) \left(\frac{2L_2 v}{C} \right) \left(\frac{2L_3 v}{C} \right), \quad (2.22)$$

ou seja,

$$\mathfrak{V} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{v}{C} \right)^3. \quad (2.23)$$

O volume compreendido entre v e $v + dv$, igual ao número de modos correspondentes a esta direção de polarização, será portanto aproximadamente igual a

$$dn_{dir.} = d\mathfrak{V} = 4\pi \frac{v^2}{C_{dir.}^3} dv. \quad (2.24)$$

Para um sólido isotrópico, o número total de modos será dado por

$$dn = 4\pi V v^2 \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right) dv, \quad (2.25)$$

sendo C_l a velocidade de propagação na direção longitudinal e C_t a velocidade de propagação na direção transversal. No entanto, a maior parte dos metais e ligas (monocristalinos) não apresenta isotropia elástica. O uso da expressão 2.25 neste caso é apenas uma primeira aproximação. Ainda assim, pode-se definir uma velocidade efetiva de propagação C_D , dada por (sólido isotrópico)*

$$\frac{3}{C_D^3} = \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3}, \quad (2.26)$$

de modo que

$$dn = 4\pi V v^2 \frac{3}{C_D^3} dv. \quad (2.27)$$

A velocidade efetiva de propagação para um sólido anisotrópico será uma média das velocidades transversais e longitudinais em todas as direções (da qual a expressão 2.26 é um caso particular) [65]:

$$\frac{3}{C_D^3} = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=1}^3 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\sin\varphi}{C_i^3} d\theta d\varphi, \quad (2.28)$$

* C_D^3 é a média harmônica (ponderada) dos cubos das velocidades de propagação longitudinal e transversais.

sendo C_i as velocidades longitudinal e transversais para um vetor de onda na direção θ, ϕ (coordenadas esféricas). A expressão acima é de difícil obtenção numérica [66], devendo-se lançar mão de métodos aproximados. Veremos mais adiante (seção 2.3.3) um modo possível de calcular C_D a partir das constantes elásticas do material.

A função densidade de estados $g(\nu)$ na aproximação de Debye será, a partir da equação 2.27

$$g(\nu) = \frac{dn}{d\nu} = 3 \cdot 4\pi V \frac{\nu^2}{C_D^3}. \quad (2.29)$$

Uma vez que o meio elástico substitui um reticulado cristalino com parâmetro de rede finito, há um mínimo comprimento de onda permitido para as vibrações. Esta condição é equivalente a uma máxima frequência de vibração, chamada frequência de corte e indicada por ν_D .

A frequência de corte ν_D é determinada através da normalização de $g(\nu)$ (eq. 2.13):

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_D} 3 \cdot 4\pi V \frac{\nu^2}{C_D^3} d\nu = 3N, \quad (2.30)$$

ou seja,

$$\nu_D = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} C_D. \quad (2.31)$$

Desta forma, a função densidade de estados $g(\nu)$ será, substituindo (2.31) em (2.29):

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 & \text{se } \nu \leq \nu_D \\ 0 & \text{se } \nu > \nu_D \end{cases}. \quad (2.32)$$

A figura 2.1 apresenta esquematicamente o comportamento de $g(\nu)$ com a frequência.

Figura 2.1: Função densidade de estados para a aproximação de Debye.

2.3.2 Energia livre

Estamos aptos a calcular a energia livre vibracional no modelo de Debye, substituindo (2.32) em (2.14). Inicialmente, E_0 será, segundo (2.15):

$$E_0 = \frac{9}{8}Nh\nu_D. \quad (2.33)$$

A energia livre, por sua vez, será

$$F = \frac{9}{8}Nh\nu_D + k_B T \int_0^{\nu_D} \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu/k_B T}) d\nu. \quad (2.34)$$

A substituição de variáveis

$$t = \frac{h\nu}{k_B T} \quad (2.35)$$

transforma 2.34 em

$$F = \frac{9}{8}Nh\nu_D + 9Nk_B T \left(\frac{k_B T}{h\nu_D^3} \right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_D}{k_B T}} t^2 \ln(1 - e^{-t}) dt. \quad (2.36)$$

Define-se neste ponto a chamada temperatura de Debye, Θ_D , dada por

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}. \quad (2.37)$$

Costuma-se ainda expandir (2.36) através de uma integração por partes, cujo resul-

tado é

$$F = \frac{9}{8}Nk_B\Theta_D + 3Nk_BT \ln \left(1 - e^{-\Theta_D/T} \right) - Nk_BTD \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (2.38)$$

na qual $D(x)$ é a função de Debye, definida por

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt. \quad (2.39)$$

2.3.2.1 A função de Debye

A função de Debye não admite primitiva em termos de funções elementares de forma fechada, e deve ser calculada numericamente. O método escolhido no presente trabalho foi a expansão em série da integral em (2.39), de forma que

$$\int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt = \Gamma(4)\zeta(4) - \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kx} \left(\frac{x^3}{k} + \frac{3x^2}{k^2} + \frac{6x}{k^3} + \frac{6}{k^4} \right), \quad (2.40)$$

sendo $\Gamma(x)$ a função gama dada por [67]

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (2.41)$$

e $\zeta(x)$ é a função zeta de Riemann definida como

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^x}. \quad (2.42)$$

Para o presente caso, $\Gamma(4) = 6$ e $\zeta(4) = \pi^4/90$.

A figura 2.2 apresenta o comportamento da função de Debye $D(\Theta_D/T)$ em função da temperatura reduzida T/Θ_D .

Do ponto de vista computacional, a expressão 2.40 não requer mais que aproximadamente 20 termos para convergir a uma precisão* de 10^{-6} , para $x \geq 0,1$, ou seja, em uma faixa de temperaturas na qual espera-se que a maioria das transições de fase ocorrerão (baixas e médias temperaturas).

*em um sistema LINUX com o compilador GNUFortran 77 (g77). Em sistemas Windows, com uma versão do mesmo compilador, a precisão é prejudicada.

Figura 2.2: Comportamento da função de Debye com a temperatura.

2.3.3 Sobre a temperatura de Debye

Combinando as equações 2.37 e 2.31, podemos escrever a temperatura de Debye na forma

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} C_D. \quad (2.43)$$

A velocidade de propagação em meios elásticos depende das constantes elásticas do material de uma forma complicada, de modo que em geral são necessárias aproximações. Toda a dificuldade reside em calcular a integral em (2.28). Naquela equação, as velocidades C_i são as velocidades longitudinal e transversais de uma onda propagando-se em um sólido cristalino em relação a um referencial inercial $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. A onda em questão provoca no ponto de coordenadas (x, y, z) um deslocamento $\vec{R} = u\hat{x} + v\hat{y} + w\hat{z}$. As equações diferenciais para u , v e w em um sólido cúbico são dadas por [68]

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right) \quad (2.44a)$$

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right) \quad (2.44b)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + c_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (c_{12} + c_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right) \quad (2.44c)$$

sendo ρ a densidade do material e c_{11} , c_{12} e c_{44} as constantes elásticas (notação usual [68, por exemplo]).

Uma solução estacionária para (2.44a-c) pode ser escrita na forma

$$\vec{R} = \vec{R}_0 \exp \left[i \left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \right) \right] \quad (2.45)$$

sendo $\vec{R}_0 = u_0 \hat{x} + v_0 \hat{y} + w_0 \hat{z}$ (u_0 , v_0 e w_0 constantes), $\vec{r} = x \hat{x} + y \hat{y} + z \hat{z}$ e $\vec{k}$ o vetor de onda, dado por $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$. O módulo de $\vec{k}$ é dado por $|\vec{k}| = k = \omega/C_i$, sendo ω a frequência angular.

A substituição de (2.45) em (2.44a-c) gera um sistema homogêneo em u , v e w que admite solução quando a seguinte equação secular é satisfeita [69–72]:

$$\begin{vmatrix} c_{11}p^2 + c_{44}(q^2 + r^2) - \rho C_i^2 & (c_{12} + c_{44})pq & (c_{12} + c_{44})pr \\ (c_{12} + c_{44})pq & c_{11}q^2 + c_{44}(p^2 + r^2) - \rho C_i^2 & (c_{12} + c_{44})qr \\ (c_{12} + c_{44})pr & (c_{12} + c_{44})qr & c_{11}r^2 + c_{44}(p^2 + q^2) - \rho C_i^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.46)$$

sendo $p\hat{x} + q\hat{y} + r\hat{z} = \vec{k}/k$. O fato de as velocidades C_i serem autovalores de uma matriz hermitiana [73] garante que as mesmas são todas reais, e correspondem às velocidades longitudinal e transversais para o vetor de onda $\vec{k}$.

Apesar de ser relativamente fácil calcular C_i a partir da equação 2.46, não se pode dizer o mesmo da integral em 2.28. G. A. Alers (1965) [66] discute uma série de aproximações possíveis de serem utilizadas no cálculo da velocidade efetiva C_D . Mais recentemente, Joardar et al. (1979) [74] sugeriram calcular C_D a partir de uma média em apenas algumas direções. Infelizmente, o método foi aplicado diretamente a cristais tetragonais e não pode ser utilizado diretamente no presente

caso.

2.3.3.1 Aproximação de Anderson

Anderson (1965) [55, 56] propôs uma aproximação alternativa utilizando as teorias de Voigt e Reuss [75, 76], recentemente revista e avaliada criticamente por Chen e Sundman (2001) [77]. Do ponto de vista prático, os diagramas de fases de interesse em engenharia são aqueles envolvendo fases multigranulares. O quanto o tamanho de grão influencia o diagrama de fases pode ser avaliado experimentalmente, mas cálculos *ab initio* são por enquanto incapazes de quantificar este efeito. No entanto, é possível aproximar o efeito a partir das teorias de Voigt e Reuss.

Voigt propôs calcular o módulo de volume (*bulk modulus*) para um agregado policristalino através de uma média, sobre todas as orientações possíveis, das tensões em um monocristal em termos de uma dada deformação. Reuss, por outro lado, propôs uma média das deformações em termos de uma dada tensão. Para os cálculos, Voigt considera que a deformação é uniforme em todo o policristal, ao passo que Reuss considera a tensão uniforme. Ambos os métodos são apenas aproximações, pois no primeiro caso as forças intergranulares não podem estar em equilíbrio; no segundo, os grãos não podem ajustar-se uns aos outros. Mesmo assim, observa-se que os módulos de volume experimentais encontram-se invariavelmente entre os valores de Reuss e Voigt, sendo este maior que aquele. Hill (1952) [75] sugeriu adotar como valor calculado a média dos valores de Reuss e Voigt. Foi sugerido referir-se a este valor como Voigt-Reuss-Hill (VRH) [77].

Um sólido policristalino é isotrópico em excelente aproximação, e podemos portanto utilizar a equação 2.26 para aproximar a equação 2.28 para C_D . Para um sólido cúbico isotrópico, definimos as constantes elásticas $\tilde{c}_{11}$, $\tilde{c}_{12}$ e $\tilde{c}_{44}$, de forma que o coeficiente de anisotropia de Zener [40] será igual a 1:

$$A = \frac{2\tilde{c}_{44}}{\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12}} = 1. \quad (2.47)$$

É costume introduzir os parâmetros de Lamé λ e μ , dados por

$$\lambda = \tilde{c}_{12} \quad (2.48a)$$

$$\mu = \tilde{c}_{44} \quad , \quad (2.48b)$$

com $\tilde{c}_{11}$ calculado a partir da equação 2.47.

Com a isotropia, a equação secular 2.46 toma a forma

$$\begin{vmatrix} \mu + (\lambda + \mu)p^2 - \rho C_l^2 & (\lambda + \mu)pq & (\lambda + \mu)pr \\ (\lambda + \mu)pq & \mu + (\lambda + \mu)q^2 - \rho C_t^2 & (\lambda + \mu)qr \\ (\lambda + \mu)pr & (\lambda + \mu)qr & \mu + (\lambda + \mu)r^2 - \rho C_t^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.49)$$

No entanto, sendo o sólido isotrópico, as velocidades de propagação longitudinal e transversais devem ser as mesmas para qualquer direção do vetor de onda $\vec{k}$. Em particular, para $p = q = r = 1/\sqrt{3}$ (correspondendo a $k_x = k_y = k_z = k/\sqrt{3}$), a equação 2.49 tem como raízes [68, 78]

$$C_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad (2.50a)$$

$$C_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2.50b)$$

É possível resolver a equação 2.49 mesmo no caso geral em que $p \neq q \neq r$, com um pouco mais de trabalho algébrico (em qualquer caso, é uma equação cúbica com três raízes reais). O resultado será o mesmo. Podemos identificar a velocidade transversal porque a sua multiplicidade na equação 2.49 é 2. A densidade ρ do material é dada por

$$\rho = \frac{Nm}{V} \quad (2.51)$$

sendo m a massa do átomo formador da estrutura cristalina.

Os parâmetros de Lamé relacionam-se ao módulo de volume (*bulk modulus*) B e ao coeficiente de Poisson σ_p da seguinte maneira [78, 79]:

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2\sigma_p}{1 - 2\sigma_p} \quad (2.52)$$

e

$$B = \lambda + \frac{2}{3}\mu. \quad (2.53)$$

Nas equações 2.52 e 2.53, B e σ_p são relativos ao sólido policristalino, calculados pela aproximação VRH:

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (2.54)$$

e

$$\sigma_p = \frac{\sigma_V + \sigma_R}{2}, \quad (2.55)$$

com B_V , σ_V , B_R , e σ_R os módulos de volume e os coeficientes de Poisson nas aproximações de Voigt e Reuss, respectivamente, dados por

$$B_V = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (2.56a)$$

$$\sigma_V = \frac{c_{11} + 4c_{12} - 2c_{44}}{2(2c_{11} + 3c_{12} + c_{44})} \quad (2.56b)$$

e

$$B_R = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (2.57a)$$

$$\sigma_R = \frac{1}{2} \frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) - 2c_{44}(c_{11} - 3c_{12})}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12}) + c_{44}(3c_{11} + c_{12})} \quad (2.57b)$$

Usando (2.26), (2.51) e (2.50a-b), a temperatura de Debye será (eq. 2.43)

$$\Theta_D = f(\sigma_p) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{h}{k_B} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{B}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.58)$$

sendo que a função $f(\sigma_p)$, representada na figura 2.3, é dada por

$$f(\sigma_p) = \left\{ \frac{1}{3} \left[\frac{1 + \sigma_p}{3(1 - \sigma_p)} \right]^{3/2} + \frac{2}{3} \left[\frac{2(1 + \sigma_p)}{3(1 - 2\sigma_p)} \right]^{3/2} \right\}^{-1/3}. \quad (2.59)$$

Introduzindo o raio de Wigner-Seitz, definido por [68]

$$r_{ws} = \left(\frac{3V}{4\pi N} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.60)$$

Figura 2.3: Gráfico da função $f(\sigma_p)$, dada pela equação 2.59. As setas indicam os valores adotados pela aproximação de Moruzzi et al.

reescrevemos (2.58) como

$$\Theta_D = f(\sigma_p) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \frac{h}{k_B} \left(\frac{r_{ws} B}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.61)$$

2.3.3.2 Aproximação de Moruzzi-Janak-Schwarz

Apesar da aproximação de Anderson fornecer resultados bastante precisos em comparação com métodos numéricos para obter C_D a partir da equação 2.28, infelizmente nem sempre é possível obter constantes elásticas calculadas *ab initio*. Nestes casos, uma aproximação adicional é necessária.

Um sólido isotrópico, homogêneo e perfeitamente elástico (ou seja, um material contínuo idealizado) apresenta um coeficiente de Poisson igual a $1/3$ [80]. Portanto, fazer esta hipótese para o presente caso é uma aproximação razoável.

O procedimento acima é análogo ao método de Moruzzi, Janak e Schwarz [54]. No entanto, estes autores determinaram semi-empiricamente o coeficiente $f(\sigma_p)$, resultando em um coeficiente de Poisson aproximadamente igual a 0.364. Conforme

verificado por Chen e Sundman (2001) [77], este método é relativamente impreciso para a maior parte dos metais. Ainda assim, principalmente para compostos intermetálicos, este é muitas vezes a única forma possível de se avaliar a temperatura de Debye quando não se dispõe das constantes elásticas.

Para obter o módulo de volume, deve-se neste caso realizar um ajuste a partir da energia de coesão a 0 K. Isto será detalhado na seção 5.1.1.

2.3.4 A hipótese de Grüneisen

Em todo o formalismo do presente capítulo até este ponto, sempre consideramos os modos (frequências) de vibração como constantes com a temperatura. A temperatura tem por efeito ativar os modos de vibração, de forma que, em baixas temperaturas, apenas alguns modos estão excitados, enquanto em altas temperaturas todos os modos estarão ativados. Vários pesquisadores avaliaram experimentalmente, através de medidas de calor específico, a validade do formalismo de Debye [65, 69, 70, por exemplo]. Verificou-se que, apesar de Θ_D não ser constante com a temperatura, a variação encontra-se dentro de uma faixa de erro de $\pm 10\%$ do valor teórico, podendo portanto ser considerada constante, avaliando-se os erros intrínsecos do modelo. No entanto, o efeito do volume sobre os modos de vibração também devem ser considerados, uma vez que a equação de estado [81]

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (2.62)$$

precisa ser calculada de forma a fornecer a condição de equilíbrio em temperaturas finitas (p é a pressão do sistema).

Voltando à formulação discreta das vibrações em sólidos, devemos considerar como o volume afeta os modos ν_j de vibração. A primeira hipótese levantada, como dito no parágrafo anterior, é que estes modos sejam independentes da temperatura. Uma conjectura adicional é que os modos ν_j sejam funções exclusivamente do volume. No entanto, a forma das funções $\nu_j(V)$ não é conhecida *a priori*.

Grüneisen formulou uma hipótese pela qual uma variação relativa na frequência

é proporcional a uma variação relativa do volume. Em termos matemáticos,

$$\frac{dv_j}{v_j} = -\gamma \frac{dV}{V}. \quad (2.63)$$

O sinal negativo em (2.63) indica que quando o volume aumenta, a frequência diminui. Isto está relacionado à maior separação entre os átomos, o que aumenta o “tamanho” da ligação, além de enfraquecê-la. A constante γ é o chamado parâmetro de Grüneisen, que está relacionado com a dilatação térmica do material [82].

Se (2.63) vale para qualquer v_j , deve valer para a frequência de corte de Debye ν_D . Como a temperatura de Debye Θ_D é proporcional a ν_D (eq. 2.37), uma relação análoga a (2.63) deve ser satisfeita, ou seja:

$$\frac{d\Theta_D}{\Theta_D} = -\gamma \frac{dV}{V}, \quad (2.64)$$

ou

$$\Theta_D = \Theta_D^0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma = \Theta_D^0 \left(\frac{r_{ws}^0}{r_{ws}} \right)^{3\gamma}, \quad (2.65)$$

onde Θ_D^0 é a temperatura de Debye calculada para um certo volume V_0 (ou equivalentemente para um dado raio de Wigner-Seitz r_{ws}^0), usualmente o volume (o raio de Wigner-Seitz) de equilíbrio.

Utilizando (2.61) para calcular a derivada de Θ_D em (2.64), lembrando ainda que $B = B(V)$ [81], chegamos a seguinte expressão para γ :

$$\gamma = -\frac{1}{6} - \frac{V}{2B} \frac{dB}{dV}. \quad (2.66)$$

Por sua vez, o módulo de volume* é dado por [83]

$$B = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T. \quad (2.67)$$

Estamos interessados em calcular o parâmetro de Grüneisen a 0 K, pois é a única temperatura na qual temos dados (de primeiros princípios). No zero absoluto, (2.67)

*isotérmico. Ver a seção 2.3.5.4.

assume a forma*

$$B = V \left(\frac{\partial^2 U^{conf.}}{\partial V^2} \right), \quad (2.68)$$

onde $U^{conf.}$ representa a parte configuracional da energia livre a 0K. para um elemento puro, a entropia a 0K não contribui para a energia livre ($F = U - TS$). Portanto, $U^{conf.}$ é a energia interna configuracional a 0K. Com isso, o parâmetro de Grüneisen é reescrito como

$$\gamma = -\frac{2}{3} - \frac{V^2}{2B} \frac{\partial^3 U^{conf.}}{\partial V^3}. \quad (2.69)$$

A equação 2.69 foi obtida inicialmente por Slater (1939) [84]. No entanto, observa-se experimentalmente que (2.69) fornece resultados incoerentes [85, por exemplo]. Ainda assim, os valores calculados são sempre em torno de 1/3 maiores que os observados.

A discrepância surge da própria hipótese de Grüneisen, pela qual todos os estados (frequências) de vibração estão excitados em qualquer temperatura. No entanto, considerações quanto-mecânicas mais elaboradas concluem que isto não acontece. Dugdale e MacDonald (1953) [86] verificaram que, para corrigir a equação 2.69, deve-se considerar o módulo de volume para qualquer pressão (e não apenas para $p = 0$). Os autores então corrigiram a expressão 2.69 aplicando uma pressão infinitesimal ao sistema, obtendo uma equação para o módulo de volume que, para $p \rightarrow 0$, fornece para γ

$$\gamma = -1 - \frac{V^2}{2B} \frac{\partial^3 U^{conf.}}{\partial V^3}. \quad (2.70)$$

Na prática, o resultado é o mesmo que, *ad hoc*, subtrair 1/3 do segundo membro da equação 2.69.

A expressão (2.69) é válida apenas no limite de altas temperaturas, quando todos os estados estão excitados, conforme salientam Moruzzi et al. [54]. No entanto, a equação (2.70) é válida para baixas e médias temperaturas, região de interesse para o cálculo de diagramas de fases. Além disso, (2.70) fornece $\gamma \equiv 0$ para a aproximação harmônica, indicando que não há dilatação térmica, como esperado [68].

*desprezando a energia do ponto zero e supondo que $F = F^{conf.} + F^{vib.}$ e portanto $F = U^{conf.} + UF^{vib.}$.

2.3.5 Propriedades termodinâmicas derivadas

Minimizada a energia livre, é possível calcular (em princípio) qualquer propriedade termodinâmica derivada, dentro do formalismo de Debye-Grüneisen. Do ponto de vista termo-metalúrgico, estas propriedades são as capacidades térmicas a volume e pressão constantes (C_v e C_p , respectivamente) e o coeficiente de expansão térmica α_T , além do módulo de volume isotérmico B^* (ou o seu inverso, o fator de compressibilidade κ). O apêndice C fornece o formalismo matemático estritamente necessário para a manipulação de derivadas parciais em termodinâmica.

A partir da equação 2.38 para a energia livre, derivam-se todas as propriedades acima citadas. Os valores de interesse são aqueles para o raio de Wigner-Seitz de equilíbrio (para o qual F é mínimo), obtidos pelo método exposto na seção 6.1.2.1.

O módulo de volume adiabático B_S também será calculado na aproximação de Debye-Grüneisen, e será demonstrado que a diferença entre B e B_S para metais ou ligas não influencia o resultado dos cálculos.

2.3.5.1 Capacidade térmica a volume constante

A capacidade térmica a volume constante é dada por

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_v, \quad (2.71)$$

pois

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v \quad (2.72)$$

Com isto, tereremos, na aproximação de Debye-Grüneisen,

$$C_v = 12Nk_B D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{9Nk_B}{e^{\Theta_D/T} - 1} \frac{\Theta_D}{T}. \quad (2.73)$$

*indicaremos o módulo de volume isotérmico simplesmente por B quando não houver possibilidade de confusão.

2.3.5.2 Coeficiente de expansão térmica

Para α_T , temos

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.74)$$

Para calcular α_T a partir da equação 2.74, utilizamos a relação de Maxwell (ver apêndice C)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad (2.75)$$

que pode ser expandida em

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.76)$$

A primeira derivada no segundo membro da equação 2.76 pode ser obtida a partir da equação para a energia livre de Debye-Grüneisen, lembrando que

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (2.77)$$

e portanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (2.78)$$

Quanto à última derivada em (2.76), ela pode ser obtida a partir da definição do módulo de volume isotérmico:

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \quad (2.79)$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{B}. \quad (2.80)$$

O coeficiente de expansão térmica será portanto

$$\alpha_T = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (2.81)$$

A derivada na última equação será na aproximação de Debye-Grüneisen,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) = \frac{\gamma}{V} \left[12Nk_B D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{9Nk_B}{e^{\Theta_D/T} - 1} \frac{\Theta_D}{T} \right] = \frac{\gamma}{V} C_v. \quad (2.82)$$

na qual foi utilizada a equação 2.73 para C_v . O coeficiente de expansão térmica será portanto

$$\alpha_T = \frac{\gamma C_v}{BV} \quad (2.83)$$

2.3.5.3 Capacidade térmica a pressão constante

A relação entre C_p , C_v , α_T e B , demonstrável através das relações de Maxwell, é (ver apêndice C) [83]

$$C_p = C_v + \alpha_T^2 BTV. \quad (2.84)$$

Portanto, C_p pode ser obtido facilmente assim que as demais grandezas tenham sido determinadas.

2.3.5.4 Sobre o(s) módulo(s) de volume

No equacionamento da propagação de uma onda em um meio elástico ou cristalino, surgem derivadas da pressão em relação ao volume que convencionou-se chamar de módulo de volume (*bulk modulus*). O módulo de volume B utilizado no equacionamento é uma variável puramente mecânica, que, por definição é dado por [81]

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}. \quad (2.85)$$

A derivação deve ser feita levando-se em conta todas as possíveis dependências do volume com outras variáveis. No entanto, dependendo das condições físicas impostas ao sistema, algumas aproximações são feitas para auxiliar o cálculo.

Em temperaturas suficientemente baixas, um reticulado infinito, perfeito e sem impurezas terá uma condutividade térmica tendendo ao infinito [86]. Conseqüentemente, mudanças ocorridas durante a propagação de uma onda serão isotérmicas, e portanto podemos calcular B a partir de

$$B(T \rightarrow 0) = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T. \quad (2.86)$$

No entanto, em temperaturas muito altas, as deformações ondulatórias ocorrerão

de forma praticamente adiabática [86], de forma que B deve ser calculado utilizando

$$B(T \rightarrow \infty) = B_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_S. \quad (2.87)$$

As duas situações apresentadas acima são os casos limites. Em geral, o valor de B obtido experimentalmente situa-se entre aqueles dois valores. Entretanto, é possível determinar termodinamicamente a relação entre B isotérmico (que indicaremos simplesmente por B) e B_S (ver apêndice C):

$$\frac{B_S}{B} = \frac{C_p}{C_v}, \quad (2.88)$$

Substituindo os valores de C_p e C_v na equação acima, obtemos, na aproximação de Debye-Grüneisen:

$$\frac{B_S}{B} = 1 + \alpha_T \gamma T. \quad (2.89)$$

Valores experimentais destas grandezas podem ser obtidos para alguns metais puros a temperatura ambiente, de forma que podemos estimar B_S a partir deles. A tabela 2.1 fornece estes valores para temperaturas de 0, 300 e 1300K.

Tabela 2.1: Valores experimentais para o parâmetro de Grüneisen e para o coeficiente de expansão térmica linear (igual a 1/3 do coeficiente de expansão térmica volumétrico) a 20°C para alguns metais. Segundo Cottrell (1965) [85]. Os valores de B_S/B foram calculados a partir da equação 2.89.

elemento	γ	$\alpha_T/3$ (10^{-6} K^{-1})	B_S/B T=0K	B_S/B T=300K	B_S/B T=1300K
Ag	2.40	19.7	1	1.0426	1.1844
Al	2.17	24.0	1	1.0469	1.2031
Au	3.03	14.2	1	1.0387	1.1678
Cu	1.96	16.5	1	1.0291	1.1261
Fe	1.60	11.7	1	1.0168	1.0730
K	1.34	83.0	1	1.1001	1.4338
Li	1.17	56.0	1	1.0590	1.2555
Na	1.25	71.0	1	1.0799	1.3461
Ni	1.88	13.6	1	1.0225	1.0975
Pt	2.54	8.90	1	1.0203	1.0882

A tabela 2.1 indica que, a medida em que a temperatura aumenta, a diferença

entre B_S e B cresce, atingindo para o potássio 43% a 1300K. Para o ferro, a diferença limita-se a 7% a mesma temperatura.

Computacionalmente, no entanto, a diferença entre B_S e B não influi no cálculo. O modelo de Debye fornece como parâmetros a temperatura de Debye Θ_D e o parâmetro de Grüneisen γ . No equacionamento, considera-se que γ é único, invariante com o volume e com a temperatura. Portanto, podemos adotar o valor calculado em qualquer temperatura, pois este valor deve ser igual em qualquer temperatura. O mesmo vale em relação ao volume. Em particular, escolhemos calcular γ no zero absoluto e no volume de equilíbrio a esta temperatura. Ora, a 0K, $B_S = B$, e o módulo de volume é determinado inequivocamente neste caso; portanto γ está definido. A temperatura de Debye, por outro lado, é considerada independente da temperatura, mas varia com o volume. Determinando-a a 0K no volume de equilíbrio fornece desta forma um valor válido para qualquer temperatura *e no volume de equilíbrio a 0K**. Para volumes diferentes, utiliza-se a equação 2.65. Definidos estes dois parâmetros, todas as funções termodinâmicas necessárias ao cálculo são determinadas em qualquer temperatura. Com os valores destas funções, calcula-se o módulo de volume isotérmico na aproximação de Debye e as demais funções termodinâmicas derivadas, inclusive B_S .

Portanto, a partir daqui, ao mencionarmos o módulo de volume, estaremos fazendo referência ao módulo de volume isotérmico. Para evitar possíveis confusões, deixaremos isto explícito nas situações em que possam surgir dúvidas.

2.4 Efeito da temperatura sobre as curvas de energia livre

2.4.1 Energia do ponto zero

Os dados *ab initio* são invariavelmente obtidos a 0 K. Nesta condição, os átomos estão “congelados” em suas posições de equilíbrio. Desta forma, a entropia será

*que é diferente do volume de equilíbrio a temperaturas finitas.

puramente configuracional*. Para um elemento puro advém deste fato a terceira lei da termodinâmica, já que o número de microestados acessíveis e distinguíveis a tal sistema é único, resultando em uma entropia (configuracional e, a 0 K, também vibracional) nula.

Mesmo a 0 K, no entanto, as vibrações contribuem para a energia de coesão através da chamada energia do ponto zero (cf. eq. 2.15). São três os principais efeitos acarretados pela energia do ponto zero sobre a energia de coesão em função do raio de Wigner-Seitz:

1. A energia de equilíbrio (mínimo da curva) aumenta, ou seja, há uma diminuição da estabilidade do sistema;
2. o raio de equilíbrio é maior que o equivalente para o reticulado rígido. Há portanto algo similar a uma dilatação[†];
3. o módulo de volume no raio de equilíbrio, avaliado pela curvatura ou, equivalentemente, pela derivada segunda, decresce. Isto atesta, além da diminuição da estabilidade, o enfraquecimento das forças interatômicas.

Apesar do exposto acima, a magnitude dos efeitos indicados é bastante limitada. Dentro do modelo de Debye, a energia do ponto zero para o Fe CCC (por exemplo), com $\Theta_D \approx 450K$, é calculada em torno de 0,05 eV/átomo, ao passo que o módulo da energia de coesão situa-se ao redor de 5 eV/átomo. A variação é portanto em torno de 1%. Como veremos a seguir, os efeitos da temperatura são bem mais pronunciados.

2.4.2 Temperaturas finitas

Quando o sistema é levado a temperaturas acima de 0 K, acontecem efeitos similares ao indicado acima, com uma diferença fundamental, contudo: há uma estabilização do sistema, conforme representado esquematicamente na figura 2.4.

*estamos desprezando as demais contribuições à energia livre além das vibracionais e configuracionais.

[†] não é de fato uma dilatação, pois estamos comparando o sistema com uma situação hipotética.

Figura 2.4: Efeito da temperatura sobre as curvas de energia livre em função do raio de Wigner-Seitz quando são consideradas as contribuições vibracionais.

Com o comportamento indicado na figura 2.4, a energia* do sistema tende a tornar-se mais estável com o aumento da temperatura; no entanto, como o módulo de volume também claramente diminui, há uma indicação de que as forças interatômicas tornam-se cada vez menores, levando em último caso à fusão. O aumento do raio de Wigner-Seitz de equilíbrio corrobora este argumento. No entanto, a fusão não pode ser modelada com precisão nesta aproximação, pois os erros seriam por demais grosseiros na sua determinação. De qualquer maneira, os novos volume e energia de equilíbrio devem ser determinados em qualquer temperatura.

*tanto a energia livre quanto a energia de coesão.

3

CONTRIBUIÇÕES CONFIGURACIONAIS AO CVM

Neste capítulo introduziremos o método variacional de clusters seguindo uma descrição que chamaremos de tradicional. Com isto queremos dizer que a descrição realizada nesta primeira parte diz respeito apenas às contribuições configuracionais à energia livre. Excelentes trabalhos sobre o método já foram publicados ao longo de seus 50 anos de história [9, 32, 45, 46, 87–90], de modo que não é necessário entrarmos em muitos detalhes aqui.

A abordagem para a descrição do método será através da definição das funções termodinâmicas em termos das variáveis de controle do cálculo para, a seguir, realizar a minimização em termos destas variáveis. Assim, realizada a otimização do potencial termodinâmico, teremos a condição de equilíbrio termodinâmico.

3.1 Probabilidades de ocupação

Imaginemos um cristal perfeito, em qualquer um dos reticulados de Bravais. O cristal é formado por N átomos. Como não consideramos lacunas (cristal perfeito), o número de átomos N é igual ao número de posições do reticulado. Podemos ainda considerar que existem diferentes tipos de átomos (espécies). Para um composto metálico multicomponente, caso que nos interessa, os átomos subdividem-se

Figura 3.1: Tetraedro irregular (IT) no reticulado cúbico de corpo centrado, utilizado como *cluster* básico no presente projeto.

de acordo com os elementos formadores da liga. No cristal definido acima, existem teoricamente interações entre todos os átomos. No entanto, considerar toda a escala de interação atômica é algo impraticável analiticamente, mas também desnecessário, pois as interações químicas em ligas são geralmente de curto alcance. Faz-se portanto necessário a utilização de alguma aproximação, entre as quais encontra-se o CVM.

Para o Método Variacional de Clusters (CVM), apenas interações entre um certo número (fixo) de átomos, em uma determinada geometria, são levadas em conta. Existem diversas aproximações dentro do contexto do CVM, dependendo do reticulado cristalino e do grau de precisão desejado [9, 90]. Para cada uma destas aproximações utiliza-se uma entidade geométrica denominada *cluster*. Somente as correlações limitadas a um cluster e entre clusters com o mesmo tamanho e geometria são consideradas.

Para o presente trabalho, escolhemos trabalhar com o reticulado cúbico de corpo centrado (CCC), utilizando o tetraedro irregular (IT), mostrado na figura 3.1, como *cluster*. As posições α , β , γ e δ indicadas na figura 3.1 definem quatro subreticulados de pontos dentro do reticulado original.

Existem diversos modos de ocupação de um tetraedro. Em uma liga binária A-B, por exemplo, uma ocupação possível para o tetraedro da figura 3.1 é {ABBA}. Isto significa que as posições α e δ estão ocupadas por um átomo da espécie A, enquanto as posições β e γ estão ocupadas por um átomo B. Deve-se reparar que {ABBA} é uma configuração diferente de, digamos, {AABB}, de maneira que a ordem é importante na notação. De maneira geral, uma configuração {ijkl} do tetraedro indica que há um átomo da espécie i ocupando a posição α do tetraedro, um átomo do tipo j na posição β , etc. Cada configuração {ijkl} apresenta uma probabilidade de ocorrência que indicaremos por $\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$. Estas probabilidades são as variáveis independentes do CVM, em função das quais são escritas todas as grandezas termodinâmicas.

3.1.1 Probabilidades de subcluster e relações de redução

Considerando o tetraedro irregular como cluster básico, os *subclusters* com menor número de átomos (pontos, pares e triângulos) apresentam igualmente probabilidades de ocupação. No entanto, apenas as probabilidades de tetraedro são independentes. As demais probabilidades são escritas tratando-as como funções dependentes.

O tetraedro irregular é decomposto em cinco tipos de subclusters pontos (α , β , γ e δ), pares de primeiros vizinhos ($\alpha\gamma$, $\alpha\delta$, $\beta\gamma$ e $\beta\delta$), pares de segundos vizinhos ($\alpha\beta$ e $\gamma\delta$), triângulos ($\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\delta$, $\alpha\gamma\delta$ e $\beta\gamma\delta$) e o tetraedro propriamente dito ($\alpha\beta\gamma\delta$). As probabilidades de subcluster são escritas em função das probabilidades de tetraedro através das chamadas relações de redução, que surgem através da teoria das probabilidades [41]:

Probabilidades de ponto:

$$\rho_i^\alpha = \sum_{jkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_j^\beta = \sum_{ikl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_k^\gamma = \sum_{ijl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_l^\delta = \sum_{ijk} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (3.1a)$$

Probabilidades de pares de primeiros vizinhos:

$$\rho_{ik}^{\alpha\gamma} = \sum_{jl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{il}^{\alpha\delta} = \sum_{jk} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{jk}^{\beta\gamma} = \sum_{il} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{jl}^{\beta\delta} = \sum_{ik} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (3.1b)$$

Probabilidades de pares de segundos vizinhos:

$$\rho_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{kl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{kl}^{\gamma\delta} = \sum_{ij} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (3.1c)$$

Probabilidades de triângulos:

$$\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} = \sum_l \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} = \sum_k \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} = \sum_j \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} = \sum_i \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (3.1d)$$

As probabilidades de tetraedros estão necessariamente normalizadas:

$$\sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = 1. \quad (3.2)$$

Uma relação adicional pode ser obtida entre a fração molar x_i do elemento i e as probabilidades de ponto:

$$x_i = \frac{\rho_i^\alpha + \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta}{4}. \quad (3.3)$$

As funções termodinâmicas integrais devem ser escritas em termos das variáveis de ocupação, ou seja, das probabilidades de tetraedro. Na próxima seção delinearemos como isto é feito no contexto da aproximação do IT no reticulado CCC.

As estruturas definidas pelo IT no reticulado CCC encontram-se na tabela 3.1. Para um sistema binário, existem 6 estruturas: duas desordenadas A2; B2, B32 e duas D0₃. Em um sistema ternário, além das $3 \cdot 6 - 3 = 15$ estruturas dos três sub-sistemas binários, existem mais 6 estruturas ordenadas ternárias, designadas na notação Strukturbericht por L1₀ (3 delas) e F43m (as três restantes). Finalmente, para um sistema quaternário existem mais 24 estruturas, subdivididas em três F43m, além das estruturas oriundas dos ternários. Não é possível tratar estruturas quinárias ou com mais de cinco elementos na aproximação do IT.

Tabela 3.1: Estruturas definidas pelo IT no reticulado CCC para um sistema binário A-B

Estrutura	Probabilidades de ponto
A2 (A ou B- desordenado)	$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta = \rho_i^\gamma = \rho_i^\delta$
B2	$\rho_i^\alpha = \rho_i^\beta \neq \rho_i^\gamma = \rho_i^\delta$
B32	$\rho_i^\alpha \neq \rho_i^\beta = \rho_i^\gamma \neq \rho_i^\delta, \rho_i^\alpha = \rho_i^\delta$
D0 ₃ (A ₃ B ou AB ₃)	$\rho_i^\alpha \neq \rho_i^\beta = \rho_i^\gamma = \rho_i^\delta$

3.2 Energia livre configuracional

3.2.1 Energia interna

Considerando que uma configuração $\{ijkl\}$ apresenta uma energia de interação dada por $\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$, a energia interna de um cristal com N posições será dada por

$$U = 6N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (3.4)$$

O fator 6 é necessário para uma contagem correta do número de tetraedros por posição do reticulado (ver apêndice B). Como apenas considerações configuracionais são levadas em conta, as energias $\epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ são constantes com a temperatura e composição. O volume não pode ser considerado nesta aproximação.

Uma maneira alternativa de escrever a energia interna é

$$U = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} U_{ijkl}^0, \quad (3.5)$$

sendo que

$$U_{ijkl}^0 = 6N \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (3.6)$$

3.2.2 Entropia

A entropia configuracional no CVM é escrita em termos das probabilidades de cluster e subclusters. Uma dedução encontra-se no apêndice A. Existem diferentes

métodos para atingir este objetivo [1, 9, 41, 89, 90], alguns fundamentados em considerações geométricas, outros em características estatísticas do modelo. Uma expressão explícita para a entropia do reticulado CCC na aproximação do IT é

$$\begin{aligned}
 S = -Nk_B \left[6 \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 3 \sum_{ijk} \left(\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \right) + \frac{3}{2} \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \rho_{ij}^{\gamma\delta} \ln \rho_{ij}^{\gamma\delta} \right) + \right. \\
 \left. + \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\gamma} \ln \rho_{ij}^{\alpha\gamma} + \rho_{ij}^{\alpha\delta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\delta} + \rho_{ij}^{\beta\gamma} \ln \rho_{ij}^{\beta\gamma} + \rho_{ij}^{\beta\delta} \ln \rho_{ij}^{\beta\delta} \right) - \right. \\
 \left. - \frac{1}{4} \sum_i \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_i^\beta \ln \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma \ln \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta \ln \rho_i^\delta \right) \right], \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Existem diferentes modos de expressar mais compactamente a equação acima [41, 90]; no entanto, a equação 3.7 é mais adequada quando se quer visualizar a dependência com as diferentes probabilidades de cluster e subcluster. Isto é extremamente necessário para a derivação das equações para o *Natural Iteration Method* (seção 6.1).

3.2.3 O grande potencial

A energia livre de Helmholtz para o sistema, função da temperatura, do volume da composição, é escrita como

$$F = U - TS, \quad (3.8)$$

sendo T a temperatura absoluta. No entanto, ao realizar um cálculo de equilíbrio, é preferível trabalhar com potenciais químicos ao invés das composições. Este fato é melhor justificado se considerarmos, digamos, duas fases ϕ e θ em equilíbrio em um sistema binário A-B, para o qual em geral

$$x_A^\phi \neq x_A^\theta, \quad (3.9)$$

onde x_A^ξ é a fração molar de A na fase ξ , mas

$$\mu_A^\phi = \mu_A^\theta, \quad (3.10)$$

sendo μ_A^ξ o potencial químico do elemento A na fase ξ . Assim, fixando os potenciais químicos no início do cálculo, é possível em princípio obter as composições como resultado. Este procedimento é mais simples do que definir a composição média da liga e posteriormente calcular as composições das fases e os potenciais químicos.

Para podermos realizar esta mudança de variáveis, faz-se necessário o uso de uma transformada de Legendre [83]. Com isto, passaremos a trabalhar não mais com a energia livre de Helmholtz, mas sim com o chamado Grande Potencial Ω , dado por

$$\Omega = U - TS - N \sum_i \mu_i x_i \quad (3.11)$$

A soma na expressão anterior estende-se por todos os componentes do sistema, e x_i é a fração molar do elemento i na fase em que se encontra. No equilíbrio, verifica-se relação de Euler [57]; o grande potencial será portanto [91]

$$\Omega = -pV, \quad (3.12)$$

sendo p a pressão do sistema. No caso puramente configuracional, não definem-se pressão e volume; neste caso, portanto,

$$\Omega = 0 \quad (3.13)$$

e

$$F = N \sum_i \mu_i x_i. \quad (3.14)$$

Devemos salientar que a transformação acima não é, estritamente falando, uma transformação de Legendre, pois não é possível no presente caso escrever de maneira fechada a composição em termos dos potenciais químicos. Ainda assim, *no equilíbrio*, o potencial Ω definido acima é numericamente igual ao Grande Potencial termodinâmico [41, 92], e o seu uso está portanto justificado.

Os potenciais químicos não são todos independentes, uma vez que relacionam-se ao hiperplano tangente à $\Omega(\mu_i)$ no espaço $\{\mu_i\}$. Portanto, é necessário realizar uma transformação nos potenciais químicos de forma a eliminar uma das variáveis.

Uma possibilidade é introduzir os chamados potenciais efetivos μ_i^* tal que

$$\sum_i \mu_i^* = 0. \quad (3.15)$$

Com isto, os potenciais efetivos são escritos linearmente em função dos potenciais químicos μ_i na forma

$$\mu_i^* = \mu_i - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \mu_j, \quad (3.16)$$

sendo n o número de componentes da liga.

A função termodinâmica a ser minimizada neste caso será uma transformação da equação 3.11, passando da função Ω para uma função que chamaremos Ξ , dada por

$$\Xi = U - TS - N \sum_i \mu_i^* x_i. \quad (3.17)$$

Fazendo uso da equação 3.3, é possível demonstrar que se pode escrever Ξ apenas em termos das probabilidades de tetraedro e de subclusters na forma

$$\Xi = U - TS - \frac{N}{4} \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*), \quad (3.18)$$

sendo que tanto a energia interna U quanto a entropia S são funções das probabilidades através das equações 3.4 e 3.7, respectivamente.

No equilíbrio, o grande potencial Ω anula-se identicamente. A função Ξ , por outro lado, assume nesta condição um valor constante, dado por

$$\Xi = \frac{N}{n} \sum_{i=1}^n \mu_i. \quad (3.19)$$

Com a equação acima, é possível inverter a equação 3.16, obtendo os potenciais padrões μ_i em função dos potenciais efetivos μ_i^* :

$$\mu_i = \mu_i^* + \frac{\Xi}{N}. \quad (3.20)$$

A função Ξ é a função a ser minimizada no CVM configuracional, em relação às probabilidades de tetraedro, para a obtenção da configuração de equilíbrio ter-

modinâmico. Veremos no capítulo 4 como estender o domínio desta função com a inclusão do volume como variável. O processo de minimização será discutido no capítulo 6.

4

O MODELO DE DEBYE NO CVM

Neste capítulo, estenderemos o CVM configuracional, visto no capítulo 3, adicionando o volume como variável e as vibrações do reticulado, com a aplicação do modelo de Debye. O modelo, desenvolvido para elementos puros no capítulo 2, será estendido para o caso de ligas através de um formalismo chamado de relaxação global.

4.1 Relaxação

A energia livre vibracional de um sólido constituído por uma única espécie atômica é dada por (2.38). Os parâmetros desta equação — Θ_D e γ , os parâmetros de Debye-Grüneisen — podem ser obtidos utilizando-se dados de primeiros princípios (capítulo 5). Em analogia ao modelo de Debye original, podemos obter os parâmetros de Debye-Grüneisen para compostos intermetálicos ordenados ou soluções sólidas desordenadas utilizando-nos do mesmo meio — dados *ab initio*. Matematicamente, o procedimento é o mesmo, mas fisicamente, há uma séria hipótese simplificadora. Neste caso, a hipótese é equivalente a considerar que todas as espécies atômicas constituindo um composto apresentam o mesmo raio de Wigner-Seitz, ou seja, são do mesmo tamanho. Tal abordagem recebe o nome de *relaxação global* [59, 93–95], em contraste com a *relaxação local* [49, 50], na qual considera-se algum tipo de relação entre o raio atômico médio e a composição (por exemplo, a

lei de Vegard [96]).

A primeira vista, pode parecer que a relaxação global é uma aproximação mais grosseira que a local. E de fato ela o é; mas a forma adequada de introduzir a relaxação local é muito complicada e envolve considerações muito mais sutis do que o que se costuma fazer na literatura. Desta forma, utilizar apenas uma aproximação simplificadora para o raio atômico sem introduzir este efeito na entropia do sistema não se justifica. Neste caso, consideramos que a relaxação global, uma hipótese simplificadora ao extremo, mas coerente, é mais adequada. É claro que a relaxação local virá a ser empregada de maneira correta no futuro, tornando a relaxação global obsoleta.

4.2 Funções termodinâmicas

As funções termodinâmicas integrais podem ser separadas em contribuições configuracionais e vibracionais. Esta propriedade é garantida pelas propriedades da função de partição do sistema [52, 53]. Portanto, a energia livre de Helmholtz é escrita na forma

$$F = F^{conf.} + F^{vib.}, \quad (4.1)$$

ou seja,

$$F = (U^{conf.} + U^{vib.}) - T (S^{conf.} + S^{vib.}). \quad (4.2)$$

4.2.1 Energia livre configuracional

Como vimos no capítulo 3, a energia interna configuracional é dada por

$$U^{conf.} = 6N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (4.3)$$

ao passo que a entropia configuracional é

$$\begin{aligned}
 S^{conf.} = -Nk_B \left[6 \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 3 \sum_{ijk} \left(\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \right) + \frac{3}{2} \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \rho_{ij}^{\gamma\delta} \ln \rho_{ij}^{\gamma\delta} \right) + \right. \\
 \left. + \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\gamma} \ln \rho_{ij}^{\alpha\gamma} + \rho_{ij}^{\alpha\delta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\delta} + \rho_{ij}^{\beta\gamma} \ln \rho_{ij}^{\beta\gamma} + \rho_{ij}^{\beta\delta} \ln \rho_{ij}^{\beta\delta} \right) - \right. \\
 \left. - \frac{1}{4} \sum_i \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_i^\beta \ln \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma \ln \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta \ln \rho_i^\delta \right) \right]. \quad (4.4)
 \end{aligned}$$

4.2.2 Energia livre vibracional

Através da relaxação global, obtemos para a energia livre vibracional

$$F^{vib.} = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} F_{ijkl}^{vib.}, \quad (4.5)$$

sendo que $F_{ijkl}^{vib.}$ será a energia livre de Debye de cada configuração (ou estrutura) $\{ijkl\}$, considerando-a como um cristal homogêneo. Ou seja,

$$F_{ijkl}^{vib.} = \frac{9}{8} Nk_B \Theta_{D_{ijkl}} + 3Nk_B T \ln \left(1 - e^{-\Theta_{D_{ijkl}}/T} \right) - Nk_B T D \left(\frac{\Theta_{D_{ijkl}}}{T} \right), \quad (4.6)$$

sendo $\Theta_{D_{ijkl}}$ a temperatura de Debye para a estrutura $\{ijkl\}$. Da mesma forma, definem-se o parâmetro de Grüneisen, módulo de volume e demais propriedades termodinâmicas, de forma que julgamos desnecessário redefini-las.

A energia vibracional $F_{ijkl}^{vib.}$ de uma configuração é convenientemente separada em

$$F_{ijkl}^{vib.} = U_{ijkl}^{vib.} - TS_{ijkl}^{vib.}, \quad (4.7)$$

sendo $U_{ijkl}^{vib.}$ a energia interna vibracional e $S_{ijkl}^{vib.}$ a entropia vibracional desta configuração.

Fazendo uso das expressões termodinâmicas*

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.8)$$

e

$$U = F + TS, \quad (4.9)$$

é possível encontrar expressões para a energia interna e a entropia vibracionais, partindo da equação 4.6. Estas funções serão

$$U_{ijkl}^{vib.} = \frac{9}{8} N k_B \Theta_{D_{ijkl}} + 3 N k_B T D \left(\frac{\Theta_{D_{ijkl}}}{T} \right) \quad (4.10)$$

e

$$S_{ijkl}^{vib.} = 4 N k_B D \left(\frac{\Theta_{D_{ijkl}}}{T} \right) - 3 N k_B \ln \left(1 - e^{-\Theta_{D_{ijkl}}/T} \right). \quad (4.11)$$

Portanto, a energia interna vibracional é dada por

$$U^{vib.} = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} U_{ijkl}^{vib.} \quad (4.12)$$

e a entropia vibracional, por

$$S^{vib.} = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} S_{ijkl}^{vib.} \quad (4.13)$$

4.2.3 Aplicação ao CVM

Ao analisarmos as equações para as funções termodinâmicas configuracionais e vibracionais, percebemos que $U^{conf.}$, $U^{vib.}$ e $S^{vib.}$ (e portanto $F^{vib.}$) dependem linearmente das probabilidades de tetraedro. A entropia configuracional, por outro lado, é escrita em termos destas probabilidades de forma mais complicada. Podemos portanto reescrever a energia livre total da seguinte maneira:

$$F = 6N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - TS^{conf.}, \quad (4.14)$$

*as mesmas expressões valem para $F^{conf.}$ e $F^{vib.}$, através das relações de semelhança formal [97].

sendo que os parâmetros $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ são dados por

$$\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} + \frac{U^{conf.} + F^{vib.}}{6N}. \quad (4.15)$$

No caso puramente configuracional, ou quando desprezamos o efeito vibracional, teremos $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$. Neste último caso, no entanto, teremos $\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}(V)$.

Pelo formalismo CVM descrito no capítulo 3, a função Ξ a ser minimizada é dada por

$$\Xi = F - N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{4} \right); \quad (4.16)$$

podemos portanto reescrever esta função na forma

$$\Xi = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - TS^{conf.} - N \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{4} \right). \quad (4.17)$$

Os parâmetros $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ são funções exclusivamente do volume. Portanto, quando o volume é mantido constante, a equação 4.17 é formalmente idêntica a função Ξ para o caso puramente configuracional, uma vez que todos os $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ são constantes.

Deste modo, qualquer que seja o método para a minimização da função Ξ em relação às probabilidades de tetraedro no caso configuracional, o mesmo método pode ser utilizado para o caso configuracional + vibracional, *desde que o volume seja mantido constante*. Neste caso, no entanto, a função Ξ deve ser também minimizada em relação ao volume, de modo que uma condição a mais deve ser satisfeita para o equilíbrio termodinâmico. Isto será feito no capítulo 6.

5

DADOS *AB INITIO*

Não cabe aqui descrever os métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Estes cálculos são usualmente realizados utilizando-se pacotes computacionais que, fundamentalmente, resolvem a equação de Schrödinger para um cristal com um número indeterminado de átomos [98]. Cada pacote é caracterizado pelas aproximações que são feitas para atingir o seu objetivo.

O formalismo *ab initio* + CVM vem sendo empregado em diversos trabalhos recentes. Uma revisão com mais de quarenta trabalhos foi publicada recentemente por C. Colinet [46].

Os dados para o presente trabalho foram obtidos por P. G. G. Ormeño em seu trabalho de doutoramento [48], utilizando o método FP-LAPW (*full potential - linearized augmented plane wave*) [99, 100].

5.1 Tratamento dos dados

As informações *ab initio* de interesse para o presente trabalho consistem em dados de energia de coesão para o reticulado rígido em função do raio de Wigner-Seitz. Para cada uma das superestruturas do reticulado CCC possíveis de serem modeladas com o IT teremos dados deste tipo. O pacote FP-LAPW fornece uma série de pontos para cada uma das estruturas, que devem ser posteriormente ajustados a uma função

potencial (a figura 1.3 é um exemplo deste procedimento). A tabela 5.1 fornece os dados *ab-initio* utilizados para os cálculos.

As funções potenciais escolhidas para o presente trabalho foram os potenciais harmônicos e os potenciais de Rose. Os potenciais harmônicos são funções do segundo grau na forma

$$E^{coh} = E^0 + \frac{B^0}{2} (r_{ws} - r^0)^2 \quad (5.1)$$

com E^{coh} a energia de coesão, r_{ws} o raio do Wigner-Seitz, definido pela equação 2.60 e E^0 e B^0 constantes a serem ajustadas. A principal característica desta aproximação é o fato de que ela não prevê dilatação térmica, resultando do fato de que não há inarmonicidades nas vibrações ($\gamma = 0$, como será visto adiante).

O modelo de Rose foi desenvolvido há aproximadamente 15 anos como uma equação de estado para metais [101, 102]. O potencial de Rose é escrito como

$$E^{coh} = E^0 [1 + \alpha (r_{ws} - r^0)] e^{-\alpha(r_{ws} - r^0)}. \quad (5.2)$$

Nesta equação, os parâmetros E^0 , α e r^0 são ajustáveis.

Em qualquer dos casos, trata-se de um ajuste não-linear. Um algoritmo possível de ser utilizado é o método não-linear de Levenberg-Marquard [103]. Os parâmetros das equações 5.1 e 5.2 obtidos através deste método estão indicados na tabela 5.2. A relação entre o parâmetro de rede a_0 e o raio de Wigner-Seitz para a estrutura CCC é

$$r_{ws} = a_0 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.3)$$

uma vez que o raio de Wigner-Seitz é calculado através da equação

$$V = \frac{4\pi}{3} r_{ws}^3 N, \quad (5.4)$$

sendo V o volume, e o parâmetro de rede na estrutura CCC, por sua vez, é

$$V = a_0^3 \frac{N}{2}. \quad (5.5)$$

A precisão do ajuste para o potencial de Rose pode ser avaliada observando-se a figura 5.1. Para o potencial harmônico, a precisão do ajuste é praticamente a mesma,

Tabela 5.1: Dados *ab initio* (Energia de coesão vs. parâmetro de rede) utilizados nos cálculos CVM, obtidos através do método FP-LAPW [48].

A2 (Fe)		B2 (FeAl)		B32 (FeAl)	
a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)	a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)	a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)
2.771	-6.662	2.958	-5.446	2.895	-5.335
2.791	-6.686	2.939	-5.461	2.905	-5.341
2.801	-6.696	2.930	-5.466	2.914	-5.347
2.811	-6.704	2.920	-5.470	2.924	-5.351
2.821	-6.709	2.910	-5.474	2.933	-5.353
2.831	-6.713	2.900	-5.4755	2.942	-5.3588
2.841	-6.715	2.890	-5.476	2.952	-5.3589
2.851	-6.716	2.881	-5.475	2.961	-5.358
2.860	-6.7163	2.870	-5.473	2.970	-5.356
2.870	-6.714	2.860	-5.470	2.979	-5.353
2.879	-6.712	2.830	-5.448	2.988	-5.350
2.889	-6.708	2.820	-5.438	2.997	-5.345
2.898	-6.702	2.801	-5.425		
2.908	-6.697	2.800	-5.411		
2.917	-6.690				
D0 ₃ (Fe ₃ Al)		D0 ₃ (FeAl ₃)		A2 (Al)	
a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)	a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)	a_0 (Å)	E^{coh} (eV/atom)
2.933	-6.121	3.051	-4.374	3.318	-3.458
2.924	-6.124	3.042	-4.378	3.298	-3.466
2.914	-6.1274	3.033	-4.381	3.278	-3.473
2.905	-6.1271	3.024	-4.384	3.257	-3.477
2.395	-6.1279	3.015	-4.386	3.236	-3.478
2.365	-6.1280	3.006	-4.387	3.214	-3.477
2.375	-6.126	2.997	-4.386	3.193	-3.473
2.366	-6.123	2.988	-4.3857	3.171	-3.465
2.356	-6.118	2.980	-4.385	3.149	-3.453
2.346	-6.113			3.126	-3.437
2.336	-6.104			3.104	-3.416
				3.057	-3.358
				3.009	-3.273
				3.984	-3.219

Figura 5.1: Ajuste dos dados *ab initio* segundo o modelo de Rose.

na escala da figura 5.1. A diferença entre os dois potenciais é sentida para maiores desvios das posições de mínimo.

A energia de coesão E^{coh} para a estrutura $\{ijkl\}$ será indicada por E_{ijkl}^{coh} . Esta energia é equivalente a energia interna do reticulado rígido (ou seja, a energia interna configuracional) da equação 3.4:

$$E_{ijkl}^{coh} = 6N\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = U_{ijkl}^0 \quad (5.6)$$

Portanto passaremos a designa-la desta forma.

5.1.1 Obtenção dos parâmetros para o modelo de Debye

Para o modelo de Debye, precisamos calcular para cada estrutura os seguintes parâmetros*:

- a temperatura de Debye $\Theta_{D_{ijkl}}^0$, através da equação 2.61;
- o parâmetro de Grüneisen γ_{ijkl} , usando (2.70);

*Os índices $ijkl$ nas equações seguintes referem-se a cada uma das superestruturas modeladas pelo IT no reticulado CCC, seguindo as observações da seção 4.2.

Tabela 5.2: Ajuste aos dados *ab initio* da tabela 5.1 aos potenciais harmônico e de Rose.

Modelo harmônico (eq. 5.1)						
	A2 (Fe)	B2	B32	D0 ₃ (Fe ₃ Al)	D0 ₃ (FeAl ₃)	A2 (Al)
E^0 (eV/átomo)	-6.717	-5.476	-5.358	-6.129	-4.387	3.482
B^0 (eV/Å ²)	61.805	60.553	56.472	51.853	40.909	34.087
r^0 (Å)	1.406	1.424	1.454	1.426	1.477	1.592
Modelo de Rose (eq. 5.2)						
	A2 (Fe)	B2	B32	D0 ₃ (Fe ₃ Al)	D0 ₃ (FeAl ₃)	A2 (Al)
E^0 (eV/átomo)	-6.717	-5.476	-5.358	-6.129	-4.387	-3.479
α (Å ⁻¹)	2.991	3.259	3.203	2.863	3.123	2.792
r^0 (Å)	1.405	1.423	1.454	1.426	1.477	1.592

- o módulo de volume B_{ijkl} (eq. 2.68).

Com relação a este último, uma aproximação deve ser feita para obtermos valores constantes para os dois primeiros. Como o modelo proposto para vibrações precisa de valores iniciais para $\Theta_{D_{ijkl}}^0$ e γ_{ijkl} , vamos calcula-los para $r_{ws} = r^0$. Com isso, somos levados a calcular B_{ijkl} no mesmo ponto. Continuaremos a usar a mesma notação para o módulo de volume, mas isto deve ser levado em consideração.

Dois casos devem ser analisados. Primeiro, se tivermos as constantes elásticas para cada uma das estruturas consideradas, poderemos utilizar o modelo de Anderson (seção 2.3.3.1) para o cálculo do módulo de volume. Neste caso, o parâmetro de Grüneisen será calculado da mesma maneira que indicada a seguir, através do ajuste à equação potencial. Segundo, se as constantes elásticas não estiverem disponíveis, deveremos utilizar a aproximação de Moruzzi-Janak-Schwarz (seção 2.3.3.2) diretamente, ajustando o valor do módulo de volume através de uma equação potencial.

Para a aproximação harmônica, teremos

$$B_{ijkl} = \frac{B_{ijkl}^0}{12\pi r_{ijkl}^0} \quad (\text{para a aproximação de Moruzzi et al.}) \quad (5.7)$$

e

$$\gamma_{ijkl} = 0. \quad (5.8)$$

Tabela 5.3: Cálculo dos parâmetros de Debye-Grüneisen para as potenciais harmônico e de Rose para as estruturas de interesse.

Modelo harmônico						
	A2 (Fe)	B2	B32	D0 ₃ (Fe ₃ Al)	D0 ₃ (FeAl ₃)	A2 (Al)
Θ_D^0 (K)	436.866	518.850	501.060	438.395	467.055	466.927
γ	0	0	0	0	0	0
m (g/mol)	55.847	38.818	38.818	46.561	32.364	26.982
B (GPa)	186.818	180.720	165.062	154.537	117.711	90.997
Modelo de Rose						
	A2 (Fe)	B2	B32	D0 ₃ (Fe ₃ Al)	D0 ₃ (FeAl ₃)	A2 (Al)
Θ_D^0 (K)	430.917	508.499	494.347	431.514	477.656	416.481
γ	1.401	1.546	1.552	1.361	1.538	1.482
m (g/mol)	55.847	38.818	38.818	46.561	32.364	26.982
B (GPa)	181.765	173.703	160.669	149.724	123.115	72.397

Na aproximação de Rose, estas duas grandezas serão dadas por

$$B_{ijkl} = -\frac{\alpha_{ijkl}^2 E_{ijkl}^0}{12\pi r_{ijkl}^0} \quad (\text{para a aproximação de Moruzzi et al.}) \quad (5.9)$$

e

$$\gamma_{ijkl} = \frac{\alpha_{ijkl} r_{ijkl}^0}{3}. \quad (5.10)$$

Em qualquer dos casos, a temperatura de Debye é calculada através da equação 2.61, ou seja,

$$\Theta_D = f(\sigma_{p_{ijkl}}) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \frac{h}{k_B} \left(\frac{r_{ijkl}^0 B_{ijkl}^0}{m_{ijkl}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.11)$$

com $f(\sigma_{p_{ijkl}})$ dado por (2.59). A massa atômica m_{ijkl} deve ser substituída neste caso pela média das massas formadoras do composto, resultando em uma massa atômica média m_{ijkl} . No entanto, as observações de Garbulsy e Ceder (1994) [104], Grimvall (1996) [105] e Morgan et al. (2000) [106] indicam que a média aritmética das massas atômicas não é capaz de reproduzir o fato de, em altas temperaturas, a energia livre de formação ser independente da massa. Os mesmos autores afirmam que o uso de uma média geométrica resolve este problema. Este é o procedimento

que adotamos para o presente trabalho. Desta forma:

$$m_{ijkl} = \left(\prod_{n=i,j,k,l} m_{nnnn} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (5.12)$$

onde m_{nnnn} é a massa do elemento n puro. A tabela 5.3 fornece o valor de γ_{ijkl} , B_{ijkl} e $\Theta_{D_{ijkl}}^0$ para cada uma das estruturas de interesse.

6

MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE A TEMPERATURAS FINITAS

Neste capítulo, procuramos descrever um dos métodos de minimização da função Ξ (ver eq. 4.17) para obtenção do estado de equilíbrio termodinâmico. O método foi desenvolvido por Kikuchi (1974) [107] para o caso puramente configuracional, e foi batizado de NIM (*Natural Iteration Method*). Outro método de minimização comumente utilizado é o método de Newton-Raphson (NR) [90]. De maneira geral, podemos destacar as seguintes vantagens e desvantagens dos dois métodos [41]:

- o algoritmo NR converge rapidamente para uma solução, desde que a estimativa inicial não esteja muito longe da solução. Caso contrário, o sistema de equações irá possivelmente divergir, resultando em erros de ponto flutuante. O raio de convergência para a solução diminui com o aumento do número de componentes (ou seja, da dimensão do sistema de equações).
- O algoritmo NIM converge lentamente para uma solução. No entanto, a convergência é garantida, independentemente da estimativa inicial e do número de componentes.

O algoritmo escolhido para o presente trabalho foi o NIM. O método será então adaptado às considerações vibracionais com a inclusão do volume como variável.

6.1 *Natural Iteration Method (NIM)*

Um estado do sistema no ensemble grande canônico é definido através da sua temperatura e dos valores dos seus potenciais químicos [60], além da pressão e volume (irrelevantes no caso puramente configuracional). O estado de equilíbrio é um extremo — um máximo, neste caso — do grande potencial Ω em relação aos potenciais químicos. Para a função Ξ utilizada no CVM (ver equação 4.17), o equilíbrio é um mínimo da mesma [9, 32, 87], o que salienta as observações da seção 3.2.3 de que esta função não é equivalente ao grande potencial.

A obtenção da derivada de Ξ para o cálculo do seu mínimo não é de forma alguma complicada, apesar de ser um tanto trabalhosa. Como as probabilidades de tetraedro estão relacionadas à equação de normalização 3.2, introduzimos um multiplicador de Lagrange λ e passamos a minimizar a função ξ , dada por

$$\xi = U - TS - \frac{N}{4} \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} (\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*) + N\lambda \left(1 - \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \right). \quad (6.1)$$

As condições de equilíbrio são portanto

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \right)_{T, \mu_i^*, V, \rho_{mnop}^{\alpha\beta\gamma\delta} \neq \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} = 0 \quad (6.2a)$$

e

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial V} \right)_{T, \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \mu_i^*} = -p \approx 0^*, \quad (6.2b)$$

Trata-se deste modo de resolver $4^n + 1$ equações simultâneas (n é o número de

*Considerar que no equilíbrio a pressão é nula equivale a calcular a função Ξ em seu ponto de mínimo em relação ao volume. Teoricamente, poderíamos considerar a pressão como um parâmetro e atribuir-lhe valores, calculando portanto o equilíbrio para diferentes pressões externas aplicadas ao sistema. No entanto, observa-se experimentalmente que a influência da pressão só é sentida nos diagramas de fases para grandes variações de pressão; na pressão ambiente, que já é igual a 1 atm = $1.01325 \cdot 10^5$ Pa, o efeito é negligenciável. Portanto, para fins práticos, calcular o equilíbrio termodinâmico para $p = 0$ é uma aproximação razoável.

componentes do sistema) em termos de $4^n + 1$ variáveis (4^n probabilidades de tetraedro mais o volume). A minimização pode ser separada em duas partes. Primeiramente, determinamos o estado de equilíbrio termodinâmico resolvendo as equações 6.2a. Isto é equivalente ao NIM tradicional. Em segundo lugar, determinamos uma nova estimativa para o volume a partir da equação 6.2b que faça com que a condição $|p^{i+1}| < |p^i|$ seja garantida (p^i é a pressão calculada na iteração i). Para facilitar o entendimento, vamos analisar as duas condições 6.2a e 6.2b separadamente.

6.1.1 Minimização com o volume constante

A equação 6.2a fornece, após alguma manipulação algébrica,

$$\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\mathbb{U}^{1/2} \mathbb{X}^{1/24}}{\mathbb{V}^{1/4} \mathbb{Y}^{1/6}} \exp \left[-\frac{\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{k_B T} + \frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24k_B T} \right] \exp \left(\frac{\lambda}{6k_B T} \right), \quad (6.3)$$

sendo

$$\mathbb{U} = \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \rho_{ijl}^{\alpha\beta\delta} \rho_{ikl}^{\alpha\gamma\delta} \rho_{jkl}^{\beta\gamma\delta} \quad (6.4a)$$

$$\mathbb{V} = \rho_{ij}^{\alpha\beta} \rho_{kl}^{\gamma\delta} \quad (6.4b)$$

$$\mathbb{Y} = \rho_{ik}^{\alpha\gamma} \rho_{il}^{\alpha\delta} \rho_{jk}^{\beta\gamma} \rho_{jl}^{\beta\delta} \quad (6.4c)$$

$$\mathbb{X} = \rho_i^\alpha \rho_j^\beta \rho_k^\gamma \rho_l^\delta \quad (6.4d)$$

Para determinar o valor do multiplicador de Lagrange λ , consideremos a relação

$$\sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} \right)_{T, V, \mu_i^*, \rho_{mnop}^{\alpha\beta\gamma\delta} \neq \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}} = 0 \quad (6.5)$$

Esta relação deve obviamente ser satisfeita, já que cada derivada na somatória é nula (é a própria condição de equilíbrio). Substituindo as derivadas nesta equação, o multiplicador de Lagrange λ para a normalização das probabilidades (equação 3.2), demonstra-se [107], é dado por

$$\lambda = \frac{\Xi}{N}. \quad (6.6)$$

A equação 6.3 é uma equação recursiva, uma vez que não é possível isolar $\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ a partir dela. Esta equação serve de base ao *Natural Iteration Method* (NIM) [107, 108]. O NIM é portanto um algoritmo iterativo auto-consistente capaz de fornecer as probabilidades e as funções termodinâmicas no equilíbrio. Os detalhes deste algoritmo, considerando o volume constante, encontra-se no apêndice D.

6.1.2 Minimização em relação ao volume

Iniciaremos a discussão sobre a minimização da energia livre para um elemento puro, caso em que a entropia configuracional é nula. A discussão para o caso geral, aplicado diretamente ao CVM será feita mais adiante.

6.1.2.1 Elementos puros

Para um elemento puro, podemos desconsiderar os índices $ijkl$, de forma que a função Ξ do CVM reduz-se a*

$$\xi = 6N\phi = U^0 + F^{vib.}, \quad (6.7)$$

ou seja, (cf. eq. 2.38):

$$\xi = \Xi = F = U^0 + \frac{9}{8}Nk_B\Theta_D + 3Nk_BT \ln \left(1 - e^{-\Theta_D/T} \right) - Nk_BTD \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (6.8)$$

na qual U^0 é dado pela equação 5.2 para o modelo de Rose e pela equação 5.1 para o modelo harmônico. A temperatura de Debye depende do volume através da aproximação de Grüneisen (eq. 2.65) e $D(x)$ é a função de Debye (eq. 2.39). A condição de equilíbrio a uma dada temperatura T é neste caso obtida através da seguinte equação:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (6.9)$$

* μ^* é identicamente zero neste caso.

que fornece a seguinte equação em V :

$$p = -\frac{dU^0}{dr_{ws}} \frac{dr_{ws}}{dV} + \frac{9}{8} N k_B \frac{\gamma \Theta_D}{V} - 3 N k_B D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{\gamma T}{V}, \quad (6.10)$$

sendo que

$$\frac{dr_{ws}}{dV} = \frac{1}{4\pi r_{ws}^2 N} = \frac{r_{ws}}{3V}. \quad (6.11)$$

A derivada de U^0 depende do potencial escolhido. Para o potencial de Rose, será

$$\frac{dU^0}{dr_{ws}} = -\alpha^2 E^0 (r_{ws} - r^0) e^{-\alpha(r_{ws} - r^0)} \quad (6.12)$$

e para o potencial harmônico

$$\frac{dU^0}{dr_{ws}} = B^0 (r_{ws} - r^0). \quad (6.13)$$

A equação 6.10 deve ser resolvida numericamente pois não é possível isolar o volume (ou o raio de Wigner-Seitz) a partir dela. O método de Newton prova-se adequado neste caso, pois da derivada da pressão obtemos o módulo de volume isotérmico,

$$B - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T, \quad (6.14)$$

é sempre positivo e não pode se anular enquanto o sistema for estável [68]. Isto é garantido enquanto r_{ws} não for muito diferente do raio de equilíbrio, ou seja, enquanto a temperatura não for muito alta.

No método de Newton, a solução de $f(x) = 0$ é obtida através da equação recursiva [103]

$$x \leftarrow x - \frac{f(x)}{f'(x)}, \quad (6.15)$$

sendo $f'(x)$ a derivada de $f(x)$ em relação a x .

No caso da equação 6.10, teremos, utilizando a definição do módulo de volume,

$$V \leftarrow V \left(1 + \frac{p}{B} \right). \quad (6.16)$$

O módulo de volume, a partir das equações 6.10 e 6.14, é igual a

$$B = V \frac{d^2 U^0}{dV^2} + \frac{9}{8} N k_B \gamma (\gamma + 1) \frac{\Theta_D}{V} + 3 N k_B \gamma (1 - 3\gamma) D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{T}{V} + \frac{9 N k_B}{e^{\Theta_D/T} - 1} \gamma^2 \frac{\Theta_D}{V} \quad (6.17)$$

com

$$\frac{d^2 U^0}{dV^2} = \frac{d^2 U_0}{dr_{ws}^2} \left(\frac{dr_{ws}}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dr_{ws}} \frac{d^2 r_{ws}}{dV^2}, \quad (6.18)$$

sendo

$$\frac{d^2 r_{ws}}{dV^2} = -\frac{2r_{ws}}{9V^2}. \quad (6.19)$$

Para o potencial de Rose,

$$\frac{d^2 U^0}{dr_{ws}^2} = -\alpha^2 E^0 [1 - \alpha(r_{ws} - r^0)] e^{-\alpha(r_{ws} - r^0)} \quad (6.20)$$

e para o potencial harmônico

$$\frac{d^2 U^0}{dr_{ws}^2} = B^0. \quad (6.21)$$

Com a equação 6.16, é possível chegar em poucas iterações à condição de equilíbrio.

6.1.2.2 Caso geral

No caso geral, podemos utilizar analogamente o formalismo descrito acima. Neste caso, uma nova aproximação para o volume será também fornecida pela equação 6.16:

$$V \leftarrow V \left(1 + \frac{p}{B} \right). \quad (6.22)$$

Neste caso, porém, p e B serão respectivamente dados por

$$p = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} p_{ijkl} \quad (6.23)$$

e

$$B = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} B_{ijkl}, \quad (6.24)$$

sendo que p_{ijkl} e B_{ijkl} são dados pelas equações 6.10 e 6.17, respectivamente, com os subscritos necessários ao caso multicomponente.

Com a nova aproximação para o volume, recalculamos os parâmetros energéticos $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ e buscamos uma nova aproximação para as probabilidades de tetraedro com o NIM a volume constante. O processo iterativo está representado no fluxograma da figura 6.1.

6.2 Comentários sobre o algoritmo NIM modificado

O ponto crucial da convergência do algoritmo apresentado acima é a variação relativa do volume entre cada passo. Esta variação está intimamente relacionada ao valor inicial para o raio de Wigner-Seitz, que deve ser fornecido ao algoritmo em virtude do método de Newton.

O algoritmo, baseado em uma minimização em duas etapas, consiste basicamente em resolver a equação $p(r_{ws}) = 0$ numericamente, através do método de Newton. Uma análise da relação entre a pressão e o raio de Wigner-Seitz mostra-se deste modo útil.

A figura 6.2-a apresenta esquematicamente o comportamento da pressão com o raio de Wigner-Seitz para o caso geral. As soluções estáveis para $p(r_{ws}) = 0$ são aquelas para $B > 0$; isto exclui a raiz intermediária. Mesmo assim, ainda existem duas raízes estáveis. No diagrama de fases, isto corresponde a um domo de imiscibilidade, como representado na figura 6.2-b. Neste caso, a solução encontrada pelo método de Newton é inteiramente dependente do valor inicial para r_{ws} .

No presente estágio de desenvolvimento, valores iniciais adequados para o raio de Wigner-Seitz só podem ser obtidos por tentativa e erro.

6.3 Aproximação quasi-harmônica

Apesar do formalismo da seção 2.3.5 ser relativamente preciso para a obtenção das propriedades termodinâmicas derivadas, um passo adicional pode ser utilizado de modo a aprimorar os resultados. Este procedimento foi sugerido por Moruzzi et al (1988) [54] e foi adaptado ao caso de ligas multicomponentes para aplicação ao

Figura 6.1: Fluxograma para o NIM modificado.

Figura 6.2: (a) Pressão em função do raio de Wigner-Seitz para uma certa fase ϕ (b) porção do diagrama de fases resultante para a fase ϕ , dando origem a um domo de imiscibilidade (temperatura vs. composição)

CVM.

Com a minimização da energia livre seguindo o algoritmo proposto acima, obtemos

- o raio de Wigner-Seitz (ou o volume) de equilíbrio r_F^0 ;
- a energia livre de equilíbrio F^{eq} ;
- o módulo de volume para o raio de Wigner-Seitz de equilíbrio B^{eq} .

A partir destes dados, é possível *reavaliar* a forma da curva de energia livre

através de uma equação de estado, por exemplo, o modelo de Rose*

$$F = F^{eq} \left[1 + \alpha_F (r_{ws} - r_F^0) \right] e^{-\alpha_F (r_{ws} - r_F^0)}. \quad (6.25)$$

Em analogia à equação 5.9, α_F será dado por

$$\alpha_F = \sqrt{-\frac{12\pi r_F^0 B^{eq}}{F^{eq}}}, \quad (6.26)$$

com B^{eq} dado pela equação 6.24, calculando-a para o volume de equilíbrio.

A partir daí, recalculamos todos os parâmetros do modelo de Debye-Grüneisen utilizando os parâmetros F^{eq} , r_F^0 e α_F , sempre de acordo com a discussão da seção 5.1.1:

- Parâmetro de Grüneisen

$$\gamma = \frac{\alpha_F r_F^0}{3} \quad (6.27)$$

- temperatura de Debye[†]

$$\Theta_D = f(\sigma_p) \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \frac{h}{k_B} \left(\frac{r_F^0 B^{eq}}{m} \right)^{1/2} \quad (6.28)$$

As propriedades termodinâmicas derivadas seguem diretamente destas correções.

6.4 Cálculo preliminar

Um cálculo preliminar foi realizado *sem a inclusão* das contribuições vibracionais. Apenas os efeitos dilatacionais segundo as observações da seção 6.1.2 foram considerados.

Uma primeira versão do algoritmo de minimização descrito acima foi utilizada

*Poderíamos igualmente utilizar o potencial harmônico para este ajuste. Neste caso, porém, o coeficiente de dilatação térmica seria nulo.

[†]na aproximação de Moruzzi et al., $\sigma_p = 1/3$

para um cálculo preliminar. Na presente seção, descreveremos as bases do método utilizado, mesmo reconhecendo-o como fundamentalmente errado [109]. Ainda assim, o resultado é importante para verificarmos o efeito do volume sobre o diagrama de fases calculado.

A hipótese básica para a derivação do algoritmo NIM desta seção é considerar a dependência linear do volume com os volumes de equilíbrio de cada estrutura:

$$V = \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} V_{ijkl}^0. \quad (6.29)$$

O volume V_{ijkl}^0 fornece a condição de mínimo para $\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}(V)$.

Com isto, o NIM necessita apenas de uma etapa: recalcular o volume e as energias $\varepsilon_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}(V)$ a cada nova iteração do NIM configuracional. Este formalismo está fundamentalmente errado porque não permite ao NIM encontrar o verdadeiro estado de equilíbrio a cada volume. Isto é extremamente necessário, uma vez que as condições iniciais de um ensemble grande canônico exigem temperatura e volume constantes, o que não está sendo respeitado pelo algoritmo (em relação ao volume). Isto levará ao resultado mostrado na figura 6.3.

Uma análise da figura 6.3 mostra que, como ao sistema não é permitido atingir o real equilíbrio (em relação ao volume e às probabilidades), a fase ordenada B2 apresenta uma estabilidade absurdamente maior que o real (comparar com a figura 1.2), resultando na alta temperatura crítica máxima B2/A2 em torno de 3500 K. Igualmente, o domo de imiscibilidade no canto rico em Al apresenta uma temperatura máxima em torno de 6000 K. Esperamos que, com o algoritmo NIM proposto anteriormente e com a inclusão dos efeitos vibracionais, estas temperaturas sejam reduzidas drasticamente.

Figura 6.3: Cálculo preliminar do diagrama de fases do sistema Fe-Al CCC. Apenas considerações dilatacionais foram levadas em conta. A linha tracejada indica uma fronteira de fases que não foi calculada.

7

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Método Variacional de Clusters (CVM) na aproximação do tetraedro irregular (IT) no reticulado cúbico de corpo centrado (CCC) foi estendido com a inclusão do volume como variável e com a adição dos efeitos vibracionais à energia livre. O modelo de Debye-Grüneisen foi apresentado para elementos puros e posteriormente desenvolvido para compostos multicomponentes, seguindo o esquema de relaxação global.

Verificamos que a diferença entre os módulos de volume isotérmico e adiabático aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, demonstramos que esta discrepância não altera o equacionamento do modelo de Debye-Grüneisen.

Dados *ab initio* para o sistema Fe-Al CCC foram utilizados para a obtenção de parâmetros de interação do CVM configuracional + vibracional. Observamos que as energias de coesão *ab initio* ajustam-se em excelente aproximação ao modelo de Rose e, em menor grau, ao modelo harmônico.

Seguindo o modelo de Anderson, verificamos como é possível utilizar constantes elásticas calculadas por primeiros princípios para a obtenção da temperatura de Debye e do parâmetro de Grüneisen de metais e ligas. Quando as constantes elásticas não estão disponíveis, apresentamos um modelo alternativo para a dedução dos parâmetros de Debye-Grüneisen (baseado no método de Moruzzi-Janak-Schwarz).

Um método de minimização da energia livre foi proposto baseado no NIM (*Natural Iteration Method*). A minimização é realizada em um algoritmo composto de duas etapas. Para um volume fixo, minimiza-se a energia livre seguindo o NIM tradicional (com convergência garantida para um estado de equilíbrio). Na segunda etapa do algoritmo é obtida uma nova aproximação para o volume tal que o módulo da pressão seja menor que para a iteração anterior.

Após o processo de minimização, a aproximação quasi-harmônica fornece as grandezas termodinâmicas para a liga modelada. Qualquer função potencial pode ser utilizada para o ajuste.

Esperamos que o formalismo desenvolvido nesta dissertação seja útil ao entendimento da Termodinâmica Computacional e que possa ser utilizado para o desenvolvimento de novos modelos e cálculos de diagramas de fases mais próximos aos experimentais.

Referências

- [1] KIKUCHI, R. A Theory of Cooperative Phenomena. *Physical Review*, 81, 6, 988–1003, 1951.
- [2] BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society in London*, A145, 699–730, 1934.
- [3] BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys – II. *Proceedings of the Royal Society in London*, A151, 540–566, 1935.
- [4] BETHE, H. A. Statistical Theory of Superlattices. *Proceedings of the Royal Society in London*, A150, 552–575, 1935.
- [5] KIRKWOOD, J. G. Order and Disorder in Binary Solid Solutions. *Journal of Chemical Physics*, 6, 70–75, 1938.
- [6] BETHE, H. A.; KIRKWOOD, J. G. Critical Behavior of Solid Solutions in the Order-Disorder Transformation. *Journal of Chemical Physics*, 7, 578–582, 1939.
- [7] KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. part I. *Physical Review*, 60, 252–262, 1941.
- [8] KRAMERS, H. A.; WANNIER, G. H. Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. part II. *Physical Review*, 60, 263–276, 1941.
- [9] KIKUCHI, R. The CVM Calculation of Phase Diagrams. In: *Computer Modelling of Phase Diagrams*, pp. 49–65. AIME, 1986.

- [10] BARKER, J. A. Methods of approximation in the theory of regular mixtures. *Proceedings of the Royal Society in London*, A216, 45–56, 1953.
- [11] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems 1. *Physica*, 21, 6, 471–484, 1955.
- [12] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems 2. *Physica*, 21, 6, 485–498, 1955.
- [13] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems 3. *Physica*, 21, 6, 499–516, 1955.
- [14] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems 4. *Physica*, 22, 5, 408–428, 1956.
- [15] HIJMANS, J.; DE BOER, J. An approximation method for order-disorder problems 5. *Physica*, 22, 5, 429–442, 1956.
- [16] MORITA, T. 2-time spin-pair correlation function of Heisenberg magnet at infinite temperature 1. *Bulletin of the Americal Physical Society*, 17, 1, 79, 1972.
- [17] MORITA, T. 2-time spin-pair correlation function of Heisenberg magnet at infinite temperature 2. *Journal of Mathematical Physics*, 13, 5, 714, 1972.
- [18] MORITA, T. 2-time spin-pair correlation function of Heisenberg magnet at infinite temperature 3. BCC lattice and arbitrary spin. *Journal of Mathematical Physics*, 13, 9, 1428, 1972.
- [19] MORITA, T. Cluster Variation Method of Cooperative Phenomena and its generalization 1. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12, 7, 753–755, 1957.
- [20] MORITA, T. Cluster Variation Method of Cooperative Phenomena and its generalization 2. Quantum Statistics. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12, 10, 1060–1063, 1957.
- [21] SCHLIJPER, A. G. Convergence of the cluster variation method in the thermodynamic limit. *Physical Review B*, 27, 11, 6841–6848, 1983.

- [22] SCHLIJPER, A. G. Exact variational-methods and cluster-variation approximations. *Journal of Statistical Physics*, 35, 3-4, 285–301, 1984.
- [23] SCHLIJPER, A. G. On some variational approximations in two-dimensional classical lattice systems. *Journal of Statistical Physics*, 40, 1-2, 1–27, 1985.
- [24] AN, G. A note on the Cluster Variation Method. *Journal of Statistical Physics*, 52, 3-4, 727–734, 1988.
- [25] VAN BAAL, C. M. Order-disorder transformations in a generalized Ising alloy. *Physica*, 64, 571–586, 1973.
- [26] KIKUCHI, R.; VAN BAAL, C. M. Phase diagrams of FCC and BCC ordered alloys. *Scripta Metallurgica*, 8, 425–430, 1974.
- [27] GOLOZOV, N. S.; TOLSTIK, A. M. Theory of order-disorder and order-order transformations in binary alloys with BCC lattice- I free energy and phase equilibrium equations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36, 899–902, 1975.
- [28] GOLOZOV, N. S.; TOLSTIK, A. M. Theory of order-disorder and order-order transformations in binary alloys with BCC lattice. II. phase diagrams. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36, 903–907, 1975.
- [29] GOLOZOV, N. S.; TOLSTIK, A. M.; PUDAN, L. Y. Theory of order-disorder and order-order transformations in binary alloys with BCC lattice- III. atomic ordering in Fe-Al system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37, 273–277, 1976.
- [30] SANCHEZ, J. M.; et al. Experimental determination of the metastable Fe-V phase diagram. *Physical Review B*, 54, 13, 8958–8961, 1996.
- [31] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. CVM calculation of BCC phase diagrams using higher order cluster interactions. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Bologique*, 94, 1143–1151, 1997.
- [32] COLINET, C.; INDEN, G.; KIKUCHI, R. CVM calculation of the phase diagram of BCC Fe-Co-Al. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41, 4, 1109–1118, 1993.

- [33] OHNUMA, I.; et al. Ordering and phase separation in the BCC phase of the Fe-Ti-Al system. *Acta Materialia*, 46, 6, 2083–2094, 1998.
- [34] SCHÖN, C. G.; INDEN, G. Concentration dependence of the excess specific heat capacity and of the thermodynamic factor for diffusion in FCC and BCC ordering systems. *Acta Materialia*, 46, 12, 4219–4231, 1998.
- [35] ORMEÑO, P. G. G.; PETRILLI, H. M.; SCHÖN, C. G. Ab-initio Calculations of the Formation Energies of BCC-based Superlattices in the Fe-Al System. *CALPHAD*, 26, 4, 573–582, 2002.
- [36] MOHRI, T.; et al. Phenomenological investigation of disorder L1₀ phase equilibria for Au-Pd and Ni-Pt alloy systems. *Zeitschrift für Metallkunde*, 86, 5, 353–358, 1995.
- [37] CACCIAMANI, G.; et al. Order-disorder phase diagrams. *Calphad*, 21, 2, 219–246, 1997.
- [38] KIKUCHI, R.; MASUDA-JINDO, K. Calculation of alloy phase diagrams by continuous displacement cluster variation method. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(1-4), 295–310, 1999.
- [39] KIKUCHI, R. Space is continuous- Continuous-displacement treatment of phase separating diagrams. *Journal of Phase Equilibria*, 19, 412, 1998.
- [40] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Mechanical Behavior of Materials*. Prentice-Hall, Inc., London, UK, 1999.
- [41] SCHÖN, C. G. *Thermodynamics of Multicomponent systems with Chemical and Magnetic Interactions*. Tese (Doutorado), Universität Dortmund, 1998.
- [42] OATES, W. A.; WENZL, H.; MOHRI, T. On putting more physics into CALPHAD solution models. *Calphad*, 20, 1, 37–45, 1996.
- [43] INDEN, G.; PEPPERHOFF, W. Experimental study of the order-disorder transition in bcc Fe-Al alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 81, 10, 770–773, 1990.
- [44] BUCKLEY, R. A.; KAVIANI, S. Some aspects of rapid solidification processing of Fe-Al-X alloys. *Materials Science and Engineering*, A258, 173–180, 1998.

- [45] COLINET, C. Applications of the cluster variation method to empirical phase diagram calculations. *CALPHAD*, 25, 4, 607–623, 2001.
- [46] COLINET, C. Phase Diagram Calculations: Contribution Of Ab Initio And Cluster Variation Methods. In: TURCHI, E. A.; GONIS, A.; SHULL, R. D. (eds.), *CALPHAD and Alloy Thermodynamics*, pp. 21–52. TMS, Seattle, 2002.
- [47] PASTUREL, A.; et al. First-principles determination of the Ni-Al phase diagram. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, 945–959, 1992.
- [48] ORMEÑO, P. G. G. *Determinação do diagrama de fases do sistema Fe-Al-Mo cúbico de corpo centrado por cálculos de primeiros princípios*. Tese (Doutorado), Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2002.
- [49] SANCHEZ, J. M.; STARK, J. P. First-principles calculation of the Ag-Cu phase diagram. *Physical Review B*, 44, 11, 5411–5418, 1991.
- [50] SLUITER, M.; et al. First-principles calculation of phase equilibria in the aluminum lithium system. *Physical Review B*, 42, 16, 10460–10476, 1990.
- [51] ASTA, M.; et al. First-principles phase stability study of fcc alloys in the Ti-Al system. *Physical Review B*, 46, 9, 5055–5072, 1992.
- [52] VAN DE WALLE, A.; CEDER, G. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Reviews of Modern Physics*, 74, 1, 11–45, 2002.
- [53] VAN DE WALLE, A. *The Effect of Lattice Vibrations on Substitutional Alloy Thermodynamics*. Tese (Doutorado), MIT, 2000.
- [54] MORUZZI, V. L.; JANAK, J. F.; SCHWARZ, K. Calculated thermal properties of metals. *Physical Review B*, 37, 2, 790–799, 1988.
- [55] ANDERSON, O. L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 909–917, 1963.
- [56] ANDERSON, O. L. Determination and Some Uses of Isotropic Elastic Constants of Polycrystalline Aggregates Using Single-Crystal Data. In: MASON,

- W. P. (ed.), *Physical Acoustics*, volume III—Part B, chapter 1, pp. 43–95. Academic Press, New York, 1965.
- [57] SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brazil, 1999. 2^a edição.
- [58] FROMHOLD, JR., A. T. *Quantum Mechanics for Applied Physics and Engineering*. Dover, New York, 1991.
- [59] MOHRI, T. Theoretical Study on the Phase Stability of a III-V Semiconductor Alloy. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 115, 147–164, 1994.
- [60] HILL, T. L. *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1956.
- [61] SHAOJUN, L.; SUQING, D.; BENKUN, M. First-principles calculation of vibrational entropy for Fe-Al compounds. *Physical Review B*, 58, 15, 9705–9709, 1998.
- [62] REED, R. D.; ROY, R. R. *Statistical Physics for students of Science and Engineering*. Dover, New York, 1995.
- [63] BUTKOV, E. *Física Matemática*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1988.
- [64] JONES, W.; MARCH, N. H. *Theoretical solid state physics*, volume 1. Dover, New York, 1985.
- [65] MOTT, N. F.; JONES, H. *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Dover, New York, 1958.
- [66] ALERS, G. A. Use of Sound Velocity Measurements in Determining the Debye Temperature of Solids. In: MASON, W. P. (ed.), *Physical Acoustics*, volume III — Part B, chapter 1, pp. 1–42. Academic Press, 1965.
- [67] PIPES, L. A. *Applied mathematics for engineers and physicists*. McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1958.
- [68] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 1976.

- [69] BLACKMAN, M. Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals. I — Lattice Theory and Continuum Theory. *Proceedings of the Royal Society at London*, 148, 365–383, 1934.
- [70] BLACKMAN, M. Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals. II — On the Vibrational Spectrum of Cubical Lattices and its application to the Specific Heat of Crystals. *Proceedings of the Royal Society at London*, 148, 384–406, 1934.
- [71] BLACKMAN, M. Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals. III — On the Existence of the Pseudo- T^3 Regions in the Specific Heat Curve of a Crystal. *Proceedings of the Royal Society at London*, 149, 117–125, 1935.
- [72] BLACKMAN, M. Contributions to the Theory of the Specific Heat of Crystals. IV — On the Calculation of the Specific Heat of Crystals from Elastic Data. *Proceedings of the Royal Society at London*, 149, 126–130, 1935.
- [73] BRONSON, R. *Matrizes*. McGraw-Hill, Lisboa, 1993.
- [74] JOARDAR, P.; CHAKRABORTHY, S. Calculation of Debye temperature for tetragonal crystals. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 17, 12, 794–797, 1979.
- [75] HILL, R. The elastic behavior of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society at London A*, 65, 349–354, 1952.
- [76] MEISTER, R.; PESELNICK, L. Variational Method of Determining Effective Moduli of Polycrystals with Tetragonal Symmetry. *Journal of Applied Physics*, 37, 11, 4121–4125, 1966.
- [77] CHEN, Q.; SUNDMAN, B. Calculation of Debye temperature for crystalline structures — a case study on Ti, Zr, and Hf. *Acta materialia*, 49, 6, 947–961, 2001.
- [78] FILONENKO-BORODICH, M. *Theory of Elasticity*. Foreign Languages Publishing House, Moscow, 1965.

- [79] REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill International Editions, Singapore, 1965.
- [80] GERE, J. M.; TIMOSHENKO, S. P. *Mechanics of Materials*. Chapman & Hall, London, 3rd edition, 1991.
- [81] GIRIFALCO, L. A. *Statistical Physics of Materials*. Wylen & Sons, New York, 1973.
- [82] LANDSBERG, T. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Dover, New York, 1998.
- [83] TISZA, L. *Generalized Thermodynamics*. M.I.T. Press, Cambridge-MA, USA, 1966.
- [84] SLATER, J. C. *Introduction to Chemical Physics*. McGraw-Hill, New York, 1939.
- [85] COTTRELL, A. H. *The mechanical properties of matter*. Wiley, New York, 1964.
- [86] DUGDALE, J. S.; MACDONALD, D. K. C. The Thermal Expansion of Solids. *Physical Review*, 89, 4, 832–834, 1953.
- [87] LIU, X.; HAO, S.; JIANG, M. Geometric Analysis of the Grand Potential and a Calculation Procedure of Phase Equilibria by CVM. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, 10, 1611–1617, 1997.
- [88] DE FONTAINE, D. Cluster approach to order-disorder transformations in alloys. *Solid State Physics*, 47, 33–176, 1994.
- [89] INDEN, G. Thermodynamics of ordering. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 20, 112–120, 1991.
- [90] INDEN, G.; PITTSCH, W. *Atomic Ordering*, volume 5 of *Materials Science and Technology*, chapter 9, pp. 497–552. VCH, Weinheim, Germany, 1991.
- [91] HILL, T. R. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover, New York, 1986.

- [92] KIKUCHI, R. Continuous Displacement Formulation of Alloys. *Journal of Statistical Physics*, 95, 5, 1323–1336, 1999.
- [93] MOHRI, T.; TAKIZAWA, S.; TERAURA, K. First-principles investigation of heats of formation for Au-Cu, Au-Pd and Au-Ag alloys with thermal vibration effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5, 1473–1480, 1993.
- [94] CHEN, Y.; ATAGO, T.; MOHRI, T. First-principles study for ordering and phase separation in the Fe-Pd system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 1903–1913, 2002.
- [95] MOHRI, T.; CHEN, Y. First-Principles Investigation of L1₀-Disorder Phase Equilibrium in Fe-Pt System. *Materials Transactions*, 43, 8, 2104–2109, 2002.
- [96] DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. *Physical Review A*, 43, 6, 3161–3164, 1991.
- [97] CAVALLANTE, L. F. *Físico-química metalúrgica*. ABM, São Paulo, 1978.
- [98] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- [99] BLAHA, P.; et al. Full-potential linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59, 399–415, 1990.
- [100] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; LUITZ, J. A full-potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties. User's guide, 1997. Vienna University of Technology, Austria.
- [101] ROSE, J. H.; et al. Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B*, 29, 6, 2963–2969, 1984.
- [102] GUINEA, F.; et al. Scaling relations in the equation of state, thermal expansion, and melting of metals. *Applied Physical Letters*, 44, 1, 53–55, 1984.
- [103] PRESS, W. H. *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1994.

- [104] GARBULSKY, G. D.; CEDER, G. Effect of lattice vibrations on the ordering tendencies in substitutional binary alloys. *Physical Review B*, 49, 6327–6330, 1994.
- [105] GRIMVALL, G. Atomic-mass effects in phase diagrams and high-temperature thermodynamic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 233, 1-2, 183–187, 1996.
- [106] MORGAN, D.; et al. Vibrational Thermodynamics: coupling of chemical order and size effects. *Modelling Simulation on Materials Science Engineering*, 8, 295–309, 2000.
- [107] KIKUCHI, R. Superposition approximation and natural iteration calculation in cluster-variation method. *Journal of Chemical Physics*, 60, 3, 1071–1080, 1974.
- [108] KIKUCHI, R. Natural iteration method and boundary free energy. *Journal of Chemical Physics*, 65, 11, 4545–4553, 1976.
- [109] MOHRI, T. Comunicação pessoal.

Apêndice A

ENTROPIA CONFIGURACIONAL NO CVM

A.1 Introdução

As linhas gerais do método exposto neste apêndice foram apresentadas pelo próprio Prof. R. Kikuchi em 1994 [1], fazendo uso de funções de correção chamadas de *fatores de correção de correlação* (FCCs). A notação iconográfica utilizada neste apêndice foi introduzida por Sanchez et al. (1978) [2].

A grande vantagem da utilização dos FCC reside na luz lançada por estas funções sobre a contribuição de cada cluster e subcluster para a entropia configuracional.

A.2 Fatores de correção de correlação (FCCs)

A.2.1 Ensemble de pontos

Consideremos um ponto a de um determinado reticulado cristalino. Em um sistema com n componentes, o ponto a pode estar ocupado por qualquer uma destas n espécies. A probabilidade de a estar ocupado por um átomo do tipo i será ρ_i^a

($i = 1, 2, \dots, n$).

A figura A.1 representa um ensemble com L réplicas do ponto a . Para que ρ_i^a seja a probabilidade de uma réplica de a estar ocupada por um átomo i , devem haver $(\rho_i^a L)$ réplicas ocupadas por um átomo i . Sendo assim, o número total de configurações do ensemble de L réplicas do ponto (pt) a será

$$W_{\text{pt } a}^{(L)} = \frac{L!}{\prod_i (\rho_i^a L)!} \quad (\text{A.1})$$

Figura A.1: Ensemble com L réplicas do ponto a de um reticulado cristalino qualquer.

Para simplificar as equações seguintes, introduzimos a seguinte notação:

$$\prod_i (\rho_i^a L)! = \left\{ \cdot_a \right\}_L, \quad (\text{A.2})$$

de modo que

$$W_{\text{pt } a}^{(L)} = \frac{L!}{\left\{ \cdot_a \right\}_L}. \quad (\text{A.3})$$

A.2.2 FCC de par

Na figura A.2, encontra-se representado um ensemble com L réplicas do par ab de um reticulado. A probabilidade de termos a ocupado por um átomo i e b ocupado por um átomo j é ρ_{ij}^{ab} . Em analogia ao discutido na seção A.2.1, o número de

configurações para o ensemble será

$$W_{\text{par } ab}^{(L)} = \frac{L!}{\prod_{ij} (\rho_{ij}^{ab} L)!}, \quad (\text{A.4})$$

ou

$$W_{\text{par } ab}^{(L)} = \frac{L!}{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ a \quad b \end{array} \right\}_L} \quad (\text{A.5})$$

Figura A.2: Ensemble com L réplicas do par ab de um reticulado cristalino qualquer.

Se por um instante imaginássemos que os pontos a e b são ocupados independentemente das probabilidades ρ_{ij}^{ab} , teríamos

$$W_{\text{par } ab}^{(L)} = W_{\text{pt } a}^{(L)} W_{\text{pt } b}^{(L)}. \quad (\text{A.6})$$

No entanto, apenas para um estado completamente não-correlacionado a equação A.6 é satisfeita*. No caso geral,

$$W_{\text{par } ab}^{(L)} = W_{\text{pt } a}^{(L)} W_{\text{pt } b}^{(L)} G_{\text{par } ab} \quad (\text{A.7})$$

sendo $G_{\text{par } ab}$ o fator de correção de correlação (FCC) do par ab . Usando as equações A.3, A.5 e A.7, calculamos $G_{\text{par } ab}$ como sendo

$$G_{\text{par}} = \frac{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ a \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ b \end{array} \right\}_L}{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ a \quad b \end{array} \right\}_L} \frac{L!}{L!}. \quad (\text{A.8})$$

*por exemplo, na aproximação de Bragg-Williams, em que o cluster básico é o ponto.

Para o caso em que os pontos a e b são equivalentes (por exemplo, pertencem ao mesmo subreticulado ou para o caso desordenado), podemos simplificar $G_{\text{par } ab}$ para

$$G_{\text{par}} = \frac{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \hline \bullet \end{array} \right\}_L^2}{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \hline \bullet \end{array} \right\}_L L!} . \quad (\text{A.9})$$

Introduzidos nesta seção, os FCCs não passam de termos para compatibilizar a distribuição não-correlacionada de subclusters e a correta distribuição de probabilidades do cluster maior.

A.2.3 FCC de triângulo

Para um ensemble com L réplicas de um triângulo (tri) abc , o número total de configurações será

$$W_{\text{tri } abc}^{(L)} = \frac{L!}{\prod_{ijk} (\rho_{ijk}^{abc} L)!} = \frac{L!}{\left\{ \begin{array}{c} c \\ \triangle \\ a \text{---} b \end{array} \right\}_L} , \quad (\text{A.10})$$

que por sua vez será igual a

$$W_{\text{tri } abc}^L = W_{\text{pt } a}^L \times W_{\text{pt } b}^L \times W_{\text{pt } c}^L \times G_{\text{par } ab} \times G_{\text{par } ac} \times G_{\text{par } bc} \times G_{\text{tri } abc} , \quad (\text{A.11})$$

sendo $G_{\text{tri } abc}$ o FCC do triângulo abc . A equação A.11 informa simplesmente que os pontos, considerados inicialmente não-correlacionados, são corrigidos primeiramente para a correlação entre ponto e par e posteriormente ponto, par e triângulo.

Com a substituição das equações A.3, A.8 e A.10 na equação A.11, o FCC do triângulo abc é escrito como

$$G_{\text{tri } abc} = \frac{\left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \hline a \quad b \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \hline a \quad c \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \text{---} \bullet \\ \hline b \quad c \end{array} \right\}_L L!}{\left\{ \begin{array}{c} c \\ \triangle \\ a \text{---} b \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \hline a \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \hline b \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} \bullet \\ \hline c \end{array} \right\}_L} . \quad (\text{A.12})$$

Quando o triângulo é equilátero e os três pontos são equivalentes, simplificamos

$G_{\text{tri } abc}$ para

$$G_{\text{tri}} = \frac{\left\{ \text{---} \right\}_L^3 L!}{\left\{ \text{---} \right\}_L \left\{ \cdot \right\}_L^3} \quad (\text{A.13})$$

A.2.4 FCC de tetraedro

Um tetraedro (tetra) qualquer $abcd$ encontra-se representado esquematicamente na figura A.3. O número de configurações para um ensemble de L réplicas deste tetraedro será

$$W_{\text{tetra } abcd}^{(L)} = \frac{L!}{\prod_{ijkl} (\rho_{ijkl}^{abcd} L)!} = \frac{L!}{\left\{ \text{tetra } abcd \right\}_L}. \quad (\text{A.14})$$

Figura A.3: Um tetraedro $abcd$ qualquer.

Corrigindo $W_{\text{tetra } abcd}^{(L)}$ a partir das configurações dos pontos não-correlacionados, reescrevemos as configurações do ensemble de tetraedros na forma

$$\begin{aligned} W_{\text{tetra } abcd}^{(L)} &= W_{\text{pt } a}^{(L)} \times W_{\text{pt } b}^{(L)} \times W_{\text{pt } c}^{(L)} \times W_{\text{pt } d}^{(L)} \times \\ &\times G_{\text{par } ab} \times G_{\text{par } ac} \times G_{\text{par } ad} \times G_{\text{par } bc} \times G_{\text{par } bd} \times G_{\text{par } cd} \times \\ &\times G_{\text{tri } abc} \times G_{\text{tri } abd} \times G_{\text{tri } acd} \times G_{\text{tri } bcd} \times G_{\text{tetra } abcd} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

sendo $G_{\text{tetra } abcd}$ o FCC do tetraedro $abcd$. Combinando as equações A.3, A.8, A.12

e A.14, chegamos a

$$G_{\text{tetra } abcd} = \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ a \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ b \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ c \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ d \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ a/b \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ a/c \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ a/d \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ b/c \end{smallmatrix} \right\}_L}{\left\{ \begin{smallmatrix} \oplus \\ a/d \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ a/b \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ a/c \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ a/d \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ b/c \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ b/d \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ c/d \end{smallmatrix} \right\}_L L!}. \quad (\text{A.16})$$

Quando todos os pontos são equivalentes e os triângulos são todos equiláteros, escrevemos $G_{\text{tetra } abcd}$ simplificadamente como

$$G_{\text{tetra}} = \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^4}{\left\{ \begin{smallmatrix} \oplus \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^6 L!}. \quad (\text{A.17})$$

A.2.4.1 Tetraedro irregular no reticulado CCC

Para o tetraedro irregular no estado desordenado, diferenciam-se ainda pares de primeiros e segundos vizinhos. Deste modo, escrevemos o FCC para o IT desordenado como

$$G_{\text{IT desord.}} = \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^4 \left\{ \begin{smallmatrix} \triangle \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^4}{\left\{ \begin{smallmatrix} \oplus \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^2 \left\{ \begin{smallmatrix} \rightarrow \\ \cdot \end{smallmatrix} \right\}_L^4 L!}. \quad (\text{A.18})$$

Para o caso ordenado, o FCC do IT é o mesmo que para qualquer tetraedro, ou seja, é dado pela equação A.16.

A.3 Entropia no CVM

Consideremos um ensemble com L réplicas de um reticulado com N pontos cada, como representado na figura A.4. O número total de configurações para o ensemble será dado por

$$W_{\text{retic.}}^{(N,L)} = \prod_i W_{\text{pt } i}^{(L)} \prod_{\substack{\kappa \\ \kappa \neq \text{pt}}} G_{\kappa}. \quad (\text{A.19})$$

O índice i no primeiro produto na equação A.19 corresponde a cada um dos pontos do reticulado, variando portanto de 1 a N . O segundo produto estende-se

por todos os possíveis clusters κ (exceto os pontos) de um reticulado; o limite é o cluster com N pontos coincidente com o próprio reticulado. Indicando o número de coordenação (número de clusters por posição do reticulado) de um cluster κ por $q^{(\kappa)}$, temos que N_κ , o número total de clusters κ , será escrito como

$$N_\kappa = q^{(\kappa)} N . \quad (\text{A.20})$$

Figura A.4: Ensemble com L réplicas de um reticulado cristalino qualquer com N pontos.

Uma determinada figura (por exemplo, um quadrado) contribui com N_κ termos para o segundo produto na equação A.19. No entanto, cada um destes termos devem ser considerados independentes no caso geral em que cada ponto é distinguível. Na prática, a utilização de um cluster máximo, como veremos a seguir, introduz subreticulados de pontos no reticulado original, o que faz com que os clusters e subclusters em diferentes posições (ou regiões) do reticulado sejam equivalentes.

Para qualquer cluster κ , temos necessariamente $0 < G_\kappa < 1$, uma vez que o número de configurações de um cluster correlacionado é menor que para o mesmo cluster não-correlacionado. Seja $L(\kappa)$ o tamanho do cluster κ , ou seja, o número de pontos deste cluster. Podemos conjecturar que à medida que $L(\kappa)$ aumenta, o FCC correspondente a este cluster tende a 1:

$$\lim_{N_\kappa \rightarrow N} G_\kappa = 1 , \quad (\text{A.21})$$

ou seja, a correção necessária é cada vez menor. Podemos portanto imaginar um

cluster Λ para o qual este limite é atingido com uma precisão satisfatória. Neste caso, este será o maior cluster considerado, e a equação A.19 pode ser truncada neste cluster. O número de configurações do ensemble de reticulados será deste modo aproximado por

$$W_{\text{retic.}}^{(N,L)} \approx W_{\text{retic.}\Lambda}^{(N,L)} = \prod_i W_{\text{pt } i}^{(L)} \prod_{\substack{\kappa \subseteq \Lambda \\ \kappa \neq \text{pt}}} G_{\kappa}. \quad (\text{A.22})$$

O segundo produto estende-se por todos os subclusters κ (exceto os pontos) contidos em Λ , que é o cluster básico da aproximação. A utilização de um máximo cluster (cluster básico) para o cálculo da entropia é portanto justificada nestes termos.

A equação A.22 fornece o número de configurações para todo o ensemble, ou seja, para L réplicas do reticulado. Como cada réplica é independente, o número de configurações de uma réplica será

$$W_{\text{retic.}\Lambda}^{(N)} = \left(W_{\text{retic.}\Lambda}^{(N,L)} \right)^{\frac{1}{L}}. \quad (\text{A.23})$$

A entropia para o reticulado usando Λ como cluster básico segue diretamente da equação de Boltzmann, ou seja

$$S = k_B \ln W_{\text{retic.}\Lambda}^{(N)}. \quad (\text{A.24})$$

Este é portanto o método para a dedução da entropia configuracional no CVM. Na seção A.3.1 ele será aplicado como exemplo ao reticulado linear usando o par como cluster básico. Em seguida, na seção A.3.2, a entropia para o reticulado CCC utilizando o IT como cluster básico será calculada. O mesmo procedimento pode ser utilizado para a dedução da entropia em qualquer reticulado utilizando-se qualquer cluster.

A.3.1 Reticulado linear, cluster par

Imaginemos um ensemble com L reticulados lineares, com N pontos em cada réplica (ver figura A.5). Imaginemos também que apenas as interações entre pares de primeiros vizinhos são importantes. Em outras palavras, consideremos o par (de primeiros vizinhos) como cluster básico.

O número total de configurações do ensemble nesta aproximação será

$$W_{\text{linear par}}^{(L,N)} = \prod_i W_{\text{pt } i}^{(L)} \prod_{ij} G_{\text{par } ij}, \quad (\text{A.25})$$

ou seja, corrige-se as configurações de todos os pontos não-correlacionados com os FCCs de todos os pares de primeiros vizinhos.

Figura A.5: Ensemble com L réplicas de um reticulado linear com N pontos.

Se considerarmos que existem dois subreticulados de pontos no reticulado original, designados por α e β , teremos um único tipo de par de primeiros vizinhos, $\alpha\beta$. Além disso, para os pares, $q^{(\text{par})} = 1$. Neste caso a equação A.25 é reescrita como

$$W_{\text{linear par}}^{(L,N)} = \left(W_{\text{pt } \alpha}^{(L)}\right)^{\frac{N}{2}} \left(W_{\text{pt } \beta}^{(L)}\right)^{\frac{N}{2}} (G_{\text{par } \alpha\beta})^N \quad (\text{A.26})$$

Substituindo as equações A.3 e A.8 na equação A.26, teremos

$$W_{\text{linear par}}^{(L,N)} = \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \alpha \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{N}{2}} \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \beta \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{N}{2}}}{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \text{---} \bullet \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right\}_L^N} \quad (\text{A.27})$$

O número de configurações de uma única réplica será

$$W_{\text{linear par}}^{(N)} = \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \alpha \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{N}{2L}} \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \beta \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{N}{2L}}}{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \text{---} \bullet \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{N}{L}}} \quad (\text{A.28})$$

A entropia será portanto

$$S = k_B \frac{N}{L} \ln \frac{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \alpha \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \\ \beta \end{smallmatrix} \right\}_L^{\frac{1}{2}}}{\left\{ \begin{smallmatrix} \bullet \text{---} \bullet \\ \alpha \quad \beta \end{smallmatrix} \right\}_L} . \quad (\text{A.29})$$

Voltando à notação original com os produtos das probabilidades, teremos

$$S = k_B \frac{N}{L} \left[\frac{1}{2} \sum_i \ln(\rho_i^\alpha L)! + \frac{1}{2} \sum_j \ln(\rho_j^\beta L)! - \sum_{ij} \ln(\rho_{ij}^{\alpha\beta} L)! \right] \quad (\text{A.30})$$

Aplicando a aproximação de Stirling

$$\ln x! = x \ln x - x + O(\ln x) \quad (\text{A.31})$$

e simplificando, a entropia de um reticulado linear com N pontos, na aproximação do cluster par, será dada por

$$S = -Nk_B \left[\sum_{ij} \rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sum_i \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_i^\beta \ln \rho_i^\beta \right) \right] . \quad (\text{A.32})$$

A.3.2 Reticulado CCC, cluster IT

Neste caso, o número de configurações de um ensemble com L réplicas de um reticulado CCC com N pontos cada, na aproximação do IT, será

$$W_{\text{CCC IT}}^{(L,N)} = \prod_i W_{\text{pt } i}^{(L)} \prod_{ij} G_{\text{par}^{(1)} ij} \prod_{ij} G_{\text{par}^{(2)} ij} \prod_{ijk} G_{\text{tri } ijk} \prod_{ijkl} G_{\text{IT } ijkl}, \quad (\text{A.33})$$

sendo $\text{par}^{(1)}$ e $\text{par}^{(2)}$ pares de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

Existem quatro diferentes subreticulados de ponto no reticulado, designados por α , β , γ e δ . Sendo assim, a equação A.33 é reescrita como

$$\begin{aligned} W_{\text{CCC IT}}^{(L,N)} &= \left(W_{\text{pt } \alpha}^{(L)}\right)^{\frac{N}{4}} \times \left(W_{\text{pt } \beta}^{(L)}\right)^{\frac{N}{4}} \times \left(W_{\text{pt } \gamma}^{(L)}\right)^{\frac{N}{4}} \times \left(W_{\text{pt } \delta}^{(L)}\right)^{\frac{N}{4}} \times \\ &\times \left(G_{\text{par}^{(1)} \alpha\gamma}\right)^N \times \left(G_{\text{par}^{(1)} \alpha\delta}\right)^N \times \left(G_{\text{par}^{(1)} \beta\gamma}\right)^N \times \left(G_{\text{par}^{(1)} \beta\delta}\right)^N \times \\ &\times \left(G_{\text{par}^{(2)} \alpha\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \times \left(G_{\text{par}^{(2)} \gamma\delta}\right)^{\frac{3N}{2}} \times \\ &\times \left(G_{\text{tri } \alpha\beta\gamma}\right)^{3N} \times \left(G_{\text{tri } \alpha\beta\delta}\right)^{3N} \times \left(G_{\text{tri } \alpha\gamma\delta}\right)^{3N} \times \left(G_{\text{tri } \beta\gamma\delta}\right)^{3N} \times \\ &\times \left(G_{\text{IT } \alpha\beta\gamma\delta}\right)^{6N}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Os expoentes na equação A.34 representam o número total de cada subcluster, ou seja, são iguais a $N_\kappa = q^{(\kappa)}N$. Um possível procedimento para determinar estes valores encontra-se no apêndice B.

Substituindo as equações A.3, A.8, A.12 e A.16 em A.34, teremos

$$W_{\text{CCC IT}}^{(L,N)} = \frac{\left\{ \begin{array}{c} \gamma \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^{3N} \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^{3N} \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \alpha \gamma \end{array} \right\}_L^{3N} \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \beta \gamma \end{array} \right\}_L^{3N} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \alpha \end{array} \right\}_L^{\frac{N}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \beta \end{array} \right\}_L^{\frac{N}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \gamma \end{array} \right\}_L^{\frac{N}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \delta \end{array} \right\}_L^{\frac{N}{4}}}{\left\{ \begin{array}{c} \gamma \\ \alpha \beta \delta \end{array} \right\}_L^{6N} \left\{ \begin{array}{c} (2) \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^{\frac{3N}{2}} \left\{ \begin{array}{c} (2) \\ \gamma \delta \end{array} \right\}_L^{\frac{3N}{2}} \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \alpha \gamma \end{array} \right\}_L^N \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \alpha \delta \end{array} \right\}_L^N \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \beta \gamma \end{array} \right\}_L^N \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \beta \delta \end{array} \right\}_L^N}. \quad (\text{A.35})$$

A entropia será portanto

$$S = k_B \frac{N}{L} \ln \frac{\left\{ \begin{array}{c} \gamma \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^3 \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^3 \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \alpha \gamma \end{array} \right\}_L^3 \left\{ \begin{array}{c} \delta \\ \beta \gamma \end{array} \right\}_L^3 \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \alpha \end{array} \right\}_L^{\frac{1}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \beta \end{array} \right\}_L^{\frac{1}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \gamma \end{array} \right\}_L^{\frac{1}{4}} \left\{ \begin{array}{c} \cdot \\ \delta \end{array} \right\}_L^{\frac{1}{4}}}{\left\{ \begin{array}{c} \gamma \\ \alpha \beta \delta \end{array} \right\}_L^6 \left\{ \begin{array}{c} (2) \\ \alpha \beta \end{array} \right\}_L^{\frac{3}{2}} \left\{ \begin{array}{c} (2) \\ \gamma \delta \end{array} \right\}_L^{\frac{3}{2}} \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \alpha \gamma \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \alpha \delta \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \beta \gamma \end{array} \right\}_L \left\{ \begin{array}{c} (1) \\ \beta \delta \end{array} \right\}_L}. \quad (\text{A.36})$$

Voltando à notação original em função das probabilidades e usando a aproximação de Stirling, obtemos a equação para a entropia apresentada no capítulo 3 (eq. 3.7), ou seja,

$$\begin{aligned}
 S = -Nk_B \left[6 \sum_{ijkl} \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} - 3 \sum_{ijk} \left(\rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\beta\delta} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\alpha\gamma\delta} + \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \ln \rho_{ijk}^{\beta\gamma\delta} \right) + \frac{3}{2} \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\beta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\beta} + \rho_{ij}^{\gamma\delta} \ln \rho_{ij}^{\gamma\delta} \right) + \right. \\
 \left. + \sum_{ij} \left(\rho_{ij}^{\alpha\gamma} \ln \rho_{ij}^{\alpha\gamma} + \rho_{ij}^{\alpha\delta} \ln \rho_{ij}^{\alpha\delta} + \rho_{ij}^{\beta\gamma} \ln \rho_{ij}^{\beta\gamma} + \rho_{ij}^{\beta\delta} \ln \rho_{ij}^{\beta\delta} \right) - \right. \\
 \left. - \frac{1}{4} \sum_i \left(\rho_i^\alpha \ln \rho_i^\alpha + \rho_i^\beta \ln \rho_i^\beta + \rho_i^\gamma \ln \rho_i^\gamma + \rho_i^\delta \ln \rho_i^\delta \right) \right], \quad (A.37)
 \end{aligned}$$

Para o caso desordenado, a equação A.35 reduz-se para

$$W_{\text{IT}}^{\text{CCC}(L,N)} = \frac{\left\{ \triangle \right\}_L^{12N} \left\{ \cdot \right\}_L^N}{\left\{ \oplus \right\}_L^{6N} \left\{ \text{---}^{(2)} \right\}_L^{3N} \left\{ \text{---}^{(1)} \right\}_L^{4N}}, \quad (A.38)$$

pois não é necessário diferenciar os subclusters, já que todos os pontos são equivalentes. A entropia neste caso será portanto

$$S = k_B \frac{N}{L} \ln \frac{\left\{ \triangle \right\}_L^{12} \left\{ \cdot \right\}_L}{\left\{ \oplus \right\}_L^6 \left\{ \text{---}^{(2)} \right\}_L^3 \left\{ \text{---}^{(1)} \right\}_L^4}, \quad (A.39)$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
 S = -Nk_B \left[6 \sum_{ijkl} \rho_{ijkl} \ln \rho_{ijkl} - 12 \sum_{ijk} \rho_{ijk} \ln \rho_{ijk} + \right. \\
 \left. + 3 \sum_{ij} \rho_{ij}^{(2)} \ln \rho_{ij}^{(2)} + 4 \sum_{ij} \rho_{ij}^{(1)} \ln \rho_{ij}^{(1)} - \sum_i \rho_i \ln \rho_i \right]. \quad (A.40)
 \end{aligned}$$

Nesta equação, $\rho_{ij}^{(1)}$ e $\rho_{ij}^{(2)}$ representam as probabilidades de pares de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

Referências

- [1] KIKUCHI, R. CVM Entropy Algebra. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 115, 1–26, 1994.
- [2] SANCHEZ, J. M.; DE FONTAINE, D. The FCC Ising Model in the Cluster Variation Approximation. *Physical Review B*, 17, 7, 2926–2936, 1978.

Apêndice B

NÚMEROS DE COORDENAÇÃO PARA O IT E SEUS SUBCLUSTERS NO RETICULADO CCC

Para a dedução da expressão da entropia, é necessário conhecer os números de coordenação do cluster e dos seus subclusters. Complementando a demonstração para o IT no reticulado CCC, fornecemos aqui um método geométrico para a dedução destes valores.

Inicialmente, recapitulamos que o número de coordenação $q^{(\kappa)}$ de um cluster κ é a quantidade deste cluster por ponto do reticulado. Para facilidade de referência, os valores para o IT encontram-se na tabela B.1 para o caso desordenado.

Os números de coordenação são mais facilmente obtidos para o caso desordenado. Uma vez obtidos neste caso, eles são facilmente redistribuídos entre os diversos subclusters no caso ordenado, conforme veremos.

Tetraedro irregular A figura B.1 apresenta uma parte do reticulado CCC centrada em um ponto de referência α . A partir de α partem seis (e apenas seis) pares de segundos vizinhos para os pontos $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_6$. Cada um destes pares serve de base para a construção de quatro tetraedros irregulares. Por exemplo, para o par $\alpha\beta_1$, formam-se os tetraedros $\alpha\beta_1\gamma_1\delta_2$, $\alpha\beta_1\gamma_2\delta_2$, $\alpha\beta_1\gamma_2\delta_1$ e $\alpha\beta_1\gamma_1\delta_1$. Portanto, para os

Tabela B.1: Números de coordenação $q^{(\kappa)}$ para o IT e seus subclusters para o caso desordenado.

cluster κ	$q^{(\kappa)}$
IT	6
triângulo	12
$\text{par}^{(2)}$	3
$\text{par}^{(1)}$	4
ponto	1

seis pares $\alpha\beta_i$, formamos ao todo $6 \times 4 = 24$ tetraedros. Em outras palavras, existem 24 tetraedros contendo o ponto α e, por extensão, 24 tetraedros a partir de qualquer ponto. No entanto, como cada tetraedro é compartilhado por quatro pontos, existem $24/4 = 6$ tetraedros por ponto do reticulado. Logo,

$$\boxed{q^{(IT)} = 6} \tag{B.1}$$

Figura B.1: Célula unitária central (em linhas cheias) do reticulado CCC rodeada por seis outras células. O ponto α é o ponto de referência a partir do qual partem seis pares de segundos vizinhos para o subreticulado β .

Triângulos A partir de qualquer ponto, estabelecem-se 24 tetraedros, como exposto no parágrafo anterior. Cada tetraedro possui quatro triângulos; apenas três deles, no entanto, contém o ponto α na figura B.1. Portanto, temos $3 \times 24 = 72$ triângulos a partir de qualquer ponto. Observando a figura B.2, porém, verificamos que o triângulo $\alpha\gamma_1\delta_1$, por exemplo, é compartilhado por dois tetraedros: $\alpha\beta_1\gamma_1\delta_1$ e $\alpha\beta_5\gamma_1\delta_1$. Ou seja, qualquer triângulo é compartilhado por dois tetraedros. Logo, existem na realidade $72/2 = 36$ triângulos a partir de qualquer ponto. Como cada um destes triângulos é compartilhado por três pontos, existem, $36/3 = 12$ triângulos por ponto do reticulado, ou seja,

$$\boxed{q^{(tri)} = 12} \quad (\text{B.2})$$

Figura B.2: O triângulo hachurado $\alpha\gamma_1\delta_1$ é compartilhado pelos tetraedros $\alpha\beta_1\gamma_1\delta_1$ e $\alpha\beta_5\gamma_1\delta_1$.

Pares de segundos vizinhos Analisando a figura B.1, verificamos que partem 6 pares de segundos vizinhos a partir de α . O número de pares de segundos vizinhos por ponto do reticulado é metade deste valor*, ou seja,

$$\boxed{q^{(par^{(2)})} = 3} \quad (\text{B.3})$$

*é costume na literatura metalúrgica definir-se diferentemente o número de coordenação como o número de ligações entre n -ésimos vizinhos feitas por um átomo. Este número é igual a $z^{(n)} = 2q^{(par^{(n)})}$.

Pares de primeiros vizinhos De acordo com a figura B.3, partem oito pares de primeiros vizinhos a partir de α para os subreticulados γ e δ . O número de coordenação deste subcluster é metade deste valor, ou seja,

$$\boxed{q^{(par^{(1)})} = 4} \quad (B.4)$$

Figura B.3: Um ponto α do reticulado CCC está presente em oito pares de primeiros vizinhos.

Pontos Obviamente, temos

$$\boxed{q^{(pt)} = 1} \quad (B.5)$$

Reticulado ordenado Os valores dos números de coordenação obtidos acima são facilmente generalizados para o caso ordenado, em que diferenciam-se entre si subclusters com o mesmo número de pontos. Para os triângulos, por exemplo, diferenciam-se quatro: $\alpha\beta\gamma$, $\alpha\beta\delta$, $\alpha\gamma\delta$ e $\beta\gamma\delta$. Como $q^{(tri)} = 12$, para cada diferente triângulo devemos ter $q^{(tri)} = 12/4 = 3$. O mesmo raciocínio é válido para os demais subclusters. A tabela B.2 fornece os números de coordenação para o IT e todos os subclusters nos casos ordenado e desordenado.

Tabela B.2: Números de coordenação $q^{(\kappa)}$ para o IT e seus subclusters para os casos desordenado e ordenado.

desordenado		ordenado	
κ	$q^{(\kappa)}$	κ	$q^{(\kappa)}$
IT	6	$\alpha\beta\gamma\delta$	6
triângulo	12	$\alpha\beta\gamma$	3
		$\alpha\beta\delta$	3
		$\alpha\gamma\delta$	3
		$\beta\gamma\delta$	3
$\text{par}^{(2)}$	3	$\alpha\beta$	3/2
		$\gamma\delta$	3/2
$\text{par}^{(1)}$	4	$\alpha\gamma$	1
		$\alpha\delta$	1
		$\beta\gamma$	1
		$\beta\delta$	1
ponto	1	α	1/4
		β	1/4
		γ	1/4
		δ	1/4

Apêndice C

C_P E B_S

Procuramos aqui desenvolver expressões para a capacidade térmica a pressão constante C_P e para o módulo de volume adiabático B_S , em termos de propriedades termodinâmicas possíveis de serem calculadas ou determinadas: o volume V , a temperatura T , a capacidade térmica a volume constante C_V , o módulo de volume isotérmico B e o coeficiente de expansão térmica α_T . Para tanto, devemos fornecer inicialmente algumas características úteis das derivadas parciais e das equações de Maxwell.

C.1 Derivadas parciais

Para os nossos propósitos, basta considerarmos uma função de duas variáveis independentes $z = z(x, y)$. As duas derivadas parciais de primeira ordem para esta função são

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

e

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Estas são as derivadas naturais da função z , em termo das quais escrevemos a sua diferencial total:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

No entanto, é comum em termodinâmica lidarmos com freqüentes mudanças de variáveis, e podemos nos deparar com qualquer uma das derivadas abaixo

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z, \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z, \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y, \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x.$$

Outra possível complicação termodinâmica é a introdução de derivadas em relação a outras variáveis, ou mantendo outras variáveis constantes, por exemplo,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_x \text{ ou } \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w.$$

Todas as derivadas acima podem ser reduzidas às duas derivadas naturais de z e relações entre a variável (considerada dependente) w e as variáveis independentes x e y , utilizando-se os métodos descritos a seguir.

C.1.1 Mudança de variáveis

Trata-se de um caso particular da regra da cadeia, e podemos escrever, por exemplo,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x \quad (\text{C.1})$$

Deve-se reparar que a variável mantida constante para a derivação é a mesma em todas as derivadas (x , neste exemplo).

No caso particular em que $z = w$, temos uma segunda propriedade importante:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{(\partial y / \partial w)_x}. \quad (\text{C.2})$$

C.1.2 A regra cíclica

Muitas vezes, é necessário a substituição da variável mantida constante durante a derivação. Nesta situação, fazemos uso de um caso particular da regra da cadeia.

Para demonstrá-lo, consideremos a diferencial total da função $z = z(x, y)$, dada por

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy .$$

Derivando membro a membro em relação a y e mantendo z constante, teremos

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x .$$

Notamos que, implicitamente estamos supondo que podemos escrever x em função de y e z , ou seja, consideramos formalmente que x é uma variável dependente e z é invertível. As variáveis termodinâmicas são geralmente bem-comportadas e este procedimento é justificado.

Reescrevendo a última equação, teremos

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x , \quad (\text{C.3})$$

ou ainda

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{(\partial z / \partial y)_x}{(\partial z / \partial x)_y} . \quad (\text{C.4})$$

É possível reescrever estas equações na forma

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1 , \quad (\text{C.5})$$

motivo pelo qual este caso particular da regra da cadeia é chamado de regra (da cadeia) cíclica.

C.2 Relações de Maxwell

Uma descrição bastante pormenorizada das relações de Maxwell para diversas formulações termodinâmicas foi feita por Callen (1985) [1]. Aqui, nos limitamos a apresentar o diagrama de Born mais fundamental, que é o que nos interessa, e como utilizá-lo para deduzir facilmente as relações de Maxwell.

Quando a única forma de trabalho realizado por um sistema fechado é a expansão/contração volumétrica reversível, o potencial do sistema a volume e entropia constantes é a energia interna, dada de forma diferencial por

$$dU = TdS - pdV ,$$

sendo que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

e

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S .$$

As características das funções termodinâmicas permitem escrever

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) ,$$

de forma que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V .$$

Esta é uma das relações de Maxwell. Com transformadas de Legendre adequadas, obtemos relações a partir da entalpia H , da energia livre de Helmholtz F e da energia livre de Gibbs G . Analisando as semelhanças entre as relações de Maxwell obtidas deste modo, Max Born (segundo Tisza (1966) [2]) idealizou o diagrama apresentado na figura C.1.

Figura C.1: Diagrama de Born

Entre outras propriedades facilmente extraídas deste diagrama, encontram-se as

relações de Maxwell envolvendo as variáveis nos vértices do quadrado. Por exemplo, uma das mais importantes relações é

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{C.6})$$

Para a obtenção desta equação, consideramos os três vértices consecutivos S , V e T , *neste sentido (de rotação)*, e escrevemos a primeira derivada. A partir do vértice restante, p , consideramos *no sentido contrário* os vértices p , T e V , e escrevemos a segunda derivada. Como as setas partem tanto de S quanto de p , o sinal é positivo.

Como segundo exemplo, consideramos a relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (\text{C.7})$$

Primeiramente, consideramos os três vértices consecutivos S , p e T , formando a primeira derivada, e os vértices V , T e p formando a segunda. O sinal é negativo porque uma seta parte de S , enquanto a outra chega a V . Com estes dois exemplos, acreditamos que está claro o método geral para a obtenção das demais relações de Maxwell.

C.3 Demonstrações

Escreveremos C_p e B_S em termos de V , T , C_v , B e α_T . Antes de prosseguirmos, relembremos que C_v , α_T e B são dados por

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad (\text{C.8})$$

$$\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{C.9})$$

e

$$B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (\text{C.10})$$

Começaremos escrevendo a diferencial exata da entropia em termos do volume

e da temperatura:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (\text{C.11})$$

Temos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}, \quad (\text{C.12})$$

enquanto a segunda derivada parcial é obtida a partir da relação de Maxwell (eq. C.6):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{C.13})$$

A segunda derivada acima pode ser obtida utilizando-se a regra cíclica:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{C.14})$$

que, utilizando-se as definições de α_T e B , simplifica-se para

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \alpha_T B. \quad (\text{C.15})$$

Portanto, a entropia é escrita em função de T e V na forma diferencial como

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \alpha_T B dV. \quad (\text{C.16})$$

Esta equação será o ponto de partida para as deduções que se seguirão.

C.3.1 Capacidade térmica a pressão constante

A capacidade térmica a pressão constante, C_p , é dada por

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{C.17})$$

Derivando membro a membro a equação C.16 em relação a T mantendo p constante, teremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} = \frac{C_v}{T} + \alpha_T B \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{C.18})$$

ou seja,

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_v}{T} + \alpha_T^2 B V \quad (\text{C.19})$$

e portanto

$$\boxed{C_p = C_v + \alpha_T^2 B T V.} \quad (\text{C.20})$$

C.3.2 Módulo de volume adiabático

Por definição, o módulo de volume adiabático é dado por

$$B_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S. \quad (\text{C.21})$$

Utilizando a regra cíclica, reescrevemos B_S como

$$B_S = -V \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \right], \quad (\text{C.22})$$

ou seja,

$$B_S = V \frac{(\partial S / \partial V)_p}{(\partial S / \partial p)_V}. \quad (\text{C.23})$$

Vamos calcular separadamente estas duas derivadas.

- $(\partial S / \partial V)_p$

Derivando a equação C.16 em relação a V com p constante, teremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + \alpha_T B. \quad (\text{C.24})$$

Mas

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{(\partial V / \partial T)_p} = \frac{1}{\alpha_T V}; \quad (\text{C.25})$$

então

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{C_v}{\alpha_T T V} + \alpha_T B = \frac{C_v + \alpha_T^2 B T V}{\alpha_T T V}, \quad (\text{C.26})$$

ou seja,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\alpha_T TV}. \quad (\text{C.27})$$

- $(\partial S/\partial p)_V$

Derivando a equação C.16 em relação a p mantendo V constante, temos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (\text{C.28})$$

Utilizando-se a equação C.15, teremos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_v}{\alpha_T BT}. \quad (\text{C.29})$$

- B_S

Finalmente, a partir da equação C.23, B_S será dado por

$$B_S = V \frac{C_p/\alpha_T TV}{C_v/\alpha_T BT}, \quad (\text{C.30})$$

ou, simplificadamente,

$$\boxed{\frac{B_S}{B} = \frac{C_p}{C_v}} \quad (\text{C.31})$$

Referências

- [1] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Willey Publishing House, New York-NY, USA, 1985.
- [2] TISZA, L. *Generalized Thermodynamics*. M.I.T. Press, Cambridge-MA, USA, 1966.

Apêndice D

ALGORITMO DO NIM

Procuramos aqui descrever brevemente as etapas necessárias para a minimização da energia livre pelo NIM (volume constante).

1. Entrada de dados:
 - (a) parâmetros energéticos $\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$
 - (b) temperatura T
 - (c) potenciais químicos efetivos μ_i^*
 - (d) probabilidades de ponto (“chute” inicial)
2. cálculo aproximado das probabilidades de tetraedro:

$$\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \rho_i^\alpha \rho_j^\beta \rho_k^\gamma \rho_l^\delta \quad (\text{D.1})$$

3. cálculo das probabilidades de *subcluster* através das relações de redução (eqs. 3.1a-d) e, conseqüentemente, das funções $\mathbb{U}$, $\mathbb{V}$, $\mathbb{X}$ e $\mathbb{Y}$.
4. cálculo das grandezas $\eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$, dadas por

$$\eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\mathbb{U}^{1/2} \mathbb{X}^{1/24}}{\mathbb{V}^{1/4} \mathbb{Y}^{1/6}} \exp \left[-\frac{\phi_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{k_B T} + \frac{\mu_i^* + \mu_j^* + \mu_k^* + \mu_l^*}{24 k_B T} \right] \quad (\text{D.2})$$

5. A função H , dada por

$$H = \sum_{ijkl} \eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (\text{D.3})$$

é usada para calcular os novos valores para as probabilidades de ponto:

$$\rho_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\eta_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}}{H}. \quad (\text{D.4})$$

6. o potencial Ξ será dado por

$$\Xi = -6Nk_B T \ln H. \quad (\text{D.5})$$

7. o erro de cada iteração pode ser avaliado pela variação percentual de Ξ a cada etapa do processo. Outros critérios de parada podem ser utilizados. Em qualquer caso, se este critério não for satisfeito, deve-se voltar ao passo 3. Caso contrário, as probabilidades convergiram para o valor de equilíbrio (possivelmente metaestável).

8. Finalmente, a energia livre F é calculada a partir da equação 3.17, a energia interna a partir da equação 3.4 e a entropia usando a equação 3.8. Os potenciais químicos padrão são obtidos utilizando-se a equação 3.20.

A não ser no caso puramente configuracional, não se pode neste ponto separar as funções termodinâmicas em suas contribuições configuracionais e vibracionais, pois para isto é necessária a minimização em relação ao volume.