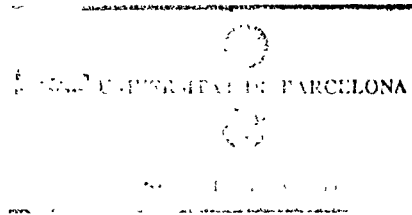


**SIMULACIO MONTE CARLO DE SISTEMES
AMB ACOBLAMENT DE GRAUS DE LLIBERTAT.**



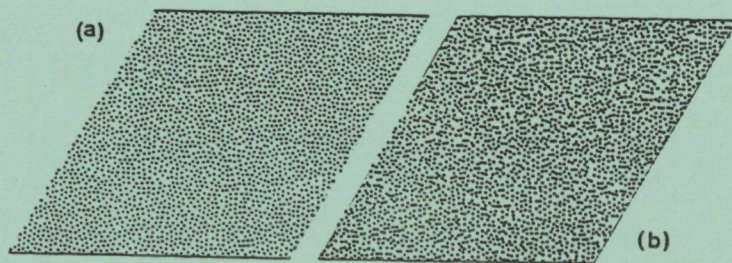


Fig.3. Snapshot of the structure of the weakly and strongly modulated liquid. (a) $U = 1$, $T = 4$ and (b) $U = 200$, $T = 35$ (the dot size is slightly different).

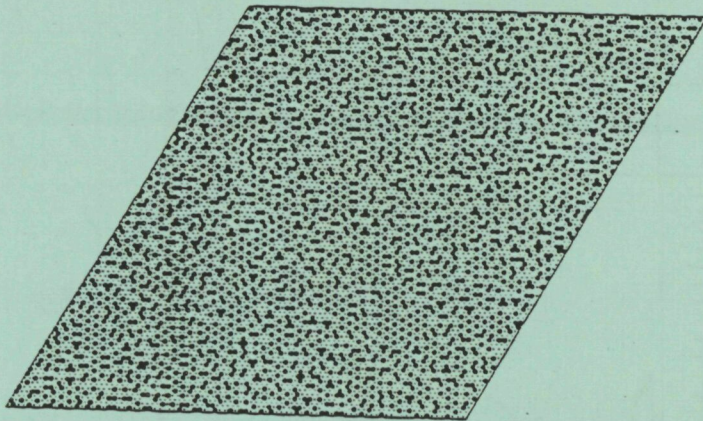


Fig.4. Snapshot, same as in Fig.3b., but here showing the cellular structure of the strongly modulated liquid ($U = 200$, $T = 35$). Small dots represent the lattice sites i.e. the centers of the cells. The big dots represent the occupied cells. Small crystallites of different registry are clearly visible.

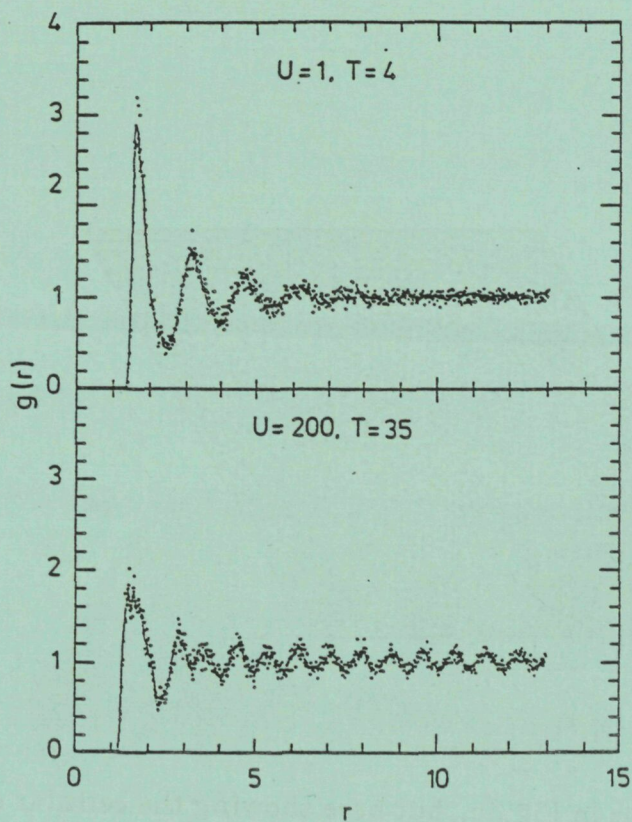


Fig.5. $g(r)$ corresponding to (a) $U = 1, T = 4$ and (b) $U = 200, T = 35$. The lines are guides to the eye.

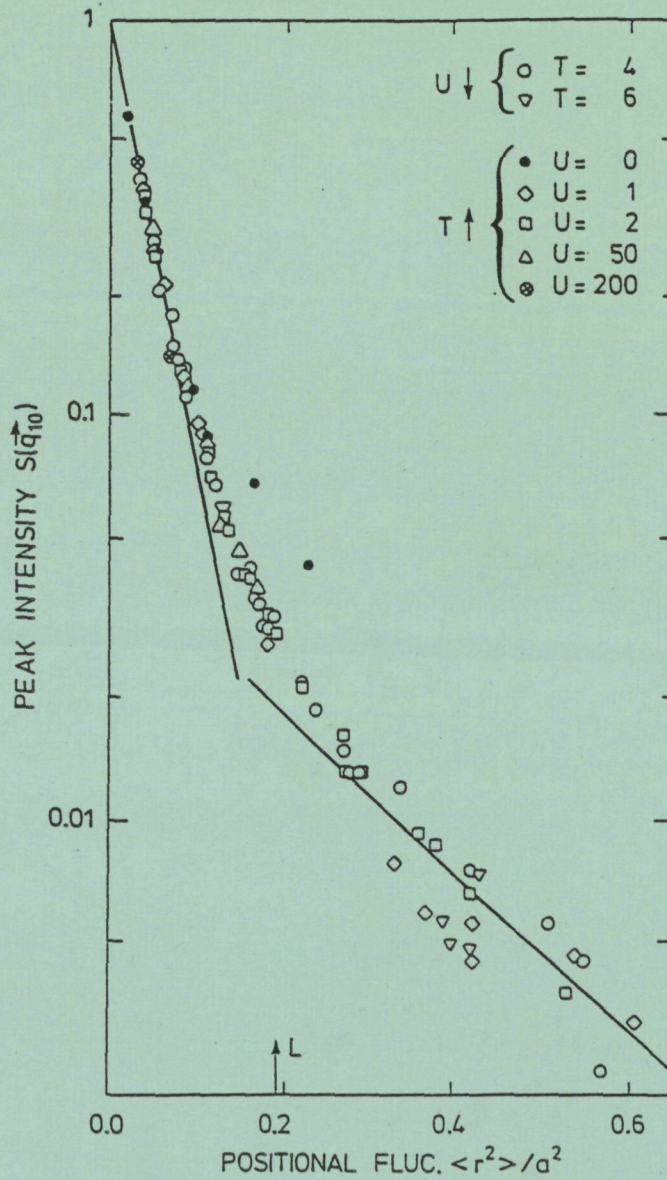


Fig.6. A Debye-Waller plot showing that the $S(q_{10})$ peak intensity is approximately an universal function of the positional fluctuation parameter $\langle r^2 \rangle / a^2$ for an extremely large interval of the corrugation potential U different from zero and for various T . The arrow at L indicates the Lindemann criterion for melting¹ for $U = 0$. For large U melting occurs at much smaller values than given by L .

CONCLUSIONS.

S'ha desenvolupat un model anomenat "gas reticular de molècules orientables" que descriu qualitativament els fenòmens de competició entre graus de llibertat posicionals i orientacionals en cristalls líquids i cristalls plàstics. El model s'ha resolt mitjançant tècniques de camp mitjà i simulació de Monte Carlo.

S'ha explicat l'existència d'un punt tricrític en la línia de transició entre les fases nemàtica i smèctica en els sistemes formats per barreges de cristalls líquids. La seva aparició es causada pel fet que la interacció orientacional, que tendeix a posar les molècules paral·leles, depèn de la distància entre elles i per tant de l'ordenació posicional de les molècules. El model justifica també les variacions observades experimentalment en els exponents crítics efectius en la zona propera al punt tricrític.

Per als aliatges binaris tipus Cu-Zn, s'ha justificat l'influència de l'ordre atòmic en les transicions estructurals de tipus martensític que experimenten a baixa temperatura. Aquest efecte d'acoblament es tradueix en desplaçaments de la temperatura de transició estructural que s'han relacionat amb la variació de les constants elàstiques del material amb l'ordre atòmic.

El fet que l'increment d'entropia que té lloc a la transició estructural sigui independent de l'ordre atòmic es pot justificar a partir d'una energia lliure de Landau que inclogui un terme d'acoblament quadràtic en el paràmetre d'ordre de la transició estructural i que sigui independent de la temperatura.

Els sistemes bidimensionals de partícules adsorbides sobre substrats es poden descriure satisfactòriament mitjançant dos tipus de graus de llibertat, l'un associat als salts entre pous veïns del

potencial de corrugació i l'altre als desplaçaments dins de cada pou. Amb aquesta idea s'ha formulat i resolt mitjançant simulació Monte Carlo un model que descriu la transició de fase sòlid-líquid en aquests sistemes.

En el cas que no hi hagi interacció amb el substrat els nostres resultats suggereixen que la transició de fase és de primer ordre amb una regió de coexistència amb propietats de fase hexàtica.

S'ha estudiat la influència del substrat sobre el factor d'estructura en aquests sistemes. S'ha comprovat que per potencials intermedis la teoria de Reiter i Moss és satisfactòria. Les discrepàncies observades per a valors petits del potencial de corrugació s'han interpretat en termes de les grans fluctuacions de les partícules al voltant dels pous de potencial.

Com a conclusió general s'ha posat de manifest la importància dels models que inclouen competició entre diferents tipus de grau de llibertat per explicar els diagrames de fases de sistemes complexos com són: els cristalls líquids, aliatges binaris d'estructura BCC que experimenten transicions estructurals i sistemes de partícules adsorbides sobre substrats. La simulació de Monte Carlo és una eina molt valuosa per a la resolució d'aquests models.

ANEXOS

RESUM

Els models microscòpics usuals que es proposen en Mecànica Estadística descriuen, únicament, un tipus de grau de llibertat. Aquests models permeten explicar algunes transicions de fase que es troben en els diagrames de fase de sistemes reals. Ara bé, aquests últims estan constituïts per elements que normalment presenten diferents tipus de graus de llibertat tals com els posicionals, orientacionals, magnètics, conformacionals, etc.. L'estudi global de tot un diagrama de fases no pot fer-se mitjançant la simple superposició de models simples ja que, normalment, els diferents tipus de graus de llibertat interfereixen i s'acoblen. Cal, per tant, proposar i resoldre models microscòpics que descriguin la competició entre diferents graus de llibertat.

D'entre d'altres exemples de sistemes amb fenòmens d'acoblament destaquen els aliatges binaris amb àtoms magnètics, els cristalls líquids, els cristalls plàstics, les barreges de líquids moleculars, etc... D'altres fenòmens que també poden englobar-se dins d'aquest marc de l'acoblament són la dependència amb l'ordre atòmic d'algunes transicions estructurals en aliatges binaris i, fins i tot, els sistemes de partícules adsorbides sobre un substrat.

Desde un punt de vista fenomenològic la teoria de Landau amb dos paràmetres d'ordre posa de manifest els principals efectes que es poden donar. Entre d'altres destaquen el desplaçament o desaparició de fases que hom esperaria si no existissin termes d'acoblament, l'existència de fases reentrants, punts tricrítics i multicrítics, etc... D'entre tots els possibles termes d'acoblament entre dos paràmetres d'ordre x i y a l'energia lliure que hom pot imaginar el més estudiat ha estat l'acoblament biquadràtic x^2y^2 , encara que termes com x^2y també s'han mostrat útils en alguns casos com per exemple en l'estudi de diagrames de fase de cristalls líquids.

La resolució exacta dels models complexos no pot fer-se analíticament. Els mètodes pertorbatius són adequats quan les energies d'acoblament són petites, però sovint aquest no és el cas. Per això la simulació de Monte Carlo és una eina indispensable per a aquests casos. Els principals problemes que presenta són que únicament podem simular sistemes finits durant un temps relativament curt. L'estudi de les transicions de fase, on el límit termodinàmic és indispensable i les correlacions temporals poden ésser molt llargues, requereix doncs de tècniques específiques. Els efectes de mida finita es poden reduir mitjançant l'extrapolació a mida infinita a partir de l'estudi de sistemes de diferents mides o mitjançant la teoria del "Finite Size Scaling".

En aquest treball ens hem centrat en tres problemes concrets, relacionats amb l'acoblament de graus de llibertat.

En primer lloc hem proposat un model microscòpic per als cristalls líquids. Es basa en el model "lattice-gas" bidimensional i inclou graus de llibertat orientacionals de les partícules. La seva resolució s'ha fet mitjançant tècniques de camp mitjà i simulació de Monte Carlo. El model reproduïx qualitativament els diagrames de fase experimentals d'algunes barreges de cristalls líquids, així com l'existència d'un punt tricrític en la línia de transició Smèctica-Nemàtica i la variació dels exponents crítics efectius.

Un segon estudi s'ha centrat en el problema dels aliatges binaris amb estructura BCC que tenen una transició estructural cap a una fase més compacta a baixa temperatura. Aquesta transició involucra els graus de llibertat posicionals dels nusos de la xarxa BCC que sofreixen l'acció d'una cisalla. Aquests aliatges presenten a temperatures més elevades fenòmens de reordenament dels àtoms en la xarxa BCC. Aquests fenòmens de tipus difusiu poden estudiar-se prescindint dels detalls exactes de la dinàmica del moviment atòmic, mitjançant un model que inclogui graus de llibertat configuracionals (els nusos d'una xarxa poden ésser A o B). La temperatura a la qual es produeix la transició estructural (normalment de primer ordre) depèn de l'ordre configuracional dels

àtoms. Aquesta ordenació pot variar-se, de forma controlada, mitjançant trempes ràpides desde diferents temperatures dins la zona de reordenament atòmic. Mitjançant el mètode de Monte Carlo hem simulat amb un model molt simple els fenòmens de reordenament en un aliatge binari tipus BCC en funció de la temperatura. En particular s'han estudiat les transicions entre estructures DO_3 , B2 i A2. Estudiant com les constants elàstiques de la xarxa depenen de l'ordre configuracional hem pogut justificar qualitativament la dependència de la temperatura de transició estructural amb la temperatura des de la qual es fa la trempa. Hem estudiat també, mitjançant una energia lliure de Landau i un model microscòpic, com l'increment d'entropia de la transició estructural depèn de l'ordre configuracional.

Finalment hem estudiat el problema dels sistemes de partícules adsorbides sobre substrats. Hem proposat un model que separa els graus de llibertat posicionals de les partícules en dos: per un costat uns graus de llibertat discrets tipus "lattice-gas" que descriuen els salts de les partícules d'un pou de potencial ("corrugation potential") a un altre en el substrat i per altre uns graus de llibertat continus que descriuen el moviment de les partícules dins els pous. La simulació Monte Carlo d'aquest model ha permès estudiar la transició de fase sòlid-líquid en aquests sistemes per a diferents valors del "corrugation potential". En el límit de substrat pla els nostres resultats indiquen la presència d'una zona de coexistència entre la fase sòlida i la líquida amb propietats de tipus hexàtic. En el cas de que el "corrugation potential" sigui prou gran els factors d'estructura simulats coincideixen perfectament amb resultats teòrics trobats en la literatura. Ara bé, quan els pous del "corrugation potential" són molt petits es troben discrepàncies ja que les fluctuacions de les partícules són molt grans.

RESUMEN

Los modelos microscópicos usuales que se proponen en Mecánica Estadística describen un único tipo de grado de libertad. Estos modelos permiten explicar algunas transiciones de fase de sistemas reales. Sin embargo, estos últimos, están constituidos por elementos que normalmente presentan más de un tipo de grado de libertad, tales como, posicionales, orientacionales, magnéticos, conformacionales, etc.. El estudio global de todo un diagrama de fases no puede hacerse mediante la superposición de modelos simples ya que los diferentes tipos de grados de libertad interfieren y se acoplan. Es necesario, pues, proponer y resolver modelos que describan esta competición entre grados de libertad.

Entre otros ejemplos de sistemas con fenómenos de acoplamiento, destacan las aleaciones binarias con átomos magnéticos, los cristales líquidos, los cristales plásticos, las mezclas moleculares, etc.. Otros fenómenos que también pueden englobar-se dentro de este marco són la dependencia con el orden atómico de algunas transiciones estructurales en aleaciones binarias, e incluso, los sistemas de partículas adsorbidas sobre substratos.

Desde un punto de vista fenomenológico, la teoría de Landau con dos parámetros de orden pone de manifiesto los principales efectos que pueden aparecer. Entre otros destacan el desplazamiento o desaparición de fases que se esperarían si no hubiera acoplamiento, la existencia de fases reentrantes, puntos tricríticos y multicríticos, etc... De entre todos los posibles términos de acoplamiento entre dos parámetros de orden x e y en la energía libre el más estudiado es el acoplamiento bicuadrático x^2y^2 , aunque términos como x^2y también són útiles en algunos casos como por ejemplo en el estudio de diagramas de fase de cristales líquidos.

La resolución exacta de los modelos complejos no puede hacerse

analíticamente. Los métodos perturbativos son adecuados cuando las energías de acoplamiento son pequeñas, pero a menudo éste no es el caso. Por esto, la simulación de Monte Carlo es una herramienta indispensable para estos casos. Los principales problemas que presenta son debidos a que únicamente podemos simular sistemas finitos durante un intervalo de tiempo relativamente corto. El estudio de las transiciones de fase en que el límite termodinámico es indispensable y las correlaciones temporales pueden ser muy largas, requiere pues, de técnicas específicas. Los efectos de tamaño finito pueden reducirse mediante la extrapolación a tamaño infinito a partir del estudio de sistemas de distinto tamaño o mediante la teoría del "Finite Size Scaling".

En este trabajo nos hemos centrado en tres problemas concretos relacionados con el acoplamiento de grados de libertad:

En primer lugar hemos propuesto un modelo microscópico para los cristales líquidos. Se basa en un modelo "lattice-gas" bidimensional que incluye grados de libertad orientacionales de las partículas. Su resolución se ha llevado a cabo mediante técnicas de campo medio y simulación de Monte Carlo. El modelo reproduce cualitativamente los diagramas de fase experimentales de algunas mezclas de cristales líquidos, así como la existencia de un punto tricrítico en la línea de transición Sméctica-Nemática, y la variación de los exponentes críticos efectivos.

Un segundo estudio se ha centrado en el problema de las aleaciones binarias con estructura BCC que tienen una transición estructural hacia una fase más compacta a baja temperatura. Esta transición involucra los grados de libertad posicionales de los nudos de la red BCC que sufren una cizalla. Estas aleaciones presentan a temperaturas más elevadas fenómenos de reordenamiento de los átomos en la red BCC. Estos fenómenos de tipo difusivo pueden estudiarse prescindiendo de los detalles exactos de la dinámica del movimiento atómico, mediante un modelo que incluya grados de libertad configuracionales (los nudos de la red pueden ser A o B). La temperatura a la cual se produce la transición estructural (normalmente de primer orden) depende del orden

configuracional de los átomos. Esta ordenación puede variarse mediante templados desde distintas temperaturas en la zona de reordenamiento atómico. Mediante simulación Monte Carlo de un modelo muy simple se han estudiado los fenómenos de reordenamiento en una aleación binaria tipo BCC. En particular se ha estudiado las transiciones entre estructuras tipo DO_3 , B2 y A2. Estudiando como las constantes elásticas dependen del orden configuracional se ha justificado cualitativamente la dependencia de la temperatura de transición estructural con la temperatura desde la cual se realiza el templado. Se ha estudiado también, mediante una energía libre de Landau y un modelo más microscópico como el incremento de entropía en la transición estructural depende del orden configuracional.

Finalmente se ha abordado el problema de los sistemas de partículas adsorbidas sobre substratos. Se ha propuesto un modelo que separa los grados de libertad posicionales de las partículas en dos: por un lado unos grados de libertad discretos tipo "lattice gas" que describen los saltos de las partículas de un pozo de potencial ("corrugation potential") a otro del substrato, i por otro los grados de libertad continuos que describen el movimiento de las partículas dentro de los pozos. La simulación Monte Carlo de este modelo ha permitido estudiar la transición de fase sólido-líquido en estos sistemas para diferentes valores del "corrugation potential". En el límite de substrato plano, los resultados obtenidos indican la presencia de una zona de coexistencia entre las fases sólida y líquida con propiedades hexáticas. En el caso de que el "corrugation potential" sea suficientemente grande los factores de estructura simulados coinciden perfectamente con resultados teóricos de la literatura. Sin embargo cuando los pozos del "corrugation potential" son muy pequeños se encuentran discrepancias a causa de que las fluctuaciones de las partículas son muy grandes.

SUMMARY

Usually microscopic models proposed in Statistical Mechanics include only one kind of degree of freedom. These models are able to account for a number of phase transitions appearing in phase diagrams of real substances. However, the particles that constitute the real systems have, normally, several degrees of freedom: positional, orientational, magnetic, conformational, etc.. The study of a complete phase diagram cannot be done by the mere superposition of simple models because the different degrees of freedom interfere and coupling phenomena appear. Then one must propose and solve microscopic models including the competition between different degrees of freedom.

Among others, several examples are: binary alloys with magnetic components, liquid crystals, plastic crystals, molecular liquid mixtures, etc.. Other systems whose behaviours can also be regarded as the result of coupling are binary alloys undergoing structural phase transitions and systems of adsorbed molecules on substrates.

A two-order parameter Landau theory shows, in a phenomenological way, the main effects than can appear. For instance the displacement or disappearance of phases that one would expect when there is no coupling, reentrant phases, tricritical and multicritical points, etc.. Among all the possible terms in the free energy that couple two order parameters x and y , the most common one is x^2y^2 , but also terms like x^2y are used in particular cases like the study of phase diagrams of liquid crystals.

An exact solution of complex models cannot be obtained analytically. Perturbative methods are only useful if the coupling energies are small enough, and this is not the common case. For this reason, Monte Carlo simulation appears to be a very adequate tool. Nevertheless, it presents problems due to the fact that one can only simulate finite systems during short periods of time.

Study of a phase transition, that must be done in the thermodynamic limit and where correlations can last for a long time, requires special techniques. Finite size effects can be reduced by extrapolation methods or using the Finite Size Scaling theory.

In this work we have focused our attention in three problems related to coupling between degrees of freedom.

First of all we have developed a microscopic model for Liquid Crystals. It is based on a lattice-gas two-dimensional model that includes orientational degrees of freedom for the molecules. It has been solved using mean field techniques and Monte Carlo simulation. The model reproduces qualitatively well the experimental phase diagrams of a number of liquid crystal mixtures, the existence of a tricritical point in the Smectic-Nematic transition line, and a continuous variation of the effective critical exponents.

A second work has been the study of BCC binary alloys that undergo structural phase transitions to close-packed phases at low temperature. These transitions involve the positional degrees of freedom of particles in a lattice that experiences a shear deformation. Some of these alloys also exhibit atomic reordering phenomena at higher temperatures. These diffusive effects can be studied, regardless of the exact atomic dynamics, by means of a model including configurational degrees of freedom for the lattice sites. The temperature at which the structural transition (usually first order) takes place depends on the configurational order of the lattice. This order can be changed by means of quenches starting at different temperatures in the range where atomic reordering is operative. Using the Monte Carlo method we have simulated a simple model for the reordering phenomena in a BCC binary alloy. Particularly we have studied the temperature range of stability of the A2, B2 and DO₃ structures. Studying how the elastic constants of the lattice depend on the configurational order we have justified the dependence of the structural transition temperature upon the starting temperature of the quench. We have also studied, using a Landau free energy and a microscopic model,

the dependence of the entropy change at the structural transition, on the configurational order.

Finally we have studied systems of adsorbed molecules on substrates. We have proposed a model that splits the positional degrees of freedom of the particles: on the one hand it considers a lattice-gas-like variable associated with the jumps of the particles between neighbouring wells of the corrugation potential. On the other hand it considers continuous degrees of freedom associated with the movement of particles inside the wells. Monte Carlo simulation has enabled us the study of the solid-liquid phase transition for different values of the corrugation potential. In the limit of flat substrate our results show the existence of a coexisting zone with hexatic properties between the solid and liquid phases. For big enough corrugation potential the simulated structure factors are in agreement with the results of previous theories found in the literature. However one finds discrepancies for small corrugation potentials due to the big fluctuations of the particles around the substrate wells.

PROCEDENCIA DELS TREBALLS.

"Lattice-gas model of orientable molecules: Application to liquid crystals".

E.Vives i A.Planes (1988), Phys. Rev. A 38, 5391-5400.

"Lattice-gas model of particles with orientational and positional degrees of freedom: Mean-field treatment".

E.Vives i A.Planes (1990), Phys. Rev. A 41, 1885-1892.

"Monte Carlo Study of the Critical Behaviour of a System with Coupled Phase Transitions".

E.Vives i A.Planes (1990), Physica Scripta, acceptat.

(Proceedings del IIIrd Nordic Symposium on Computer Simulation).

"Critical behaviour of a system with orientational and positional degrees of freedom: a Monte Carlo simulation study".

E.Vives i A.Planes (1990), enviat a Phys. Rev B.

"Monte carlo simulation study of a Smectic-Nematic-like transition in a two-dimensional lattice-gas model of cylindrical particles".

E.Vives i A.Planes (1990), Physica Scripta, acceptat.

(Proceedings del IVth Nordic Symposium on Computer Simulation).

"Elastic constants of BCC binary alloys near the A3B composition and their relation to martensitic transitions".

T.Castán, E.Vives i A.Planes (1990), Journ. Phys: Condensed Matter 2, 1743-1752.

"Diffusionless first order phase transitions in systems with frozen configurational degrees of freedom".

A.Planes, E.Vives i T.Castan (1990), enviat a Z.Phys. B-Condensed Matter.

"Substrate Influence on Two Dimensional Solids and Liquids: A Monte carlo Simulation Study".

E.Vives i P.A.Lindgård (1990), enviat a Phys. Rev B.

"Two dimensional Solids and Liquids Influenced by Small and Large Substrate Potential".

E.Vives i P.A.Lindgård (1990), Physica Scripta, acceptat.

(Proceedings del IVth Nordic Symposium on Computer Simulation).

