

SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE LIQUIDOS

Hernán J. González, Néstor Barraza, Bruno Cernuschi Frías y Félix Cernuschi

RESUMEN

Las recientes teorías y modelos sobre el estado líquido y los cambios de fase no alcanzan a explicar las propiedades observables experimentalmente con una base conceptual simple. Consideramos que la teoría de agujeros, puede resultar la más apropiada en este sentido, por lo que intentamos comprobar algunas de sus hipótesis subyacentes con resultados de simulaciones computacionales. Se implementaron algoritmos por los métodos de Dinámica Molecular y Montecarlo, con sistemas de hasta 2000 partículas, confrontando los valores obtenidos con trabajos anteriores y resultados experimentales. Proponemos un proceso de "filtrado" de los movimientos de alta frecuencia, analizando la función de correlación radial resultante.

SUMMARY

The last theories and models of the liquid state cannot describe the solid-liquid transition with a simple conceptual basis. We consider the hole theory as the most suitable one in this sense, thus we intend to test some of its hypothesis against computer experiments. We performed Molecular-Dynamics and Montecarlo simulations, with systems up to 2000 particles interacting with a Lennard-Jones potencial; the results were compared with previous works and experimental results. We tried to "filter" the high-frequency molecular motions and to examine the resulting pair correlation function $g(r)$.

1. INTRODUCCION

La mayor parte de las teorías del estado líquido se basan en extensiones de las teorías de sólidos o gases, mejor comprendidos y de los cuales el líquido puede considerarse un caso intermedio. Las teorías de celdas de líquidos (lattice theories) plantean modelos inspirados en las estructuras cristalinas de los sólidos, en la hipótesis de que el orden a corto alcance que se observa en las moléculas de un líquido es el responsable fundamental de sus propiedades termodinámicas¹.

El modelo original de Lennard-Jones y Devonshire (LJD)⁹ supone a cada molécula confinada en el interior de una celda, limitada por sus vecinas. Este modelo se aproxima mucho a un sólido, y no explica satisfactoriamente la transición de fase sólido-líquido ni el aumento de volumen correspondiente. La teoría de vacancias o agujeros^{3,4,8,11} postula un modelo cuasi cristalino, en el cual algunas de

las celdas virtuales se encuentran desocupadas; las moléculas, además de vibrar en sus celdas, pueden desplazarse hacia celdas vacías (agujeros), explicando así el aumento de volumen y de entropía en la fusión.

También se ha intentado combinar propiedades "sólidas" y "gaseosas", para arribar a una teoría del estado líquido, tal como la teoría de estructura significativa de líquidos de Eyring⁵.

Otras líneas de trabajo, como la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson² y la teoría de densidad funcional⁷, que no parten de un modelo estructural, han sido desarrolladas en los últimos años. Pero la complejidad de sus formalismos matemáticos y las aproximaciones introducidas, no han permitido arribar a una explicación conceptualmente clara del proceso de transición sólido-líquido; estas teorías además deben apoyarse principalmente en resultados de simulaciones, ya que no es fácil confrontarlas con datos experimentales.

En el presente trabajo, analizamos los resultados de simulaciones computacionales del movimiento de las moléculas en el seno de un líquido. Los primeros resultados obtenidos, en concordancia con los datos experimentales reales, apoyan la validez de las hipótesis de la teoría de agujeros. Se puede apreciar el orden molecular a corto alcance, la formación de vacancias y de "clusters" de moléculas y su persistencia en el tiempo. Además, proponemos un método de procesamiento de los datos obtenidos de simulaciones computacionales para intentar "filtrar" los movimientos vibratorios, que corresponderían a la "parte sólida" del líquido analizado.

En la Sec. 2 se describen los algoritmos de simulación empleados (detalles en el Apéndice) y el procesamiento propuesto en este trabajo. En la Sec. 3 se muestran algunos de los resultados obtenidos y se comparan los sistemas "original" y "filtrado". En la Sec. 4 estudiamos algunos aspectos de la transición sólido-líquido, a la luz de nuestros resultados; comprobamos que la teoría de agujeros explica adecuadamente el aumento de volumen en la fusión. El Apéndice contiene detalles sobre la implementación computacional del algoritmo de simulación.

2. ALGORITMOS DE SIMULACION Y PROCESAMIENTO

Las simulaciones computacionales, que permiten obtener en forma bastante aproximada magnitudes termodinámicas a partir de sistemas ficticios de alrededor de un millar de partículas, han sido una herramienta fundamental en el desarrollo de teorías de líquidos. Existen dos métodos principales: el de Dinámica Molecular (DM) y el de Monte Carlo (MC), los que se describen brevemente a continuación.

El método de Dinámica Molecular consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de las moléculas, aproximando las derivadas por diferencias finitas, a intervalos de tiempo adecuados; se obtiene así la evolución del sistema (posiciones y velocidades de las partículas), las que son archivadas periódicamente a disco para su ulterior análisis.

El método de Monte Carlo, en vez de intentar simular la evolución dinámica del sis-

tema, genera una serie estocástica de configuraciones que permite obtener las magnitudes termodinámicas como un promedio sobre el "ensamble". A partir de cada configuración, se cambia aleatoriamente la posición de una partícula; si este cambio ocasiona un decremento de la energía potencial del sistema, la nueva configuración es "aceptada"; en caso contrario se acepta con probabilidad $\exp(-E/kT)$, donde E es el incremento de energía. Se demuestra que el sistema alcanza una distribución de equilibrio canónica¹⁰.

Para ambos métodos generalmente se emplean partículas con un potencial de interacción aditivo binario de simetría esférica (esfera rígida, pozo cuadrado, Lennard-Jones), las cuales son confinadas a una "caja" (cuadrado o cubo, en dos o tres dimensiones) con condiciones de borde periódicas. Usualmente las magnitudes prefijadas son el número de partículas, densidad y temperatura.

En nuestro trabajo empleamos de 120 a 2000 partículas, con un potencial de interacción continuo de Lennard-Jones; el sistema resultante simula con buena aproximación las propiedades de sustancias monoatómicas simples, en particular el argón.

Implementamos ambos métodos (DM y MC), en dos y tres dimensiones; las simulaciones por DM se basan en el trabajo de Verlet¹⁵ (detalles en Apéndice).

Las magnitudes calculadas (presión y función de correlación radial) mostraron buena concordancia con los resultados obtenidos por otros investigadores y con la experiencia. En el caso bidimensional, realizamos también una evaluación visual.

Las simulaciones por Dinámica Molecular brindan información sobre las características dinámicas del sistema: en cada simulación se obtienen las posiciones y velocidades de las partículas, muestreadas a intervalos prefijados.

Proponemos procesar estos resultados ("sistema original") por medio de un "promedio móvil" en el tiempo (moving-average), que atenúa las frecuencias altas:

$$x_p(t) = \frac{1}{2M + 1} \sum_{i=-M}^M x(t+iH)$$

donde $x(t)$ = posiciones (y velocidades) del sistema original

$x_p(t)$ = posiciones (y velocidades) del sistema procesado.

H = intervalo de tiempo entre muestras.

M = orden del filtro.

Obtenemos así las posiciones y velocidades de un nuevo sistema ficticio ("sistema filtrado"), cuyas propiedades analizaremos. Es de esperar que al atenuar las vibraciones moleculares, el procesamiento acentuará el orden local, facilitando el análisis de características estructurales (tamaño de celdas, distancia a la primera capa de vecinos, número de coordinación) y de procesos de baja frecuencia (difusión).

Para determinar M (el orden del filtro), se pueden seguir varios caminos:

1) estimamos una frecuencia de vibración de la "componente sólida" en base al espectro de velocidades (como en el trabajo de Rahman¹², o simplemente tomando el máximo del espectro), y luego hacemos $(2M+1) \cdot H = 1/f$, con lo que eliminamos las componentes de frecuencias mayores que f .

2) como buscamos acentuar el ordenamiento local, elegimos el orden del filtro que maximiza el primer pico de $g(r)$.

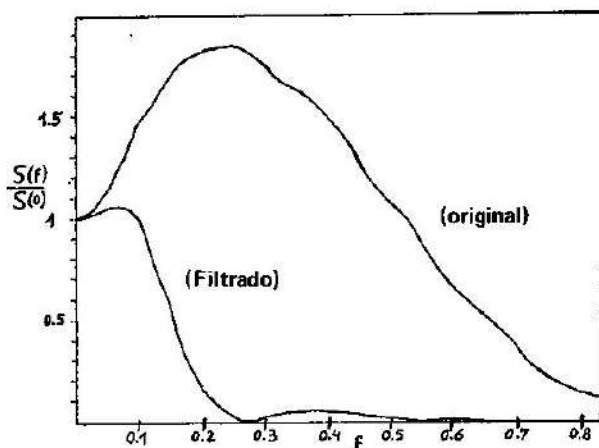


Fig. 1.— Espectro normalizado del sistema, antes y después del filtrado.

(f: frecuencia en unidades reducidas: $3.21E+12$ Hz para Ar)

Densidad= 0.87

Temperatura= 0.75

864 partículas (3 dimensiones)

Orden del filtro: M = 9 con H = 0.224

Comprobamos que los dos criterios llevan a valores similares. La Fig. 1 muestra el espectro de velocidades (transformada de Fourier de la autocorrelación de velocidades) antes y después del filtrado, al emplear el primer criterio, (considerando el máximo del espectro).

3. RESULTADOS

Obtuvimos valores de presión (por el virial) y función de distribución radial $g(r)$ para los dos métodos de simulación (DM y MC) en dos y tres dimensiones, la mayoría en el estado líquido; los valores concuerdan con otros trabajos y datos experimentales^{2,12,15}. Las simulaciones en dos dimensiones también fueron evaluadas visualmente. Se implementaron rutinas de presentación gráfica en PC-AT que permitieron la obtención de "instantáneas" de las posiciones de las moléculas (que se muestran con un radio igual al mínimo del potencial de interacción) y de las trayectorias. Además, al presentar en pantalla las sucesivas configuraciones obtenidas por DM, se obtiene una visión cuasi-animada del movimiento de las moléculas. Como fue notado en ⁶, se observa la formación de vacancias (que se extienden a varios tamaños moleculares en bajas densidades) y "clusters", que persisten por períodos de tiempos relativamente prolongados.

La evaluación visual permite también apreciar el efecto del filtrado propuesto. Las figuras 2 a 4 muestran las posiciones y las trayectorias de las partículas, con y sin filtrado, para un mismo instante de tiempo: (Densidad = 0.75; Temperatura = 0.45; orden del filtro: M = 6, H = 0.224).

Se aprecia el suavizado ocasionado por el procesamiento: como era de esperar, las vibraciones son atenuadas pero los movimientos de difusión son poco afectados. Por otra parte, las imágenes de las posiciones muestran que el filtrado no altera la estructura global pero logra una distribución más regular en las zonas de alta densidad (como un cristal a baja temperatura), eliminando los choques o interpenetraciones entre partículas, y acentuando el orden a corto alcance.

Esto último concuerda con el cambio que se observa en la función de distribución ra-

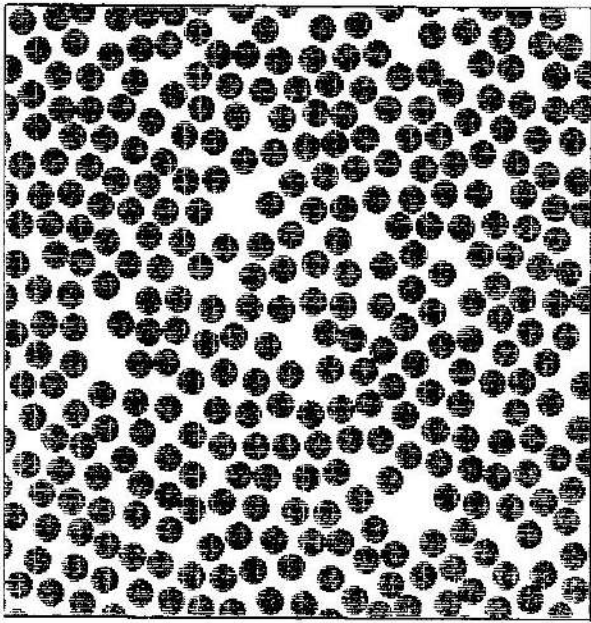


Fig. 2.— Sistema original

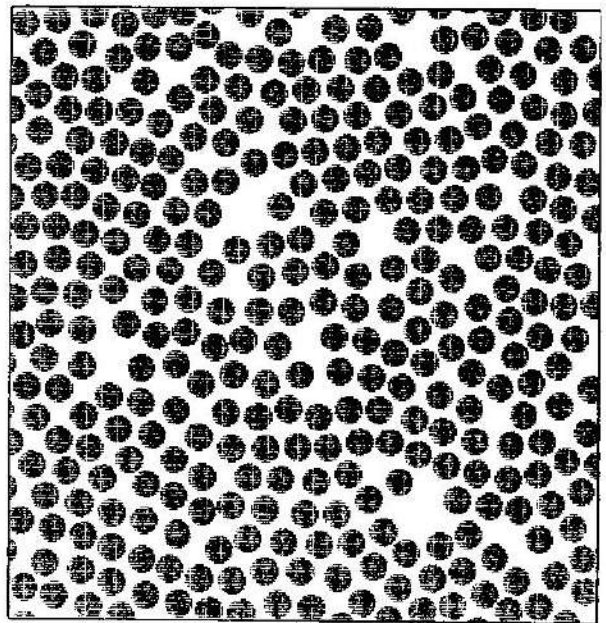


Fig. 3.— Sistema filtrado

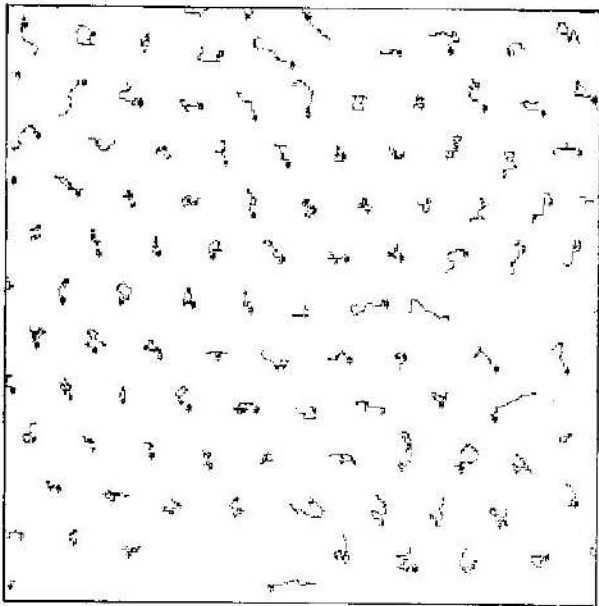


Fig. 4a.—

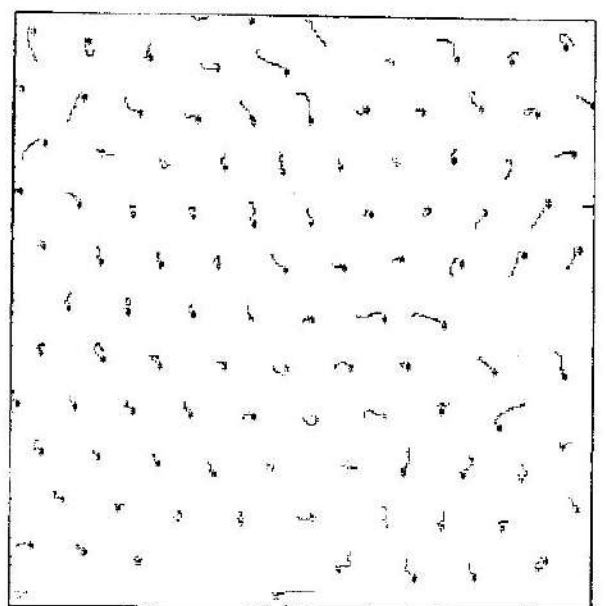


Fig. 4b.—

dial $g(r)$: esta función mide la probabilidad de encontrar una partícula a la distancia r de una partícula colocada en el origen y tiene particular importancia en el estudio de los líquidos. En nuestro caso, se observa que el procesamiento propuesto logra un primer pico de $g(r)$ más pronunciado (Fig. 5,6),

lo que implica una menor fluctuación en las distancias entre moléculas vecinas; este efecto permitiría una medición menos ambigua de parámetros básicos de las teorías de celdas, como "número de coordinación"¹³ y "distancia a la primer capa de vecinos".

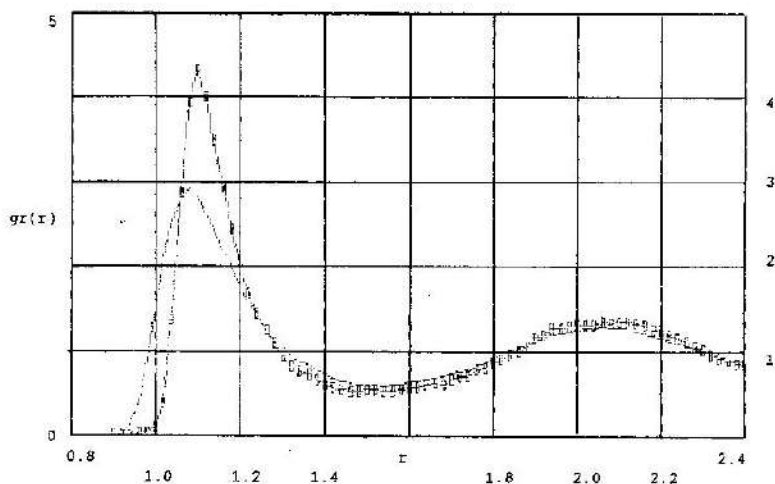


Fig. 5.— Densidad=0.85 Temperatura=0.88 1372 partículas (3 dimensiones)
Orden del filtro: $M=9$ $h=0.224$

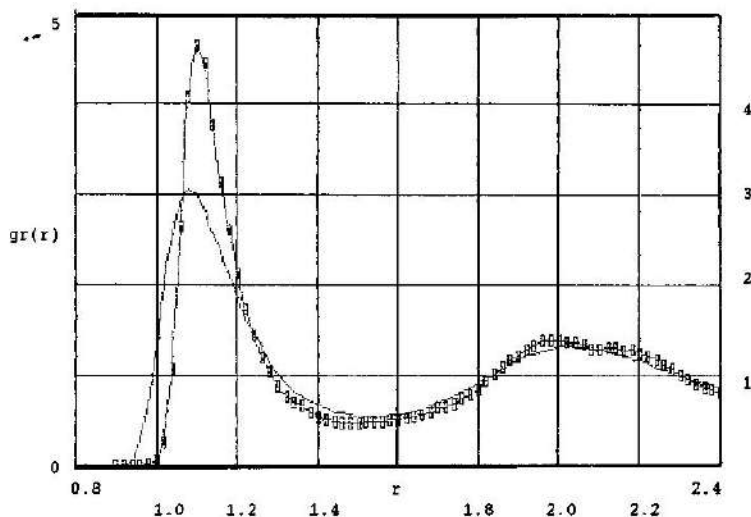


Fig. 6.— Densidad=0.87 Temperatura=0.75 1372 partículas (3 dimensiones)
Orden del filtro: $M=9$ $h=0.224$

(La línea con recuadros corresponde al sistema filtrado).

4. LA FUNCION DE CORRELACION RADIAL $G(r)$ Y LA TRANSICION SOLIDO-LIQUIDO

La función de correlación radial $g(r)$ ha sido medida experimentalmente por difracción de rayos X en argón; se ha encontrado que el primer máximo no varía sensiblemente del sólido al líquido, a pesar del aumento de volumen en la fusión. A la misma conclusión llegan las simulaciones computacionales.

Esto no resulta consistente con el modelo LJD, en el cual la distancia entre vecinos más cercanos resulta inversamente proporcional a la raíz cúbica de la densidad. En cambio, si suponemos que el aumento de volumen se debe a la producción de agujeros, puede aceptarse que el tamaño de las celdas no varía; se explicaría así la constancia del primer pico de $g(r)$.

Se ha propuesto, sin embargo, una modificación a la teoría LJD que, según el autor,

podría explicar la transición sólido-líquido, sin introducir vacancias¹⁴. La modificación propuesta consiste en suponer celdas de tamaño variable, calculando las fluctuaciones por una condición auto-consistente. De esta manera, aunque la distancia entre vecinos próximos promedio es igual a la predicha por el modelo LJD, el primer pico de $g(r)$ ocurre a una distancia menor, porque las celdas más pequeñas contribuyen con picos más pronunciados; en el líquido, como las variaciones son mayores, este efecto compensaría el aumento de tamaño de las celdas en la fusión, explicándose así la constancia del primer pico de $g(r)$.

Más allá de las objeciones que podrían hacerse a esta teoría, el modelo no parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro trabajo. Si interpretamos que las variaciones en los tamaños de las celdas se deben a las vibraciones (como parece ser el pensamiento del autor), el filtrado debería atenuarlas, con lo que el pico de $g(r)$ debería tender al del modelo LJD; si en cambio suponemos que las variaciones son procesos de baja frecuencia (es decir que los tamaños se mantendrían estables por períodos de tiempo mayores que los empleados en nuestros filtrados), entonces el primer pico de $g(r)$ no debería variar su ancho sensiblemente en el "sistema filtrado". Vemos, en cambio, que el filtrado produce un pico (mucho más pronunciado) que se desplaza muy poco hacia distancias mayores: a la densidad de 0.87 la distancia entre primeros vecinos es de $r=1.176$, según el modelo LJD; para el sólido a igual temperatura y presión, se obtiene $r=1.121$, prácticamente igual al mínimo del potencial de LJ. Los filtrados de mayor orden empleados en nuestro procesamiento (que recortan más del 90% del espectro) sólo alcanzaron a llevar el máximo de $g(r)$ de $r=1.08$ a $r=1.12$, aproximadamente igual que en el sólido.

Esto parece indicar que las variaciones de los tamaño de celdas (causadas por las vibraciones) pueden desplazar el primer pico de $g(r)$ hacia distancias menores, como se postula en ¹⁴, pero en mucha menor medida; los resultados obtenidos más bien parecen apoyar un modelo con celdas iguales a las del sólido, en acuerdo con la teoría de agujeros.

5. CONCLUSIONES

Las simulaciones computacionales implementadas muestran buen acuerdo con trabajos de otros investigadores y con valores experimentales. El análisis de los datos obtenidos se ha centrado en la observación de parámetros estructurales (en particular, hemos estudiado la distancia entre moléculas vecinas); para estos fines el filtrado de las altas frecuencias propuesto resulta de utilidad, al acentuar el orden molecular a corto alcance.

APENDICE: IMPLEMENTACION DEL ALGORITMO DE SIMULACION

Describimos a continuación algunos detalles de la implementación del algoritmo de Dinámica Molecular, el cual está basado en los trabajos de Rahman¹² y de Verlet¹⁵.

Los programas se implementaron en lenguaje "C", y fueron ejecutados en una computadora MicroVax II con FPU y en PC-AT (esta última para la presentación gráfica).

El sistema consta de un número de partículas (100 a 2000) situadas en un cubo (de tamaño determinado por la densidad prefijada). Las partículas son puntuales, interactuando de a pares según un potencial continuo de Lennard-Jones: $V(r) = 4\epsilon(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6$, donde r es la distancia entre partículas.

Utilizamos las siguientes "variables reducidas":

— longitud = σ
(3.405 E-10 m para el argón)

— masa = $m_a/48$
(1.378 E-27 kg para el argón)

— temperatura = ϵ/K_B
(119.8 K para el argón)

— tiempo = $\sigma \sqrt{\frac{m_a \cdot k_B}{48\epsilon}}$
(3.11 E-13 seg para el argón)

El potencial de interacción se trunca en $r=2.5$ (en adelante, las unidades son las reducidas). Se imponen condiciones de borde periódicas, de modo que si una partícula sale por una cara del cubo, reingresa por la cara opuesta.

El sistema se inicializa en una configuración arbitraria (por ejemplo, en una red cristalina perfecta) con velocidades iniciales aleatorias; a partir de entonces se lo hace evolucionar a intervalos de tiempo finitos (empleamos $h=0.032$), actualizando las posiciones y velocidades de cada molecula según el algoritmo de diferencias de Verlet:

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + 48\vec{F}h^2 \quad (\text{posiciones})$$

$$\vec{v}(t) = [\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)] / (2h) \quad (\text{velocidades})$$

donde F es la fuerza sobre cada partícula, que se calcula según el potencial de interacción LJ:

$$\vec{F}_i = \sum_{j=i} 24r_{ij}^{-12} \{2(1/|r_{ij}|)^{14} - (1/|r_{ij}|)^8\}$$

Como el potencial de LJ se trunca en $r=2.5$, empleamos una "tabla de vecinos", para evitar calcular distancias entre moléculas que están muy alejadas: la tabla contiene, para cada molecula "i", aquellas moléculas que se encuentran dentro de una cierta distancia R_m (>2.5), por ejemplo $R_m=3.0$. De esta manera, en el cálculo de fuerzas intermoleculares se consideran sólo las moléculas de la tabla, lo que significa un considerable ahorro de tiempo de computación. La tabla es reconstruida cada cierto número "m" de iteraciones, de modo de que la probabilidad de que una molecula inicialmente fuera de la tabla ingrese a la esfera de acción de la molecula "i" ($r<2.5$) sea despreciable.

Durante las primeras iteraciones se verifica que la velocidad cuadrática sea compatible con la temperatura impuesta ($T = 48 \langle v^2 \rangle$); en caso contrario las velocidades se escalan.

El equilibrio se alcanza en pocas iteraciones (100 a 300). A partir de entonces las posiciones y las velocidades son archivadas a disco cada cierto número de iteraciones (7 en la mayoría de nuestras simulaciones). Durante la simulación podemos, opcionalmente, calcular la presión (por el teorema del virial) y la energía interna; en general, esto lo hicimos para comprobar

que el sistema llega al equilibrio. Las expresiones completas para el cálculo de presión, incluyendo el término de corrección por el truncamiento en el potencial son las siguientes (en unidades reducidas):

$$P = T\rho + \frac{\rho}{N3} \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{G}_{ij} - \frac{\pi\rho^2 32}{6Rm^3} \quad (\text{en 3D})$$

$$P = T\rho + \frac{\rho}{N2} \sum_{i<j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{G}_{ij} - \frac{\pi\rho^2 3}{Rm^4} \quad (\text{en 2D})$$

Finalizada la simulación, analizamos las configuraciones archivadas para calcular presión y energía interna (si no se calculó durante la simulación) y la función de correlación radial $g(r)$. Para el cálculo de $g(r)$ simplemente se toma cada molécula "i" y se cuenta la cantidad de moléculas $N(r)$ que se encuentran a una distancia comprendida entre r y $r+dr$, (dr típico=0.02). Se obtiene $g(r)$ entonces de la siguiente manera:

$$g(r) = \frac{N(r)}{\rho 4\pi r^2 dr} \quad (\text{en tres dimensiones})$$

$$g(r) = \frac{N(r)}{\rho 2\pi r dr} \quad (\text{en dos dimensiones})$$

El "sistema filtrado" se obtiene en base a las muestras archivadas del "sistema original", mediante el promedio móvil propuesto.

BIBLIOGRAFIA

1. BARKER J, "Lattice theories of the liquid state" (The International Encyclopaedia of Physical Chemistry and Chemical Physics) vl. (1963).
2. BARKER J. & HENDERSON D, Rev. of Mod. Phys. 48,4 (1976).
3. CERNUSCHI F. & EYRING H, J. Chem. Phys. 7,547 (1939).
4. CERNUSCHI F. & SEGRE M, J. Chem. Phys. 2,412 (1962).
5. EYRING H. & JHON M, "Significant Liquid Structures", Wiley, NY(1969).
6. FEHDER P, J Chem. Phys. 50,6 (1969).
7. HAYMET A, Ann. Rev. Phys. Chem. 38,89 (1987).
8. HENDERSON D, J. Chem. Phys. 37,631 (1962).
9. LENNARD-JONES J & DEVONSHIRE A, Proc. Roy. Soc. A 165,1 (1938), A 169,317 (1939).
10. METROPOLIS N, ROSENBLUTH A, ROSENBLUTH M, TELLER A, TELLER E, J. Chem.

- Phys. 21, 1087 (1953).
11. O'REILLY D, Phys. Rev. A 15,3 (1977).
 12. RAHMAN A. Phys. Rev. A 136, 405 (1964).
 13. TEMPERLEY H, ROWLINSON J & RUSH- BROKE G, "Physics of Simple Liquids" (North-Holland) (1968).
 14. TSANG T & TANG H, Phys. Rev. A 18,5 (1978).
 15. VERLET L. Phys. Rev. 159, 98 (1967).