

ESTRUCTURA DE CORTO ALCANCE EN LIQUIDOS SIMPLES

por *Hernán Javier González, Néstor Barraza, Bruno Cernuschi-Frías y Félix Cernuschi*

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires

RESUMEN

Se investigan las características del orden a corto alcance en líquidos simples en equilibrio, y su relación con los modelos estructurales de líquidos, mediante la simulación computacional por el método de Dinámica Molecular. Empleamos como herramienta de análisis de los datos el "filtrado" de los movimientos de alta frecuencia (agitación térmica) propuesto en un trabajo anterior, conjuntamente con la división de la función de distribución radial $G(r)$ en sucesivas "distribuciones de vecinos" $P(1,r), P(2,r), \dots$ definidas en un estudio reciente [1]. Nuestros resultados son confrontados con los modelos que postulan una red cuasi-cristalina cúbica de caras centradas (FCC).

SUMMARY

The properties of short-range order in simple liquids, and its relations with lattice models are investigated through computer simulations by the method of Molecular Dynamics. We use, as a tool of analysis of the data, our method of "filtering" the high-frequency motions (thermal blur) proposed in a previous paper, together with the partition of the radial distribution function $G(r)$ in "neighborship distributions" $P(1,r), P(2,r), \dots$, as defined in a recent paper [1]. Our results are confronted against the models that postulate a face-centered cubic (FCC) quasi-crystal.

1) INTRODUCCION

Pese a los avances realizados en los últimos años, no se ha llegado aún a formular una teoría de líquidos que explique totalmente, con una base conceptual clara, este estado de la materia y los cambios de fase. Como continuación de nuestro trabajo anterior [3] presentamos nuevos resultados provenientes del análisis de simulaciones computacionales de líquidos simples. En particular, investigamos las funciones de distribución radial de partículas, aplicando el filtrado de alta frecuencia propuesto. En la sección 3 incorporamos a nuestros análisis la partición de la función de distribución radial $G(r)$ en "distribuciones de vecinos", según fue propuesto en un artículo reciente [1]; obtenemos así más información sobre la existencia de "capas" de vecinos alrededor de cada partícula. En la sección 4 se analiza la compatibilidad de los resultados con los modelos de celdas (lattice model) que postu-

lan una estructura cuasi-cristalina cúbica de caras centradas (FCC).

2) ALGORITMOS DE SIMULACION Y ANALISIS

Los algoritmos de simulación de líquidos por el método de Dinámica Molecular implementados han sido detallados en un trabajo anterior [3]; presentamos aquí una descripción resumida: Los cálculos se realizan sobre sistemas de N partículas (típicamente $N = 864$ en tres dimensiones) puntuales de masa m que interactúan según un potencial de Lennard-Jones:

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Las partículas están confinadas a una caja cúbica de largo $L = \sqrt[3]{N/\rho}$ donde ρ es la densidad adimensional (unidades "reducidas"); otras unidades reducidas empleadas son: distancia (r/σ , con $\sigma = 3.405 \text{ e-}10\text{m}$ para

el Ar), tiempo (t/τ , $\tau = \sigma \sqrt{mk_b/48\epsilon}$), y temperatura ($T^* = k_b T/\epsilon$). Las ecuaciones de Newton se integran numéricamente mediante el algoritmo de Verlet [5], con un paso de tiempo $h = 0.032$ (equivalente a 10-14 seg. para el Argón). El potencial se trunca en $r = 2.5$, y se imponen condiciones de borde periódicas. Después de unas 1000-2000 iteraciones se llega a una configuración de equilibrio; a partir de entonces se archivan los vectores de posiciones y velocidades para su ulterior análisis.

Los resultados presentados corresponden a los siguientes sistemas:

	Densidad	Temperatura
Sistema I	0.87	0.75
Sistema II	0.9	1.0
Sistema III	0.85	1.1

Los tres corresponden al estado líquido: el Sistema I se encuentra cerca del punto triple ($T^* = 0.68$, $r = 0.85$); el Sistema II, cerca del congelamiento y el Sistema III, entre el punto crítico y el punto triple.

En el trabajo anterior hemos propuesto procesar las configuraciones obtenidas de las

simulaciones, mediante un promedio temporal de las posiciones, a lo largo de un tiempo comparable al período de Einstein del sistema:

$$x'_{(t)} = \frac{1}{2M + 1} \sum_{i=-M}^M x_{(t+i\Delta t)}$$

donde:
 $x_{(t)}$: Coordenadas originales
 $x'_{(t)}$: Coordenadas "filtradas"
 M : "Orden" del filtro
 Δt : Tiempo entre muestras

De esta manera obtenemos un nuevo conjunto de vectores de posiciones y velocidades correspondiente a un sistema ficticio; pretendemos así eliminar las componentes de alta frecuencia del sistema original, que corresponden primordialmente a los movimientos de agitación térmica. Hemos visto que este procesamiento acentúa notablemente el orden molecular a corto alcance, sin alterar la estructura global, lo que facilita el análisis de parámetros estructurales de los modelos de líquidos (distancia a la primera capa de vecinos, número de coordinación, etc.). Esto puede apreciarse en las figuras 1-3, en donde se grafica la función de

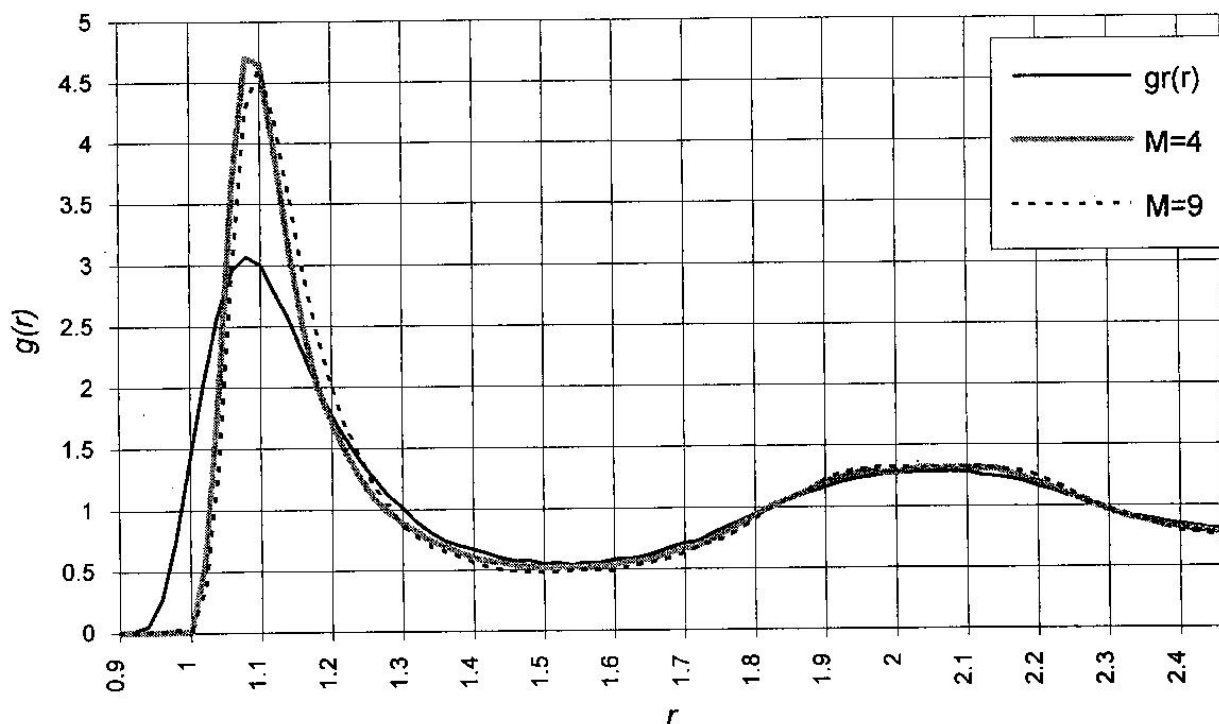


Figura 1.-

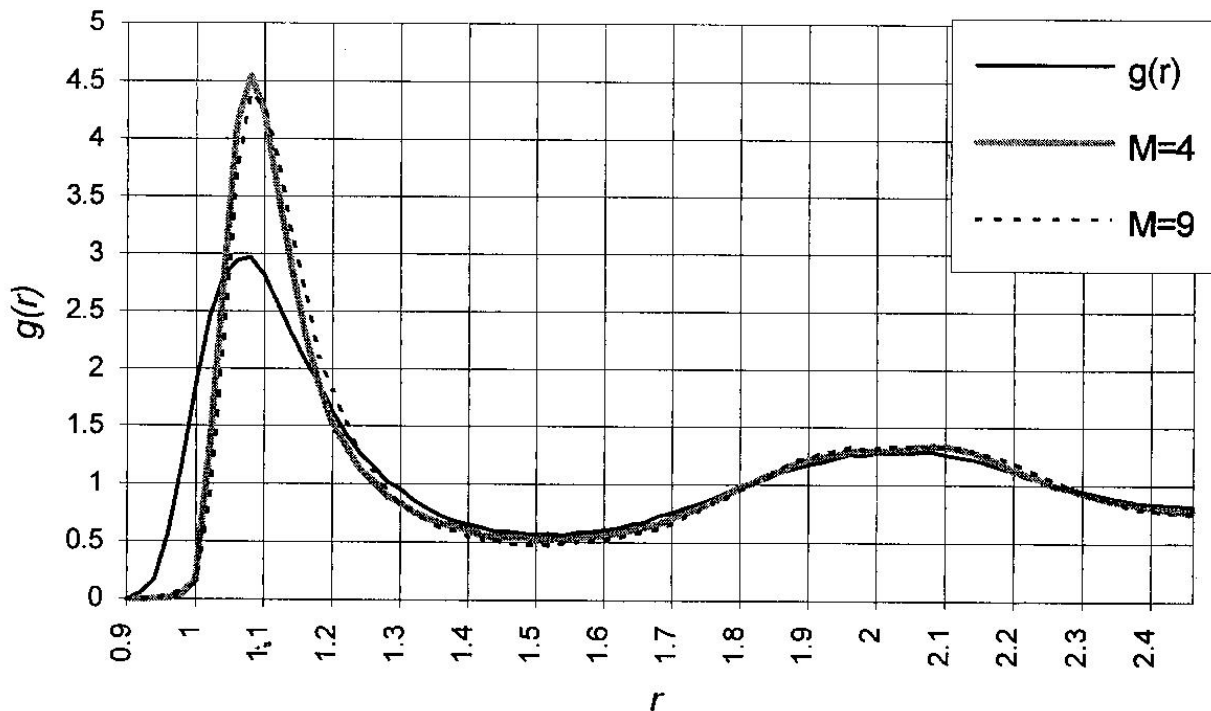


Figura 2.-

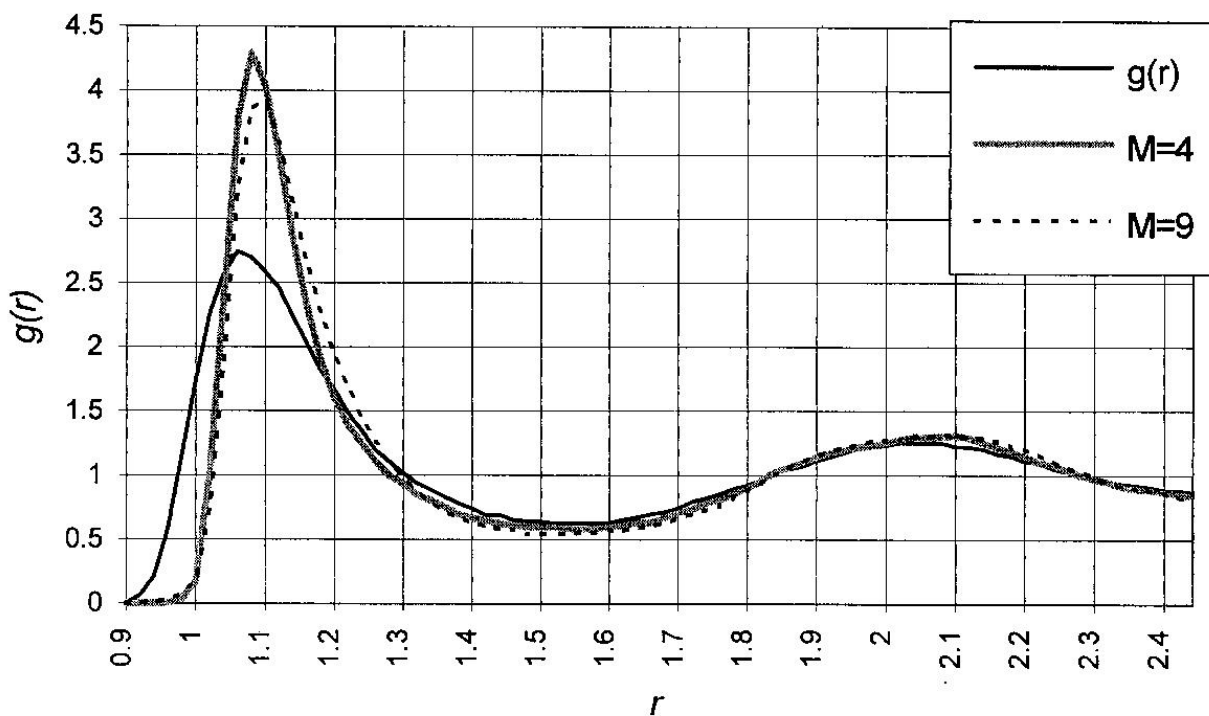


Figura 3.-

correlación radial $g(r)$, para los diversos sistemas, con distintos órdenes del filtro.

Como fue expuesto en el trabajo anterior, el filtrado permite una mayor resolución en

el cálculo de la distancia a la primera capa de vecinos, que se refleja en el primer pico de $g(r)$. De aquí puede afirmarse que este valor está acotado a $r = 1.10 \pm 0.03$ en el lí-

quido cerca del congelamiento; las implicancias de este hecho en cuanto a la necesidad de introducir vacancias en los modelos de celdas de líquidos, son conocidas [2][8][4]. Sin embargo, la adopción de la estructura cristalina cúbica de caras centradas (FCC) en la fase líquida (a semejanza del sólido) sigue siendo un punto en discusión. Más adelante analizamos algunos aspectos de este problema, a la luz de nuestros resultados.

3) LA PARTICION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL EN DISTRIBUCIONES DE VECINOS

La función de distribución radial $G(r)$ mide la distribución probabilística de los vecinos de una partícula de referencia; se relaciona con la función de correlación radial $g(r)$ a través de la fórmula $G(r) = 4\pi\rho r^2g(r)$, donde ρ es la densidad N/V . En un trabajo reciente [1] ha sido propuesta la división de $G(r)$ en "distribuciones de vecinos": para cada partícula se ordenan sus vecinos según distancias crecientes, y se computan así las distribuciones del vecino más cercano $P(1,r)$, del segundo vecino $P(2,r)$, y así sucesivamente. Concretamente, $P(n,r)dr$ es la probabilidad de encontrar en n 'ésimo vecino a una distancia comprendida entre r y $r + dr$. Se deduce que

$$G(r) = P(1,r) + P(2,r) + \dots + P(N-1,r)$$

En dicho trabajo, se obtiene $P(n,r)$, para $r < 2.2$, en forma teórica, en base a aproximaciones y para el caso de esferas rígidas. Los resultados obtenidos, aunque de exactitud discutible y de dudosa validez para potenciales más realistas, son interesantes y permiten conjeturar que el estudio de estas funciones podrían arrojar nueva luz sobre las estructuras molecular de los líquidos, en las primeras capas de vecinos.

El autor concluye que el modelo cristalino FCC es incompatible con sus resultados, ya que las $P(1,r)$ y $P(12,r)$ no se superponen apreciablemente; es decir, que la existencia de una primer capa de doce vecinos es muy improbable (sin embargo, hay que notar que la introducción de vacancias eliminaría esta dificultad). Otro resultado curioso es la aparición de una distribución bimodal (para $P(14,r)$); sin embargo, esto ocurre a una densidad bastante alta, lo que plantea dudas sobre su corrección.

Las simulaciones que hemos implementado brindan la oportunidad de calcular estas distribuciones directamente de las configuraciones obtenidas (obviamente, con resultados más confiables) y con un potencial más realista. Además nuestro método de "filtrado" tiene en este caso un campo de aplicación directo. En las figuras 4-11 pueden apreciarse algunos resultados, con y sin filtrado (señalamos las posiciones de los vecinos 8, 12 y 18, para referencia y comparación).

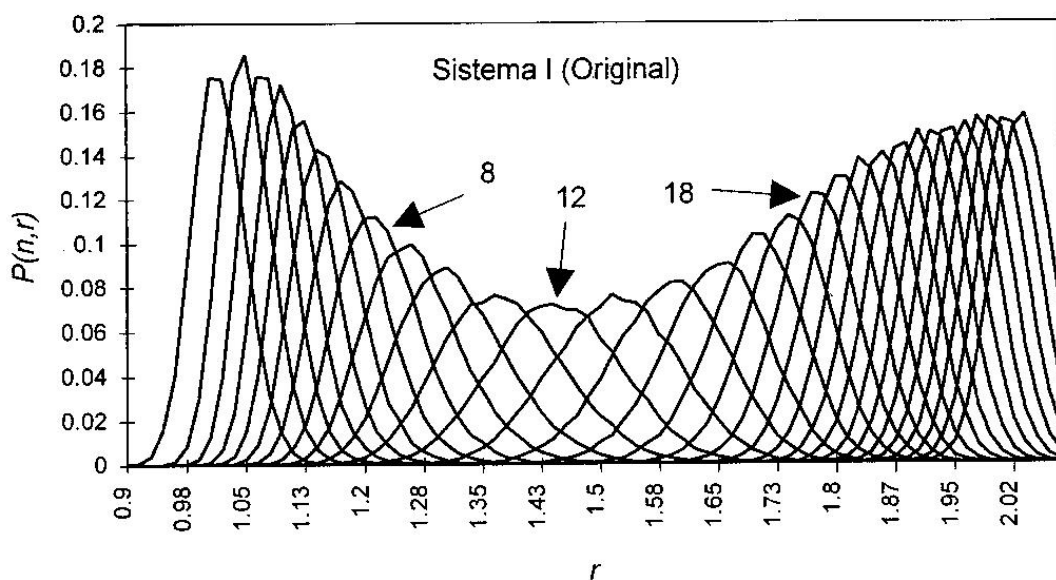


Figura 4.-

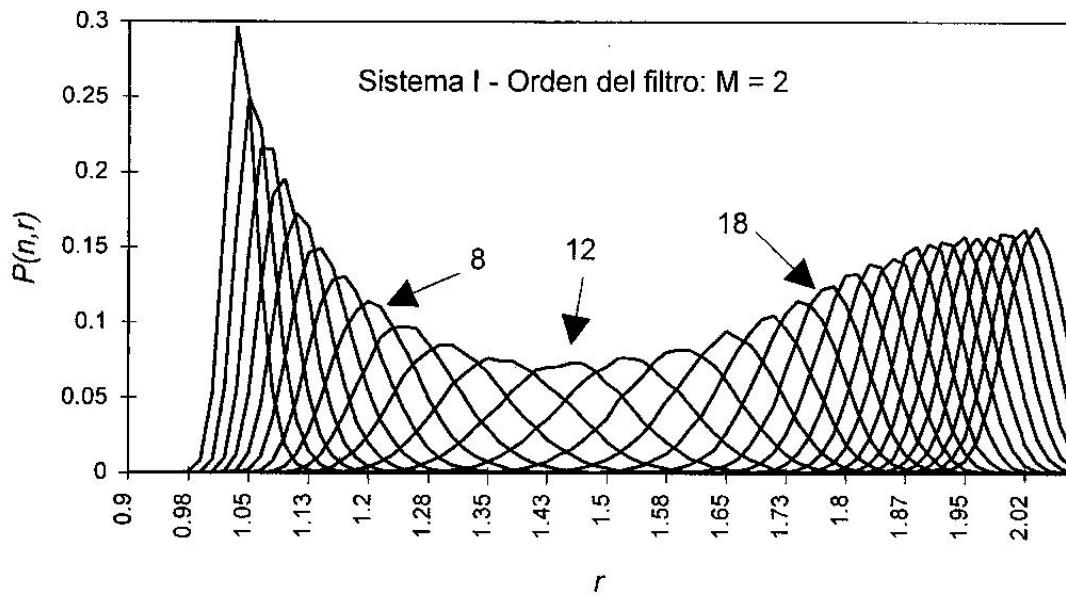


Figura 5.-

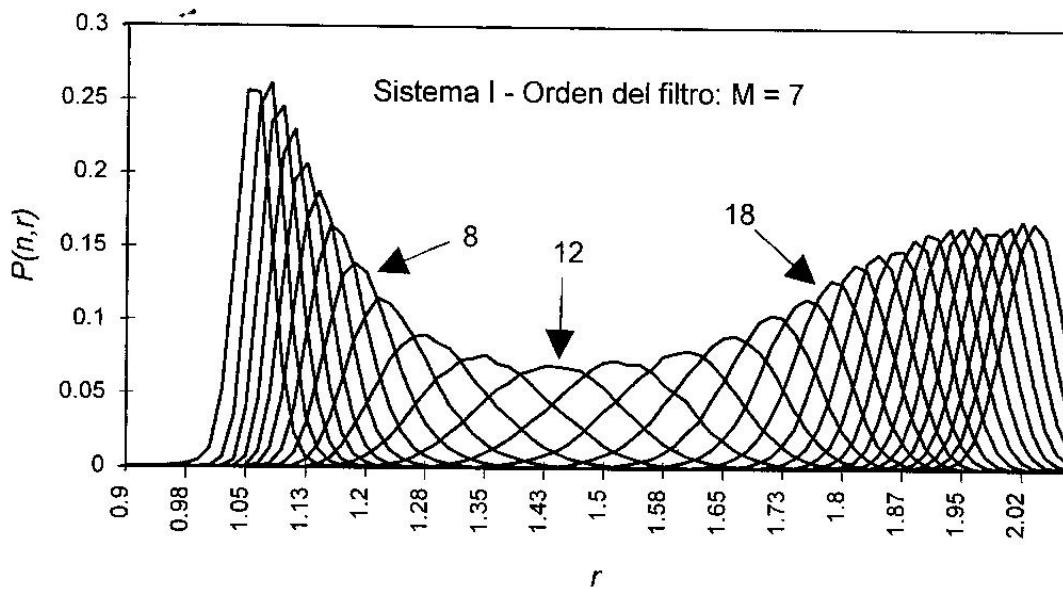


Figura 6.-

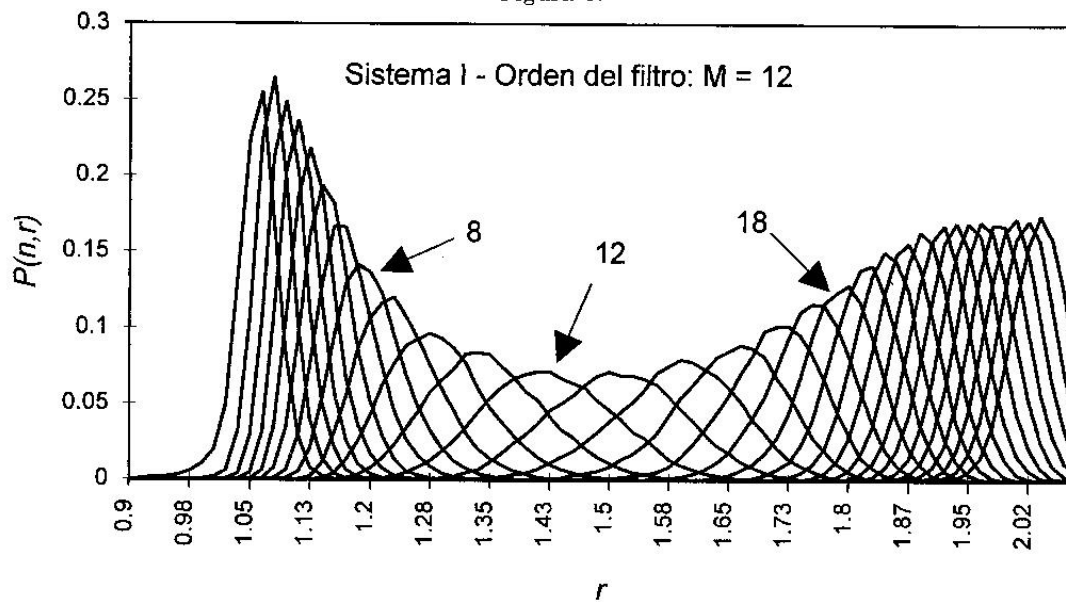


Figura 7.-

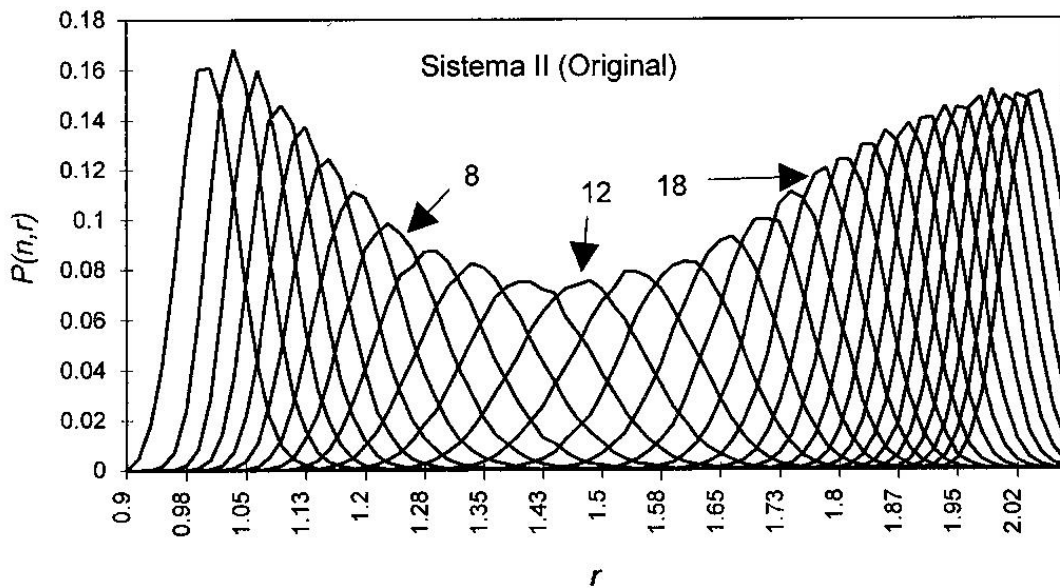


Figura 8.-

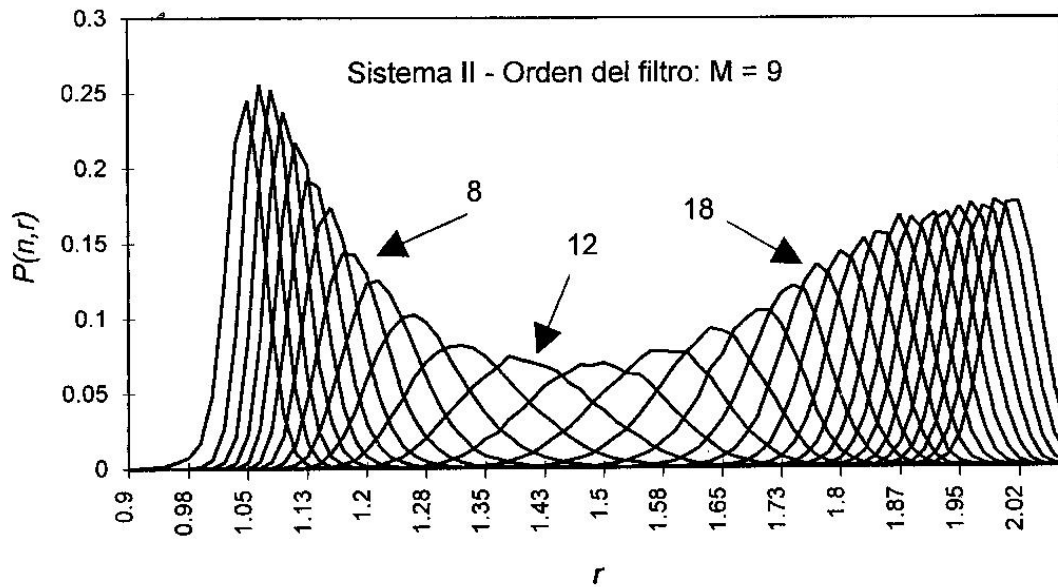


Figura 9.-

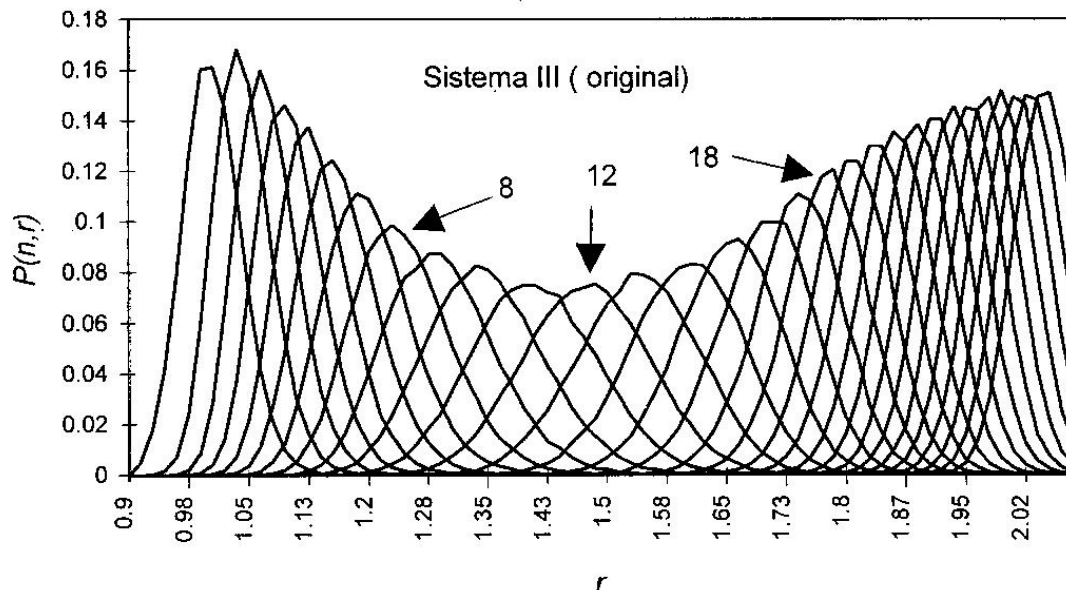


Figura 10.-

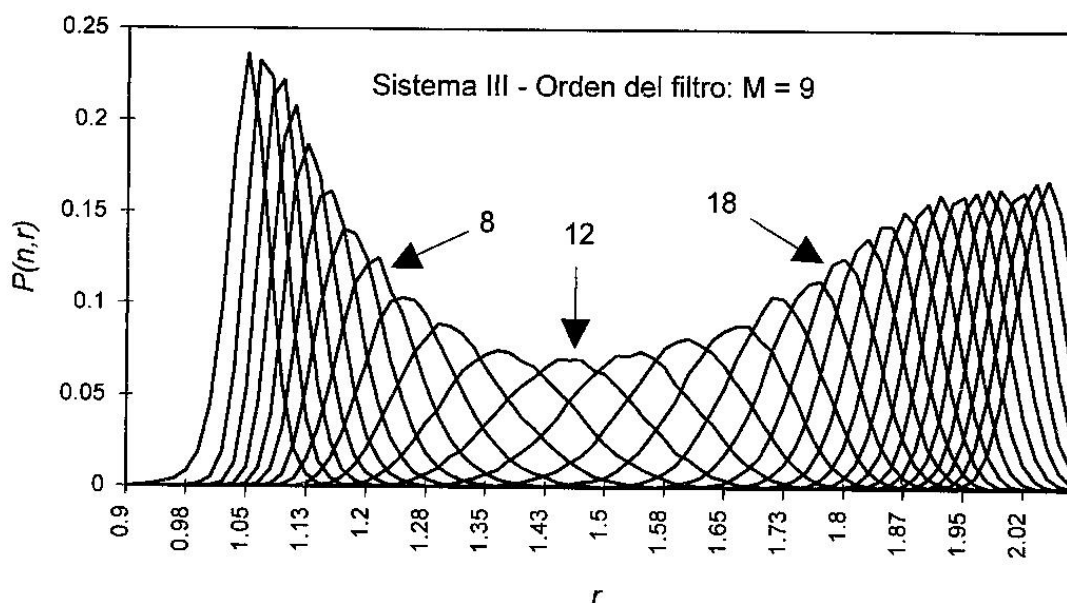


Figura 11.-

De la observación de las distribuciones de vecinos obtenidas, pueden extraerse algunas conclusiones:

- Cualitativamente, hay buen acuerdo con los resultados del trabajo mencionado [1]. Observamos, por ejemplo, mayores varianzas en $P(n,r)$ en correspondencia con mínimos de $G(r)$, distribuciones de vecinos 1 y 12 sin superposición apreciable, y pequeña superposición entre $P(1,r)$ y $P(8,r)$.

- En cambio, no observamos en ningún caso la aparición de una distribución bimodal, aún para densidades muy cercanas al congelamiento y para cualquier orden del filtro.

- El filtrado de alta frecuencia tiene como resultado más notable la concentración en las distribuciones de los primeros vecinos (notar la distinta escala vertical entre los gráficos del sistema original y el filtrado).

Para apreciar mejor el efecto del filtrado sobre las distribuciones de vecinos, conviene analizar los valores medios, que indican la distancia promedio a la que se encuentra el n-ésimo vecino:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} rP(n,r)dr$$

Se tabulan a continuación algunos valores, con distintos órdenes del filtro. (Sistema I). (Ver tabla de página siguiente).

Resulta de interés observar cómo se desplaza el valor medio de cada vecino, al aumentar el orden del filtro, a partir del sistema original: Por ejemplo, se advierte que para los vecinos 5 y 14 la media se mantiene aproximadamente constante (en $r \approx 1.128$ y $r \approx 1.588$ respectivamente), mientras que entre estos valores, la media sube o baja en forma monótona en cada intervalo:

$$\mu_n \begin{cases} \uparrow & \text{para } n > 5 \\ \downarrow & \text{para } 5 < n < 14 \\ \uparrow & \text{para } 14 < n < 28 \end{cases}$$

Analicemos este resultado bajo la hipótesis de la existencia de una estructura cuasi-cristalina, con capas de vecinos bien definidas, eventualmente con vacancias; en este caso esperamos que el filtrado tenga como efecto desplazar la posición media de cada vecino hacia el centro de la capa que le corresponde (si bien las vacancias introducirían una complicación, ya que algunos vecinos podrían pertenecer a más de una capa). Esta suposición se corroboraría para la primera capa de vecinos, que correspondería a $r = 1.128$: los vecinos por debajo y por encima del 5 tienden a concentrarse alrededor de éste. En cambio, esto no se observa para

n	$M = 0$	$M = 2$	$M = 4$	$M = 7$	$M = 9$	$M = 12$
1	1,017	1,042	1,056	1,059	1,06	1,059
2	1,051	1,061	1,074	1,078	1,081	1,08
3	1,077	1,08	1,09	1,095	1,098	1,098
4	1,103	1,1	1,106	1,111	1,114	1,114
5	1,128	1,122	1,124	1,128	1,131	1,131
6	1,155	1,148	1,145	1,148	1,151	1,151
7	1,186	1,178	1,171	1,171	1,173	1,175
8	1,221	1,214	1,204	1,201	1,201	1,203
9	1,264	1,258	1,247	1,24	1,237	1,239
10	1,315	1,311	1,299	1,292	1,285	1,287
11	1,377	1,375	1,365	1,358	1,349	1,349
12	1,445	1,447	1,439	1,434	1,426	1,425
13	1,519	1,521	1,517	1,516	1,51	1,51
14	1,587	1,588	1,589	1,588	1,587	1,586
15	1,646	1,646	1,65	1,651	1,653	1,652
16	1,696	1,697	1,702	1,704	1,707	1,707
17	1,738	1,739	1,745	1,747	1,752	1,751
18	1,774	1,775	1,782	1,784	1,789	1,789
19	1,806	1,807	1,814	1,816	1,82	1,82
20	1,834	1,835	1,841	1,843	1,848	1,847
21	1,86	1,861	1,866	1,868	1,872	1,871
22	1,883	1,884	1,889	1,891	1,894	1,894
23	1,905	1,907	1,91	1,912	1,914	1,915
24	1,926	1,927	1,93	1,932	1,934	1,934
25	1,946	1,947	1,949	1,951	1,952	1,953
26	1,965	1,966	1,968	1,969	1,97	1,971
27	1,984	1,985	1,986	1,988	1,988	1,989
28	2,002	2,003	2,003	2,005	2,005	2,007
29	2,02	2,021	2,021	2,022	2,022	2,023

la segunda capa de vecinos del (hipotético) cristal FCC, que correspondería a $r \approx 1.56$: los vecinos anteriores y posteriores al 14 parecen más bien tender a alejarse hacia otras capas ($r \approx 1.12$ y $r \approx 2.00$); además $P(14,r)$ —la distribución del vecino 14— mantiene su media más o menos constante, pero su varianza aumenta en lugar de disminuir. Por lo tanto, estas observaciones no parecen apoyar el modelo FCC para el líquido estudiado.

Otra posibilidad es la de suponer una primera capa de vecinos que se extendería hasta $r = 1.56$ (como implícitamente aceptan algunos investigadores, al calcular el “número de coordinación” integrando $G(r)$ hasta el primer mínimo[6] y una siguiente capa alrededor de $r = 2.00$; es decir, no incluir la segunda capa (en $r \approx 1.56$) del modelo FCC. Sin embargo, esto tampoco resulta totalmente satisfactorio. Por un lado, tendríamos una

primera capa poco definida, con distribuciones como $P(1,r)$ y $P(12,r)$ que pertenecerían a la misma capa y que sin embargo no se superponen en absoluto; por otro lado, la constancia de μ_{14} indicaría que el vecino $N^\circ 14$ puede pertenecer a la primera o segunda capa con igual probabilidad, pero en ese caso esperaríamos que el filtrado vuelva a la distribución bimodal, y eso no se observa (sólo notamos un pequeño aumento de varianza).

4) LA ESTRUCTURA CRISTALINA FCC Y LA FUNCION DE CORRELACION RADIAL $g(r)$

Las sustancias monoatómicas simples, como el Argón, cristalizan según la red cúbica de caras centradas (FCC), la estructura cristalina de mayor densidad de empaquetamiento; esto también se ha observado en las simulaciones de partículas de

Lennard-Jones (por Dinámica Molecular o Montecarlo) en la fase sólida. De aquí que generalmente se postula este mismo tipo de red para las teorías de celdas de líquidos, las cuales suponen una aproximación al estado líquido partiendo del sólido. Veamos cómo se confronta esta hipótesis con las funciones de correlación radial observables.

En el cristal FCC pueden definirse claramente las capas de vecinos; la siguiente tabla muestra sus distancias a la partícula de referencia y el número de partículas por capa, para los primeros vecinos:

Capa	1	2	3	4	5	6
r	a	$1.414a$	$1.732a$	$2a$	$2.236a$	$2.45a$
N	12	6	24	12	24	8

donde a = distancia al primer vecino ($\cong 1.122$ para el Ar cerca de la fusión, unidades reducidas). La función de correlación radial $g(r)$ del sólido cerca del punto triple aparece claramente compatible con esta red, ya que a pesar de las distorsiones que introduce la agitación térmica, pueden identificarse claramente los picos de $g(r)$, que corresponden a las capas de vecinos de la red cristalina.

Sin embargo, al pasar a la fase líquida el segundo pico desaparece, y los picos tercero y cuarto se confunden en uno sólo. Se ha argumentado que este efecto se debe a un incremento en las vibraciones moleculares, debido a la disminución de densidad en la fusión; de esta manera, el "ensanchamiento" de las capas ocasionaría la aparente desaparición de la segunda capa (poco poblada) que sería "tapada" por las demás, e igualmente se confundirían las capas tercera y cuarta.

Esta explicación no parece totalmente satisfactoria, sobre todo después de analizar $g(r)$ para los sistemas procesados con el filtrado de alta frecuencia propuesto, que debería solucionar en buena parte el problema antedicho. En ningún caso encontramos resuelta la hipotética segunda capa de vecinos; a los sumo observamos en algunos sistemas una división poco pronunciada del segundo máximo (alrededor de $r = 2.0$), que dudosamente puede interpretarse como la resolu-

ción de las capas tercera y cuarta de la red FCC.

Hemos visto que tampoco del análisis de las distribuciones de vecinos puede deducirse la existencia de la segunda capa en $r \cong 1.56$. Por otra parte, sabemos que los líquidos no presentan un orden de largo alcance: los modelos cuasi-cristalinos mencionados se han desarrollado en la hipótesis de que el orden a corto alcance (que es lo que se pretende modelar) es el responsable principal de las propiedades termodinámicas del líquido. Es decir, se admite que la estructura cristalina tiene a lo sumo una validez local, desapareciendo a medida que nos alejamos de la partícula de referencia. Además, este "cuasi-cristal" tiene una estructura dinámica, ya que los movimientos moleculares no consisten sólo de vibraciones alrededor de puntos fijos (como en el sólido) sino también de movimientos de difusión.

Decidir si las razones expuestas en el párrafo anterior alcanzan a sostener el modelo FCC, explicando el fracaso en la búsqueda de la segunda capa, requeriría un estudio más detallado. En conclusión, a pesar de que nuestros resultados no parecen apoyar la red FCC para modelar el estado líquido, creemos que la cuestión sigue abierta.

REFERENCIAS

1. MAZUR, S. "Neighborhood partition of the radial distribution function for simple liquids", *J. Chem. Phys.* 97, 9276, (December 1992).
2. BARKER, J. A. "Lattice theories of the liquid state", en "The Int. Encyclopedia of Physical Chemistry & Chemical Physics", Topic 10, (1963).
3. GONZALEZ, H., BARRAZA, N., CERNUSCHI FRIAS B., CERNUSCHI F. "Simulaciones Computacionales de Líquidos", Anales de la Academia nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Buenos Aires, 1992. (en imprenta)
4. O'REILLY, D. E. "Vacancy theory of melting and condensation", *Physical Review A* v 15, n3, 1198, (March 1977).
5. VERLET, L. "Computer Experiments en Classical Fluids", *Physical Rev.* v 165, n 1 (Jan 1968).
6. TEMPERLEY H., ROWLINSON, J., RUSHBROOKE, G., "Physics of Simple Liquids" 81968).
7. FINNEY, J. L. "Random packings and the structure of simple liquids", *Proc. Roy. Soc. Lond.* A 319, 479-493 (1970).
8. TSANG, T., TANG, H., "Solid-liquid transition in argon", *Physical Rev. A*, v 18, n 5, 2315 (1978).

Manuscrito recibido en agosto de 1993