

MODELAMIENTO DE LA ESTRUCTURA DEL ALUMINIO LIQUIDO MEDIANTE EL METODO DE DINAMICA MOLECULAR

Justo A. Rojas Tapia, Chachi Rojas Ayala y Erich Manrique Castillo

Laboratorio de Cristalografía Computacional, Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

E-mail d220095@unmsm.edu.pe, E-mail d220116@unmsm.edu.pe E-mail P130026@unmsm.edu.pe

ABSTRACT: We use the classical molecular dynamics method (MD) to obtain an atomistic description of the diffusion and the structure of liquid aluminum in a wide range of temperatures (900 K - 2600 K). These studies use two-body long range oscillatory potentials. The numeric resolution of the motion equations is carried out by means of the Verlet algorithm. The MD simulation has been performed on a system of 256 particles using periodic boundary conditions to reduce finite size effects. The analysis of the distributions functions shows that short range order remains up to high temperatures. The height and shape of the peaks suffer significant changes with the temperature, which evidences the peculiarities of changes in the liquid structure. The correlation radius decreases from 0,9 nm to 0,4 nm in the range of temperatures studied. We found that the first coordination number changes approximately in the interval of 12 - 8,5. The results of the measurements of the selfdiffusion coefficient in aluminum, carried out by means of the mean-squared displacement of the ions, are in agreement with experimental data.

Keywords: molecular dynamics, simulation, aluminum, pair correlation, diffusion.

SUMILLA: Usamos el método de Dinámica Molecular (DM) para obtener una descripción atomística de los procesos de difusión y estructura del aluminio líquido en un amplio rango de temperaturas (900K - 2600K). En el estudio se utilizó un potencial de interacción par oscilante de largo alcance. La solución numérica de las ecuaciones de movimiento se llevó a cabo mediante el algoritmo de Verlet. La simulación computacional se realizó sobre un sistema de 256 partículas, aplicando condiciones de frontera periódicas con el fin de reducir los efectos de superficie. El análisis de las funciones de distribución obtenidas muestran que la ordenación local se mantiene hasta altas temperaturas. La forma y altura de los picos en las funciones de correlación par varían significativamente con la temperatura, lo cual evidencia las peculiaridades de la variación de la estructura del líquido. Establecemos que el radio de correlación disminuye desde 0,9 hasta 0,4 nm en el intervalo de temperaturas estudiado, mientras que el primer número de coordinación varía desde 12 hasta 8,5 aproximadamente. El coeficiente de autodifusión del aluminio, determinado mediante el desplazamiento cuadrático medio de las partículas, se encuentra en concordancia con los datos experimentales.

Palabras Claves: dinámica molecular, simulación, aluminio, correlación de pares, difusión

1. INTRODUCCION

La tecnología moderna de producción de las aleaciones es tal, que en determinado momento la aleación se encuentra en estado líquido. La estructura y constitución del material solidificado en gran medida depende de la prehistoria en estado líquido. Por ejemplo, ha sido establecido¹, que la preparación de la fundición y su grado de inestabilidad influyen sustancialmente sobre importantes propiedades en estado sólido tales como la plasticidad, resistencia y tenacidad.

A pesar de los grandes esfuerzos y logros significativos en el estudio de la constitución y propiedades de los líquidos en general, así como de los metales y aleaciones amorfos¹⁻⁴, el problema

del modelo del líquido y las propiedades topológicas y geométricas de estructuras de empaquetamiento compacto sigue siendo actual^{5,6}. En este sentido los métodos de modelamiento computacional de la estructura de los líquidos ocupan un lugar muy importante, ya que son métodos únicos para estudiar los fenómenos a nivel atómico.

El método de Dinámica Molecular (DM), que permite estudiar la evolución detallada del sistema en el tiempo y el espacio es ampliamente utilizado a partir del trabajo pionero de Alder et al.⁷ con un potencial de esferas rígidas, hasta con potenciales de tipo Lennard Jones y otros mas realistas, en el estudio de los fluidos simples de elementos nobles y líquidos metálicos⁸⁻¹³.

Desafortunadamente hay pocos trabajos relacionados con el estudio de la estructura de los líquidos metálicos realizados en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, existen evidencias experimentales en diferentes sistemas metálicos¹⁴⁻¹⁶ que la estructura de la ordenación local varía con la temperatura de una forma no monótona y se conserva hasta altas temperaturas. En el presente trabajo usamos el método de DM para realizar un estudio detallado de la estructura del aluminio líquido como función de la temperatura, centrando la atención en la obtención de las funciones de distribución.

2. EL MODELO Y LA SIMULACION COMPUTACIONAL

El método de DM consiste en la integración numérica de las ecuaciones de movimiento para un sistema de N partículas que interactúan mediante cierto potencial $\phi(r)$. La elección adecuada del potencial de interacción atómica es primordial para el método de DM. Para el Aluminio el modelo del sistema que se asume es el de interacción par entre los iones del metal. El Hamiltoniano del sistema se da mediante la fórmula,

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) \quad (1)$$

donde p_j es el momentum de la partícula j ; $\phi(r_{ij})$ - el potencial de interacción par, que depende solamente de la distancia entre las partículas i y j , y tiene la forma

$$\phi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^3} \cos(2k_f r) \quad (2)$$

donde A y B son ciertas constantes, k_f - radio de la superficie de Fermi. El potencial es truncado a la distancia de $0,9$ nm.

La simulación se llevó a cabo mediante la DM standard sobre un ensamble microcanónico (ETV) de 256 iones ubicados dentro de una celda cúbica de lado $L=1,68$ nm (que corresponde a una densidad aproximada de $2,37$ g/cm³). Además, con fines de ilustración, consideramos un sistema bidimensional que consta de 100 partículas. Con el fin de minimizar los efectos de superficie y simular la muestra macroscópica, se aplica la condición de frontera periódica, para lo cual la celda central es rodeada por todos lados con 26 copias o imágenes

idénticas, de tal manera que cada copia repite con exactitud los microestados de la celda central.

Inicialmente los iones son distribuidos en las cercanías de los nudos de una red fcc.

Las velocidades iniciales de los iones se dan de acuerdo a la distribución de Maxwell a la temperatura requerida. La integración numérica de las ecuaciones de movimiento se realiza mediante el algoritmo de Verlet^{6,9}. El paso de tiempo se elige de tal manera que sea aproximadamente en un orden menor que el periodo de oscilación de las partículas, es decir, $\Delta t = 10^{-14}$ a 10^{-15} seg. La estabilidad del sistema se controla por la fluctuación de la energía total, la cual, en estado de equilibrio, no era mayor que 0.1% . La temperatura del sistema se calcula a partir de la energía cinética promedio de las partículas. El equilibrio térmico para una determinada temperatura se logra luego de 200 a 400 pasos de tiempo. Las mediciones de las magnitudes macroscópicas se realizaron durante 1000 a 2000 pasos de tiempo.

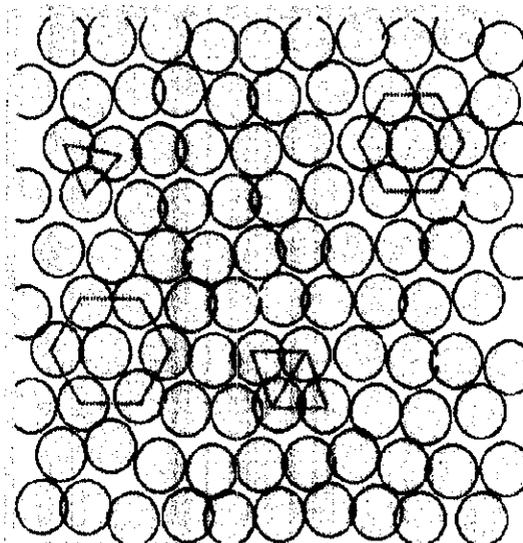


Figura 1. Posición instantánea de los iones de Al a 1100 K. Los posibles clústeres están indicados con líneas punteadas.

La función de correlación par, $g(r)$, la cual define la probabilidad de encontrar un par de átomos separados por una distancia r , respecto a lo esperado si la distribución fuera completamente caótica, se determina mediante la relación

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3)$$

donde ρ es la densidad media del sistema. Esta función es la principal fuente de información acerca de la estructura del material amorfo^{5,6}.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra la distribución espacial instantánea típica de los iones de Al en 2 dimensiones. El análisis de la evolución del sistema en el tiempo y a diferentes temperaturas, permite observar en forma cualitativa la estructura microheterogénea en forma de regiones nanométricas con diferentes estructuras de orden local dinámico (formación de agregados o clústeres con estructura muy cercana a la cristalina). Es decir la estructura del líquido a determinada temperatura consta de una matriz desordenada y cierto número de diferentes agregados o clústeres.

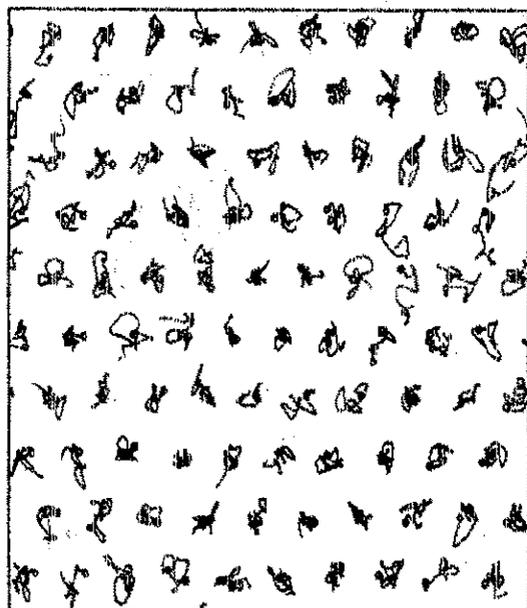


Figura 2. Trayectoria de 100 iones de Al a 1000K. Tiempo de observación $t = 0.5$ ps.

En la Figura 2. Se muestra la evolución en el tiempo de la trayectoria de 100 partículas en el caso bidimensional. Como se puede apreciar de esta figura y del análisis de movimiento de los átomos en 3 dimensiones, concluimos que la gran mayoría de las partículas realizan un movimiento coordinado.

Algunos iones, durante todo el tiempo del experimento ($t \approx 1$ ps) prácticamente no cambian su posición del centro de oscilación. Sin embargo, hay otras partículas, aunque pocas, que durante la mayor parte del tiempo participan en movimiento de deriva coordinado en grupo y luego, en un intervalo de tiempo muy pequeño realizan un salto a un nuevo centro de oscilación (ver Figura 3).

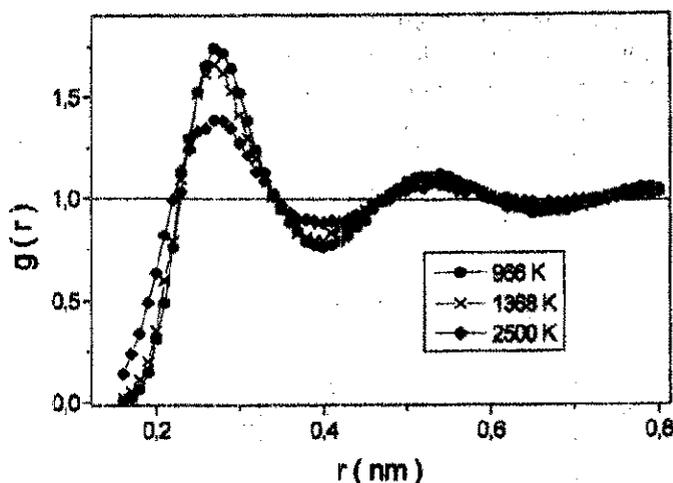


Figura 3. Trayectoria de un ion de Al a 1420 K.

La función de correlación par $g(r)$, que es proporcional a la densidad local de distribución de los átomos, se ha determinado en todo el intervalo de temperaturas estudiado y se muestra en la figura 4. para tres valores diferentes de la temperatura. La presencia de los máximos bien definidos nos indica que la distribución de los iones no es caótica. La probabilidad de encontrar un átomo alrededor de otro, tomado como origen, es máxima a una distancia aproximada de 0,28 nm. Esta distancia de máxima probabilidad no varía significativamente con la temperatura debido a que la simulación se realiza a volumen constante.

Nosotros también hallamos las funciones de distribución radial $R(r)$, que caracteriza la cantidad de partículas dentro de una capa esférica con radio desde r hasta $r+dr$. Estas funciones fueron determinadas a partir de las funciones de correlación par $g(r)$.

En la Figura 5 mostramos una dependencia típica de $R(r)$ que corresponde a la temperatura $T = 966$ K.

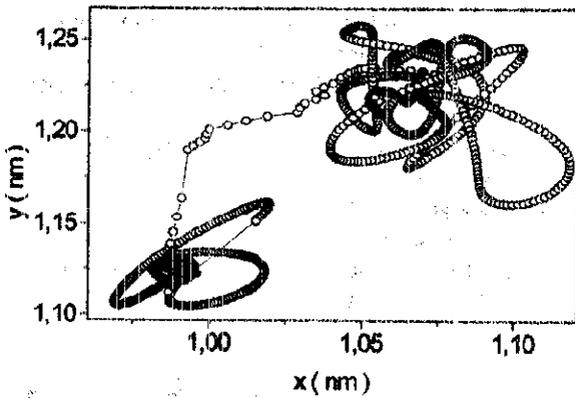


Figura 4. Función de correlación par $g(r)$ del aluminio líquido. Tiempo de observación 5 ps.

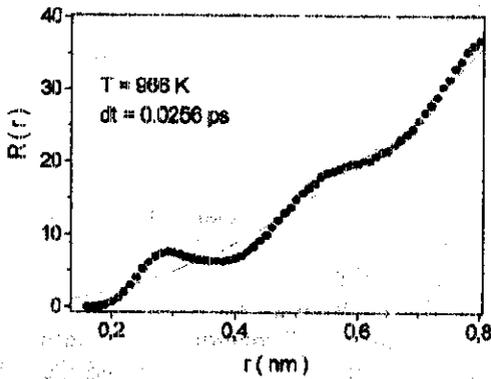


Figura 5. Función de distribución radial del Aluminio líquido con $\Delta t = 0.005$ ps.

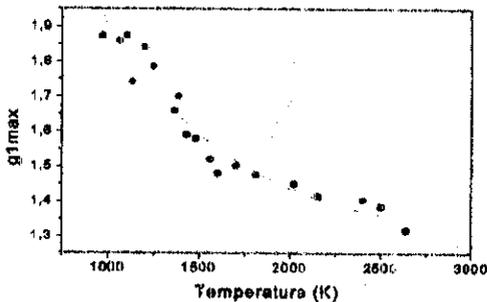


Figura 6. Valor máximo del primer pico como función de la temperatura.

El análisis de las funciones de distribución a diferentes temperaturas muestra en primer lugar, que el grado de ordenación local disminuye con la temperatura, pero se conserva hasta altos valores de la misma; en segundo lugar, la forma y las características de los picos se diferencian significativamente, las cuales reflejan las peculiaridades de la variación de la estructura del líquido, en particular, la ordenación local y estructura de los clústeres.

Además, se puede observar que la región de correlación abarca como máximo de 2 a 3 distancias interatómicas.

Como se muestra en la Figura 6, la altura del primer pico o máximo en las funciones de distribución disminuye con la temperatura aproximadamente en forma exponencial.

El comportamiento de los otros picos es similar. Esto significa que en el sistema estudiado la distribución caótica de los átomos se logra a temperaturas mayores que 3000 K.

A partir de la función de distribución radial $R(r)$ calculamos los números de coordinación K de las diferentes esferas evaluando el área debajo de los picos correspondientes, mediante la relación

$$K_1 = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (4)$$

El primer número de coordinación disminuye aproximadamente de 12,5 a 8,5 en el intervalo de temperaturas estudiado. Estos resultados se encuentran en buena concordancia con los datos experimentales^{1,7}.

El coeficiente de autodifusión del aluminio a temperatura 973 K, determinado mediante el cálculo del Desplazamiento Cuadrático Medio (MSD) resulta ser igual $6,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$, el cual es cercano al valor experimental $5,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{seg}$.

4. CONCLUSIONES

Aplicamos la técnica de DM para estudiar la estructura del aluminio líquido usando un número relativamente pequeño de átomos (debido a las limitaciones de la capacidad de memoria y velocidad de la PC usada). A pesar de estas limitaciones se ha obtenido buenos resultados cuantitativos. Es de notar que la forma del potencial de interacción atómica es de vital importancia. En consecuencia el uso de potenciales más realistas permite obtener resultados más exactos. La estructura del líquido metálico, incluso de metales relativamente simples, como es el aluminio, es microheterogénea hasta altas temperaturas. En ella existen dinámicamente diferentes tipos de ordenación local, lo cual se manifiesta en las características de las funciones de distribución.

Mostramos que el valor máximo de los picos en la función $g(r)$ disminuye con la temperatura aproximadamente según una ley exponencial, y el radio de correlación abarca como máximo de 2 a 3 distancias interatómicas. Los resultados obtenidos pueden servir como un aporte en el desarrollo de teorías basadas en el los modelos de clústeres^{1,4}.

Los datos obtenidos acerca de la función de correlación par pueden ser usados para determinar el factor de estructura $s(k)$ del aluminio, el cual se puede contrastar directamente con los datos experimentales de la difracción difusa de los rayos X. Estos resultados serán reportados en un próximo trabajo, así como la descripción atomística detallada de los procesos de difusión de los átomos.

5. REFERENCIAS

1. **B. Baum.** Líquidos metálicos. Problemas e hipótesis. Nauka, Moscú(1979).
2. **D. Wilson.** Estructura de los metales y aleaciones líquidas.
3. **J.P. Hansen y I.R. McDonald.** Theory of simple liquids, Academic Press(1986).
4. **J. M. Ziman.** Models of disorder. Cambridge University Press, Cambridge(1979).
5. **M. Plischke y B. Bergersen.** Equilibrium Statistical Physics. World Scientific, Singapore (1994).
6. **M.P Allen y D. J. Tildesley.** Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford (1987).
7. **N.E Cusack,** The Physics of structurally disordered matter, IOP Publishing Ltd (1987).
8. **B.J.Alder and T.E. Wainwright,** J.Chem. Phys. 27,1208 (1957).
9. **L. Verlet,** Phys.Rev, 165, 201 (1967).
10. **Schiff Daniel.** Computer "Experiments " on Liquid metals. Phys.Rev. 168,1 (1969).
11. **G. Ciccotti, D.Frankel and I.R. McDonald,** Simulations of liquids and solids, North - Holland (1987).
12. **4.R. Ray, Tahir C.** Fundamental treatment of molecular-dynamics ensembles. Phys. Rev. A,V37, N1 (1988).
13. **Tahir C, Yoshitaka K.** Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu - Ag and Cu - Ni. Phys. Rev. B, V59, N5 (1999).
14. **Rojas Tapia J.A,** Peculiaridades de la dependencia propiedad versus concentración de las soluciones metálicas homogéneas. Tesis de Ph.D, Jarkov (1985).
15. **Харьков Е.И.** Физика жидких металлов. Киев (1979).
16. **Takeda S. Tamaki S.** Local ordering features in the structure of liquid Ga - Te alloys. J. Phys. Soc. Jap., V5, N6,(1983).