

ORDEN Y DIAGRAMA DE FASES EN SISTEMAS BINARIOS BIDIMENSIONALES

P. S. Cornaglia*, A. B. Kolton, D. Domínguez
Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche
Universidad Nacional de Cuyo
(8400)S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.
*cornagli@cab.cnea.gov.ar

Presentamos simulaciones de dinámica de Langevin de un sistema bidimensional binario de partículas de Lennard-Jones. Estudiamos el orden traslacional, orientacional y topológico de la red y la difusión en función de la dispersividad (diferencia de tamaño entre las partículas) y la temperatura. En base a los resultados obtenidos confeccionamos un diagrama de fases. Las distintas estructuras encontradas se corresponden con las observadas por otros autores en experimentos con sistemas binarios de nanopartículas de oro.

We present Langevin dynamics simulations of a bimodal two dimensional Lennard-Jones particle system. We study the translational, orientational and topological order, as well as the diffusion as a function of the dispersivity (particle size difference) and temperature. We present a phase diagram for this system. We found different crystalline structures very similar to the ones observed experimentally in bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters.

I INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades estáticas y dinámicas de suspensiones de partículas coloidales ha recibido gran atención en los últimos años [1]. Sus posibles aplicaciones tecnológicas y su similitud con problemas más complejos de la biología ha motivado una cantidad grande de trabajos teóricos [2, 3], experimentales [4, 5, 6, 7] y numéricos [8]. Muy recientemente la fabricación controlada de estructuras metálicas muy pequeñas ha tenido un progreso importante y se ha hecho posible la preparación de arreglos de nanopartículas con tamaños bien definidos. Estos arreglos se ordenan en estructuras complejas que se corresponden con las observadas en cristales coloidales y en aleaciones entre metales de diferentes radios atómicos. En particular ha sido estudiado el caso de arreglos de nanopartículas de oro de dos tamaños diferentes muy bien definidos en dos dimensiones [4]. Se han encontrado tres tipos de ordenamiento espontáneo para distintas dispersividades: 1) aleación ordenada triangular, 2) aleación desordenada triangular y 3) separación de fases, en la que se forman grandes regiones con partículas del mismo tamaño en una estructura triangular. En este trabajo modelamos y estudiamos un sistema bimodal de nanopartículas con el fin de analizar la naturaleza de las diferentes fases y de las transiciones entre las mismas, en función de la dispersividad y la temperatura.

II MODELO

Simulamos un sistema de partículas con interacción de Lennard-Jones en una caja rectangular, de dimensiones tales que no frustran la red triangular perfecta, con condiciones periódicas de contorno. A cada partícula i asociamos un parámetro de tamaño σ_i y definimos una escala de distancias para la interacción entre las partículas i y j como: $\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j$. Asignamos a un tercio de las partículas (tipo A) el valor $\sigma_i = \sigma_0(1 + \Delta)$ y a las restantes (tipo B) el valor $\sigma_i = \sigma_0(1 - \Delta)$, donde Δ es la dispersividad. Realizamos simulaciones con dinámica de Langevin (DL) usando el método de integración de Runge-Kutta-Helfand. La ecuación de movimiento de la partícula i -ésima es:

$$\eta \frac{d\vec{x}_i}{dt} = -\vec{\nabla}_i \sum_{i \neq j}^{N_A + N_B} V_{ij} (|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) + \vec{\xi}_i(t), \quad (1)$$

donde N_A y N_B son el número de partículas de tipo A y B respectivamente, η es el coeficiente de fricción y $\vec{\xi}_i(t)$ es una variable aleatoria con distribución gaussiana que cumple:

$$\langle \vec{\xi}_i(t) \rangle = 0, \quad (2)$$

$$\langle \vec{\xi}_i(t) \vec{\xi}_j(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (3)$$

donde T es la temperatura. El potencial de interacción está dado por:

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] & \text{si } r < r_c \\ 0 & \text{si } r \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

donde $r_c = 5\sigma_0(1 + \Delta)$.

Adimensionalizamos nuestras ecuaciones utilizando $2\sigma_0$ como unidad de longitud, ϵ como unidad de energía y $\eta\sigma^2/\epsilon$ como unidad de tiempo y por lo tanto ϵ/k_B como unidad de temperatura.

Simulamos un sistema de 108 partículas tomando como paso de discretización temporal $\delta t = 0.0001$. Realizamos 10^6 pasos de DL que aseguran la equilibración térmica del sistema (valores medios que no dependen del tiempo). Durante las siguientes 10^5 iteraciones calculamos la presión P , la energía E , el desplazamiento cuadrático medio $\langle \delta x^2 \rangle$, el factor de estructura $S(\vec{G})$, el parámetro de orden orientacional $|\Psi_6|^2$ y la función de correlación de pares $g(r)$. Repetimos este procedimiento para diferentes temperaturas y dispersividades desde $\Delta = 0$ hasta $\Delta = 0.5$. Para cada valor de dispersividad comenzamos a $T = 0$ con una aleación ordenada AB_2 (ver Fig. 1) y aumentamos la temperatura con paso $\delta T = 0.2$ hasta $T \leq 3.5$.

El factor de estructura normalizado está dado por:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N^2} \left| \sum_i^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \quad (5)$$

El parámetro de orden orientacional está dado por:

$$|\Psi_6|^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \sum_j^N \frac{z_j}{z_i} e^{6i\theta_{ij}} \right|^2 \quad (6)$$

III RESULTADOS

Para dispersividades bajas ($\Delta < 0.2$) aumentando la temperatura desde cero, encontramos tres fases bien diferenciadas: una aleación ordenada triangular (a), una aleación desordenada triangular (b) y un líquido (d). Para dispersividades altas ($\Delta > 0.2$) encontramos a temperaturas bajas una aleación desordenada amorfa (c) y a temperaturas altas un líquido (d). A continuación describimos las cuatro fases encontradas y analizamos las transiciones entre las mismas. Con esta información construimos un diagrama de fases $\Delta - T$ a densidad constante $\rho = 1$.

III.1 Aleación ordenada triangular (a)

A temperaturas bajas el sistema es estable en una aleación sólida ordenada, sin difusión, con las partículas tipo B formando una subred hexagonal y las partículas tipo A en el centro de cada hexágono, formando una subred triangular (ver Fig.1). La red total, conformada por las subredes antes mencionadas, es triangular. La construcción de Voronoi de la red muestra que esta fase no presenta defectos topológicos y el factor de estructura tiene picos para los vectores de la red recíproca de la triangular.

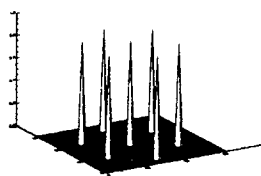
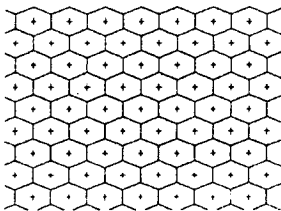
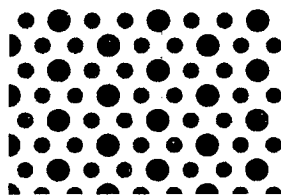


Figura 1: Configuración instantánea, construcción de Voronoi y factor de estructura para la fase a. En la configuración instantánea, partículas de diferente tipo se indican con símbolos de distinto tamaño; en la construcción de Voronoi, los polígonos blancos corresponden a partículas con coordinación 6.

III.2 Aleación desordenada triangular (b)

Partiendo de la aleación a y aumentando la temperatura encontramos una aleación sólida con desorden sustitucional, esto es, con ambas subredes desordenadas (ver Fig.2). La construcción de Voronoi correspondiente no presenta defectos topológicos y el factor de estructura indica que la red total es triangular.

III.3 Líquido (d)

Para temperaturas suficientemente altas las fases sólidas se funden dando por resultado una aleación líquida en la que las partículas de ambos tipos tienen un comportamiento difusivo normal. Esta fase está caracterizada por la ausencia de orden orientacional y traslacional. La construcción de Voronoi presenta disclinaciones y dislocaciones libres.

III.4 Aleación desordenada amorfa (c)

Para dispersividades $\Delta > 0.2$ y temperaturas bajas la fase a es inestable y el sistema equilibra en otra configuración sólida, sin difusión y con ambas subredes desordenadas. La red total, sin orden traslacional ni orientacional, presenta abundantes defectos topológicos.

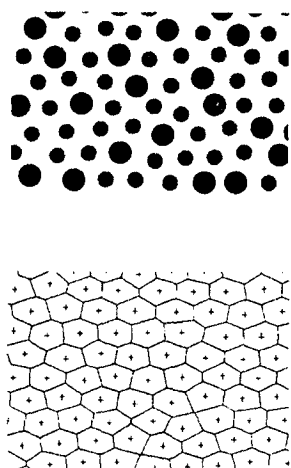


Figura 2: Configuración instantánea, construcción de Voronoi y factor de estructura para la fase b. En la configuración instantánea, partículas de diferente tipo se indican con símbolos de distinto tamaño; en la construcción de Voronoi, los polígonos blancos corresponden a partículas con coordinación 6.

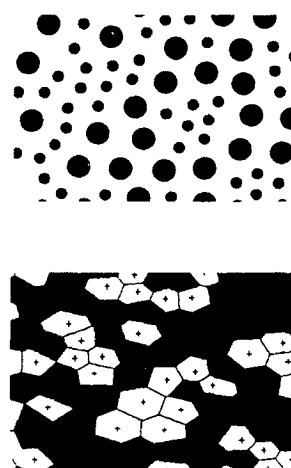


Figura 3: Configuración instantánea, construcción de Voronoi y factor de estructura para la fase c. En la configuración instantánea, partículas de diferente tipo se indican con símbolos de distinto tamaño; en la construcción de Voronoi, los polígonos blancos corresponden a partículas con coordinación 6 y los polígonos gris claro (oscuro) a partículas con coordinación menor (mayor) que 6.

III.5 Transiciones y diagrama de fases

En la figura 5 se muestra la dependencia con la temperatura de los picos principales del factor de estructura de la red total y de las subredes para dispersividades menores a 0.2. Los picos del factor de estructura de las subredes caen a cero a la misma temperatura T_{ab} . Los correspondientes a la red total caen a cero a una temperatura mayor $T_{bd} > T_{ab}$. Para $T < T_{ab}$ el sistema se encuentra en la fase a, para $T_{ab} < T < T_{bd}$ en la fase b y para $T > T_{bd}$ en la fase líquida c. En T_{ab} hay una transición orden-desorden análoga a la que ocurre en aleaciones binarias tridimensionales (por ejemplo en aleaciones de Zn y Cu), en la que se desordenan las subredes debido al intercambio posicional de partículas de distinto tipo sin alterar mayormente el orden traslacional de la red total. En T_{bd} esta aleación desordenada se funde a un líquido sin orden traslacional, lo que provoca la caída abrupta a cero del factor de estructura de la red total. En la figura 6 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden orientacional, para la subred de partículas de tipo A y la red total. Observamos que el orden orientacional de la subred se pierde abruptamente junto con el orden traslacional de la misma en T_{ab} mientras que el orden orientacional de la red total desaparece en la transición al líquido en T_{bd} .

A partir de esta caracterización de las transiciones construimos un diagrama de fases que se muestra en la figura 7.

IV CONCLUSIONES

Estudiamos el orden traslacional, orientacional y topológico y la difusión de un sistema binario bidimensional de partículas de Lennard Jones en proporción 1:2 en función de la dispersividad y la temperatura a densidad constante. En base a los resultados obtenidos confeccionamos un diagrama de fases $\Delta - T$. Las distintas estructuras sólidas encontradas se corresponden con las observadas por los autores de la referencia [4] en experimentos con sistemas binarios de nanopartículas de oro. Esto indica que el modelo sencillo utilizado tiene los ingredientes necesarios para dar cuenta, en forma cualitativa, del comportamiento estático de dicho sistema de nanopartículas.

Los resultados que presentamos en este trabajo corresponden a simulaciones numéricas de sistemas de 108 partículas¹. Para precisar mejor el diagrama de

¹No esperamos ver coexistencia de fases debido al tamaño pequeño del sistema

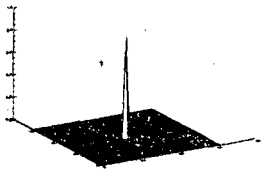
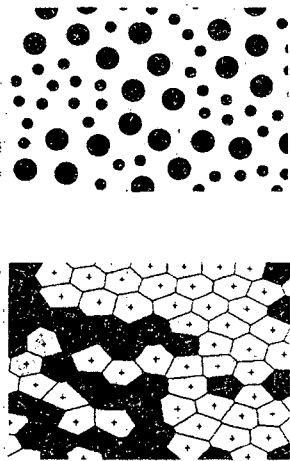


Figura 4: Configuración instantánea, construcción de Voronoi y factor de estructura para la fase d. En la configuración instantánea, partículas de diferente tipo se indican con símbolos de distinto tamaño; en la construcción de Voronoi, los polígonos blancos corresponden a partículas con coordinación 6 y gris claro (oscuro) corresponden a partículas con menor (mayor) que 6.

fases y la naturaleza de las transiciones es necesario realizar un análisis de tamaño finito. Agradecemos a C.J. Kiely por habernos enviado sus trabajos y a F. Laguna por sus sugerencias.

Referencias

- [1] G. Nägele, Phys. Rep., **272**, 5 y 6, 215 (1996).
- [2] M.D. Eldridge, P.A. Madden y D. Frenkel, Nature **365**, 35 (1993).
- [3] P. Bartlett y P.B. Warren, Phys. Rev. Lett. **82**, 1979 (1999).
- [4] C.J. Kiely-*et al.*, Nature **396**, 444 (1998).
- [5] C.J. Kiely, *et al.* (no publicado).
- [6] J.V. Sanders, Philos. Mag. **396**, 705 (1980).
- [7] M.J. Murray y J.V. Sanders, Philos. Mag. **396**, 721 (1980).
- [8] M.R. Sadr-Lahijany, P Ray y H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **79**, 3206 (1997).

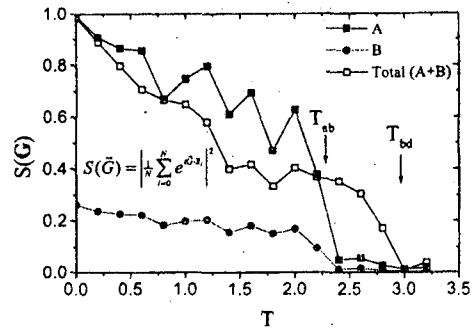


Figura 5: Amplitud de los picos principales del factor de estructura para ambas subredes (A y B) y la total (A+B) en función de la temperatura para dispersividades menores a 0.2. Se indican las temperaturas de transición T_{ab} y T_{bd} .

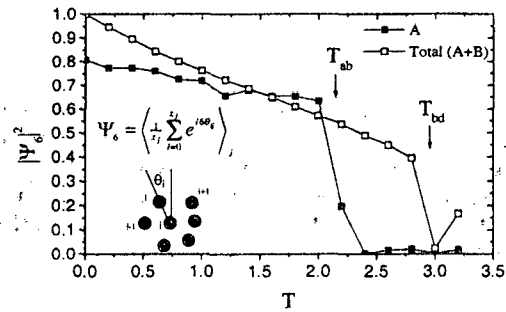


Figura 6: Parámetro de orden orientacional para la subred A y la total (A+B) en función de la temperatura para dispersividades menores a 0.2. Se indican las temperaturas de transición T_{ab} y T_{bd} .

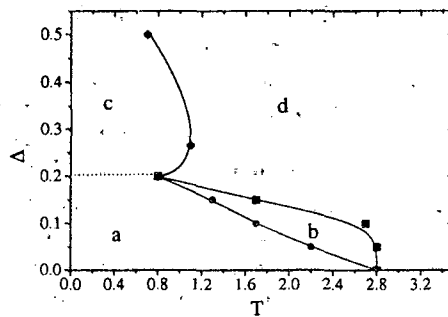


Figura 7: Diagrama de fases $\Delta - T$ para el sistema bimodal de partículas de Lennard Jones. El significado de los puntos se discute en el texto y las líneas son una guía para el ojo.