

Potencial de esferas de Hertz

Pablo Lechón & Moisés B. Morán

Abril 2018

1 Introducción

Se pretende estudiar el diagrama de fases sólidas de un sistema de esferas blandas (se permiten deformaciones y superposición) sometidas a un potencial de interacción de tipo Hertz.

$$V(r) = \begin{cases} \epsilon (1 - r/\sigma)^{5/2} & r < \sigma, \\ 0 & r \geq \sigma. \end{cases}$$

Donde ϵ y σ fijan respectivamente la escala de energías y distancias, y r es la separación entre los centros de las esferas. El potencial de Hertz es puramente repulsivo y está acotado a distancia cero.

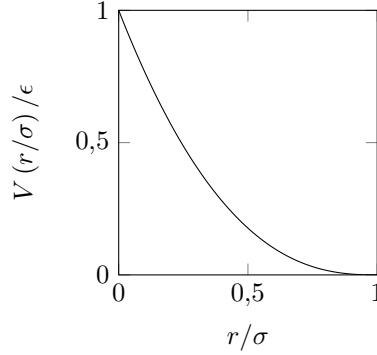


Figura 1: Potencial de Hertz

Para determinar los cambios de fase a una cierta temperatura se estudian los cambios de estabilidad relativa del sólido en diferentes estructuras cristalinas, comparando las *energías libres de Gibbs* obtenidas por el método variacional para cada tipo de red. La estructura con menor energía es la más estable, y la densidad a la que ocurre un cambio de estabilidad corresponde a un cambio de fase entre las estructuras involucradas.

Se replicará la sección del diagrama de fases que involucra las estructuras cristalinas *cúbica simple* (sc), *cúbica centrada en la base* (bcc), *cúbica centrada en las caras* (fcc) y *hexagonal simple* (sh).

2 Método variacional

El hamiltoniano del sistema es

$$H = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

donde m es la *masa*, \mathbf{p}_j el *momento* y \mathbf{r}_j la *posición* de la partícula j -ésima. Se aplica el método variacional al modelo de Einstein del sólido,

$$H_0 = \sum_j \left(\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2 \right),$$

donde \mathbf{R}_j son los *vectores de red*, que coinciden con las posiciones de equilibrio, y ω la *frecuencia natural* de oscilación.

$$\langle H - H_0 \rangle = \left\langle \sum_j \frac{1}{2} m \omega^2 (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i,j} \frac{1}{2} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle$$

Usando la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov, la energía libre

$$F(\alpha) \leq \frac{3}{2} N k_B T \left(\ln \left(\frac{\alpha \Lambda^2}{\pi} \right) - 1 \right) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|).$$

donde $\alpha = \beta m \omega^2 / 2$, y β es la *temperatura inversa*. Pasando al espacio recíproco

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} |\tilde{\rho}(\mathbf{k})|^2 \tilde{V}(\mathbf{k}),$$

donde

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}), \quad \tilde{\rho}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}).$$

Así, se busca el mínimo α de la expresión

$$F(\alpha) = \frac{3}{2} N k_B T \left(\ln \left(\frac{\alpha \Lambda^2}{\pi} \right) - 1 \right) + \frac{N}{2(2\pi)^3} \sum_{j=1}^N \underbrace{\int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} e^{-k^2/2\alpha} \tilde{V}(\mathbf{k})}_{I_j}$$

Resolviendo la integral,

$$I_j = \frac{(4\pi)^2}{2} \sqrt{\frac{\bar{\alpha}\pi}{2}} \frac{\epsilon}{x_j} \int_0^1 dx x(1-x)^{5/2} \left(e^{-\bar{\alpha}(x_j-x)^2/2} - e^{-\bar{\alpha}(x_j+x)^2/2} \right),$$

donde $\bar{\alpha} = \alpha \sigma^2$ y $x_j = R_j/\sigma$ se han reescrito en unidades de sigma, y $t = k_B T/\epsilon$ en unidades de epsilon. Además se puede prescindir de los valores constantes, pues no intervienen en la estabilidad relativa.

$$\tilde{f}(\bar{\alpha}) = \frac{3}{2} t \ln \bar{\alpha} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}}{8\pi}} \sum_j \frac{1}{x_j} \int_0^1 dx x(1-x)^{5/2} \left(e^{-\bar{\alpha}(x_j-x)^2/2} - e^{-\bar{\alpha}(x_j+x)^2/2} \right).$$

Minimizando $\bar{\alpha}$ para cada red y comparando sus estabilidades se obtienen las transiciones de fase, a una temperatura dada. Repitiendo el proceso para varias temperaturas se completa el diagrama de fases.

3 Resultados

Se trabaja con las magnitudes adimensionales $t = k_b T / \epsilon$ para la temperatura y $\rho\sigma^3$ para la densidad. Para una temperatura dada, se minimiza la expresión variacional de la energía libre para distintas densidades, y para redes de tipo cúbica simple (sc), cúbica básica (bcc), cúbica centrada en las caras (fcc) y hexagonal (h). De modo que se obtiene un diagrama energía-densidad ($\rho\sigma^3, \tilde{f}(\bar{\alpha})$) con las energías libres para cada tipo de red. La estructura más estable para un par $(t, \rho\sigma^3)$ es la que tenga menor energía libre, de modo que se localizan las transiciones de fase por los cambios de estabilidad en el diagrama de energías. Se muestra en la siguiente figura el diagrama correspondiente a una temperatura reducida de $t = 0,0008$.

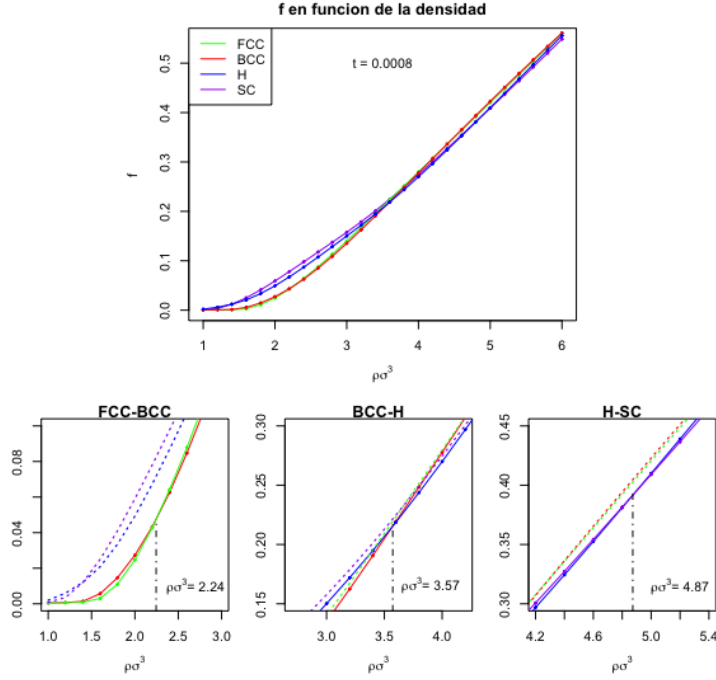


Figura 2: Análisis de estabilidad relativa de los distintos tipos de red para una temperatura reducida de $t = 0,0008$. Arriba diagrama de energía - densidad para las cuatro redes, abajo se han ampliado los puntos de cambio de estabilidad (asociados a cambios de fase).

Se repite este proceso para varias temperaturas hasta llenar el diagrama de fases. Como el método variacional sólo se aplica a las fases sólidas, no se tiene información de la estabilidad de la fase de fluido, ni de los puntos de retorno a

la fase líquida (puntos de refundición, en los que se produce una transición de fase de sólido a líquido al aumentar la densidad). De modo que se tomarán los resultados de la simulación de [2] para determinar la zona del diagrama de fases que se somete a estudio variacional. En concreto se estudian los cambios de estabilidad para temperaturas t dentro del rango $[0,001 - 0,0036]$, y densidades $\rho\sigma^3$ en el rango $[1 - 7]$, pues para temperaturas superiores aparecen puntos de refundición (fig. 3).

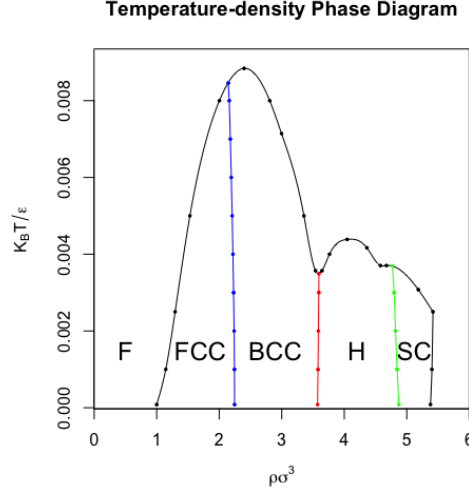


Figura 3: Diagrama de fases sólidas para el potencial hertziano, completado con los datos de la simulación de [2] para la fase de fluido.

La zona de coexistencia de fases está determinada por los puntos de bitangencia entre las energías libres asociadas a las estructuras correspondientes a la transición de fase. Se obtienen numéricamente y se muestran en la siguiente figura (fig. 4).

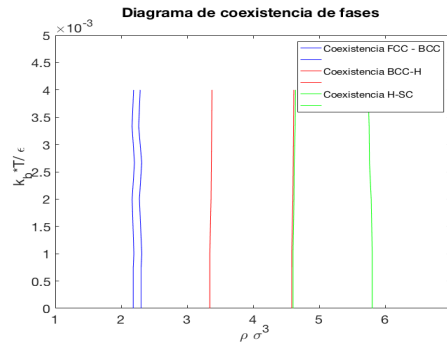


Figura 4: Diagrama de coexistencias de fases sólidas para el potencial hertziano, obtenido por la zona de bitangencia del método variacional.

Red hexagonal

Las redes cúbicas quedan completamente determinadas por su parámetro de red a . En cambio la red hexagonal tiene un parámetro libre (c/a) que afecta a su energía libre. En primer lugar se determinó la red hexagonal cuyo parámetro minimiza la energía libre y más tarde, y para esa estructura particular se estudió la estabilidad relativa respecto a las redes cúbicas, como se describió anteriormente. Si bien el mínimo de la energía libre varía con la temperatura la variación no es significativa, como se muestra a continuación (fig. 5).

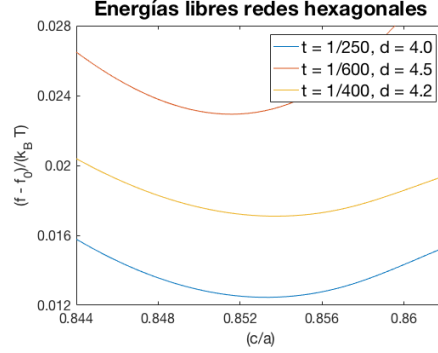


Figura 5: Energía libre de la red hexagonal en función del parámetro libre de la red, para diferentes valores de temperatura y densidad.

Para un par de temperatura y densidad dado, se obtiene el valor del parámetro libre que minimiza la energía libre por interpolación. Se repitió el proceso para varios pares $(t, \rho\sigma^3)$ y se promedió el parámetro óptimo. Por simplicidad se tomó la relación de enteros sencillos que mejor aproxima el parámetro óptimo de la red $(c/a) = 6/7 \approx 0,86$.

$1/t$	$\rho\sigma^3$	c/a
250	4.0	0.8516
400	4.2	0.8533
600	4.5	0.8537

Cuadro 1: Valores del parámetro libre de la red hexagonal (c/a) que minimizan su energía para diferentes temperaturas y densidades.

4 Discusión

Los resultados obtenidos mediante el método variacional reproducen con fidelidad las transiciones de fase sólidas. En cambio para la fase líquida, salvo la aproximación de campo medio, no hay una teoría general que permita simplificar el estudio de la energía libre con suficiente precisión sin recurrir a simulaciones. Por tanto el método variacional es capaz de predecir las transiciones polimórficas entre distintos tipos de red en la fase sólida, pero incapaz de predecir el refundimiento característico de potenciales acotados con una trans-

formada de Fourier definida positiva, como es el caso del *potencial de Hertz*.

En cuanto a la coexistencia de fases, la zona de bitangencia entre FCC y BCC coincide con la zona de coexistencia obtenida en la simulación de [2]. En cambio para las otras transiciones se obtienen zonas de bitangencia mucho mayores que las zonas de coexistencia que sugiere la simulación. De hecho se obtuvo que la coexistencia entre BCC y H es contigua a la coexistencia entre H y SC, lo que sugiere que la estructura hexagonal sólo se alcanza en coexistencia con otras fases cúbicas.

Bibliografía

- [1] C. F. TEJERO & M. BAUS, *Física estadística del equilibrio: fases de la materia*, Aula Documental de Investigación, (2000).
- [2] J. PÀMIES, A.CACCIUTO & D.FRENKEL, *Phase diagram of Hertzian spheres*, The Journal of Chemical Physics 131, (2009).