

С. О. Ю р ч е н к о, Н. П. К р ю ч к о в

**НЕУПОРЯДОЧЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ
И ФУНКЦИИ ПАРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
РАССТОЯНИЙ В ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ
СИСТЕМЕ**

Рассмотрены процессы плавления в гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной решетках. Предполагается, что взаимодействия между частицами описываются потенциалом Леннарда–Джонса. Вычислительные эксперименты проведены методом молекулярной динамики. Показано, что функции парного распределения могут быть построены при использовании приближенного метода s -функций. Установлено, что в точке плавления параметр неупорядоченности изменяется скачкообразно, в то время как температурная зависимость эффективного параметра решетки определяется видом решетки.

E-mail: st.yurchenko@bmstu.ru

Ключевые слова: конденсированное состояние, неупорядоченные структуры, фазовый переход, молекулярная динамика.

В современных инженерно-технических задачах большую роль играют процессы, протекающие в конденсированных средах, в частности в жидкостях. Для эффективного применения этих процессов требуется понимание свойств конденсированных состояний, однако в настоящее время пока не существует законченной теории описания неупорядоченных структур, жидкостей и фазовых переходов. Важная роль в описании свойств различных структур отводится функции радиального распределения частиц.

Построение функции парного распределения (ФПР) расстояний между частицами часто выполняют либо для анализа структур [1], либо для проверки пригодности новых моделей молекулярных систем [2]. Существует ряд работ, посвященных теоретическому построению функций парного распределения. В частности, в [3] была предпринята попытка построения ФПР для модели твердых сфер. Однако общего подхода к данной проблеме сегодня не существует.

В работе [4] предложен новый способ описания неупорядоченных структур, в котором ФПР играет одну из ключевых ролей. Суть нового метода состоит в использовании функции плотности вероятности для одного из ближайших узлов кристалла — $s(\mathbf{r})$ -функции.

В данной работе ФПР системы построены для гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеток. Проведены сравнения результатов построения с ФПР, которые получены методами молекулярной динамики (МД) для систем

Леннарда – Джонса (LJ), находящихся в тех же кристаллических решетках.

Детали вычислительного эксперимента. Моделирование методами МД выполнено с помощью пакета LAMMPS [5]. В качестве модели была выбрана 3D-система частиц ($\sim 25 \cdot 10^3$), парное взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда – Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right).$$

Вычислительные эксперименты выполнены в системе единиц $\varepsilon = 1$, $\sigma = 1$. Моделирование движения атомов проведено в ГЦК- и ГПУ-решетках, которые в ходе вычислительных экспериментов имели плотность $\rho = 1$ и температуру $T = 0,1 \dots 2,0$ с шагом в 0,05 единиц Леннарда – Джонса.

Для идентификации момента плавления системы на каждом шаге моделирования рассчитывали параметр

$$\sigma^2 = \left\langle \sum_k (r_k(t) - r_k(0))^2 \right\rangle,$$

представляющий собой квадрат смещения частиц от их исходного положения, усредненный за время моделирования. Также выполнено построение ФПР расстояний между частицами системы $p = p(r, T)$.

Для построения ФПР расстояний методом s -функций, описанным в работе [4], необходимо выбрать некоторую аппроксимацию реальной s -функции. В данной работе s -функция взята в виде

$$\begin{aligned} \tilde{s}(r, \eta, a) &= \exp\left(-\frac{|r-a|^2}{2\eta^2}\right) - 0,1; \\ s(r, \eta, a) &= \begin{cases} \tilde{s}(r, \eta, a) & \tilde{s}(r, \eta, a) > 0, \\ 0 & \tilde{s}(r, \eta, a) < 0, \end{cases} \end{aligned}$$

где значение 0,1 в выражении для \tilde{s} введено для локализации области пребывания ближайшего узла. Построения ФПР расстояний между частицами методом s -функций (строили функцию $p_s = p_s(r, a, \eta)$) выполняли для таких наборов параметров (a, σ) , что $a = 1,0 \dots 1,2$ с шагом 10^{-3} и $\sigma = 0,01 \dots 0,21$ с шагом $2 \cdot 10^{-4}$.

Функции p_s и p нормировали на единицу

$$\int p_s(r, A, \eta) dr = \int p(r, T) dr = 1,$$

где интегрирование проводили на отрезке (0, 5). Верхняя граница интегрирования обусловлена тем, что в результате вычислительных экс-

периментов как p , так и p_s -функции строили в интервале $0 \leq r \leq 5$. На больших расстояниях потенциал Леннарда–Джонса быстро убывает, поэтому взаимодействия со столь удаленными узлами не приводят к значимым физическим эффектам.

Сравнение функции $p_s(r, T, \eta)$ (фактически это теоретическая кривая) с $p(r, T)$ (функция, наблюдаемая в вычислительном эксперименте) выполняли с помощью минимизации функционала ошибки

$$\Phi = \int (p_s(r, a, \eta) - p(r, T))^2 dr \rightarrow \min.$$

Здесь минимизация достигается посредством варьирования параметров a, η , откуда следуют температурные зависимости эффективно-го параметра решетки $a = a(T)$ и параметра неупорядоченности $\eta = \eta(T)$.

Результаты вычислительных экспериментов. На рис. 1 представлены зависимости $\sigma^2(T)$ для ГЦК- и ГПУ-конфигураций. В момент плавления значение σ^2 начинает резко расти, что свидетельствует о резком увеличении подвижности узлов нагретой решетки. Последний эффект является характерным признаком жидкого состояния. Согласно проведенным расчетам, ГЦК-решетка плавится при $T \sim 1,6$, а ГПУ-решетка – при $T \sim 1,55$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости $a(T)$ и $\eta^2(T)$ для ГЦК- и ГПУ-решеток. Видно, что у ГЦК-решетки значение параметра a в твердой фазе постоянно, а при плавлении скачкообразно изменяется. Зависимость $\eta^2(T)$ близка к линейной и может быть представлена как

$$\eta^2(T) = 9,9 \cdot 10^{-3}T$$

практически до момента плавления, а при плавлении отмечается скачок.

Скачкообразное изменение параметра a может быть обусловлено тем, что при плавлении становятся неразличимыми второй и третий пики на функции $p(r)$.

В отличие от случая ГЦК-решетки параметр a ГПУ-решетки изменяется линейно и не претерпевает скачков в момент плавления. Поведение зависимости $\eta^2(T)$ аналогично случаю ГЦК-решетки и в твердой фазе может быть представлено как

$$\eta^2(T) = 9,5 \cdot 10^{-3}T.$$

В данном случае ввиду непрерывности параметра a говорить о принципиальном несовпадении правил суммирования для ГПУ-решетки и жидкости уже нельзя. Тогда существует два способа объяснения скачка зависимости $\eta^2(T)$:

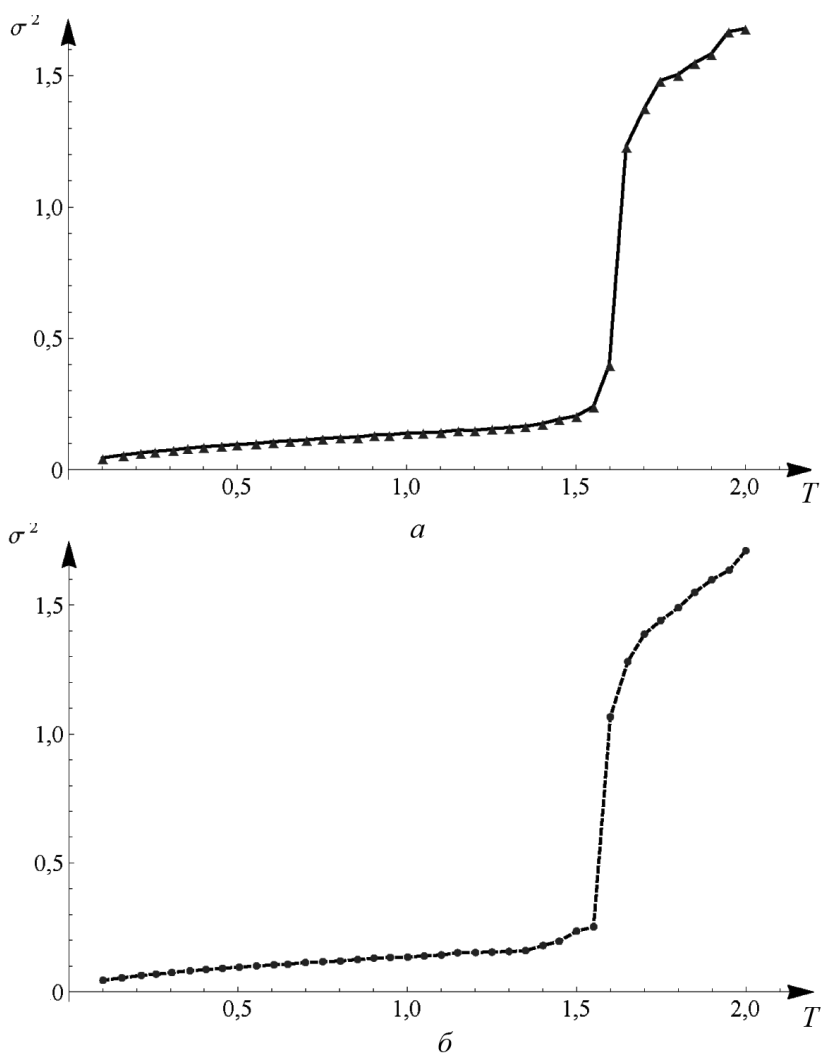


Рис. 1. Зависимости σ^2 от T для ГЦК- (а) и ГПУ-решеток (б)

1) структура жидкости (по которой ведется суммирование) совпадает с ГПУ-решеткой и скачок зависимости принципиально неизбежен;

2) структура жидкости незначительно отличается от ГПУ-решетки, что приводит к расхождениям p_s и p , которые могут быть уменьшены за счет резкого увеличения значения параметра η . Однако незначительное изменение правил суммирования при плавлении может позволить избежать возникновения скачка η^2 при плавлении.

Отметим, что в аналогичных расчетах для двумерной гексагональной решетки каких-либо заметных скачков параметра η при плавлении не наблюдается.

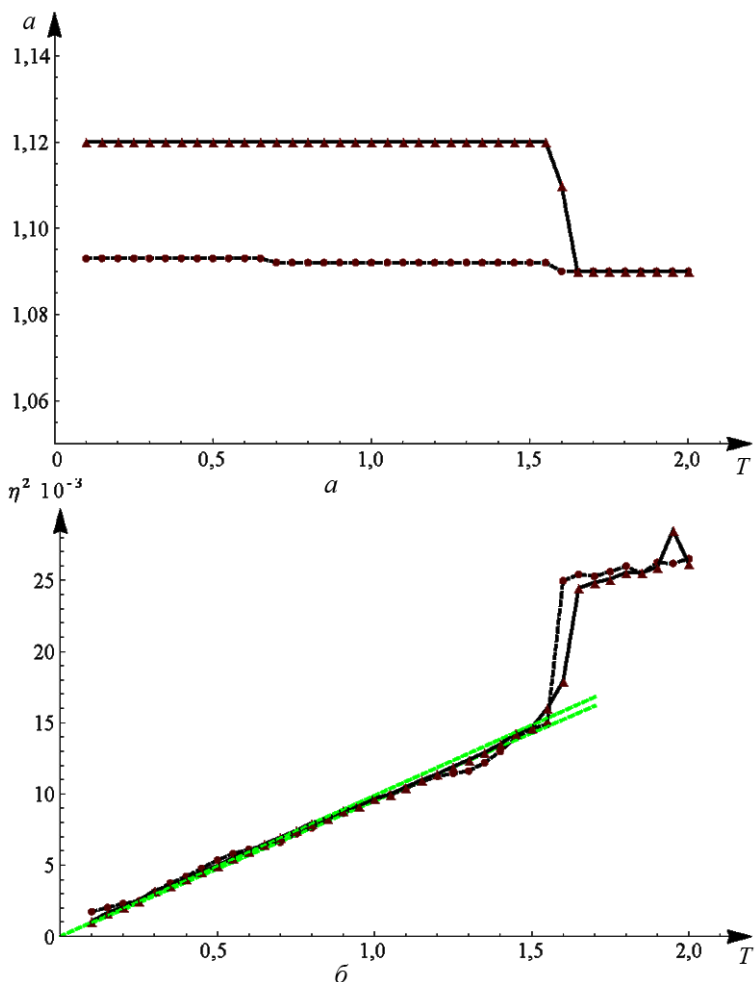


Рис. 2. Зависимости параметров a и η^2 от T для ГЦК- (\blacktriangle) и ГПУ-решеток (\bullet)

На рис. 3 приведены функции $p_s(r, a(T), \eta(T))$ и $p(r, T)$ для ГЦК-решетки. Теоретические и экспериментальные кривые практически совпадают вплоть до момента плавления. Однако видно несколько незначительных различий:

- при низких температурах дальние пики теоретической кривой “размываются” сильнее экспериментальных, но это не очень существенно, так как наибольшее значение имеет совпадение ближних пиков (основной вклад в свободную энергию структуры дают взаимодействия с ближайшими узлами);
- при высоких температурах наблюдаются некоторые расхождения в области между первым и вторым пиками. Скорее всего они обусловлены неточностью выбранного приближения s -функции (усеченная гауссоида) при высоких температурах.

На рис. 4 для сравнения представлены функции $p_s(r, a(T), \eta(T))$ и $p(r, T)$ для ГПУ-решетки. Как и в случае ГЦК-решетки, отчетли-

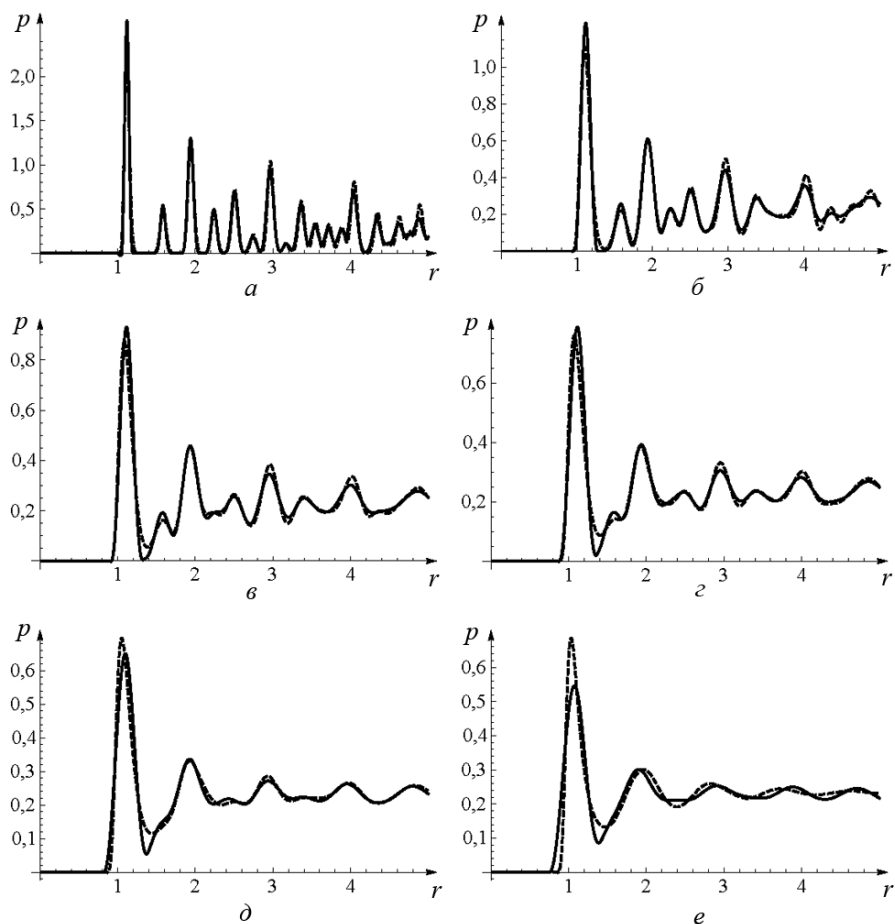


Рис. 3. Функция парного распределения для ГЦК-решетки, построенные методом s -функции (сплошные линии – p_s) и методом МД (пунктирные линии – p): $a - T = 0,1, A = 1,12, \sigma = 0,0326$; $b - T = 0,5, A = 1,12, \sigma = 0,0706$; $c - T = 0,9, A = 1,12, \sigma = 0,0942$; $d - T = 1,3, A = 1,12, \sigma = 0,1114$; $e - T = 1,6, A = 1,11, \sigma = 0,1338$; $e - T = 1,65, A = 1,09, \sigma = 0,1564$

во видно хорошее совпадение ФПР расстояний, полученных разными методами. Характер различий аналогичен тем, которые описаны выше для ГЦК-решетки.

В отличие от ГЦК-решетки выше точки плавления различия между кривыми ФПР расстояний для ГПУ-решетки существенно меньше. Последнее говорит о том, что структурно жидкое состояние ближе к ГПУ-решетке с делокализованными узлами.

Возвращаясь к вопросу о необходимости смены правил суммирования при плавлении системы, можно отметить некоторые характерные особенности изменения ФПР расстояний узлов ГПУ-решетки при плавлении. На рис. 5 видно, что в момент плавления ФПР расстояний системы претерпевает скачок. На первом пике, однако, существенных изменений не наблюдается.

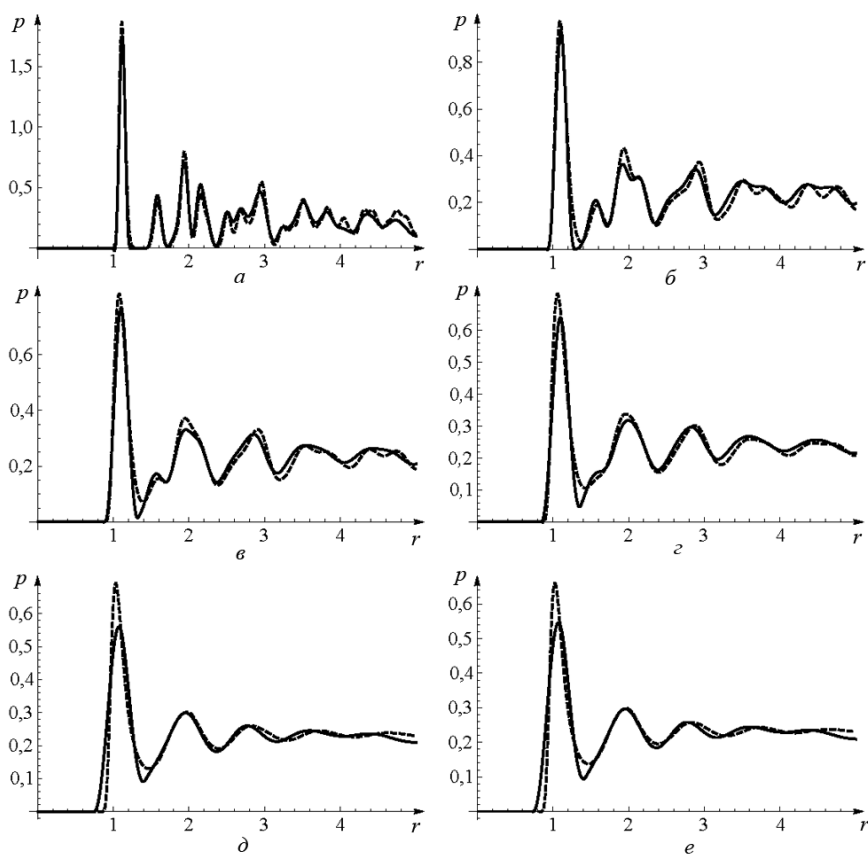


Рис. 4. Функция парного распределения для ГЦК-решетки, построенные методом s -функции (сплошные линии – p_s) и методом МД (пунктирные линии – p): $a - T = 0,2, A = 1,093, \sigma = 0,04800$; $b - T = 0,70, A = 1,092, \sigma = 0,0814$; $e - T = 1,9, A = 1,09, \sigma = 0,162$; $c - T = 1,1, A = 1,092, \sigma = 0,102$; $z - T = 1,55, A = 1,092, \sigma = 0,122$; $d - T = 1,6, A = 1,09, \sigma = 0,158$

При построении ФПР расстояний методом s -функций обнаружено, что форма первого пика практически полностью определяется видом s -функции и слабо чувствительна к малым изменениям правил суммирования (т.е. слабо зависит от конфигурации узлов решетки). В то же время вид остальных пиков крайне чувствителен к изменениям правил суммирования. Таким образом, можно предположить, что скачок параметра η при плавлении во многом обусловлен необходимостью смены правил суммирования как в ГЦК-, так и в ГПУ-решетках.

Проведенное построение ФПР расстояний между частицами системы методом s -функций и с помощью метода МД для ГЦК- и ГПУ-решеток позволяет сделать несколько важных выводов.

В области твердой фазы наблюдается очень хорошее совпадение ФПР расстояний, построенных двумя разными методами, что подтверждает возможность использования метода s -функций. Незначительные расхождения могут быть обусловлены выбором приближения

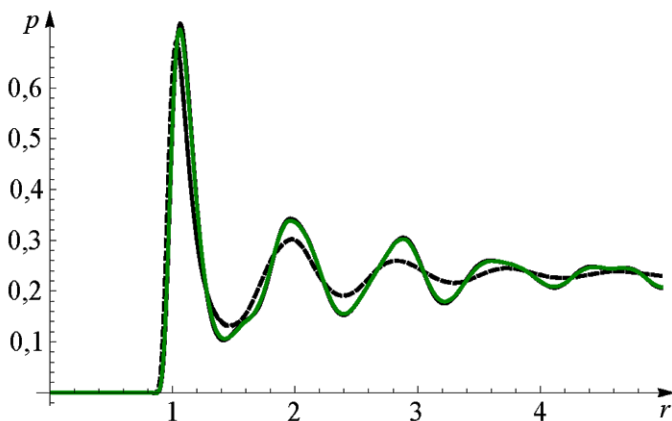


Рис. 5. Экспериментально найденное изменение ФПР системы ниже (сплошная линия) и выше (пунктирная линия) точки плавления при изменении температуры на $\Delta T = 0,05$. Метод МД, ГПУ-решетка

s -функции. После плавления ГЦК-решетки наблюдаются существенные расхождения с результатами метода МД при сравнении с плавлением ГПУ-решетки. Последнее говорит о том, что характерная структура жидкости ближе к ГПУ-решетке, чем к ГЦК-решетке. Зависимости $a(T)$ и $\eta^2(T)$ в области твердой фазы для обеих решеток линейны. В случае ГЦК-решетки обе зависимости претерпевают скачок в момент плавления. В ГПУ-решетках отмечаются скачкообразные изменения только параметра $\eta^2(T)$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-08-31104 мол_a, 12-08-33112 мол_a_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yiannourakou M., Economou I. G., Bitsanis I. A. Structural and dynamical analysis of monodisperse and polydisperse colloidal systems // Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 133, no. 22. – P. 224901.
2. Modeling noncrystalline materials: Use of vibrational spectra as a protocol for validation / F. Gaspari, I. M. Kupchak, A. I. Shkrebtii, and J. M. Perz // Phys. Rev. B. – 2009. – Jun. – Vol. 79. – P. 224203.
3. Cochran T. W., Chiew Y. C. Radial distribution function of freely jointed hard-sphere chains in the solid phase // Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 124, no. 7. – P. 074901.
4. Structure of the nanobubble clusters of dissolved air in liquid media / N.V. Suzyazov, V. Kozlov, N.F. Bunkin, S.O. Yurchenko // Journal of Biological Physics. – 2012. – Vol. 38, no. 1 – P. 121–152.
5. <http://lammps.sandia.gov/>.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012