

С.О. Юрченко, Н.П. Крючков

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДОВ «ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК» ПРИ ТЕПЛОВОМ И СДВИГОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Исследованы переходы из кристаллического в неупорядоченное состояние систем, подверженных сдвиговым воздействиям при различных температурах. Построена фазовая диаграмма, включающая области кристаллической фазы, а также фазы жидкого состояния, обусловленного как разогревом системы, так и разупорядочением за счет сдвигового воздействия. Изучено изменение при переходе в неупорядоченное состояние двух функций распределения частиц: относительно внешнего наблюдателя (функция пространственной плотности пребывания узлов) и относительно локального наблюдателя (функция плотности вероятности относительного положения узлов).

E-mail: st.yurchenko@mail.ru

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

Теория неупорядоченного состояния пока далека от завершения, несмотря на большое число работ в этой области. Неупорядоченные системы изучают либо экспериментально, либо методами компьютерного моделирования, в частности методами классической молекулярной динамики (МД). При изучении конденсированного состояния вещества большая роль отводится функциям радиального распределения частиц (ФРР). Однако сегодня не существует общего подхода (кроме уравнения Орнштейна — Цернике, требующего дополнительных предположений о характере конфигурации связей) к задаче теоретического построения ФРР. Работы, посвященные теоретическому построению ФРР конкретных систем, немногочисленны (см., например [1]).

В работах [2—4] предложен новый метод описания неупорядоченных систем, в котором важную роль играет ФРР. В то же время теоретические методы описания неупорядоченных систем нуждаются в проверках, в том числе путем численного моделирования.

К ключевым вычислительным экспериментам следует отнести исследование плавления и разупорядочения решетки при сдвиге. Эксперименты, связанные со сдвиговыми деформациями, рассматривались в работах [5—7], где, однако, не строились диаграммы состояния. Общепринятая позиция о возможности анализа неравно-

весных состояний в аморфных структурах на данный момент отсутствует.

Описание модели. В настоящей работе основное внимание уделено влиянию температуры и сдвиговых напряжений на переход системы в неупорядоченное состояние, в силу чего параметры потенциала (ε , a) были приняты равными единице. Моделирование выполнялось с применением пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [8]. Взаимодействие между частицами описывалось потенциалом U , принятом в форме Леннарда—Джонса (LJ):

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right],$$

где r — расстояние между частицами.

Для изучения влияния температур на ФРП 2D-системы была рассмотрена система, состоящая из $\approx 25 \cdot 10^3$ частиц, исходная конфигурация которых соответствует гексагональной решетке с плотностью $\rho = 1$. Температура системы изменялась от 0,3 до 3,1 с шагом 0,1 (здесь и далее температура измеряется в энергетических единицах потенциала Леннарда—Джонса). Для идентификации момента плавления системы выполнялся расчет величины

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_k [r_k(t) - r_k(0)]^2,$$

представляющей собой квадрат смещения частиц из их исходного положения, усредненный за все время моделирования (подвижность узлов).

На рис. 1 показан вид исследуемой системы, подверженной сильной сдвиговой деформации. Частицы граничных слоев (темные) фиксировались неподвижными, а к частицам центрального слоя (темным) прикладывалась горизонтальная сдвиговая сила F ; на остальные частицы (светлые) не накладывалось специальных условий. Вдоль горизонтального направления были введены периодические границы. В ходе моделирования область подвижных частиц была разделена на 26 одинаковых горизонтальных слоев. Для каждого слоя периодически выполнялось построение ФРП $p(r)$ и профиля горизонтальной скорости $v_x(r)$. Серия вычислительных экспериментов проводилась при различных значениях температуры и сил, приложенных к центральному слою.

Результаты моделирования. На рис. 2 дана зависимость параметра σ от температуры T ; излом на графике соответствует темпера-

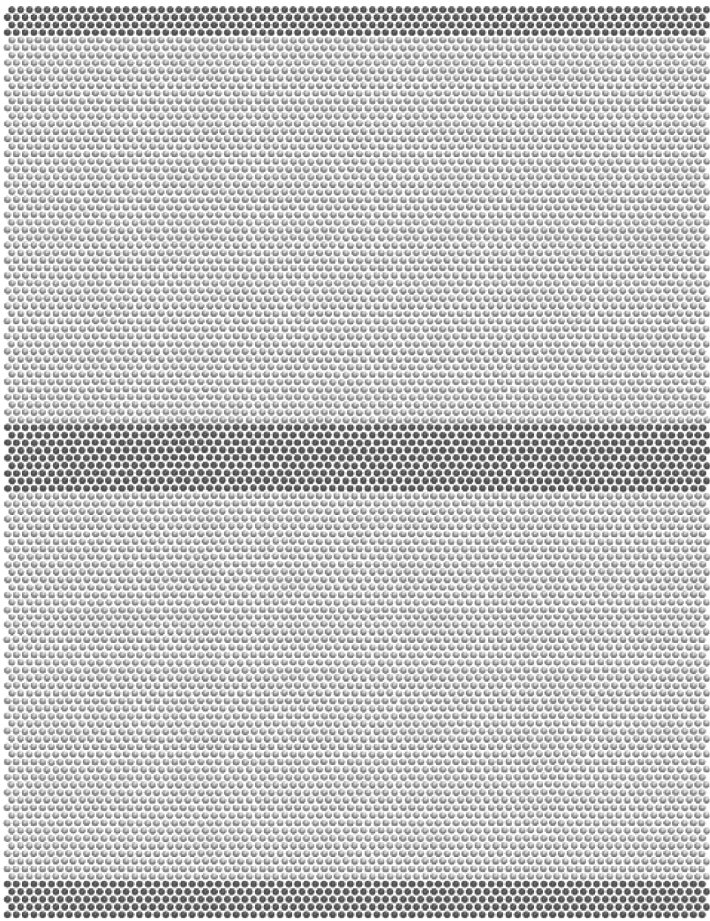


Рис. 1. Вид рассматриваемой молекулярной системы

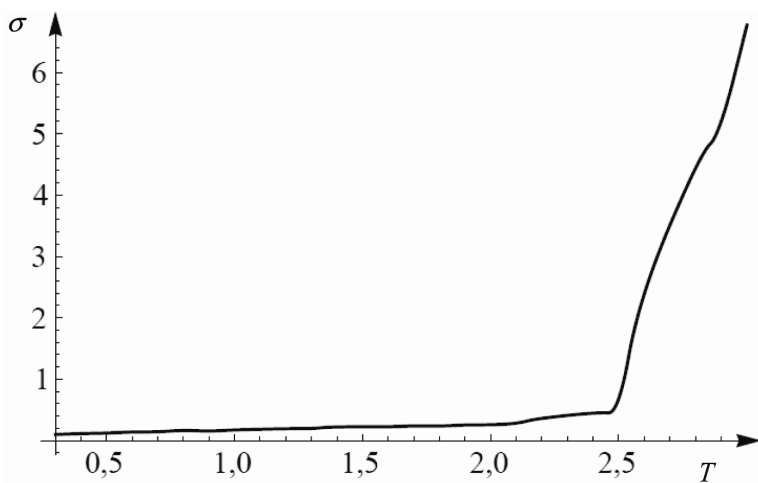


Рис. 2. Зависимость σ от T при постоянном объеме системы

туре плавления системы. Таким образом, при заданном объеме температура плавления системы $T \approx 2,5$. На рис. 3 представлена совокупность ФРП при разных температурах, темные линии соответствуют низким температурам, светлые — высоким. Видно, что ФРП с изменением температуры не претерпевает существенных скачков. В области твердой и жидкой фаз ФРП системы зависит от температуры непрерывно. При плавлении системы ФРП претерпевает небольшое скачкообразное изменение, ощутимое, главным образом, только на дальних пиках (начиная с четвертого условного координационного пика, поскольку кристаллическая структура в этих состояниях, разумеется, отсутствует). Такое поведение ФРП принципиально отличается от поведения вблизи точки фазового перехода функции пространственного распределения частиц (ПРЧ).

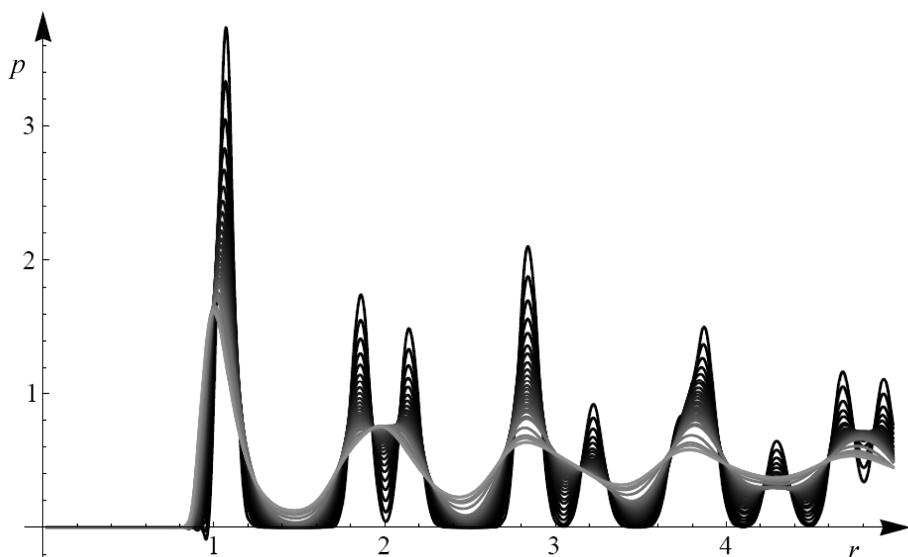


Рис. 3. Совокупность ФРП, соответствующих температурам от 0,3 до 3,1 с шагом 0,1

На рис. 4 изображены полученные ПРЧ. В твердой фазе ПРЧ представляет собой набор четко выраженных пиков, соответствующих хорошо определенным координационным сферам кристаллической решетки (рис. 4, *a—в*). Нагрев кристалла приводит к постепенной делокализации узлов решетки. При плавлении системы поле плотности вероятности пространственного распределения частиц скачкообразно изменяется: от набора выраженных пиков ПРЧ переходит к практически однородному распределению, которое сохраняется при дальнейшем повышении температуры. Таким образом, на этом примере ярко демонстрируется явление возникновения новых типов симметрий при плавлении системы.

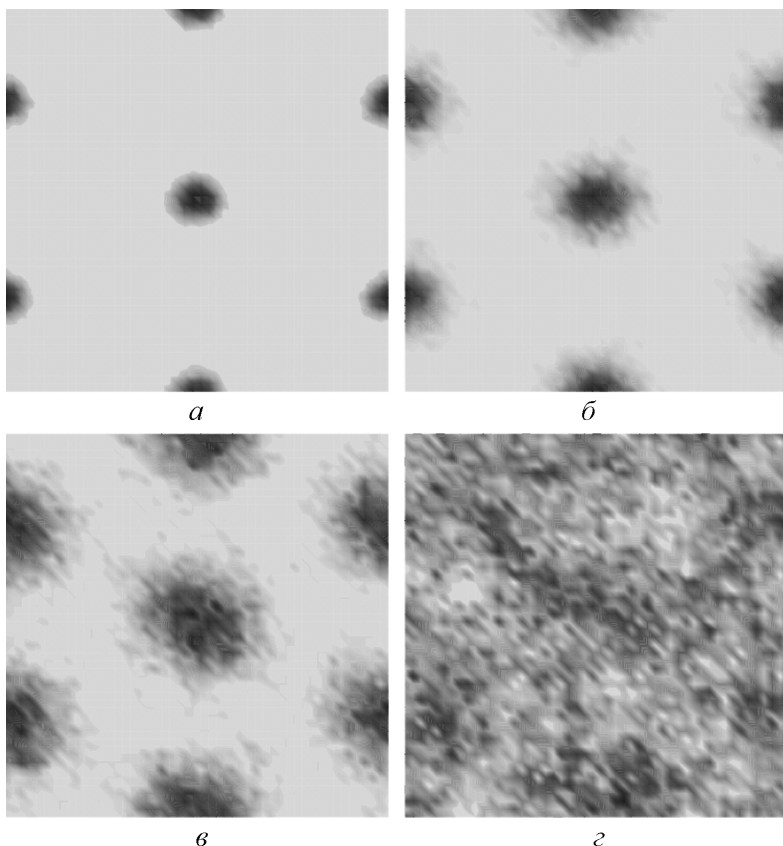


Рис. 4. Функции ПРЧ при разных температурах T :
а — 1,6; *б* — 2,3; *в* — 2,5; *г* — 2,6

На рис. 5 приведена диаграмма состояния рассматриваемой системы в координатах «сила — температура». Она построена с использованием зависимости усредненной горизонтальной скорости $\langle v_{ц.х} \rangle$ центрального слоя в конце моделирования от параметров (F, T) ; светлая штриховая линия — температура плавления.

Сплошная черная линия соответствует переходу в неупорядоченное состояние и определяется условием

$$\langle v_{ц.х} \rangle = v(T),$$

где $v(T)$ — амплитуда колебаний $\langle v_{ц.х} \rangle$ (на заданном временном интервале усреднения) при заданной температуре и отсутствии сдвигающей силы.

Вид упомянутой линии уточнялся серией дополнительных расчетов параметров системы вблизи этой линии. При $T \approx 1,2 \dots 1,3$, что при выбранной плотности соответствует температурной области

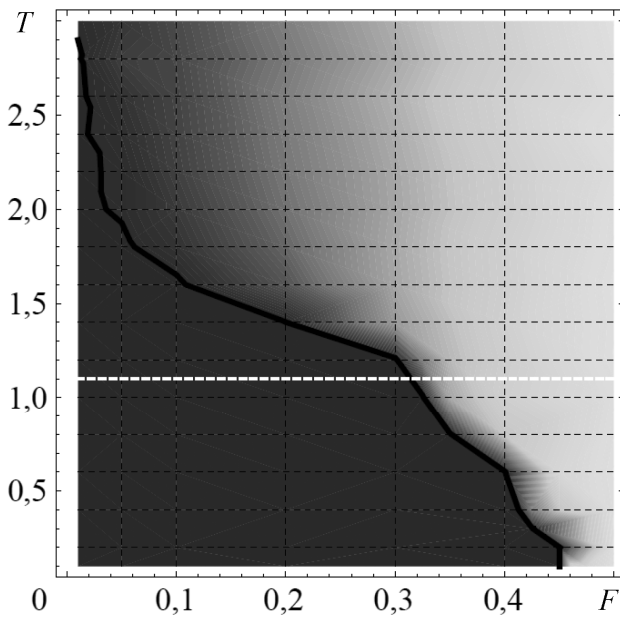


Рис. 5. Фазовая диаграмма состояния системы

плавления, значение $\langle v_{ix} \rangle$ возрастает крайне резко (вблизи черной линии на рис. 5). В области разрушения (выделена на диаграмме светлым тоном) этот параметр слабо зависит от T .

На рис. 6 даны ФРП для различных областей диаграммы на рис. 5 (сплошные линии — для центральных слоев, штриховые — для нижних слоев) и соответствующие им профили средних скоростей слоев.

Следует отметить, что увеличение сдвиговой силы F , т. е. деформация решетки и последующее ее разрушение, приводит к «размытию» ФРП. Аналогичным образом ФРП изменяется при нагреве (см. рис. 3). Наиболее сильно подвержена размытию ФРП центрального слоя. При низких температурах эта ФРП размывается сильнее, чем ФРП нижнего слоя; при высоких температурах ФРП нижнего и верхнего слоев имеют сходный вид.

По профилю скорости, согласно варианту I, на рис. 6 видно, что состояние разрушения не достигнуто; об этом же свидетельствует и вид ФРП с хорошо различимыми координационными пиками.

Вариант II на рис. 6 характеризует состояние системы, когда центральные слои разрушаются под действием приложенной силы, в то время как нижние сохраняют кристаллическую структуру. При этом ФРП центрального слоя по виду аналогична ФРП в жидкой фазе.

На профиле скорости можно выделить область скольжения ($v_x \neq 0$) и кристаллическую область ($v_x \ll 1$). На основании анализа вида ФРП нижнего слоя можно сделать вывод, что в нем сохраняется

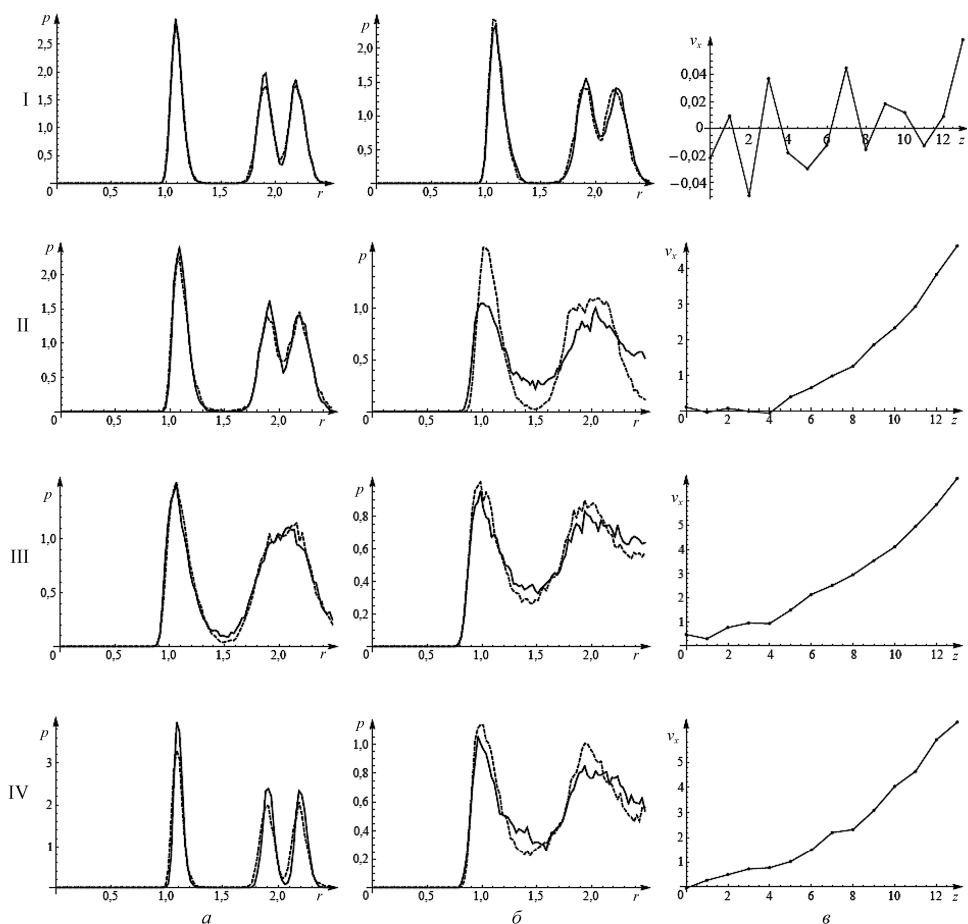


Рис. 6. ФРП в начале (а) и конце (б) моделирования, а также профили скорости в конце моделирования (в)

кристаллическая решетка: в ходе моделирования плавление начиналось при более сильном перекрытии первого пика с последующими. Сильное размывание обусловлено двумя факторами: 1) деформацией под действием сдвиговой силы со стороны течения, возникающего в области разрушения; 2) нагревом решетки вследствие переноса импульса навстречу градиенту скорости.

Вариант III отражает состояние системы, изначально находившейся в жидкой фазе (что видно по ФРП на рис. 6, а). Действие силы приводит к возникновению течения и разогреву системы. Отметим, что ФРП нижнего и центрального слоев в ходе моделирования изменяются аналогичным образом. В конце моделирования ФРП центрального слоя размыва сильнее, чем ФРП нижнего. Последнее обусловлено тем, что в области действия больших градиентов скорости плотность в ходе моделирования становится ниже исходной.

Зависимости для ситуации, когда исходная кристаллическая решетка при низкой температуре под действием сдвиговой силы полностью разрушается и сильно нагревается (последнее отражает вид ФРР на рис. 6, б), соответствуют варианту IV. Области наибольшей деформации решетки в данном случае являются нижний и центральный слои. Разрушение возникает в центральном слое, после чего решетка быстро разогревается.

Численное исследование двумерной системы показывает, что структурно неупорядоченное (аморфное или «жидкое») состояние может быть идентифицировано с помощью ФРР (по изменению положения и уширению пиков). Таким образом, установлено, что существует две функции распределения частиц, поведение которых при плавлении принципиально различно. Можно считать, что при плавлении 2D-системы ФРР, которая соответствует «локальному наблюдателю», изменяется непрерывно.

В то же время поле пространственного распределения частиц при плавлении претерпевает скачок от набора четко выраженных пиков к однородному полю.

Природа возникновения неупорядоченного состояния связана не только с разогревом системы, но и с действием сдвиговых сил. Наиболее сильная аморфизация происходит в областях с наибольшим градиентом скорости, в которых наблюдаются некоторое падение плотности и быстрый рост температуры.

Фазовая диаграмма моделируемой системы содержит области кристаллического и аморфного состояния. Действие сдвиговых сил может привести систему в состояние, далекое от термодинамически равновесного (сильнонеравновесное состояние), что на фазовой диаграмме (см. рис. 3) соответствует светлым областям, удаленным от линии перехода.

Структурный переход может быть идентифицирован по изменениям ФРР: уширению пиков и изменению их положения. При разрушении ФРР системы приобретает вид, сходный с видом ФРР жидкости; с повышением температуры размытие пиков, связанное с деформацией системы, перекрывается эффектами, вызванными нагревом. При достижении температуры плавления ФРР системы переходит в ФРР жидкости и практически не изменяется при сдвиге.

Остается открытым вопрос о том, можно ли рассматривать процесс разрушения как локальный фазовый переход типа «порядок — беспорядок» системы, находящейся во внешнем управляющем поле (поле температуры и сдвиговых сил).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-31104-мол_а, 12-08-33112-мол_а_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cochran T.W., Chiew Y.C. Radial distribution function of freely jointed hard-sphere chains in the solid phase // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124. – N 7. – P. 074901.
<http://link.aip.org/link/?JCP/124/074901/1>
2. Modeling the cluster structure of dissolved air nanobubbles in liquid media / N. Bunkin, S. Yurchenko, N. Suyazov et al. // *New York: Nova Science Publishers Inc. Classification and Application of Fractals*. – 2011.
3. Юрченко С.О. Новый метод построения функции парного распределения расстояний между частицами в неупорядоченных структурах // *Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана*. – Сер. Естеств. науки. – Спец. вып. Необратимые процессы в природе и технике. – 2012.
4. Structure of the nanobubble clusters of dissolved air in liquid media / N. Bunkin, S. Yurchenko, N. Suyazov, A. Shkirin // *Journal of Biological Physics*. – 2012. – Vol. 38. – P. 121–152.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10867-011-9242-8>
5. Nosenko V., Ivlev A.V., Morfill G.E. Microstructure of a liquid two-dimensional dusty plasma under shear // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Mar. – Vol. 108. – P. 135005.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.135005>
6. Mokshin A.V., Barrat J.-L. Shear-induced crystallization of an amorphous system // *Phys. Rev. E*. – 2008. – Feb. – Vol. 77. – P. 021505.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.77.021505>
7. Kerrache A., Mousseau N., Lewis L.J. Amorphous silicon under mechanical shear deformations: Shear velocity and temperature effects // *Phys. Rev. B*. – 2011. – Apr. – Vol. 83. – P. 134122.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.134122>
8. <http://lammps.sandia.gov/>

Статья поступила в редакцию 19.09.2012