

С. О. Юрченко, Н. П. Крючков

**ИЗМЕНЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ
ЛЕННАРД-ДЖОНСА В ДВУМЕРНОЙ
СИСТЕМЕ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ**

Исследован переход порядок — беспорядок в двумерной решетке атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннард-Джонса. Вычислительные эксперименты проводились методом молекулярной динамики. Показано, что функции парного распределения могут быть построены при помощи приближенного метода s -функций. Установлено, что в области перехода порядок — беспорядок температурная зависимость неупорядоченности структур не имеет скачка, в отличие от трехмерного случая.

E-mail: st.yurchenko@mail.ru

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

Актуальными задачами современной физики конденсированного состояния, важность которых трудно переоценить, являются разработка новых методов описания конденсированных структур и установление закономерностей их превращений, в том числе, переходов типа порядок — беспорядок. В отличие от кристаллических систем, свойства которых изучены достаточно, область исследования неупорядоченных структур далека от логического завершения. Интерес к неупорядоченному состоянию связан с тем, что в частных случаях неупорядоченные структуры представляют собой аморфные твердые тела и жидкости, различия между которыми до сих пор остаются неясными.

Прогнозирование временной эволюции неупорядоченных структур в жидкости и твердых телах может найти широкое практическое применение при создании новых технологий управления аморфными структурами конденсированных сред, а также при объяснении явлений разрушения, кавитации, локальных структурных переходов, самосборки в конденсированных средах и т. д.

Одна из сложностей на пути построения теории эволюции неупорядоченных структур (их появления и превращений) заключается в отсутствии даже приближенных методов их описания (например, при помощи функции парного распределения (ФПР) расстояний между частицами), в особенности вблизи точки перехода порядок — беспорядок. Ввиду сложности описанной задачи, основная работа на протяжении долгого времени выполняется лишь при помощи вычислительных

экспериментов (например, методом Монте-Карло или методом молекулярной динамики (МД)) с различными потенциалами взаимодействия.

В работах [1–3] был предложен новый способ приближенного построения функции парного распределения расстояний, в котором фигурирует функция плотности вероятности пребывания некоторого ближайшего узла (s -функция). Зная эту функцию и группу симметрий кристалла, можно построить ФПР расстояний между частицами, а в низкотемпературном и высокотемпературном пределе можно указать простые асимптотические зависимости параметра неупорядоченности η (степень делокализации ближайшего узла).

В настоящей работе численно (методом МД) и теоретически (методом s -функции) строится ФПР расстояний конденсированных структур в упорядоченном и неупорядоченном состоянии. О переходе свидетельствует существенное изменение подвижности узлов.

Для анализа данного вопроса была рассмотрена простейшая двумерная ($2D$) система при плавлении. Для такой системы произведена проверка применимости метода s -функций к построению ФПР расстояний частиц в $2D$ -системах.

В качестве модели была выбрана $2D$ -система частиц ($\sim 25 \cdot 10^3$ атомов), исходная конфигурация которых соответствует гексагональной решетке с плотностью $\rho = 1$. Взаимодействие между частицами задавалось в виде потенциала Леннард-Джонса:

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

где r — расстояние между частицами; b , ε — параметры, связанные с равновесным расстоянием и минимальным значением потенциала Леннард-Джонса.

Моделирование выполнялось в системе единиц Леннард-Джонса, в силу чего ε и b принимались равными единице. Температура системы изменялась от 0,3 до 3,1 в энергетических единицах Леннард-Джонса с шагом 0,1. Для идентификации момента плавления системы на каждом шаге рассчитывалось среднеквадратичное (за время моделирования) смещение частицы из исходного положения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N (r_k(t) - r_k(0))^2 \right\rangle}.$$

Выполнялось моделирование методом МД в пакете LAMMPS.

Для построения ФПР расстояний между узлами методом, описанным в работе [1], необходимо выбрать некоторую аппроксимацию реальной s -функции. В данной работе s -функция была взята в гауссовом

виде:

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

где η — параметр неупорядоченности (характеризует степень делокализации ближайших узлов), A — параметр обрезки.

Построение ФПР расстояний между узлами методом s -функций $p_s = p_s(r, \eta)$, выполнялись для наборов параметров $\eta = 0,01 \dots 0,21$ с шагом 0,001, параметр A принимался равным 1,07. Функции p_s нормировались на единицу:

$$\int p_s(r, \eta) dr = 1.$$

Верхняя граница интегрирования была принята 4,0 и обусловлена тем, что построение $p_s(r, \eta)$ выполнялось в интервале r от 0 до 4,0 относительных единиц расстояния. Сопоставление $p_s(r, \eta)$ и $p(r, T)$ (ФПР расстояний, полученной в вычислительном эксперименте методом МД), нормированной на единицу, позволяет найти температурную зависимость параметра неупорядоченности η :

$$\eta = \eta(T).$$

Сопоставление выполнялось численно посредством минимизации функционала ошибки:

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

Результаты вычислительных экспериментов. Сравнение 2D-ФПР расстояний. На рис. 1 изображена зависимость $\sigma(T)$, излом на графике соответствует плавлению системы переходу в неупорядоченное состояние. Таким образом, температура перехода в неупорядоченное состояние (плавления) системы при заданном объеме $T \approx 2,5$. На рис. 2, а представлена совокупность ФПР расстояний между узлами, полученных в вычислительных экспериментах методом МД. Видно, что с изменением температуры ФПР не претерпевает скачкообразных изменений. На рис. 2, б представлена совокупность ФПР, полученных методом s -функций (теоретические интерполяционные зависимости). Сравнение экспериментальной и теоретической ФПР расстояний указывает на полное согласие между ними.

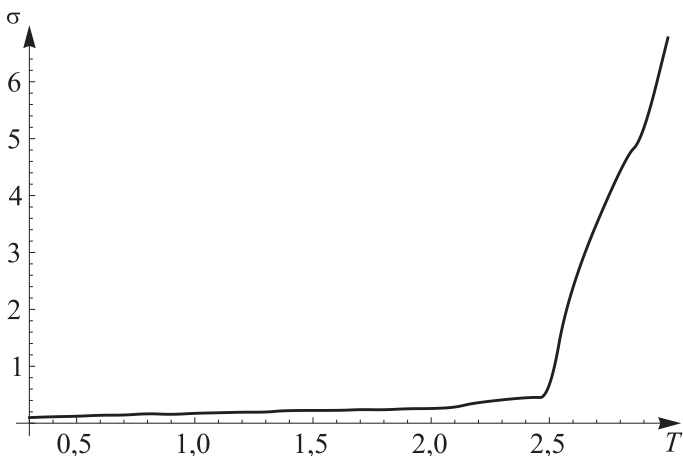


Рис. 1. Зависимость $\sigma(T)$ при постоянной плотности $\rho = 1$

Из рис. 2, *a* видно, что в области как упорядоченной, так и неупорядоченной фазы ФПР расстояний системы непрерывно меняется с ростом температуры. При плавлении системы ФПР расстояний претерпевает незначительные изменения, ощутимые только на дальних пиках (начиная с четвертого пика).

Последний результат сильно отличается от ситуации в $3D$ -системах, где в подобных вычислительных экспериментах наблюдается скачок, заметный уже на втором пике [4]. Подобное поведение ФПР расстояний при плавлении может быть обусловлено фундаментальными отличиями между двумерным и трехмерным фазовыми переходами.

Отсутствие скачкообразного поведения в $2D$ -системах говорит, также о несущественном изменении структуры по сравнению с $3D$ -системами. Так как принципиальное значение для описания свойств системы имеют только ближние пики (взаимодействие с ними вносит наибольший вклад в термодинамический потенциал системы), то можно считать, что при плавлении $2D$ -систем, ФПР расстояний меняется непрерывно. Таким образом можно пренебречь незначительными несовпадениями в области дальних пиков.

На рис. 3 изображены результаты построения ФПР расстояний между частицами методом s -функций. ФПР частиц в этом случае представляет собой двумерную функцию, зависящую только от координат частиц в плоскости. Видно, что с увеличением расстояния делокализация частиц растет. Следует отметить, что такое построение справедливо только для слабонеупорядоченных кристаллических структур.

При переходе в сильнонеупорядоченное (жидкое) состояние построенное таким образом распределение будет обладать симметриями

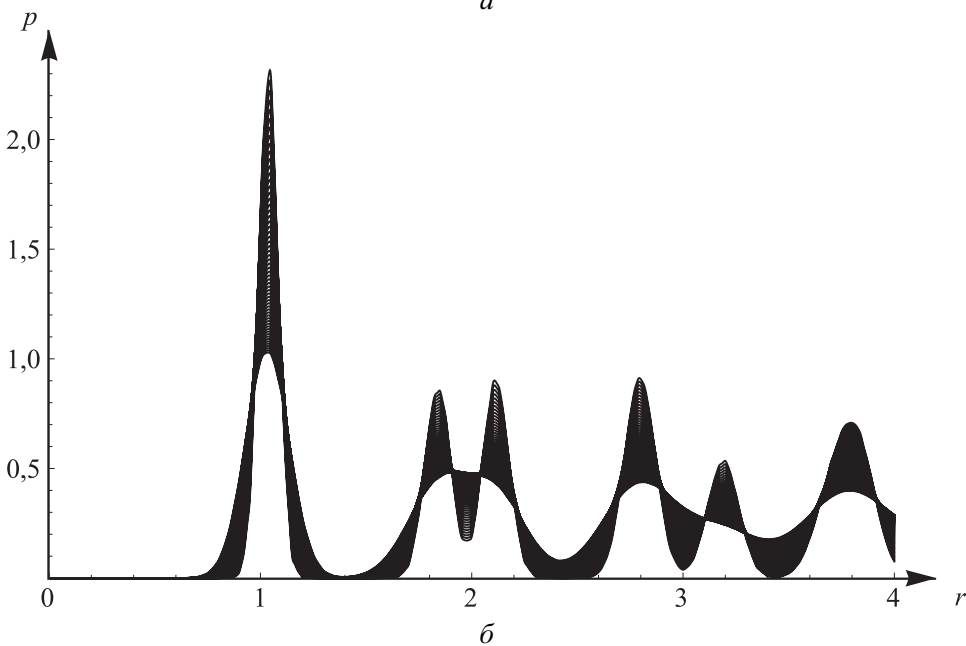
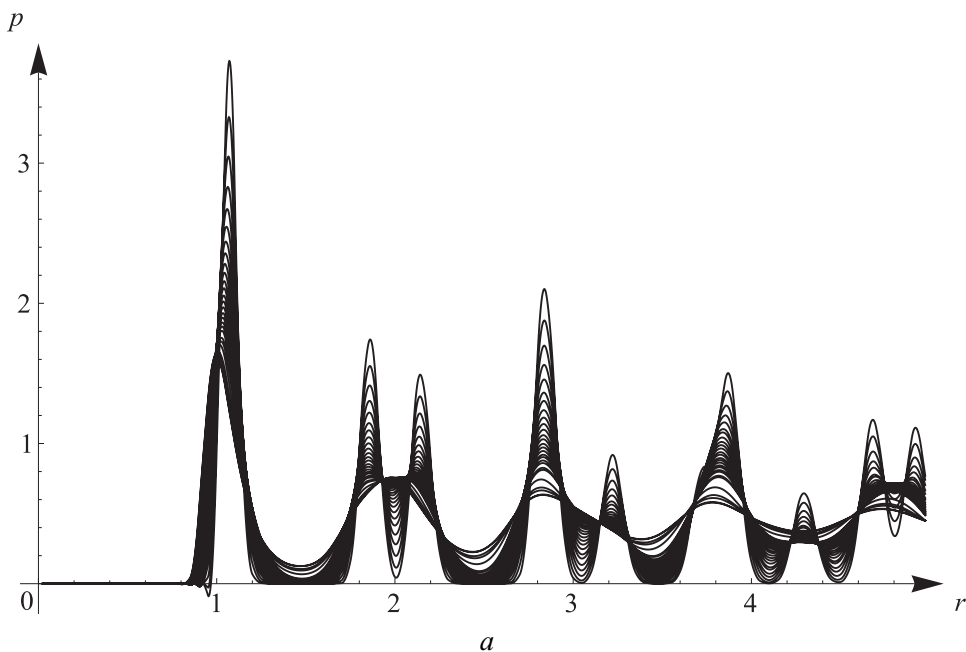


Рис. 2. ФПР расстояний, полученные соответственно методом МД и методом s -функций. ФПР соответствуют температурам от 0,3 до 3,1 с шагом 0,1 (а), ФПР соответствуют значениям η от 0,041 до 0,1 с шагом 0,001 (б)

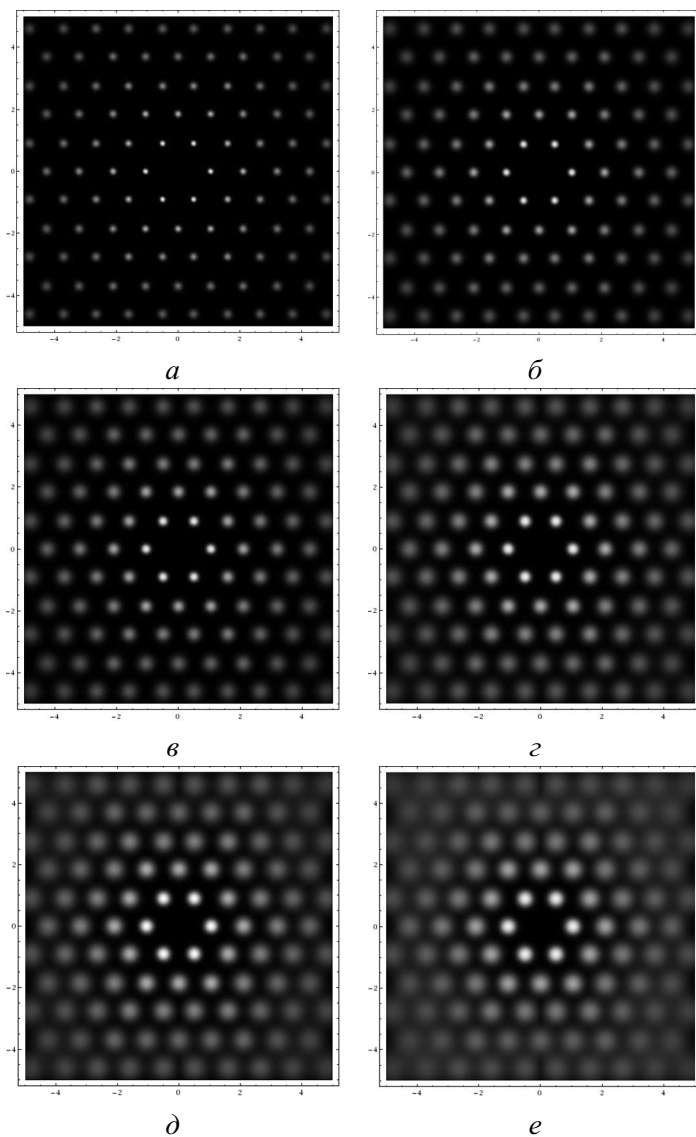


Рис. 3. Двумерные ФПР расстояний, построенные методом s -функций:
a – $\eta = 0,042$; *б* – $\eta = 0,062$; *в* – $\eta = 0,082$; *г* – $\eta = 0,0102$; *д* – $\eta = 0,0122$;
e – $\eta = 0,0142$

исходной кристаллической конфигурации. Однако, существенным является не все пространственное распределение, а только радиальная функция парного распределения (плотность вероятности пребывания на определенном расстоянии), которая определяет полную энергию взаимодействия частицы с остальной конфигурацией.

На рис. 4 изображена полученная зависимость параметра s -функции η^2 от температуры. В области упорядоченной фазы, зависимость $\eta^2(T)$ изменяется практически линейно. В окрестности области плавления $\eta^2(T)$, вероятно, претерпевает некоторый излом, однако не наблюдается существенных скачков, в отличие от $3D$ -систем. Также стоит отметить, что температурам $T = 2,7 \dots 3,0$ соответствует одно и то же значение η^2 . То есть степень неупорядоченности в высокотемпературном пределе слабо зависит от температуры, а в основном определяется плотностью.

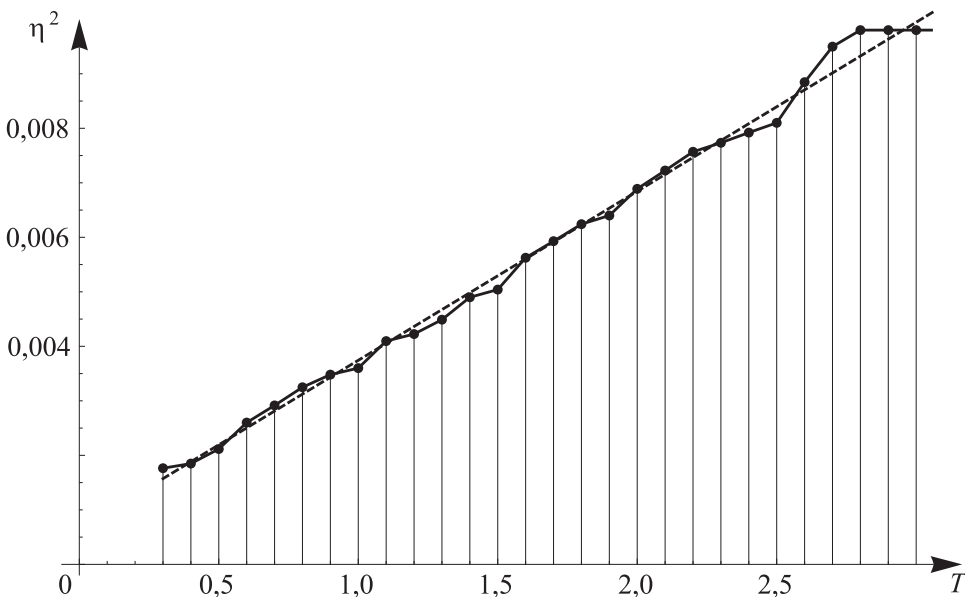


Рис. 4. Температурная зависимость η^2

На рис. 5 приведены сравнения ФПР, полученных экспериментальным вычислительным методом МД и теоретические интерполяционные кривые, найденные методом s -функций. Видно, что экспериментальные и теоретические зависимости практически совпадают. Имеющиеся расхождения могут быть обусловлены выбором приближения реальной s -функции.

Выводы. В ходе моделирования $2D$ -системы методом МД установлено, что метод s -функций, как и в $3D$ -системах, применим для

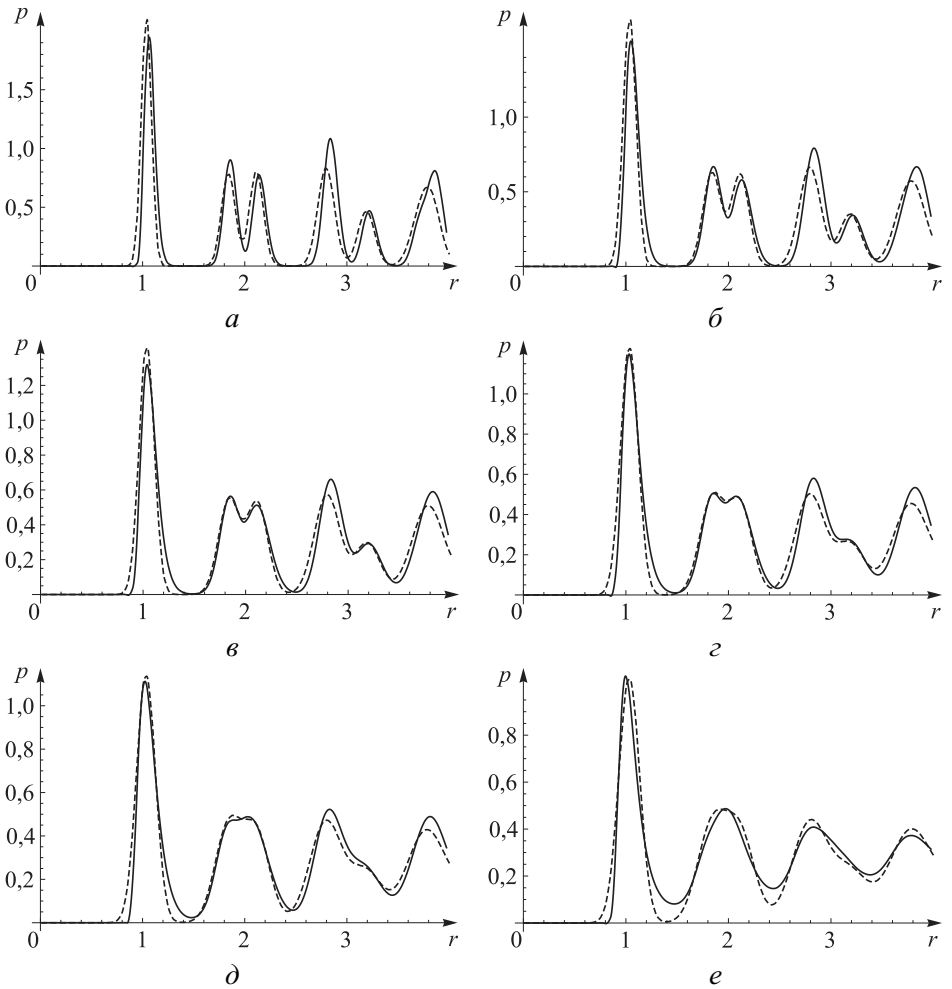


Рис. 5. Сравнение ФПР расстояний, найденных из вычислительных экспериментов методом МД (сплошные линии) и теоретические интерполяционные кривые, построенные методом s -функции (пунктирные линии):

$a - T = 0,5, \eta = 0,046$; $б - T = 1,0, \eta = 0,06$; $в - T = 1,5, \eta = 0,071$; $г - T = 2,0, \eta = 0,083$; $д - T = 2,5, \eta = 0,09$; $e - T = 3,0, \eta = 0,099$

построения ФПР межчастичных расстояний. Однако из сравнения экспериментальных и теоретических интерполяционных кривых следует, что неупорядоченность в $2D$ -системах не претерпевает скачкообразного изменения при переходе порядок — беспорядок. Также следует отметить важную особенность: после плавления системы $\eta^2(T)$ слабо зависит от температуры, принимая почти постоянное значение. Все результаты проведенного моделирования полностью совпадают с ожиданиями [3].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunkin N. F., Yurchenko S. O., Suyazov N. V. et al. Structure of the nanobubble clusters of dissolved air in liquid media // J. of biological physics. — 2012. — Vol. 38. — № 1. — P. 121–152.
2. Bunkin N. F., Yurchenko S. O., Suyazov N. V. et al. Modeling the cluster structure of dissolved air nanobubbles in liquid media // Classification and Application of Fractals. — New York: Nova Science Publishers Inc., 2011.
3. Юрченко С. О. Новый метод построения функции парного распределения расстояний между частицами в неупорядоченных структурах // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. Спец. вып. Необратимые процессы в природе и технике. — 2012.
4. Юрченко С. О., Крючков Н. П. Неупорядоченные состояния и функции парного распределения расстояний в Леннард-Джонсовской системе // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. Спец. вып. Необратимые процессы в природе и технике. — 2012.

Статья поступила в редакцию 30.05.2012