

УДК 004

Компьютерное моделирование переходов «Порядок-Беспорядок» в решетках при тепловом воздействии

05, май 2012

Крючков Н.П.

*Студент,
кафедра «Физика»*

*Научный руководитель: Юрченко С.О.,
к.ф.-м.н., доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
bauman@bmstu.ru

Введение

Сегодня кристаллические системы являются достаточно хорошо изученными, в то время как неупорядоченные изучены относительно слабо. Несмотря на большой интерес к неупорядоченным системам, сегодня не существует теории, которая достаточно хорошо описывала бы свойства неупорядоченных систем, особенно в состояниях вдали от равновесия. В связи с этим неупорядоченные системы изучаются либо экспериментально, либо методами компьютерного моделирования, в частности методами классической молекулярной динамики (МД). При моделировании методами МД часто выполняют построение RDF (radial distribution function, далее ФПР), однако таким функциям обычно отводилась второстепенная роль: например, в работах [1] и [2]. Часто ФПР используется для структурного анализа системы ([3], [4]), в данной работе также выполнялся анализ структуры системы на основе построенных ФПР. Существует ряд работ, направленных на непосредственное изучение ФПР. Так, в работе [5] ставился вопрос о том, однозначно ли ФПР структур веществ определяет макроскопические свойства. В работе [6] была выполнена попытка построения аналитического выражения для ФПР в модели твердых сфер.

Недавно был предложен новый метод описания неупорядоченных состояний мономолекулярных веществ, в котором основную роль играет ФПР [7]. В связи с этим, актуальна задача моделирования фазовых переходов системы из упорядоченного в неупорядоченное состояние и поиск связи ФПР со структурой вещества. Такой простейшей системой является изначально идеальная кристаллическая решетка при различных температурах.

1. Описание модели. Моделирования выполнялись при помощи пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [8]. Для пересчета положения частиц использовался метод численного интегрирования Верле. В качестве потенциала взаимодействий был выбран потенциал Леннарда-Джонса:

$$U = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Основное внимание уделялось связи структуры с ФПР, в силу чего, моделирование не привязывалось к конкретным веществам и проводилось в единицах потенциала Леннарда-Джонса: $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$.

Была рассмотрена идеальная кристаллическая $2d$ -решетка ($\sim 16 \cdot 10^4$ частиц) при постоянном давлении P . В моменты времени $t_j = t_{j-1} + \Delta t$ ($\Delta t \sim 10^5$ итераций) температура системы повышалась на $\Delta T_j \sim 0.05$. В промежутках времени $t_{j-1} < t < t_j$ температура системы поддерживалась равной $T(t_{j-1})$, и выполнялось построение ФПР и пространственного распределения частиц (ПРЧ). Также в ходе моделирования выполнялось вычисление величины $\sigma(j) = \langle \sqrt{r_k^2} \rangle$, характеризующей подвижность частиц, усредненной по интервалу времени $t_{j-1} < t < t_j$, где r_j – вектор смещения частицы из ее исходного состояния, а суммирование ведется по частицам системы. Можно суммировать по какой-либо подсистеме, в данном случае число частиц в подсистеме $\sim 2 \cdot 10^3$.

Результаты. На Рис.1-2 приведены зависимости $\sigma(j)$ и $E(T)$. Видно, что вплоть до $j \sim 60$ ($T \sim 1.1$) $\sigma(j)$ изменяется достаточно медленно, что соответствует кристаллическому состоянию системы. При $j > 60$ производная $\sigma(j)$ резко возрастает, и $\sigma(j)$ переходит на новый линейный участок, что обусловлено переходом в жидкое состояние, то есть возможностью частиц свободно покидать область своего узла. Зависимость $E(T)$ также представляет из себя два линейных участка, со скачком в $T \sim 1.1$. Это свидетельствует о том, что при данной начальной плотности системы, температура $T \sim 1.1$ соответствует точке плавления.

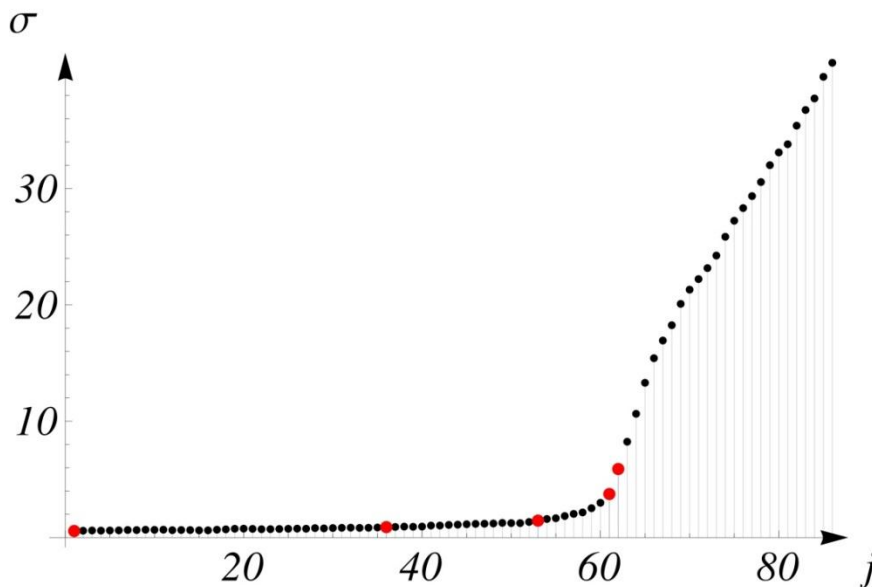


Рис. 1. Параметр подвижности молекул в зависимости от шага моделирования

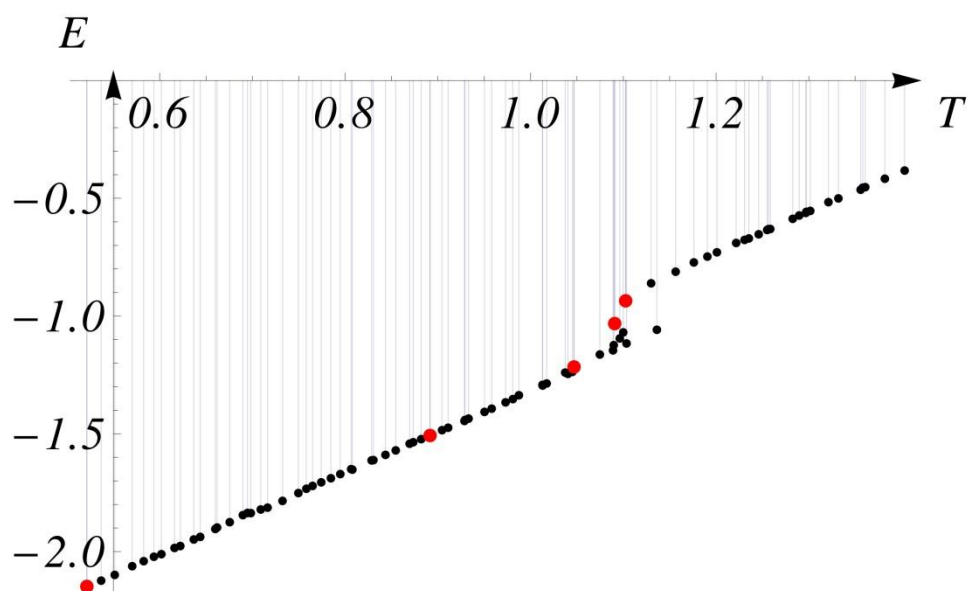


Рис. 2. Зависимость средней энергии одной молекулы от температуры

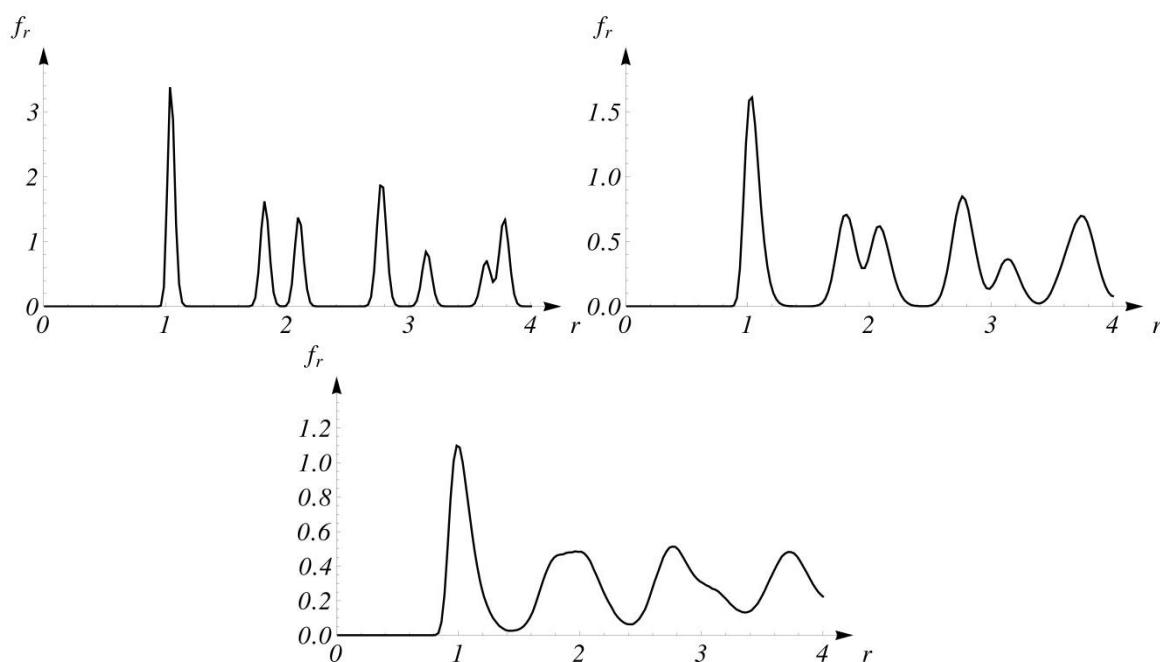


Рис. 3. ФПР при различных температурах: $T=0.23, 1.26, 3.73$ (в энергетических единицах Леннарда-Джонса)

На Рис. 3, представлены ФПР для различных температур (в порядке возрастания последних). При низких температурах пики имеют ярко выраженный характер, отчетливо прослеживаются координационные сферы высоких порядков. С повышением температуры пики становятся менее четкими, а дальний порядок постепенно исчезает. При последующем нагревании происходит объединение первого пика с остальными, причем это происходит до начала плавления системы (см. ниже). Пики ФПР, соответствующие более нагретым системам, а следовательно, более разупорядоченным, являются более размытыми.

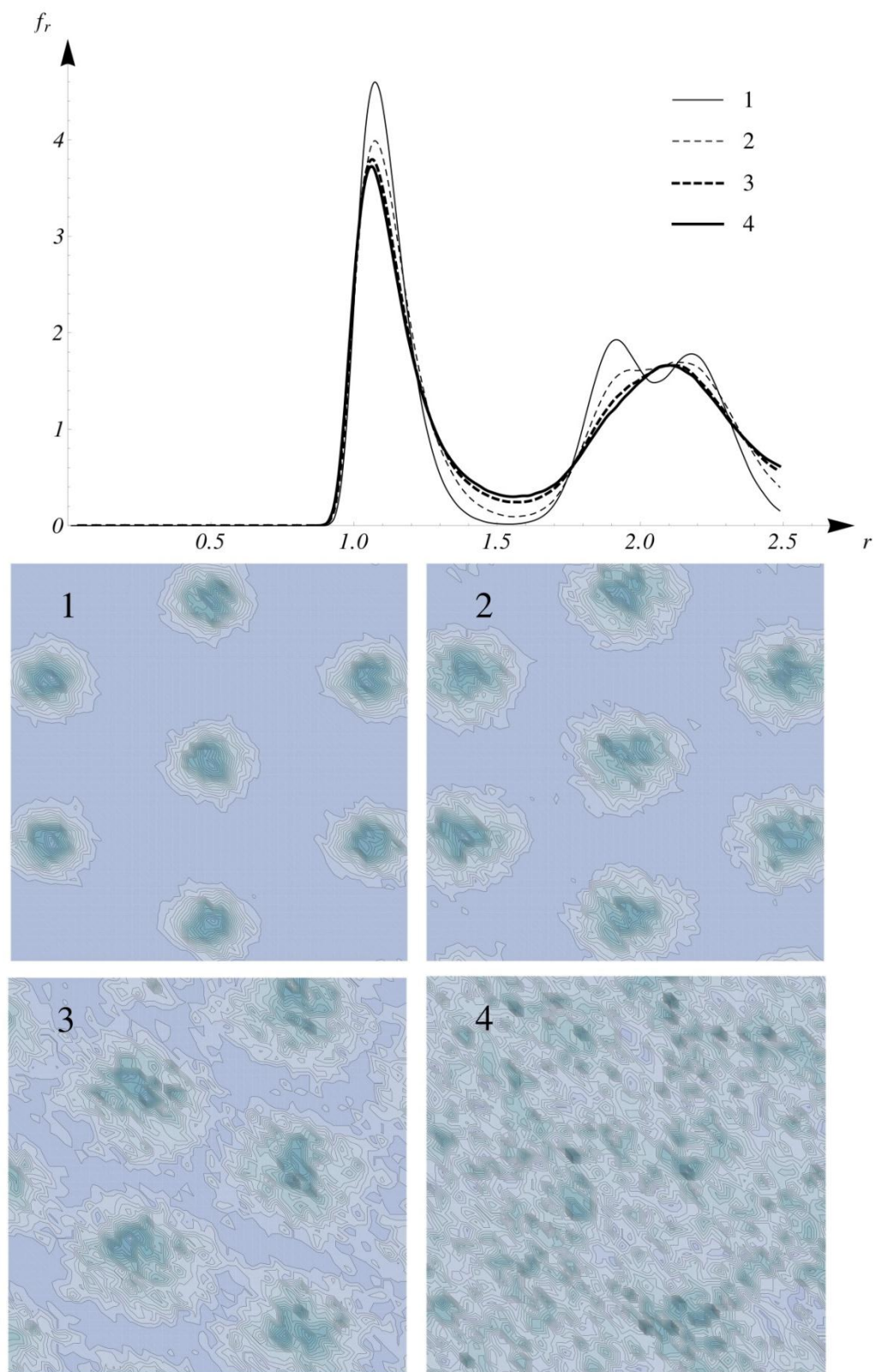


Рис. 4: Изображены графики соответствующие красным точкам на Рис.1-2 графики расположены в порядке возрастания j

Зависимость ФПР от температуры оказывается непрерывна, несмотря на то, что система претерпевает фазовый переход, что свидетельствует в пользу метода описания неупорядоченных систем при помощи ФПР. Вообще говоря, в ходе нагревания системы ФПР претерпевает качественные скачки, в основном "визуального характера".

На Рис.4 приведены ФПР и ПРЧ при различных температурах, соответствующих красным точкам на Рис.1-2. Видно, что при температурах $T < 1.1$ ($j < 60$) пики ПРЧ локализованы и отчетливо видны, а само ПРЧ изменяется непрерывно. Но уже при $T \sim 1.1$, когда возникает достаточно заметное отклонение $\sigma(j)$ от линейного закона, что связано с процессами рекристаллизации и плавления, границы соседних пиков ПРЧ практически объединяются. При дальнейшем повышении T , когда $\sigma(j)$ выходит на новый линейный участок $j > 62$, происходит резкое изменение вида ПРЧ: пики полностью объединяются и "точно" обнаружить их исходное положение становится невозможно. Таким образом, ПРЧ претерпевает одно скачкообразное изменение при $T \sim 1.1$: переход от совокупности ярко выраженных пиков к практически однородному распределению. Важно отметить, что моменты объединения пиков ПРЧ, т.е. его скачкообразное изменение, и плавление системы совпадают практически идеально.

Можно отметить, что к моменту объединения всех пиков ФПР в одну область, пики ПРЧ остаются локализованными и разложение ФПР на сумму $f_j(r)$ все еще возможно. Также стоит заметить, что понижение исходной плотности системы приводит к более быстрому размытию пиков.

Заключение. При помощи компьютерного моделирования показано, что в случае - потенциала, нагрев системы приводит к разупорядочению. Степень упорядоченности системы качественно связывалась с видом ФПР, а точнее со степенью "размытости" ее пиков. Зависимость ФПР от температуры непрерывна, что важно для метода описания неупорядоченных систем при помощи ФПР. Однако зависимость ПРЧ от температуры, не обладает тем же качеством: вплоть до плавления системы пики ПРЧ ярко выражены, после завершения плавления пики полностью исчезают, а вид ПРЧ принимает достаточно однородный характер. Фактически момент плавления совпадает с моментом исчезновения "щели" на ПРЧ, что несколько отличается от случая ФПР, где щель перекрывается задолго до начала плавления. Таким образом, процесс плавления сопровождается скачкообразным изменением вида ПРЧ.

Существует некоторое T_c , вплоть до которого ФПР возможно разложить на составляющие, имеющие четкий физический смысл. При превышении T_c приписать слагаемым такого разложения физический смысл достаточно трудно.

Литература

1. Andrew J. McDonald and Simon Hanna. Atomistic simulation of a model liquid crystal. 124(16):164906, 2006.
2. Thomas B. Schröder, Nicholas P. Bailey, Ulf R. Pedersen, Nicoletta Gnan, and Jeppe C. Dyre. Pressure-energy correlations in liquids. iii. Statistical mechanics and thermodynamics of liquids with hidden scale invariance. 131(23):234503, 2009.
3. Nadezhda Gribova, Axel Arnold, Tanja Schilling, and Christian Holm. How close to two dimensions does a Lennard-Jones system need to be to produce a hexatic phase? 135(5):054514, 2011.
4. Marianna Yiannourakou, Ioannis G. Economou, and Ioannis A. Bitsanis. Structural and dynamical analysis of monodisperse and polydisperse colloidal systems. 133(22):224901, 2010.
5. F. Gaspari, I. M. Kupchak, A. I. Shkrebtiy, and J. M. Perz. Modeling noncrystalline materials: Use of vibrational spectra as a protocol for validation. Phys. Rev. B, 79:224203, Jun 2009.
6. T. W. Cochran and Y. C. Chiew. Radial distribution function of freely jointed hard-sphere chains in the solid phase. 124(7):074901, 2006.
7. Modeling the cluster structure of dissolved air nanobubbles in liquid media/ N.F. Bunkin, S.O. Yurchenko, N.V. Suyazov et al. // Classification and Application of Fractals. - New York: Nova Science Publishers Inc., 2011. (ISBN 978-1-61209-967-5).