

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Факультет «Фундаментальные науки»

Кафедра «Физика» ФН4

На правах рукописи

УДК 538.9

НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**«Роль дальнодействия притяжения в фазовых диаграммах и
диффузии в двумерных системах с регулируемыми
взаимодействиями»**

Направление подготовки: 03.06.01 Физика и астрономия

Направленность (профиль): 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Студент _____

Дмитрюк Н.А.

Научный руководитель
д.ф.-м.н. _____

Юрченко С.О.

Москва – 2020

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Название первой главы	6
1.1. Межмолекулярные взаимодействия	6
1.2. Межмолекулярные взаимодействия в присутствии внешних полей	6
1.3. Диффузия и подвижность в веществе	6
1.4. Цели и задачи работы	6
ГЛАВА 2. Фазовые диаграммы при различных потенциалах взаимодействия	7
2.1. Метод построения фазовых диаграмм с помощью разбиения на ячейки вороного	7
2.2. Построение фазовых диаграмм для различных потенциалов взаимодействия	12
2.3. Анализ гистограмм распределения	19
2.4. Выводы главы	19
ГЛАВА 3. Диффузия от тройной до критической точки	24
3.1. Изучение диффузии методами молекулярной динамики	24
3.2. Связь термодинамических параметров, и параметров переноса вещества	29
3.3. Выводы главы	33
ВЫВОДЫ РАБОТЫ	34
Список литературы	35

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность.

Для физики конденсированного состояния большой интерес представляют такие явления, как кристаллизация, плавление, критические явление, а также их зависимость от свойств системы. Понимание влияния этих свойств на систему играет важную роль в материаловедении.

На данный момент эти проблемы решаются с использованием математических моделей систем.

Цель работы – установить связь между дальнодействием притяжения в двумерной системе частиц, взаимодействующих посредством обобщенного потенциала Леннарда-Джонса, с фазовой диаграммой, и параметрами переноса.

Задачи работы:

1. Разработка программного комплекса для расчета явлений переноса в 2D системах.
2. Разработка методов определения термодинамических свойств системы по распределениям плотностей.
3. Усовершенствование метода распознавание фаз и построения фазовых диаграмм.
4. Применение разработанных методов на различных потенциалах взаимодействия.
5. Применение наработок для изучения влияния потенциала взаимодействия на различные термодинамические параметры.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что термодинамические свойства системы могут быть рассчитаны по распределению статических параметров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что ...
2. Показано, что ...

3. Показано, что ...

Методология и методы исследования. Сформулированные задачи были решены с помощью моделирования систем методами молекулярной динамики, с использованием свободного программного пакета LAMMPS. Пост-обработка результатов выполнена с помощью разработанного программного комплекса на языке MATLAB и Python.

Достоверность.

Личный вклад автора.

Теоретической значимостью.

Практическая значимость.

Результат работы.

Апробация работы.

Публикации. Основные результаты работы находятся на рецензировании.

Структура и объем работы. Научно квалификационная работа состоит из введения, 3 глав и заключения, содержит N страниц, N рисунков. Список литературы включает N источников.

Во **введении** кратко обосновывается актуальность работы, формулируется цель, перечисляются положения, выносимых на защиту, указывается научная новизна, достоверность, фундаментальная и практическая значимость результатов работы, личный вклад автора, апробация работы и содержание по главам.

Глава 1 является обзорной. В разделе 1.1 кратко рассматриваются межмолекулярные взаимодействия. В разделе 1.2 рассматриваются взаимодействия колloidов в присутствии внешних полей.

В разделе 1.3 рассматриваются параметры переноса в веществе.

Глава 2 посвящена изучению роли дальнодействия притяжения в фазовых диаграммах.

В разделе 2.1 излагается метод разбиения системы на ячейки вороного.

В разделе 2.2 демонстрируется применение предложенного подхода на различных потенциалах взаимодействия.

В разделе 2.3 демонстрируется методы анализа гистограмм распределения плотностей различных потенциалах взаимодействия.

В разделе 2.4 **обобщаются основные результаты главы.**

Глава 3 посвящена рассмотрению явлений переноса при разных потенциалах взаимодействия.

В разделе 3.1 рассматриваются методы измерения параметров переноса вещества на различных потенциалах взаимодействия.

В разделе 3.2 рассматриваются связь термодинамических параметров, и параметров переноса вещества.

В разделе 3.3 обобщаются основные результаты главы.

В общих выводах и заключении обобщаются основные результаты работы.

ГЛАВА 1

НАЗВАНИЕ ПЕРВОЙ ГЛАВЫ

1.1. Межмолекулярные взаимодействия

**1.2. Межмолекулярные взаимодействия в присутствии
внешних полей**

1.3. Диффузия и подвижность в веществе

1.4. Цели и задачи работы

Цель бакалаврской работы:

установить связь между дальнодействием притяжения в двумерной системе частиц, взаимодействующих посредством обобщенного потенциала Леннарда-Джонса, и фазовой диаграммой, и параметров переноса.

ГЛАВА 2

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

2.1. Метод построения фазовых диаграмм с помощью разбиения на ячейки вороного

Метод построения фазовых диаграмм с помощью разбиения на ячейки вороного, введенный в статье [1], основан на триангуляции Делоне и разбиении систем частиц на ячейки Вороного, для последующего их анализа.

Построив гистограмму вороного для множества точек, каждой точке можно сопоставить ряд параметров:

- Площадь и плотность ячейки.
- Число граней каждой ячейки, каждая из которых принадлежит ячейке "соседу" (далее будет использован термин **соседняя частица**).
- Параметр порядка и т.д.

Плотность ячейки вороного будет рассчитываться как величина, обратная площади:

$$\rho_i = 1/S_i, \quad (2.1)$$

где ρ_i - плотность соответствующей частицы, S_i - ее площадь.

На рисунке 2.1 показана часть $2D$ -системы, полученной с использованием МД-моделирования потенциала Леннарда-Джонса (LJ12-6 при плотности частиц $n_0 = 0.4$). Сравнивая ячейки вороного в конденсированной среде и газе можно заметить, что конденсированное состояние отличается меньшей площадью частиц. Из-за большей плотности частиц в конденсате, расположение частиц сильно ограничено, вследствие чего ячейки получаются более правильной формы. Это дает возможность ввести некоторую величину, которая будет показывать отклонение от правильной формы.

$$R_{0i} = \sqrt{\frac{\pi}{2S_i N_{ni}^2} \sum_{i < k}^{N_{ni}} (r_{ij} - r_{ik})^2}, \quad r_{ij} = |r_i - r_j|, \quad (2.2)$$

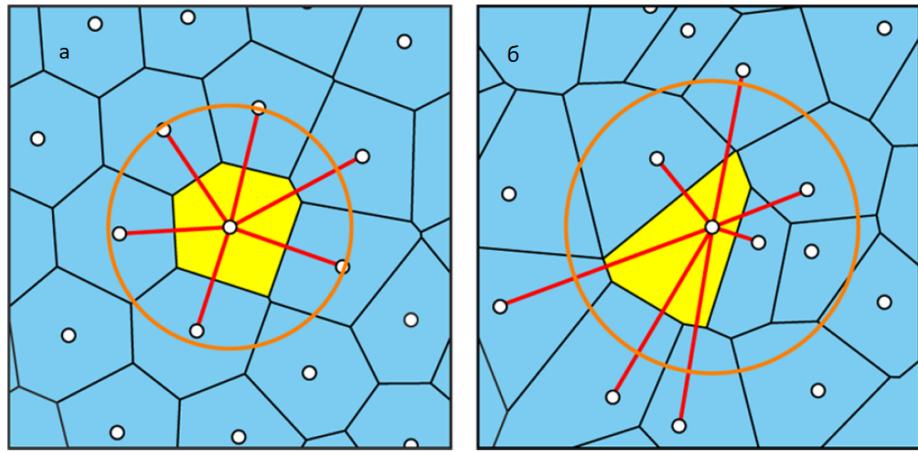


Рис. 2.1. Пример разбиения на ячейки вороного в конденсированном кластере (а) и газе (б). Частицы представлены белыми точками, а ячейки, соответствующие рассматриваемым частицам раскрашены в желтый цвет. Радиус окружностей соответствует среднему расстоянию между частицей и ее соседями.

где S_i - площадь рассматриваемой частицы; N_{ni} - количество соседей частицы; r_{ij} - расстояние от рассматриваемой частицы до соседней. Для уменьшения сильных колебаний величины R_{0i} , она усредняется по соседним частицам:

$$R_i = \frac{1}{N_{ni} + 1} \left(R_{0i} + \sum_{j=1}^{N_{ni}} R_{0j} \right), \quad (2.3)$$

где R_{0i} - неусредненный параметр искомой частицы, рассчитанный по формуле 2.3; R_{0j} - соответствующие параметры для соседних частиц. Далее данная величина будет называться **параметром иррегулярности**.

На рисунке 2.2 представлен конденсированный кластер, частицы которого раскрашены в соответствии с параметром иррегулярности. Чем он меньше, чем более упорядочена система. В идеальном кристалле данный параметр равен нулю.

Поскольку параметр R мал для частиц принадлежащих кластерам конденсата, мы можем использовать следующее неравенство для их определения:

$$R < R_t, \quad (2.4)$$

где R_t - порог для частиц конденсата.

Полная схема классификации частиц в системе, которая использует толь-

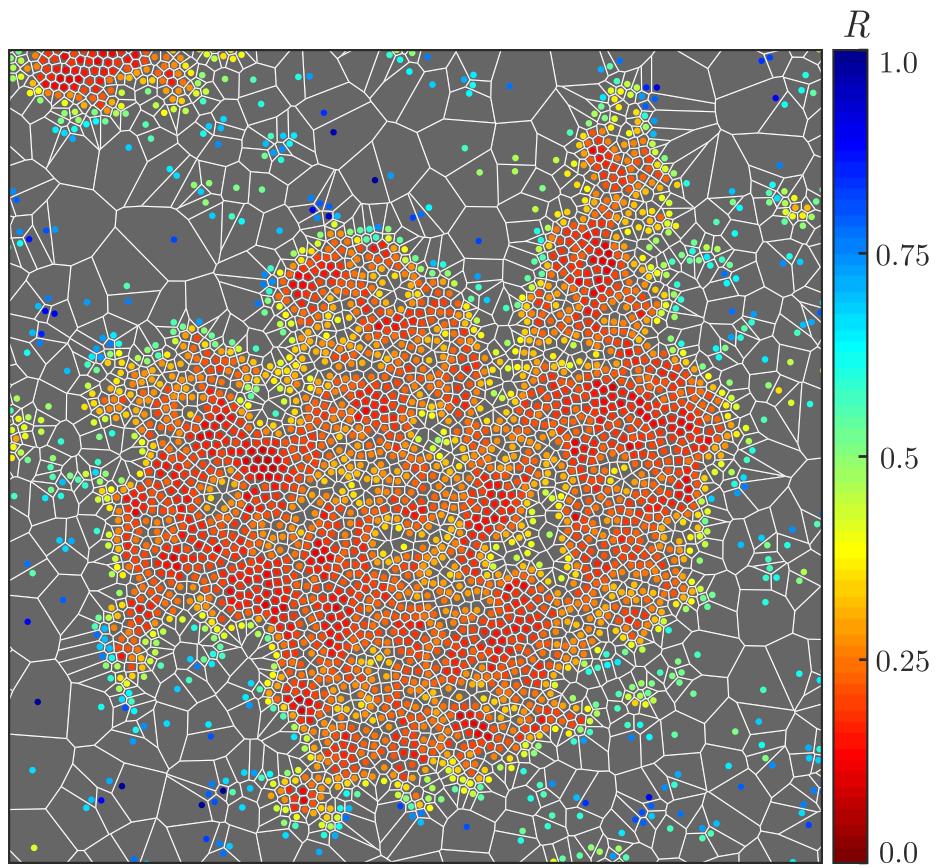


Рис. 2.2. Пример конденсированного кластера в системе с потенциалом Леннарда-Джонса. Ячейки вороного раскрашены в белый цвет, частицы раскрашены по величине параметра R .

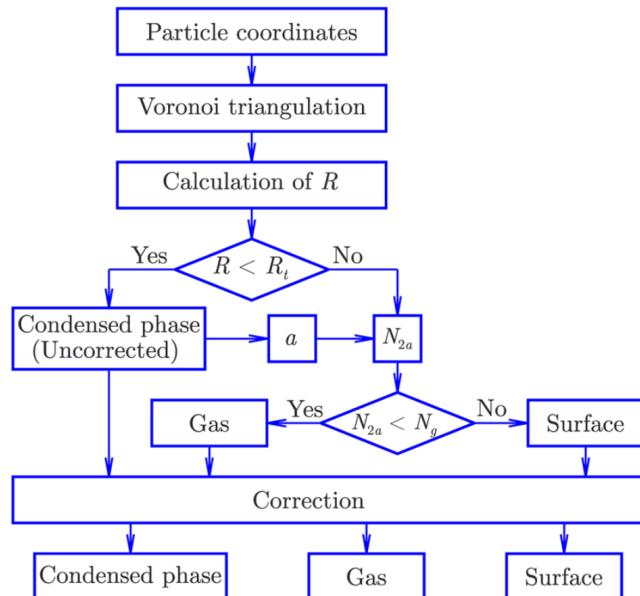


Рис. 2.3. Полная схема классификации частиц в системе.

ко координаты, представлена на рисунке 2.3, где a - среднее расстояние между частицами; N_g - некоторое пороговое значение для газовых частиц, находящихся на расстоянии $2a$ от выбранной частицы; N_{2a} - число частиц, находящихся на расстоянии менее $2a$ от выбранной частицы. Если выполняется условие $N_{2a} < N_g$, то частица распознается как газ. В данной работе константы приняты равными $R = 0.5$, $N_g = 5$.

По причине больших флуктуаций величины R , кроме обрезки по параметру R_t , требуется корректировка фаз.

Корректировка фаз включает в себя следующие условия:

- частица конденсата, не имеющая среди своих соседей частиц того же типа, является поверхностью.
- частица конденсата, которая имеет среди соседних частиц, газовую частицу, является поверхностью.
- газовая частица, не имеющая соседних частиц того же класса, является поверхностью.
- частица поверхности, все соседи которой принадлежат к классу "конденсат" или "газ" так же принадлежат к этому классу.

Данная корректировка повторяется несколько раз. Было установлено, что пяти раз достаточно, для приемлемого результата классификации.

На рисунке 2.4 представлен результат классификации частиц в системе данным методом. Однако у данного алгоритма есть ряд недостатков. Так например возможны случаи распознавания пустот с газом внутри конденсированного кластера, как его часть, а также наблюдаются крупные скопления частиц поверхности, внутри которых нет частиц, распознанных как конденсат.

После классификации всех частиц в системе и расчета плотностей по формуле 2.1, возможно рассчитать мат. ожидание плотности конденсированных частиц и газа отдельно. Рассчитав таким образом плотности при различных температурах, можно построить фазовую диаграмму в координатах ρ, T .

Однако прямой расчет плотности корректно работает только для конденсированных частиц, так как флуктуации размеров ячеек не велики, и на их размер не оказывают влияния частицы газа и поверхности. На площадь газо-

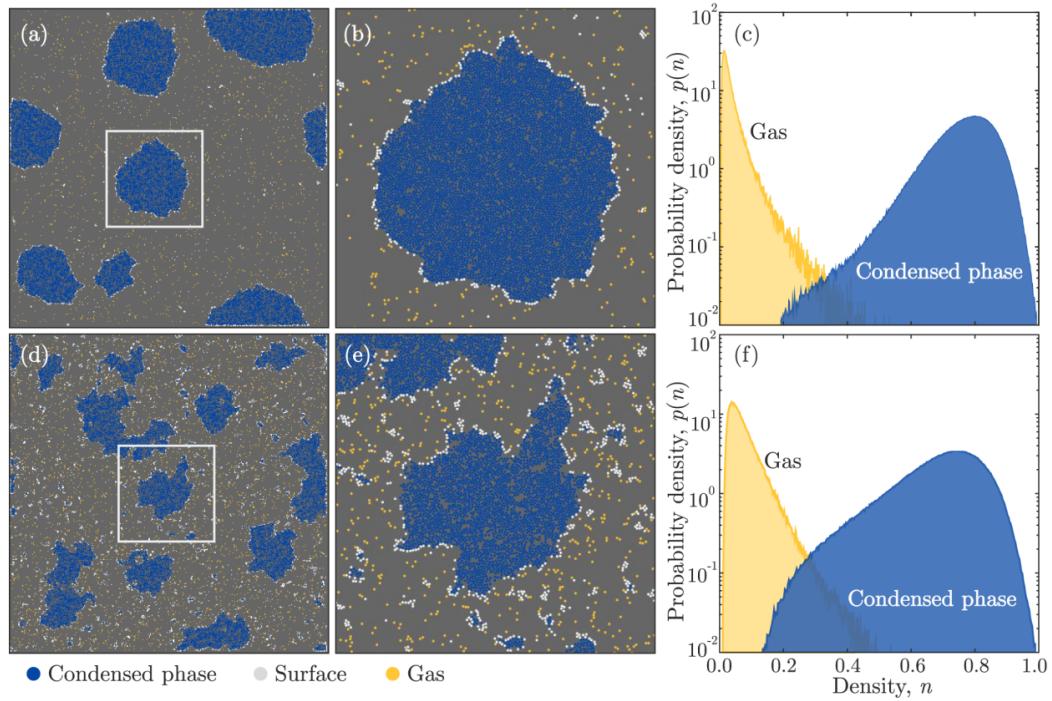


Рис. 2.4. Слева - результат работы алгоритма, представленного на рисунке 2.3. Частицы разделены на 3 класса различными цветами: конденсат - синий, поверхность - белый, газ - желтый. Справа - плотность вероятности нахождения частицы газа и конденсата с данной плотностью.

вых частиц существенный эффект оказывают частицы поверхности, которые занимают сопоставимый объем, существенно увеличивая плотность первых.

В рамках данной работы был существенно переработан алгоритм корректировки фаз, который помимо условий представленных в оригинальной работе включает дополнительные условия:

- частица поверхности, не имеющая среди соседей частиц газа, является конденсатом.
- поверхностная частица, не имеющая среди соседей частиц конденсата, является газом.
- частицы конденсата, плотность которых сопоставима с плотностью поверхностных частиц, являются поверхностью. Данная проверка делается дважды (перед всеми остальными и после).
- частица конденсата, которая имеет меньше 3 соседних частиц, так же принадлежащих к конденсату, является поверхностью.

Данные условия позволяют отделить крупные пустоты внутри кристалла от самого кристалла, и определить крупные скопления поверхностных частиц как небольшие кластеры конденсата или газ.

Так же был переработан алгоритм вычисления плотности газа в системе. Она вычисляется косвенно, по формуле:

$$\rho_{gas} = \frac{N_g}{S - (N_b + N_c)/M\rho_c}, \quad (2.5)$$

где S - полная площадь; N_g, N_b, N_c - число частиц газа, поверхности и конденсата соответственно; $M\rho_c$ - мат. ожидание плотности частиц конденсата.

При данном подходе площадь поверхностных частиц считается равной плотности конденсата, что позволяет более объективно вычислять плотность газа.

2.2. Построение фазовых диаграмм для различных потенциалов взаимодействия

В данной работе для изучения влияния дальнодействия притяжения на фазовые диаграммы, были выбраны системы с потенциалом взаимодействия обобщенного Леннарда - Джонса (уравнение 2.6), с изменяющейся степенью слагаемого, отвечающего за притяжение.

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (2.6)$$

Моделирование данных систем было проведено в программе LAMMPS, с параметрами, указанными в таблице 2.1, где m - степень в уравнении 2.6; ΔT - шаг по температуре; ρ - плотность системы. Во всех численных экспериментах рассматривалась система в NVT ансамбле, состоящая из 3600 частиц.

Все величины, встречающиеся в данной работе далее, являются обезразмеренными на константы моделирования, такие как масса частиц, постоянную Больцмана, ε и σ в уравнении потенциала 2.6, равные единице.

На примере потенциала Леннарда - Джонса продемонстрирована работа модифицированного алгоритма распознавания фаз при различной температуре. На рисунке 2.5 изображено разбиение системы на ячейки Вороного, затем проводится расчет параметра иррегулярности, представленного на рисунке 2.6,

	LJ12-3	LJ12-4	LJ12-5	LJ12-6
m	3	4	5	6
ΔT	0.03	0.03	0.02	0.02
ρ	0.28	0.4	0.4	0.4
Δt	0.5	0.5	0.5	0.5

Таблица 2.1. Параметры моделирования исследуемых систем. m - степень слагаемого в уравнении 2.6; ΔT - шаг по температуре; ρ - плотность системы; Δt - шаг по времени между кадрами.

затем, после корректировки фаз, мы получаем принадлежность каждой частицы к классу конденсата, газа или поверхности (рисунок 2.7).

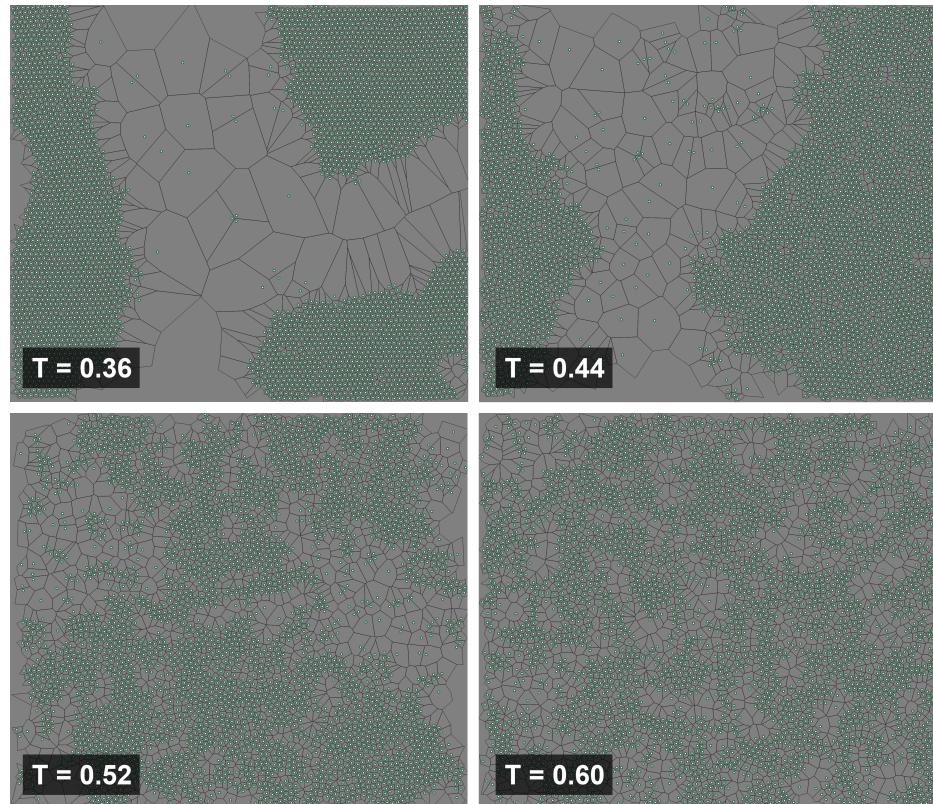


Рис. 2.5. Разбиение на ячейки Вороного исследуемой системы на примере системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса при различной температуре.

Как можно увидеть на рисунке 2.7, данный метод лишен недостатков, описанных в главе 2.1, связанных с распознаванием фаз.

После классификации частиц, можно приступать к определению мат. ожидания плотности газа и конденсата. На рисунке 2.8 изображена график вероятности найти частицу в данной фазе с данной плотностью. Через значение плот-

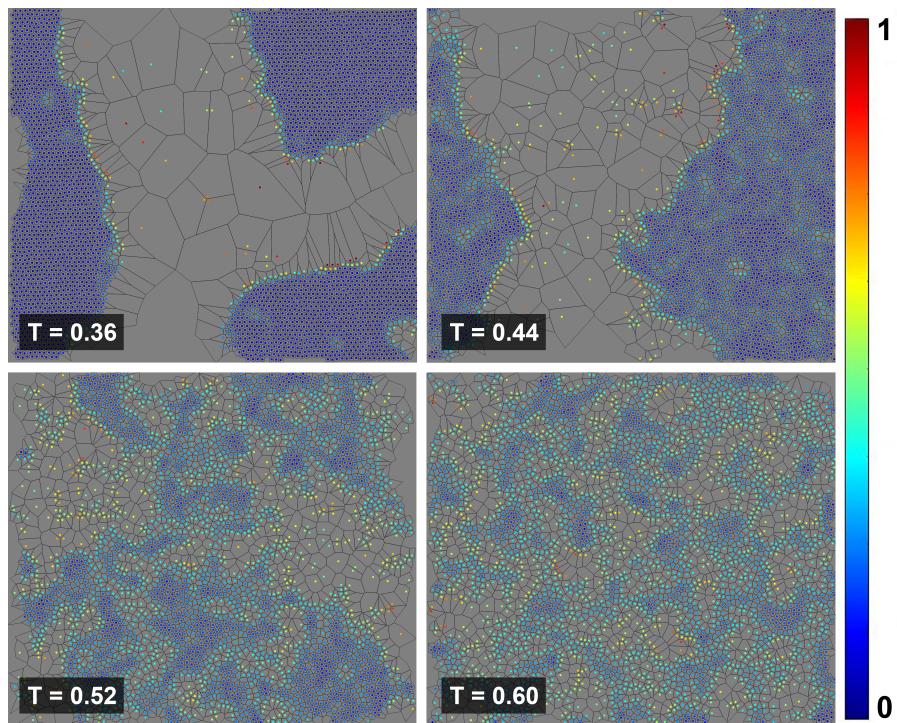


Рис. 2.6. Параметр иррегулярности R в исследуемой системе, на примере потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса при различной температуре.

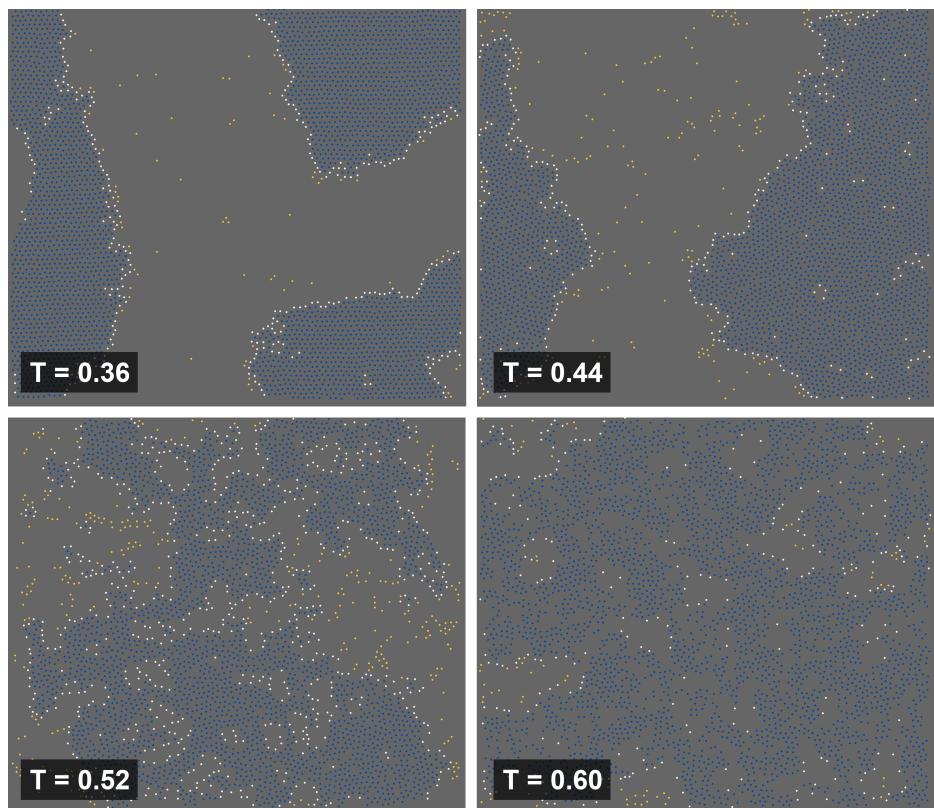


Рис. 2.7. Классификация частиц в исследуемой системе на примере системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса при различной температуре.

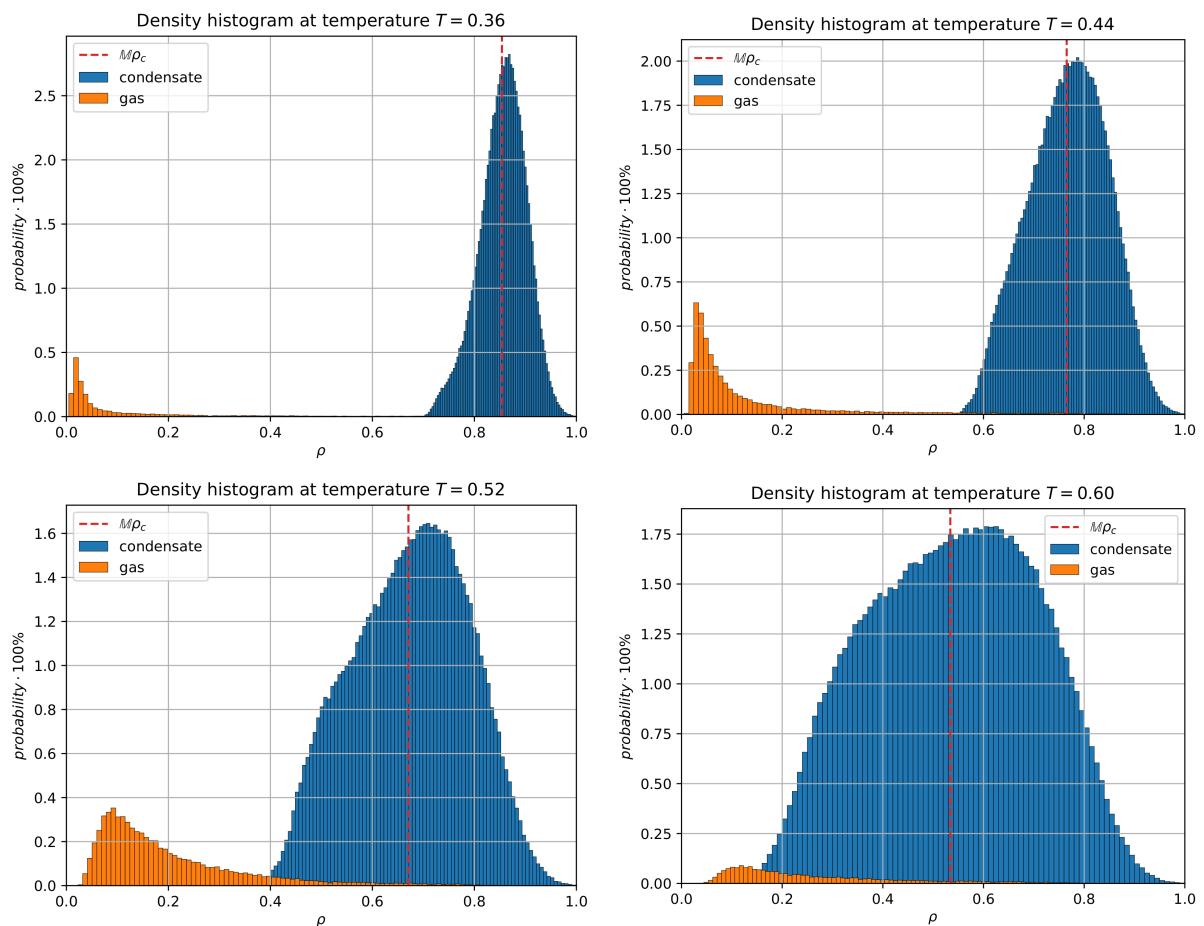


Рис. 2.8. Распределение плотностей частиц конденсата и газа при различных температурах. Синим цветом обозначен конденсат, оранжевым - газ.

ности конденсата, указанное на рисунке красной пунктирной линией, можно по формуле 2.5 найти плотность газа в системе, и повторяя данную процедуру при различной температуре и значениям степени m , получаем фазовые диаграммы для систем с различными потенциалами взаимодействия, изображенные на рисунке 2.9.

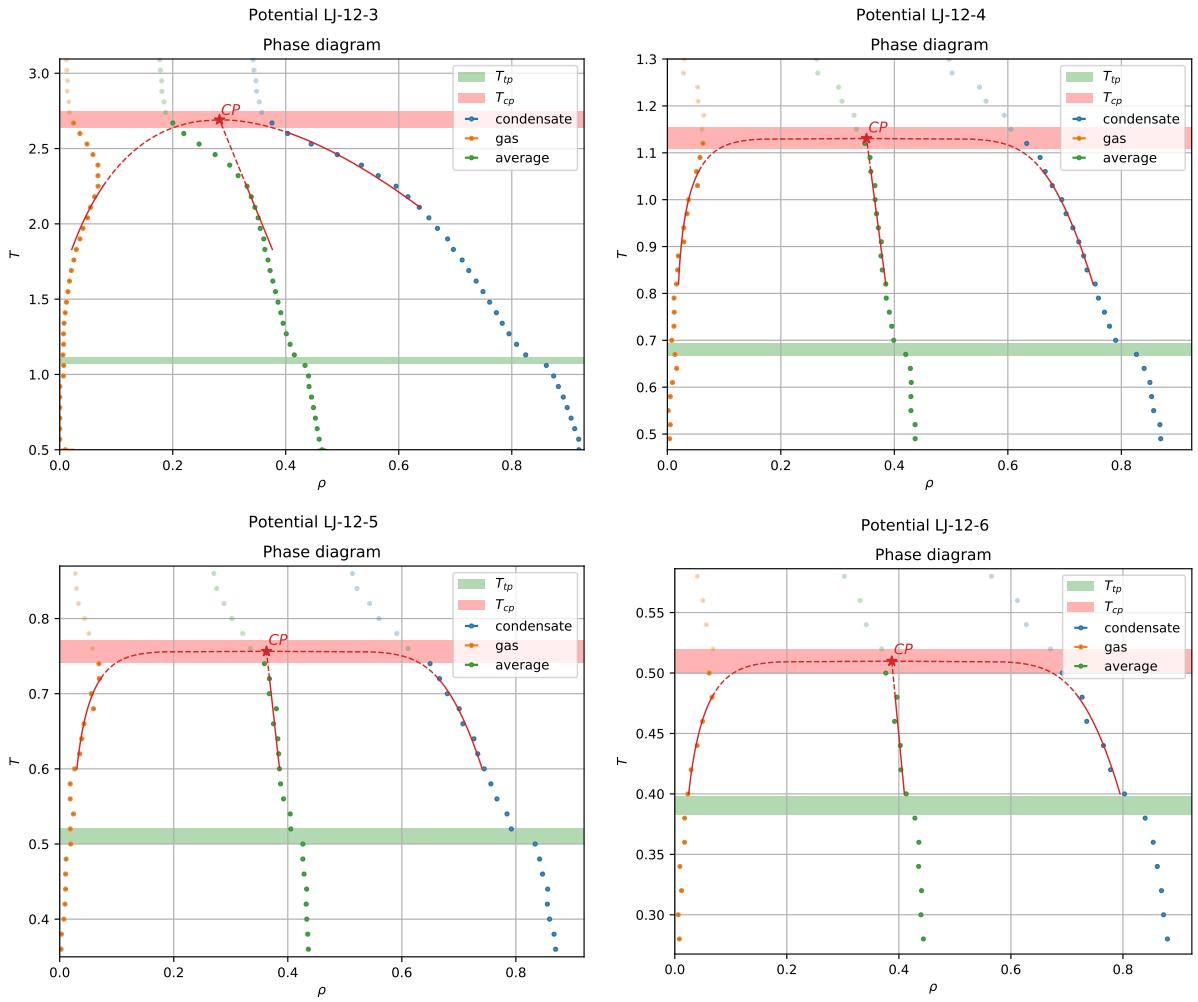


Рис. 2.9. Фазовые диаграммы для систем с различными потенциалами взаимодействия. Подробности в основном тесте.

Как известно из теории [?], фазовые диаграммы в координатах ρ, T , вблизи критики описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\rho_l - \rho_g &\simeq A(T_{CP} - T)^{\beta_c} \\ \frac{\rho_l + \rho_g}{2} &\simeq \rho_{CP} + a(T_{CP} - T)\end{aligned}\tag{2.7}$$

где T_{CP}, ρ_{CP} - эффективная температура и плотность критической точки; A, a - варьируемые параметры; ρ_l, ρ_g - плотность жидкости и газа соответственно

но; β_c - критический индекс.

Согласно источнику [2], класс универсальности системы зависит от диапазона притяжения. Так, система LJ12-3 демонстрирует классическое поведение, для которого $\beta_c = 1/2$, для всех остальных потенциалов, рассматриваемых в данной работе этот параметр равен 1/8.

Для более удобного определения критической точки с помощью аппроксимации бинодалей можно записать систему уравнений 2.7 в следующем виде:

$$f_g(T) = \frac{T - a}{b} - A(T_{CP} - T)^{\beta_c} \quad (2.8)$$

$$f_l(T) = \frac{T - a}{b} + A(T_{CP} - T)^{\beta_c} \quad (2.9)$$

$$f_a(T) = \frac{T - a}{b}, \quad (2.10)$$

где уравнение 2.8 описывает газовую бинодаль, 2.9 - конденсированную, 2.10 - их среднее значение; A, a, b, T_{CP} - варьируемые параметры.

Тогда можно составить функцию невязки, при минимизации которой получить наилучшую аппроксимацию бинодалей и значение критической температуры и плотности.

Условие наилучшей подгонки выглядит следующим образом:

$$\min \left(\sum_k [f_g(T_{g,k}) - n_{g,k}]^2 + \sum_k [f_l(T_{l,k}) - n_{l,k}]^2 + \sum_k [f_a(T_{g,k}) - n_{a,k}]^2 \right), \quad (2.11)$$

где сумма производится по выбранным для аппроксимации точкам.

Аппроксимация, проведенная данным методом, изображена на рисунке 2.9, где красной цельной линией обозначены точки, участвовавшие в аппроксимации, а красной штриховой - экстраполяция функций 2.8, 2.9, 2.10 с найденными на предыдущем шаге константами.

Как можно видеть она довольно хорошо аппроксимирует точки на бинодалах, что позволяет довольно точно определить критическую температуру и критическую плотность системы.

Параметры системы, определенные данным способом приведены в таблице 2.2.

	LJ12-3	LJ12-4	LJ12-5	LJ12-6
T_{CP}	2.69	1.13	0.76	0.51
T_{TP}	1.09	0.68	0.51	0.39
ρ_{CP}	0.28	0.35	0.36	0.39

Таблица 2.2. Параметры фазовой диаграммы для различных потенциалов.

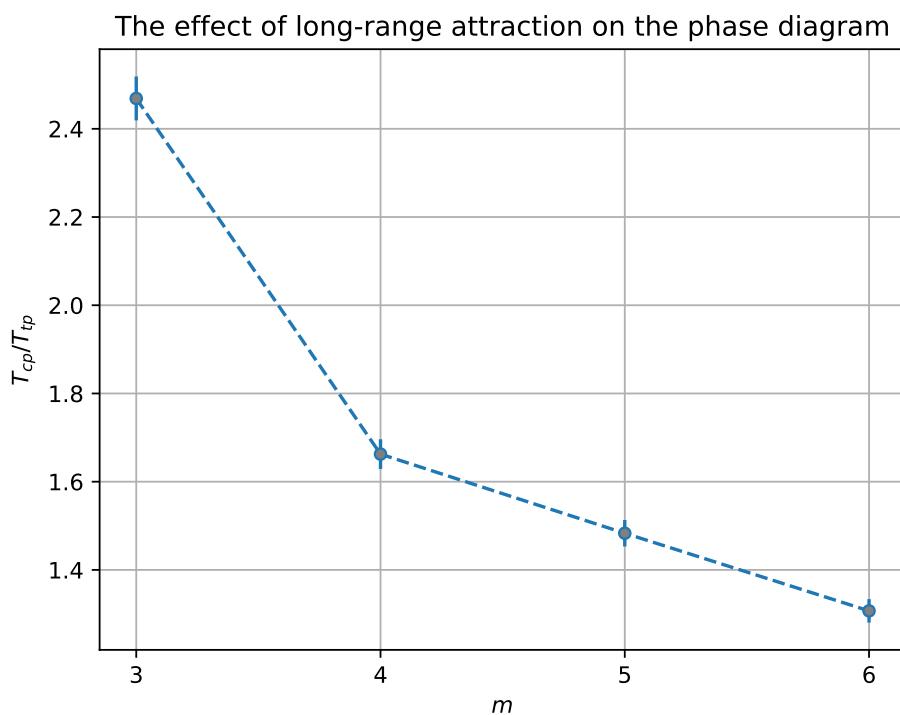


Рис. 2.10. Отношение температур критической к тройной в зависимости от степени m слагаемого в потенциале, отвечающего за притяжение.

2.3. Анализ гистограмм распределения

Текст

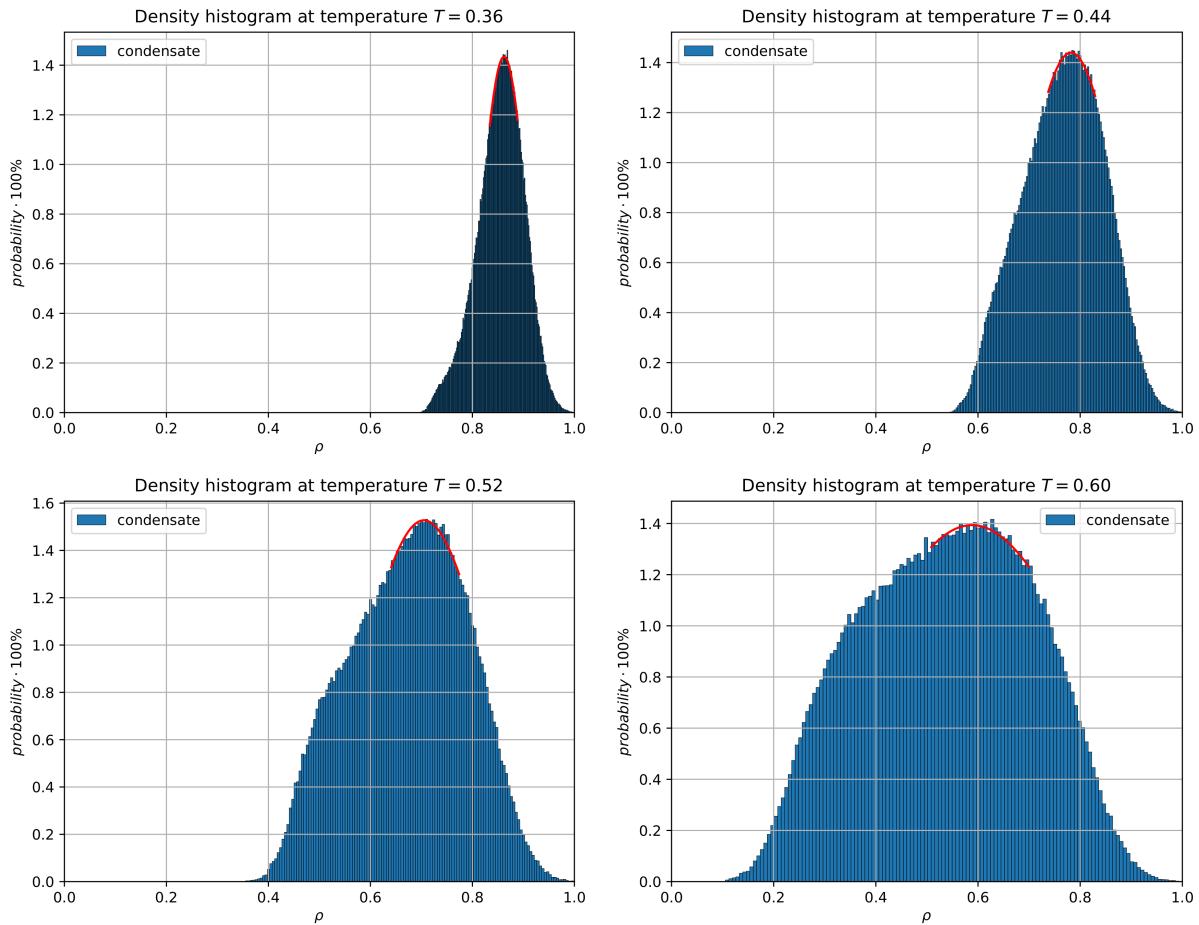


Рис. 2.11. Аппроксимация пика распределения при различной температуре.

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

2.4. Выводы главы

Вывод.

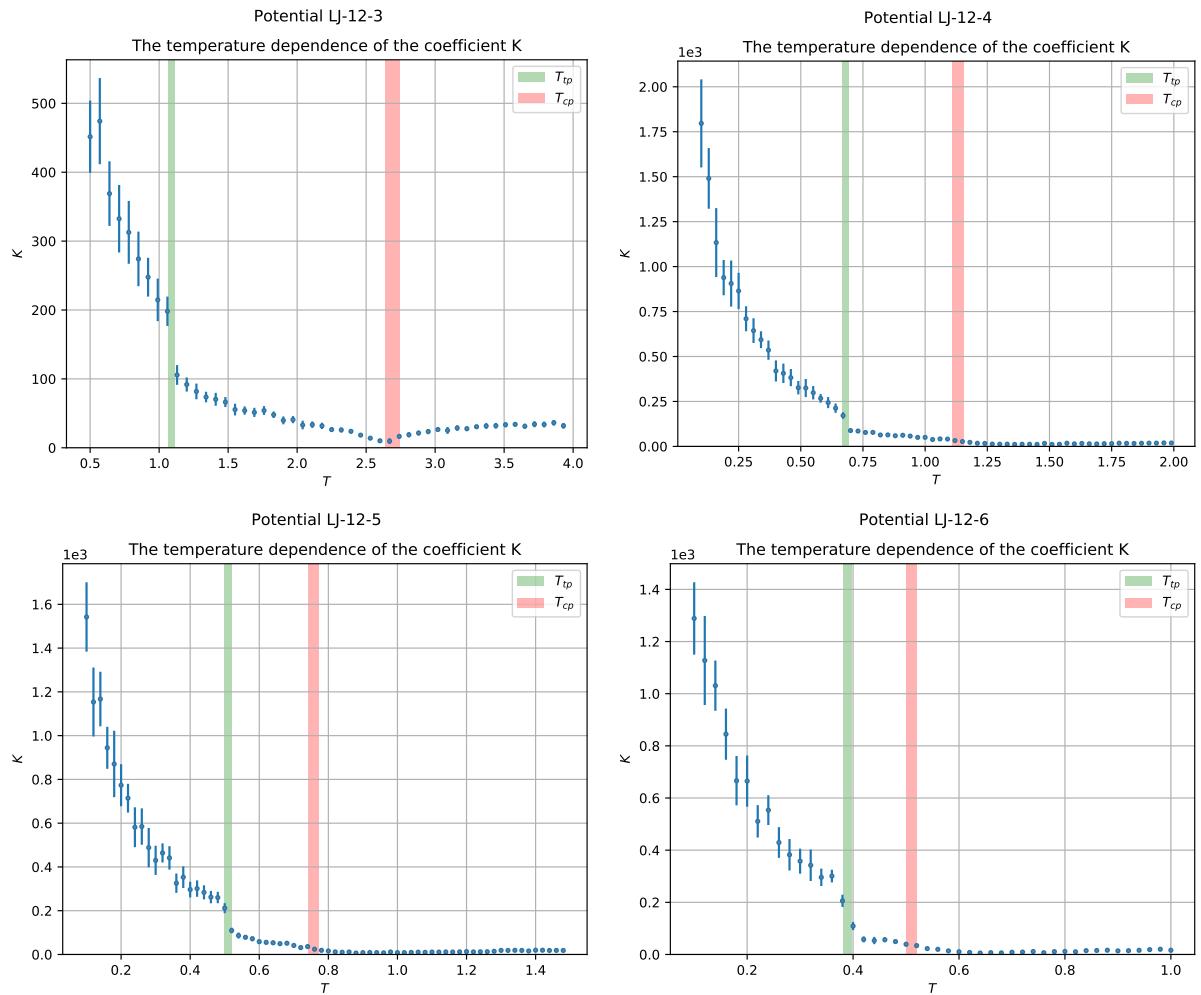


Рис. 2.12. Температурная зависимость коэффициента K .

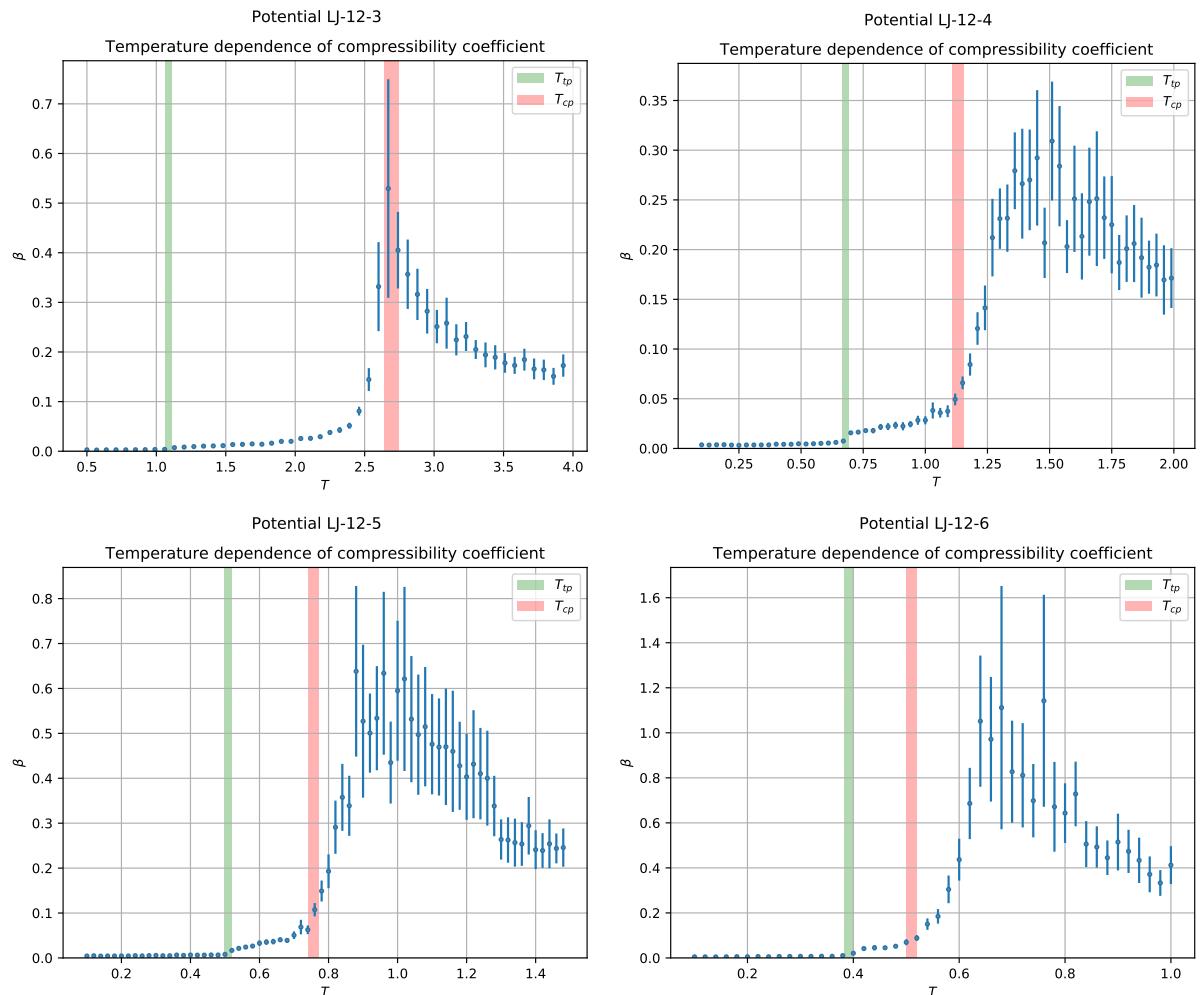


Рис. 2.13. Температурная зависимость коэффициента β сжимаемости вещества.

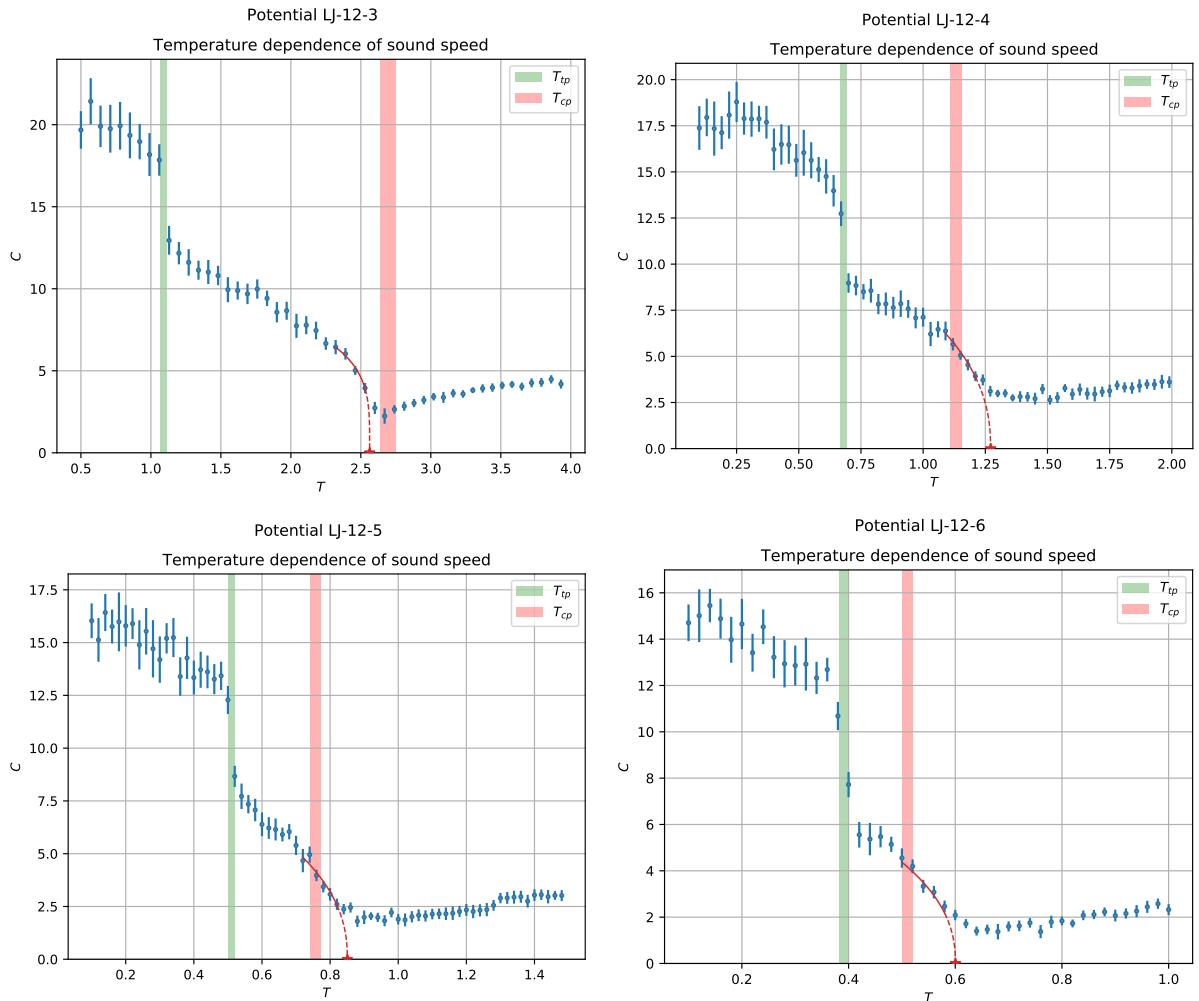


Рис. 2.14. Температурная зависимость скорости звука в веществе.

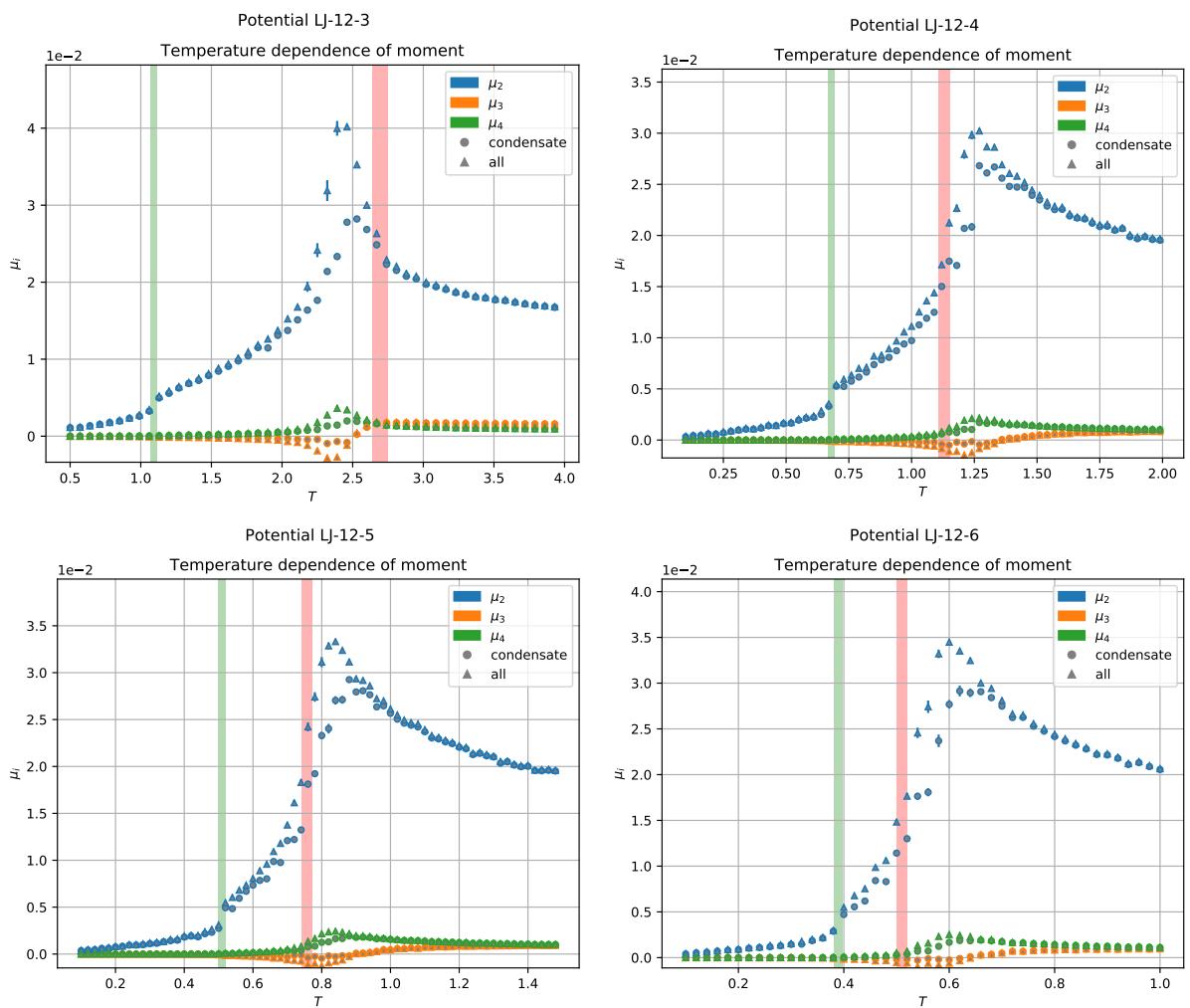


Рис. 2.15. Температурная зависимость моментов величины μ .

ГЛАВА 3

ДИФФУЗИЯ ОТ ТРОЙНОЙ ДО КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

3.1. Изучение диффузии методами молекулярной динамики

Текст

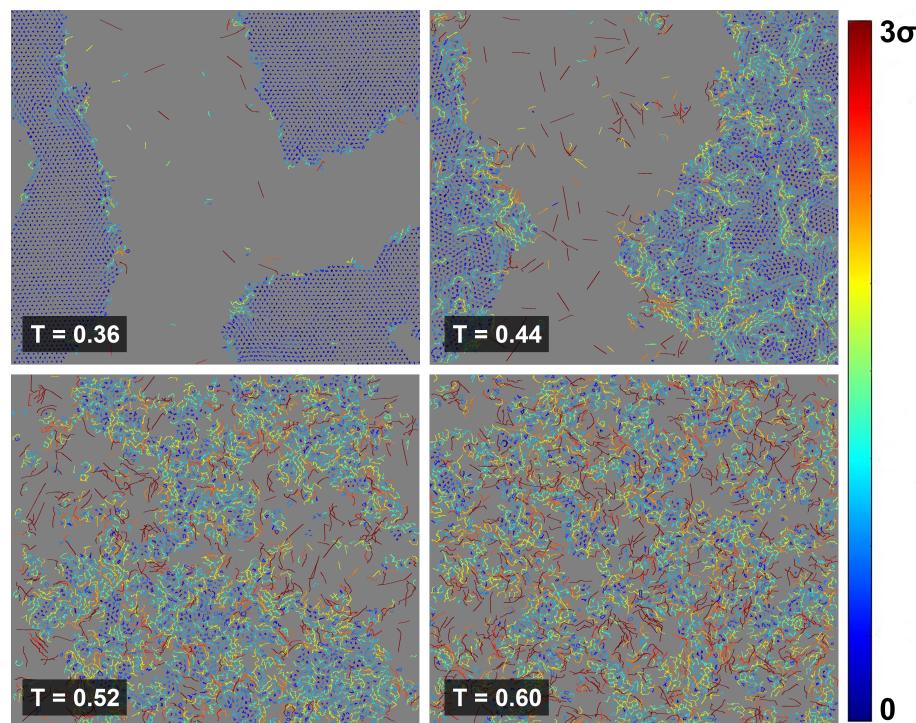


Рис. 3.1. Смещение частиц от начального положения за 10 кадров моделирования. Цветом показана величина смещения в σ (единица измерения длины).

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

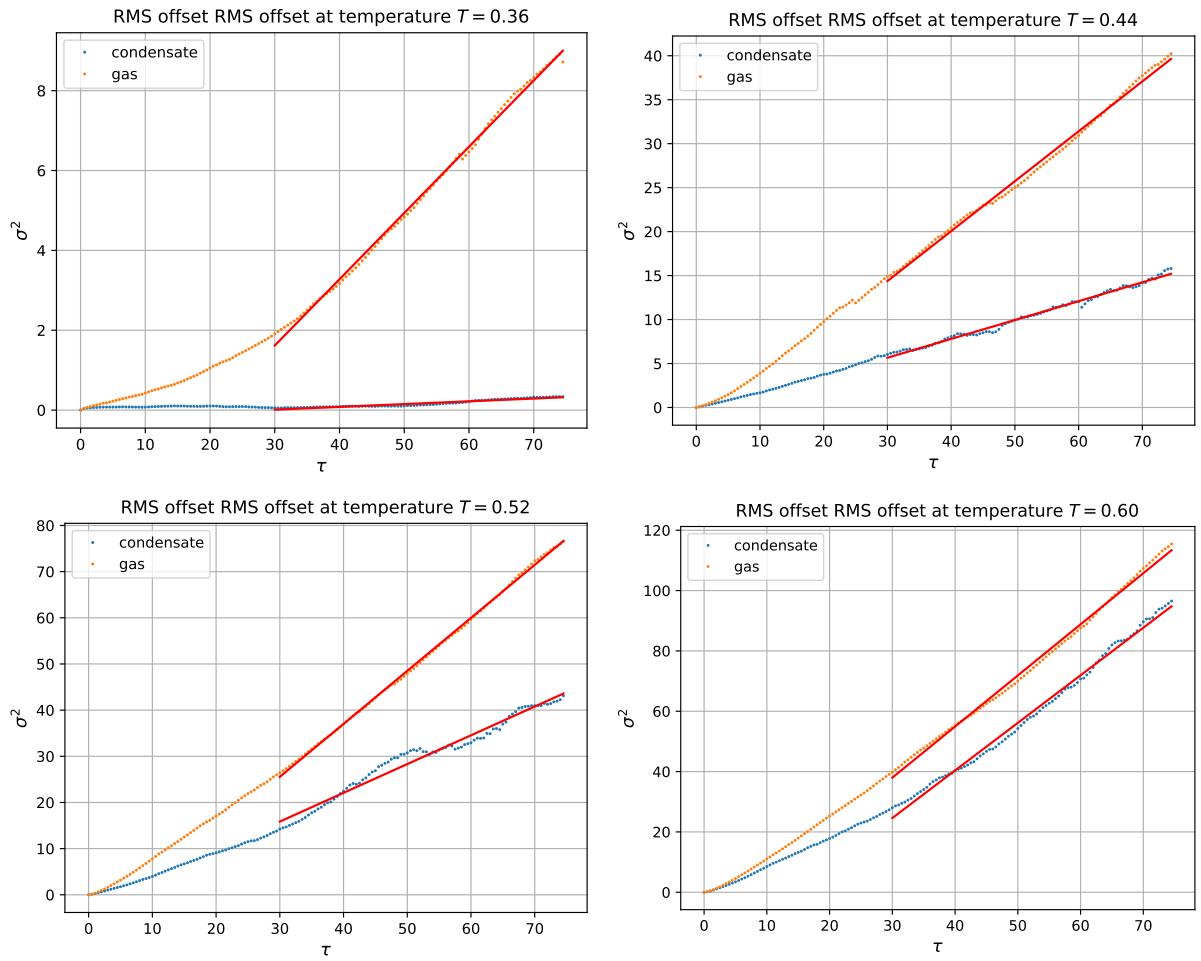


Рис. 3.2. Временная зависимость среднеквадратичного смещения частиц для различных температур на примере потенциала Леннарда-Джонса.

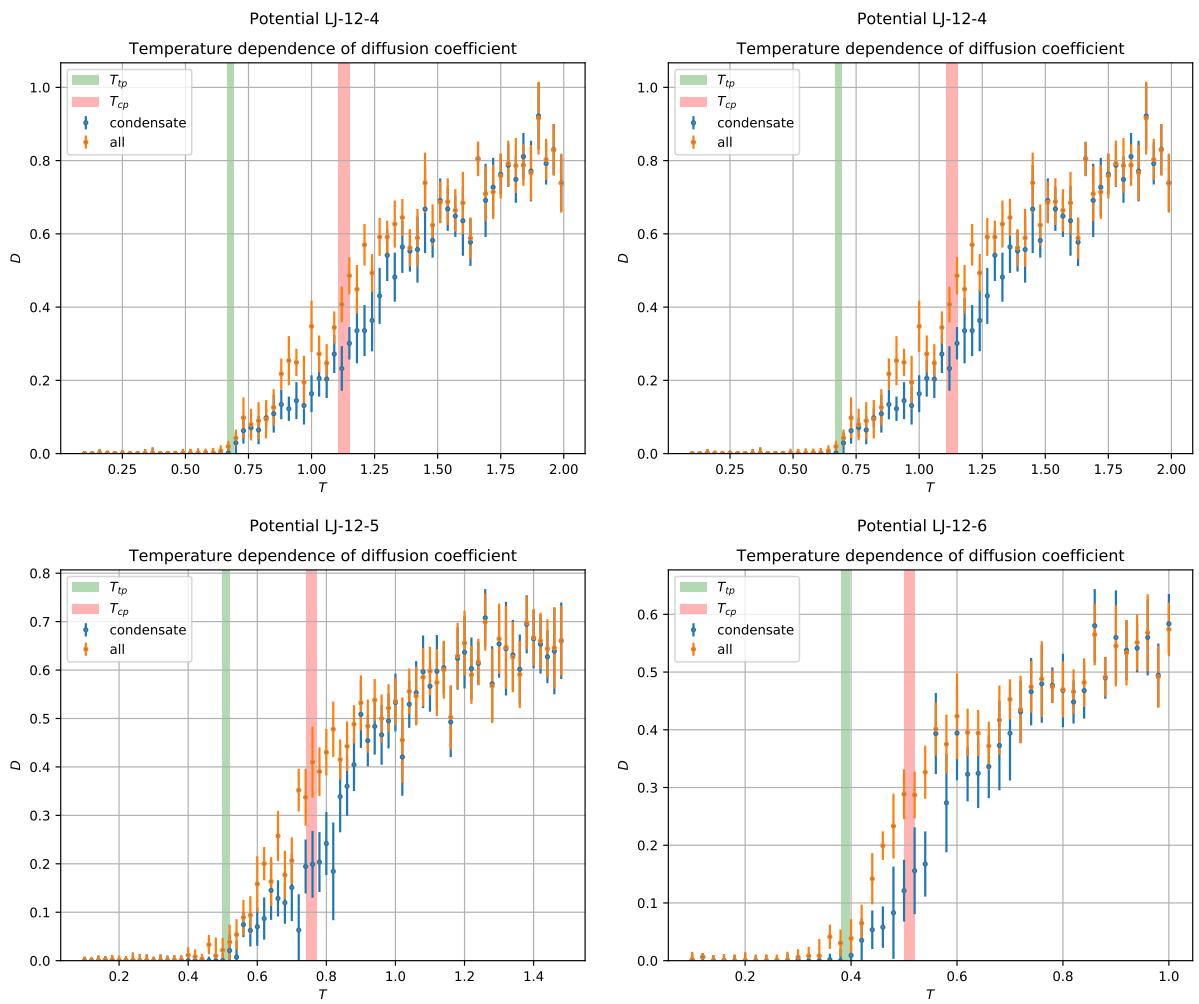


Рис. 3.3. Температурная зависимость коэффициента диффузии для различных потенциалов взаимодействия. Не доделана!

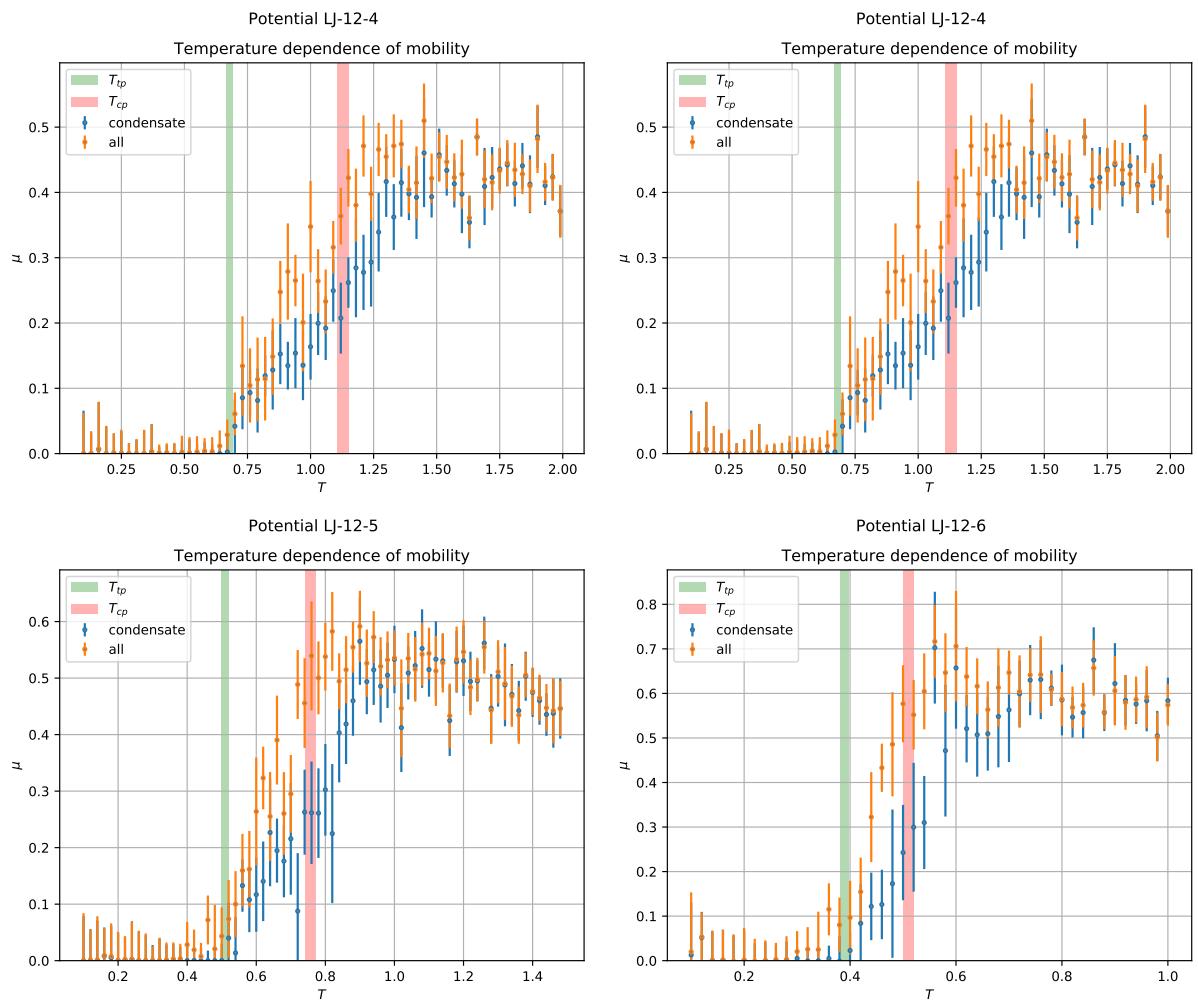


Рис. 3.4. Температурная зависимость мобильности для различных потенциалов взаимодействия. Не доделана!

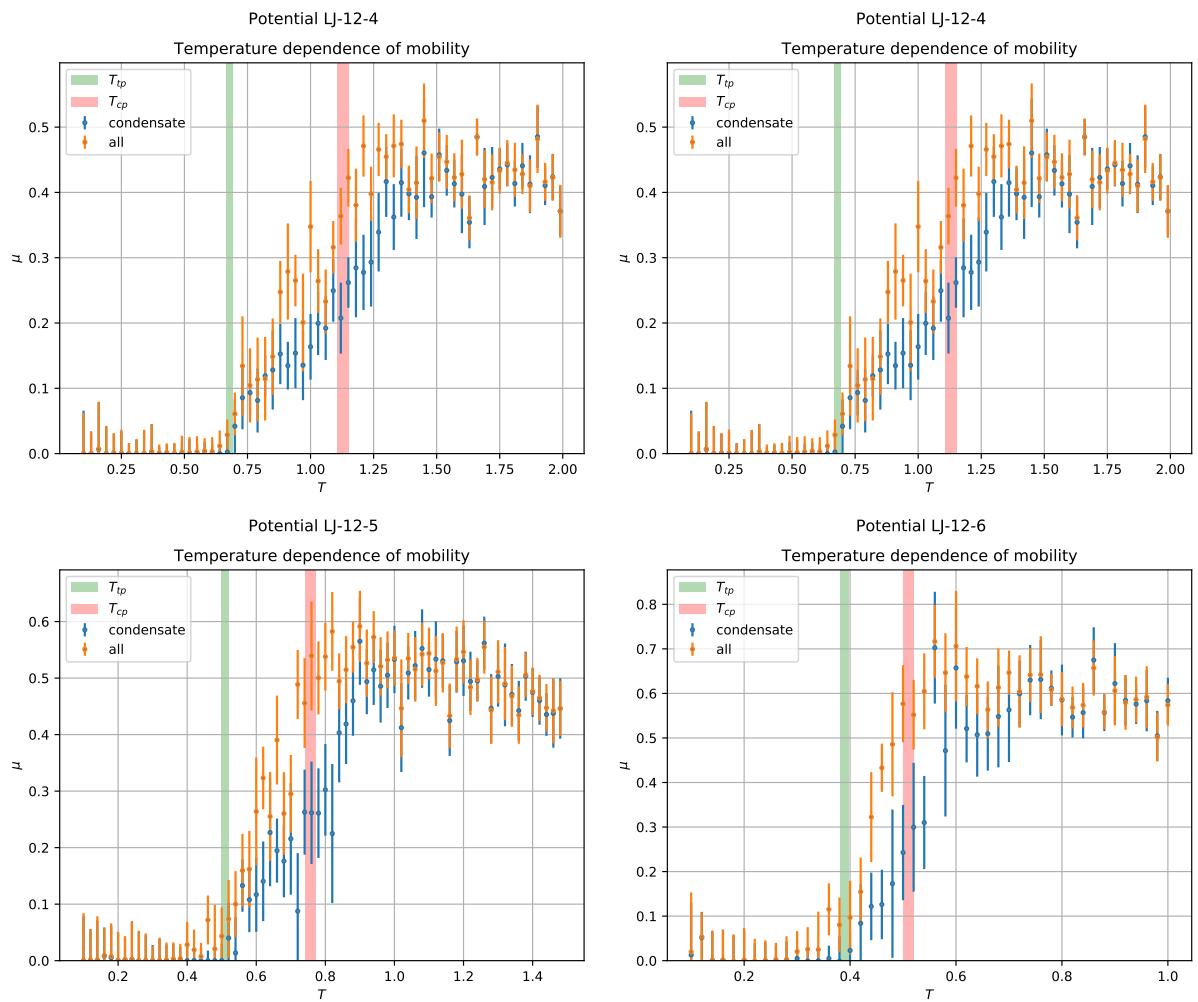


Рис. 3.5. Температурная зависимость мобильности для различных потенциалов взаимодействия. Не доделана!

3.2. Связь термодинамических параметров, и параметров переноса вещества

Текст

Текст

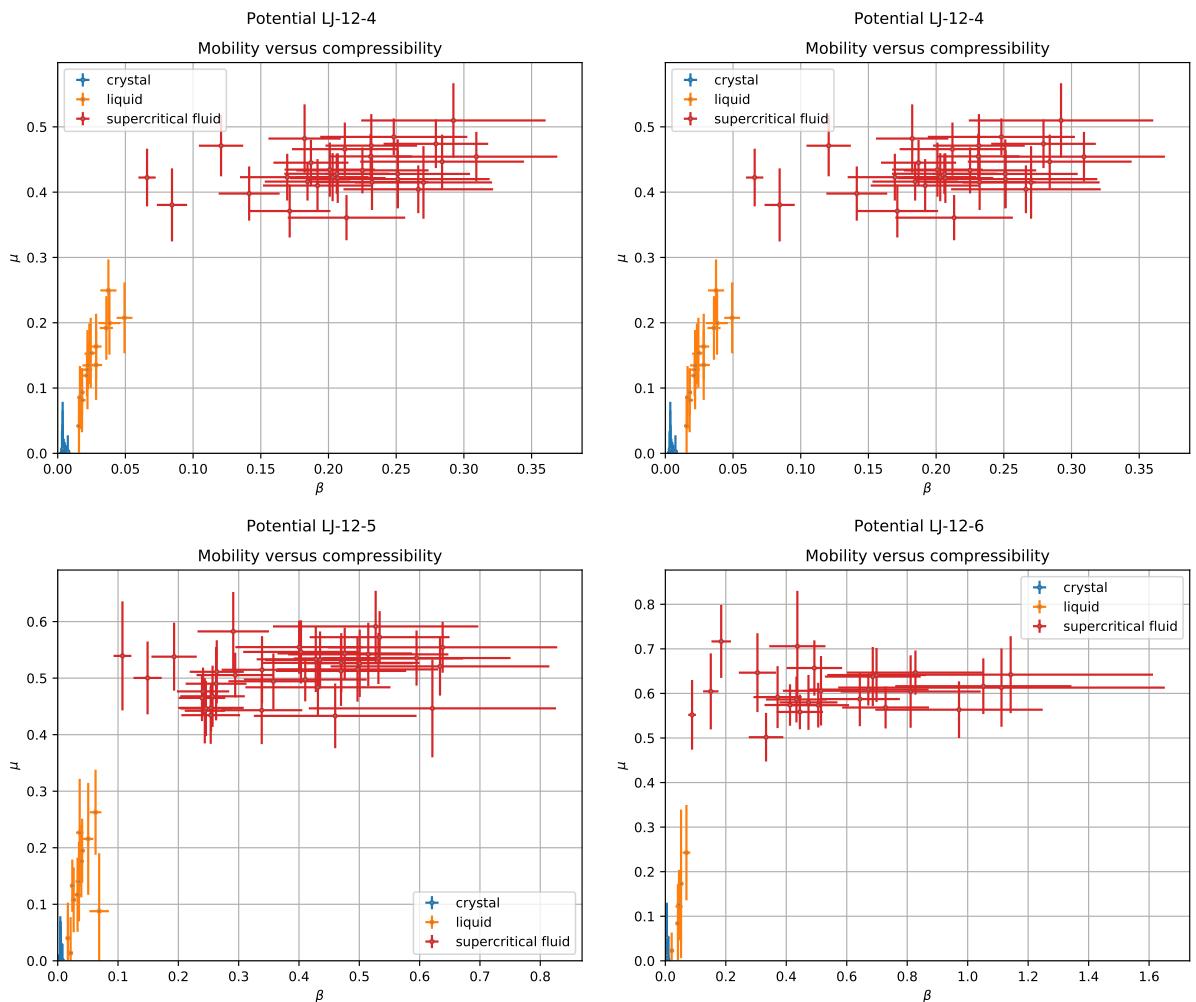


Рис. 3.6. Зависимость мобильности от сжимаемости. Не доделана!

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

Текст

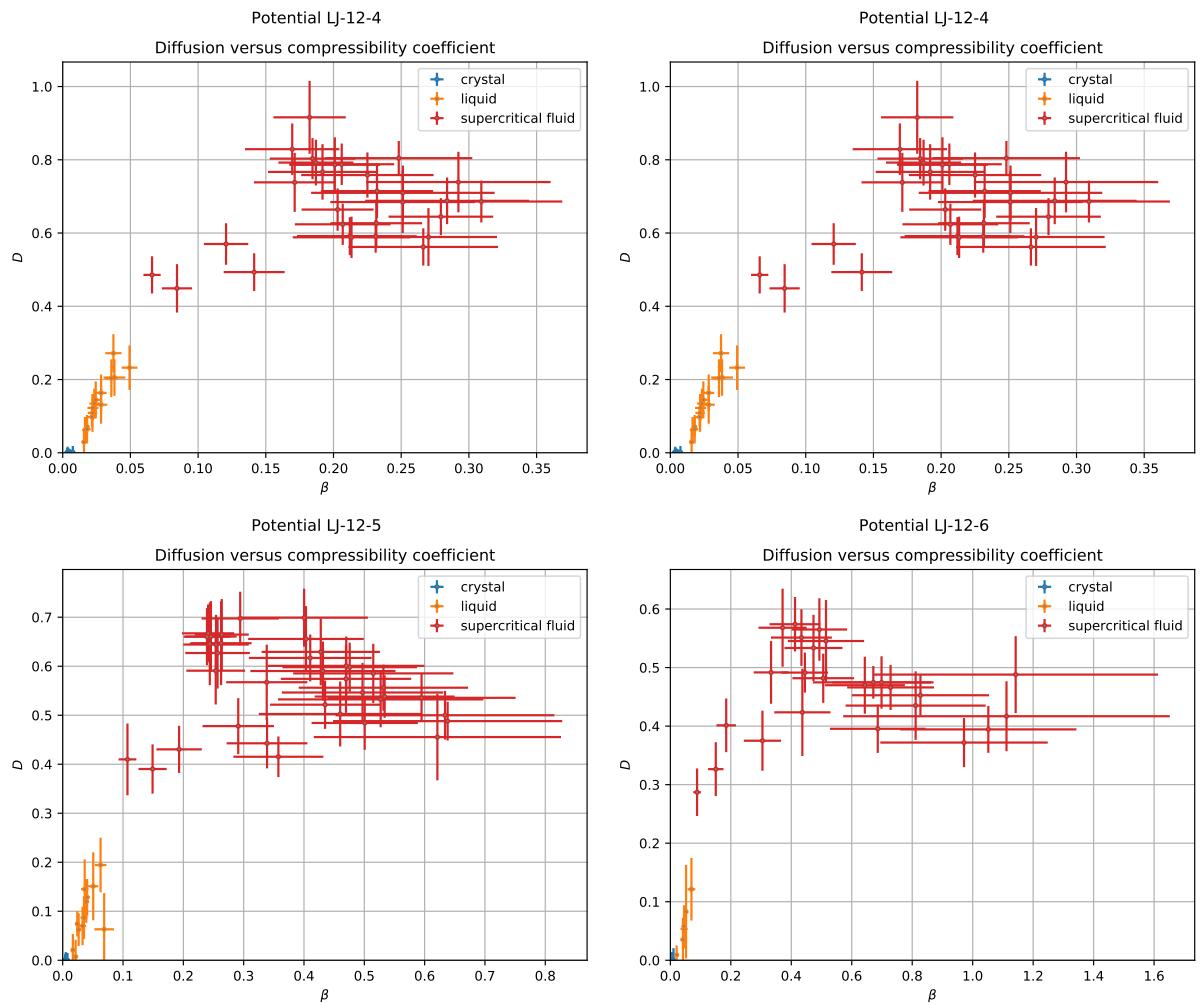


Рис. 3.7. Зависимость мобильности от сжимаемости. Не доделана!

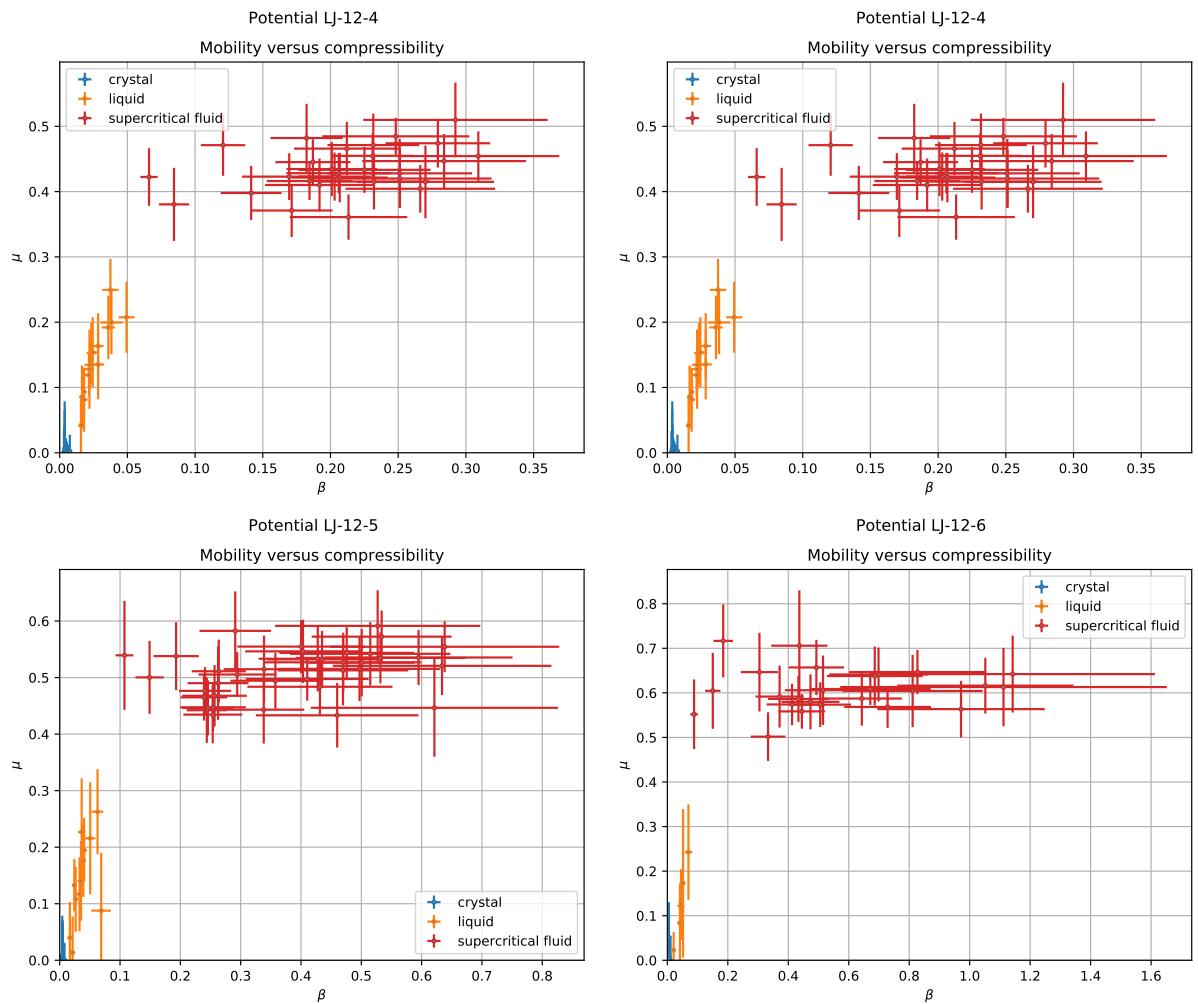


Рис. 3.8. Зависимость мобильности от сжимаемости. Не доделана!

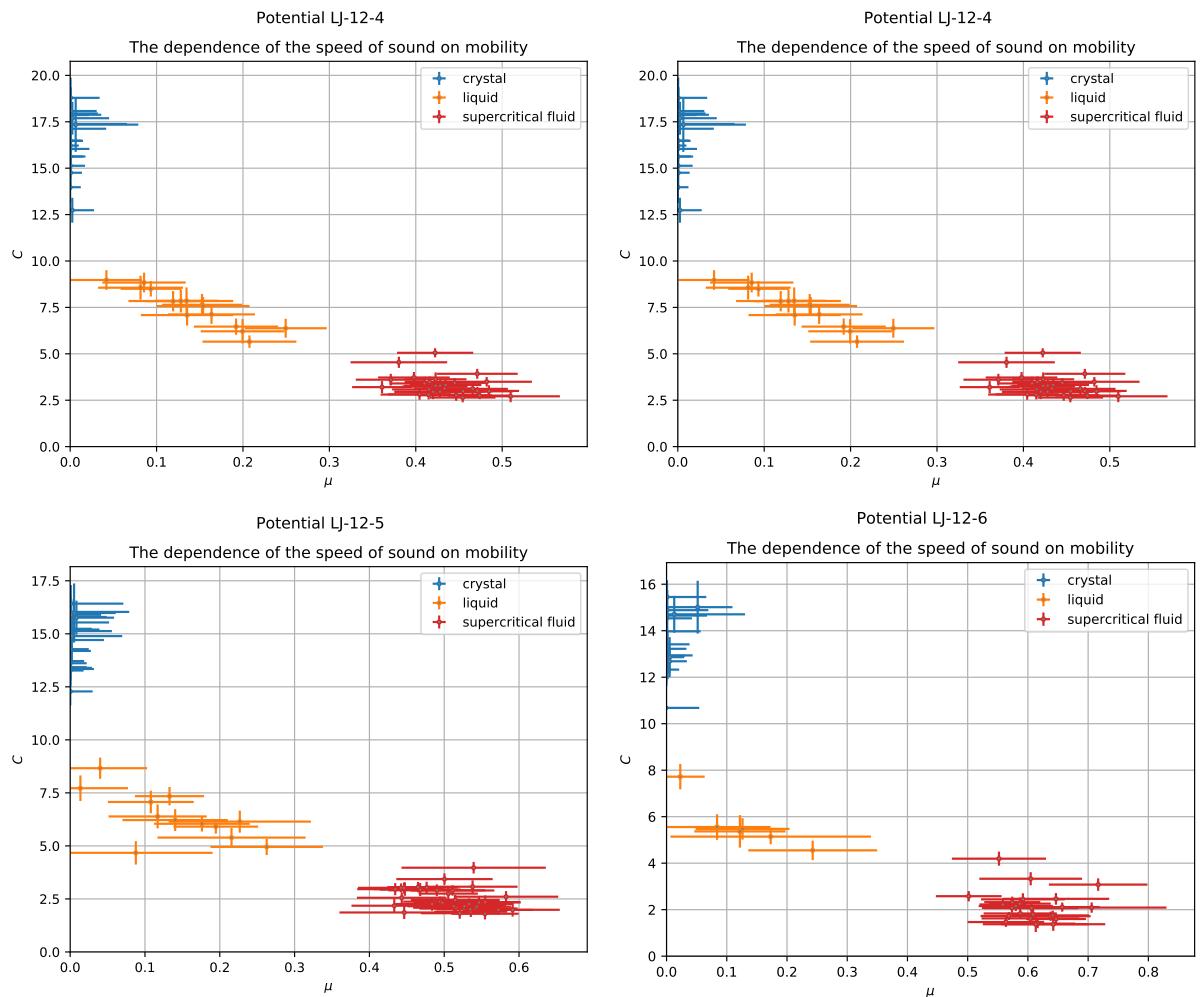


Рис. 3.9. Зависимость мобильности от сжимаемости. Не доделана!

3.3. Выводы главы

Вывод

ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Выводы работы.

Список литературы

1. Pavel V. Ovcharov, Nikita P. Kryuchkov, Kirill I. Zaytsev, and Stanislav O. Yurchenko. Particle-resolved phase identification in two-dimensional condensable systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(48):26860–26868, Dec 2017.
2. Erik Luijten and Henk W. J. Blöte. Boundary between long-range and short-range critical behavior in systems with algebraic interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 89:025703, Jun 2002.