

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

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. Название первой главы	5
1.1. Межмолекулярные взаимодействия	5
1.2. Регулируемые межчастичные взаимодействия	8
1.3. Цели и задачи работы	8
ГЛАВА 2. Влияние дальнодействия притяжения на фазовые диаграммы	9
2.1. Метод построения фазовых диаграмм с помощью разбиения на ячейки вороного	9
2.2. Построение фазовых диаграмм для различных потенциалов взаимодействия	14
2.3. Анализ гистограмм распределения	21
2.4. Вывод к Главе 2	26
ГЛАВА 3. Диффузия от тройной до критической точки	28
3.1. Изучение диффузии методами молекулярной динамики	28
3.2. Связь термодинамических параметров и параметров переноса вещества	32
3.3. Выводы главы	33
ВЫВОДЫ РАБОТЫ	34

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 модельных систем, которые позволяют наблюдать в отдельности за каждой частицей в смоделированной системе. Примерами модельных систем служат коллоидные системы и пылевая плазма.

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 ?? 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 потенци-

алах 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

К межмолекулярным взаимодействиям относятся взаимодействия между молекулами и/или атомами, не приводящие к образованию ковалентных химических связей.

Межмолекулярные взаимодействия имеют электростатическую природу. На больших расстояниях преобладают силы притяжения, которые могут иметь ориентационную, поляризационную и дисперсионную природу.

В случае коллоидных частиц, как правило, из-за разного материала частиц и сольвента возникает притяжение Ван-дер-Ваальса [?, ?]

$$\varphi_{\text{vdW}}(r) = -\frac{A_{\text{H}}}{12} \left(\frac{\sigma^2}{r^2 - \sigma^2} + \frac{\sigma^2}{r^2} + 2 \ln \frac{r^2 - \sigma^2}{r^2} \right) \quad (1.1)$$

где постоянная Хамакера $A_{\text{H}} \propto \left(\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 1}\right)^2$ зависит от относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_r = \varepsilon_p / \varepsilon_s$.

Для предотвращения коагуляции в коллоидной системе присутствуют силы отталкивания, которые обусловлены зарядовой или стерической стабилизацией.

Зарядовая стабилизация возникает благодаря взаимному отталкиванию заряженных частиц, в результате накопленного на их поверхности отрицательного заряда, который возникает при диссоциации поверхности и адсорбции ионов. В рамках линеаризованной теории Пуассона-Больцмана, взаимодействие Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека имеет вид [?]

$$\varphi_Y(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ \epsilon_Y \frac{e^{-\kappa(r-\sigma)}}{r/\sigma} & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (1.2)$$

где $\kappa = \sqrt{4\pi \lambda_B n_{\text{ion}}} \equiv \lambda_D^{-1}$ - обратная дебаевская длина экранирования, выраженная через плотность малых ионов n_{ion} и длину Бьеरрума $\lambda_B = e^2 / \varepsilon_w k_B T$.

Контактный потенциал записывается как

$$\epsilon_Y = \frac{Z^2}{(1 + \kappa\sigma/2)^2} \frac{\lambda_B}{\sigma} k_B T, \quad (1.3)$$

где $Z \equiv Q/e$ зарядовое число коллоида.

Результирующее взаимодействие представляет собой сумму притягивающих и отталкивающих сил:

$$\varphi(r) = \varphi_Y(r) + \varphi_{vdW}(r). \quad (1.4)$$

Вклады данных слагаемых соизмеримы на малом расстоянии между не сильно заряженными частицами.

С ростом заряда частиц, теория Пуассона-Больцмана становится неприменимой вблизи поверхности частицы, однако на дальних расстояниях по прежнему имеет форму Юкавы, и при ренормированном зарядом может хорошо описывать потенциал вдали от поверхности [?]. Эффективный насыщенный заряд выражается следующим уравнением [?]

$$Z_{eff}^{sat} = (2 + \kappa\sigma)\sigma/\lambda_B \quad (1.5)$$

Используя линеаризованную теорию Пуассона - Больцмана с установленным эффективным зарядом, можно объяснить большинство экспериментальных наблюдений [?, ?, ?]. Это делает теорию Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛ-ФО) одним из наиболее успешных подходов при описании межчастичных взаимодействий [?, ?, ?].

Помимо зарядовой стабилизации существует так называемая стерическая стабилизация. Она заключается в добавлении в сольвент полимерных молекул, которые оседают на частицах. При сближении частиц, эти полимерные цепи взаимодействуют друг с другом, не давая частицам сблизиться сильнее.

Часть потенциала взаимодействия, которая соответствует стерической

стабилизации, выглядит следующим образом [?]

$$\varphi_{\text{steric}}(r) = \frac{\pi\sigma}{2} \int_{r-\sigma}^{\infty} dh F(h) \quad (1.6)$$

$$F(r) = \frac{\alpha k_B T}{s^3} \left[\left(\frac{2L}{r}\right)^{9/4} - \left(\frac{r}{2L}\right)^{3/4} \right], \quad r < 2L$$

где L - толщина полимерного слоя, α - численный множитель, определяемый для конкретных полимеров особенностями взаимодействия между молекулярными цепочками, s - среднее расстояние между привитыми полимерами на поверхности.

В случае наличия этих взаимодействий, суммарный потенциал частиц выражается следующей формулой

$$\varphi(r) = \varphi_Y(r) + \varphi_{\text{vdW}}(r) + \varphi_{\text{steric}}(r). \quad (1.7)$$

Для изучения влияния микроскопических свойств на макроскопические свойства, используется так называемый метод молекулярной динамики, который заключается в численном моделировании системы, состоящей из достаточно большого количества частиц, по статистике которых можно судить о макроскопических свойствах. Одним из наиболее популярных модельных потенциалов взаимодействия частиц в таких системах, является потенциал Леннарда - Джонса

$$U(R_{ij}) = \varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R_{ij}}\right)^{12} - 2 \left(\frac{R_0}{R_{ij}}\right)^6 \right] = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^6 \right], \quad (1.8)$$

где ε и R_0 - глубина потенциальной ямы и равновесное расстояние между частицами; $R_0 = 2^{1/6}\sigma$.

В то время как зависимость R^{-6} получена теоретически и обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, зависимость R^{-12} выбрана из соображений удобства.

Различные физические величины в данных моделях удобно выражать через константы моделирования σ, ε, m .

Метод молекулярной динамики (МД) позволяет в данной работе выяснить влияние дальнодействия притяжения на термодинамические свойства системы и параметры переноса.

1.2. Регулируемые межчастичные взаимодействия

1.3. 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, а также параметров переноса.

ГЛАВА 2

ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИТЯЖЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

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

Метод исследования многочастичных систем с помощью диаграмм Вороного, рассмотренный в статье [?], основан на триангуляции Делоне и разбиении систем частиц на ячейки Вороного. Данный метод позволяет разбить систему на ячейки, по статистике которых можно судить о термодинамических параметрах данной системы, и фазовом составе.

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

- Площадь и плотность.
- Число соседей (далее будет использован термин **соседняя частица**).
- Параметр порядка и т.д.

Под плотностью частицы имеется ввиду величина, обратная площади ячейки вороного, которой эта частица принадлежит:

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

где ρ_i - плотность соответствующей частицы, S_i - ее площадь, определяемая как площадь соответствующей ячейки.

Под **соседней частицей**, понимается частица, с которой имеется общее ребро у ячеек.

На рисунке 2.1 показана часть 2D - системы, полученной с использованием МД-моделирования потенциала Леннарда-Джонса (LJ12-6) при плотности системы $\rho_0 = 0.4$. Сравнивая ячейки Вороного в конденсированной среде и газе, можно заметить, что конденсированное состояние отличается меньшей площадью частиц, вследствие чего, частицы конденсата обладают большей плотностью, и соответственно, расположение частиц сильно ограничено в простран-

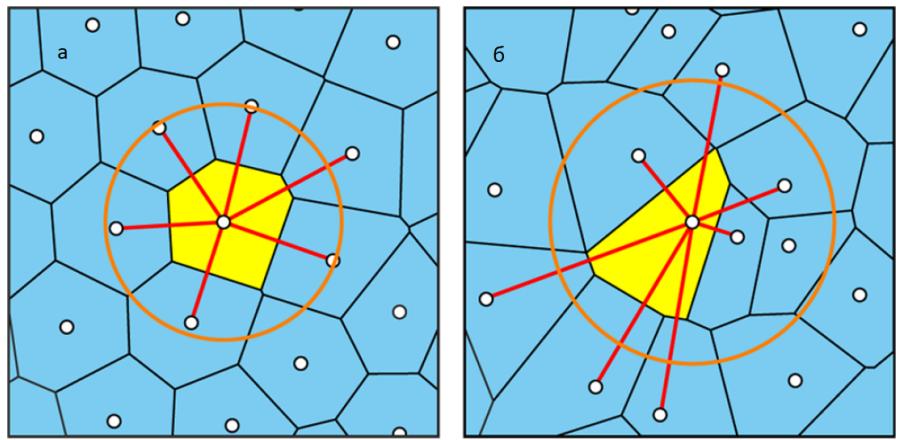


Рис. 2.1. Пример разбиения на ячейки Вороного в конденсированном кластере (а) и газе (б). Частицы представлены белыми точками, а ячейки, соответствующие рассматриваемым частицам ячейки раскрашены в желтый цвет. Радиус окружностей соответствует среднему расстоянию между частицей и ее соседями.

стве, что ведет к более упорядоченной структуре и более правильной форме ячеек Вороного.

Это дает возможность ввести некоторую величину, которая будет показывать отклонение ячейки от правильной формы:

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

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:

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

Данная величина позволяет оценить расстояния между соседними частицами, и нормировать их на площадь ячеек. Далее она будет называться **параметром иррегулярности R** .

На рисунке 2.2 представлен конденсированный кластер, частицы которого раскрашены в соответствии с параметром иррегулярности. Чем он меньше, тем

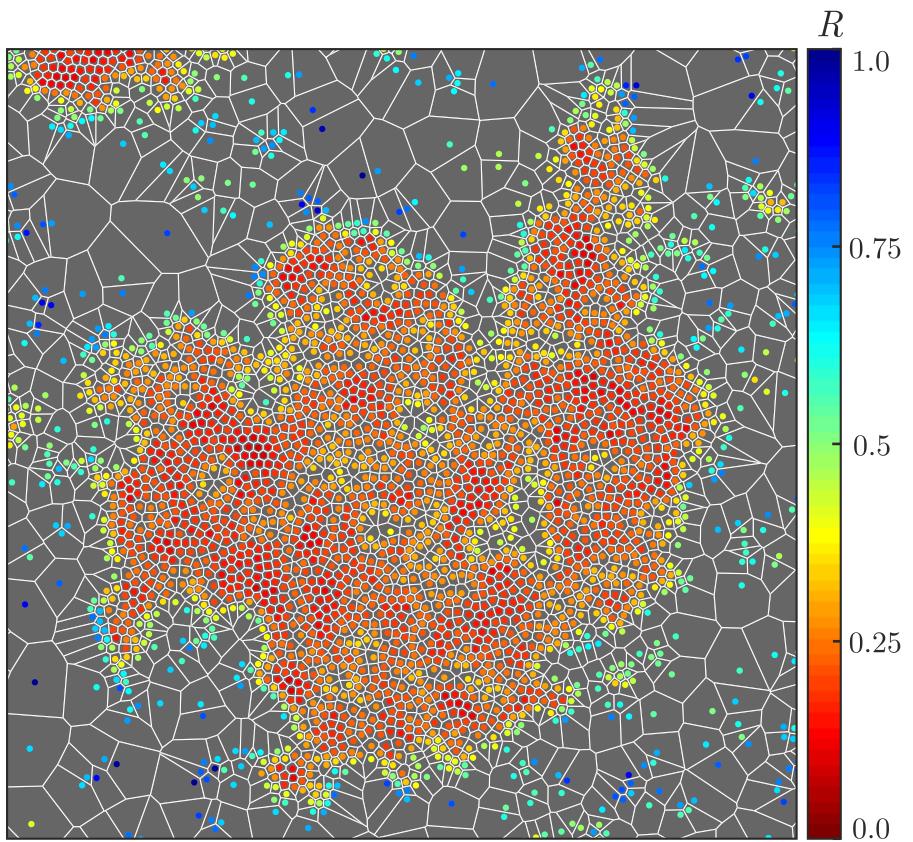


Рис. 2.2. Пример конденсированного кластера в системе с потенциалом Леннарда-Джонса. Ячейки вороного раскрашены в белый цвет, частицы раскрашены по величине параметра иррегулярности R .

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 параметра иррегулярности, ниже которого можно считать частицу конденсатом.

Полная схема классификации частиц в системе, которая использует только 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

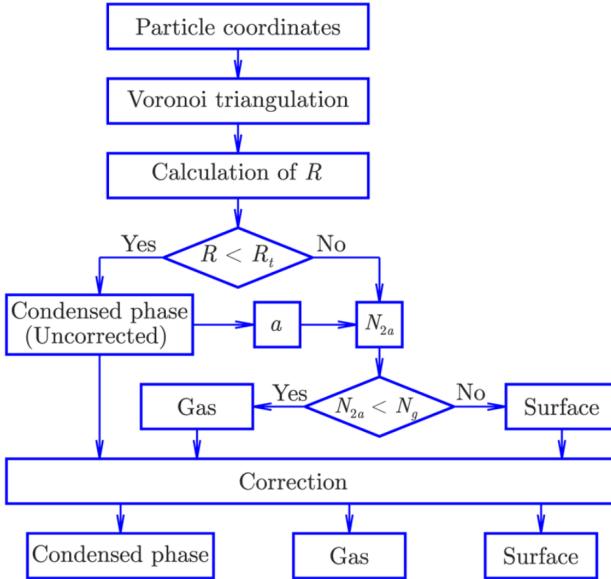


Рис. 2.3. Полная схема классификации частиц в системе.

равными $R = 0.5$, $N_g = 5$.

По причине больших флуктуаций величины R , кроме обрезки по параметру R_t и дополнительных условий, 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" также принадлежат к этому классу.

Система частиц прогоняется через эти условия несколько раз. Было установлено, что пяти раз достаточно, для приемлемого результата классификации.

На рисунке 2.4 представлен результат классификации частиц данным методом в системе описанной выше. 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

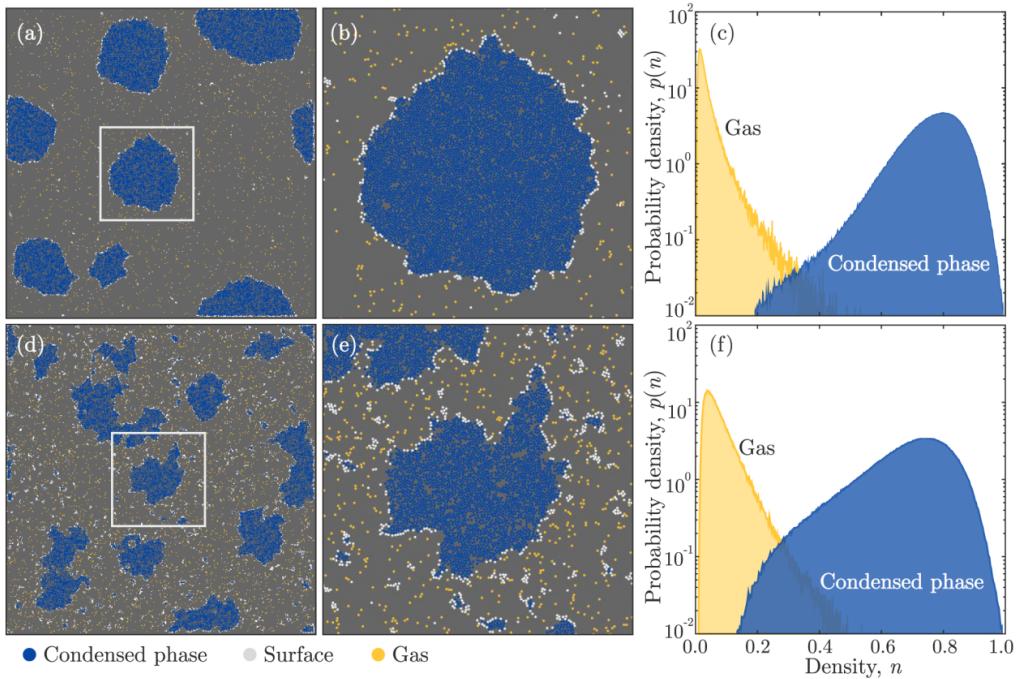


Рис. 2.4. Слева - результат работы алгоритма, представленного на рисунке 2.3. Частицы разделены на 3 класса различными цветами: конденсат - синий, поверхность - белый, газ - желтый. Справа - плотность вероятности нахождения частицы газа и конденсата с данной плотностью.

конденсат.

После классификации всех частиц в системе на всех кадрах моделирования и расчета их плотностей по формуле 2.1, возможно рассчитать мат. ожидание плотности конденсированных частиц и газа по-отдельности при данной температуре. Повторив эти вычисления при различных температурах, можно построить фазовую диаграмму в координатах ρ, T .

Однако такой расчет плотности корректно работает только для конденсированных частиц, так как флуктуации размеров ячеек у конденсата невелики, и на их размер не оказывают влияния частицы газа и поверхности. На площадь же газовых частиц существенный эффект оказывают частицы поверхности, которые занимают сопоставимый с ними объем и тем самым увеличивают их плотность. Данная особенность является дефектом этого метода.

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.

Эти 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:

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

где S - суммарная площадь всех рассматриваемых кадров, N_g, N_b, N_c - суммарное число частиц газа, поверхности и конденсата соответственно на всех рассматриваемых кадрах моделирования, $\mathbb{M}\rho_c$ - мат. ожидание плотности частиц конденсата на всех рассматриваемых кадрах.

При данном подходе площадь поверхностных частиц считается равной плотности конденсата, что позволяет более объективно вычислять плотность газа в системе, и соответственно более точно определять критические точки веществ, что будет рассмотрено в главе 2.2.

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:

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

где ε - константа, имеющая размерность энергии, σ - константа, имеющая размерность длины, r - расстояние от центра частицы, m - степень слагаемого, отвечающего за притяжение частиц, в данной работе исследуется ее влияние на фазовые диаграммы и параметры переноса. Далее будет использовано обозначение стандартного потенциала Леннарда - Джонса как LJ12-6, где 12 - степень отталкивания, 6 - степень притяжения.

Были проведены моделирования для случаев $m = 3, 4, 5, 6$ в программе LAMMPS, с параметрами, указанными в таблице 2.1, где ΔT - шаг по температуре, ρ - плотность системы. Во всех численных экспериментах рассматривалась система в NVT ансамбле, состоящая из 3600 частиц. В ходе моделирования было проделано 600000 итераций изменения системы, между которыми было 0.05τ времени, где τ - безразмерное эффективное время равное единице. В процессе моделирования данные выводились в файл с периодом в 100 итераций расчета, всего таким образом было получено 6000 состояний системы с интервалом в 0.5τ , далее эти состояния будут считаться кадрами моделирования. Что бы исключить эффекты, связанные с релаксацией системы, во всех моделях, в качестве данных для анализа, были взяты только последние 150 состояний, в которых система уже находится в равновесии.

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

На примере потенциала Леннарда - Джонса (LJ12-6) продемонстрирована работа модифицированного алгоритма распознавания фаз при различной температуре.

На рисунке 2.5 изображено разбиение системы на ячейки Вороного для различных температур. При $T = 0.36$ система находится в состоянии кристалла, при $T = 0.44$ в жидкости. Также на рисунке представлена система, как выясняется далее, в критической точке ($T = 0.52$) и соответствующая максимальным флуктуациям плотности в системе ($T = 0.60$).

	LJ12-3	LJ12-4	LJ12-5	LJ12-6
m	3	4	5	6
ΔT	0.03	0.03	0.02	0.02
ρ_0	0.28	0.4	0.4	0.4

Таблица 2.1

Параметры моделирования исследуемых систем. m - степень слагаемого в уравнении 2.6, ΔT - шаг по температуре, ρ_0 - плотность системы в целом, то есть количество частиц деленное на площадь всей рассматриваемой системы.

После построения диаграммы Вороного проводится расчет параметра иррегулярности, представленного в разделе 2.1. Результат расчета параметра изображен на рисунке 2.6. Затем, после корректировки фаз, мы получаем принадлежность каждой частицы к классу конденсата, газа или поверхности (рисунок 2.7).

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

После классификации частиц, можно приступить 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 плотности 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 значениях степени m , можно получить фазовые диаграммы для систем с различными потенциалами взаимодействия. Результаты построения фазовых диаграмм для исследуемых потенциалов изображены на рисунке 2.9.

Как известно [?], бинодали фазовых диаграммы в координатах ρ, T , вблизи критики, описываются следующими уравнениями:

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

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

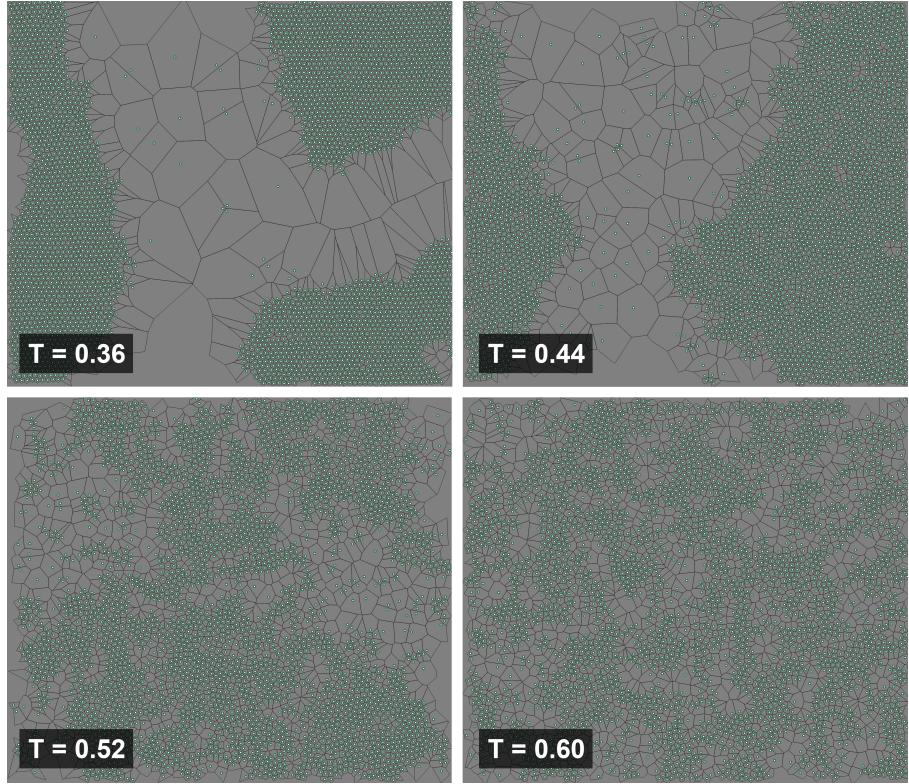


Рис. 2.5. Разбиение на ячейки Вороного различной температуре исследуемой в данной работе системы на примере потенциала Леннарда-Джонса.

критический индекс системы.

Согласно источнику [?], класс универсальности системы зависит от степени притяжения между частицами. Так, система LJ12-3 демонстрирует классическое поведение, для которого критический индекс $\beta_c = 1/2$, для всех остальных потенциалов, рассматриваемых в данной работе, $\beta_c = 1/8$.

Для более точного и 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.

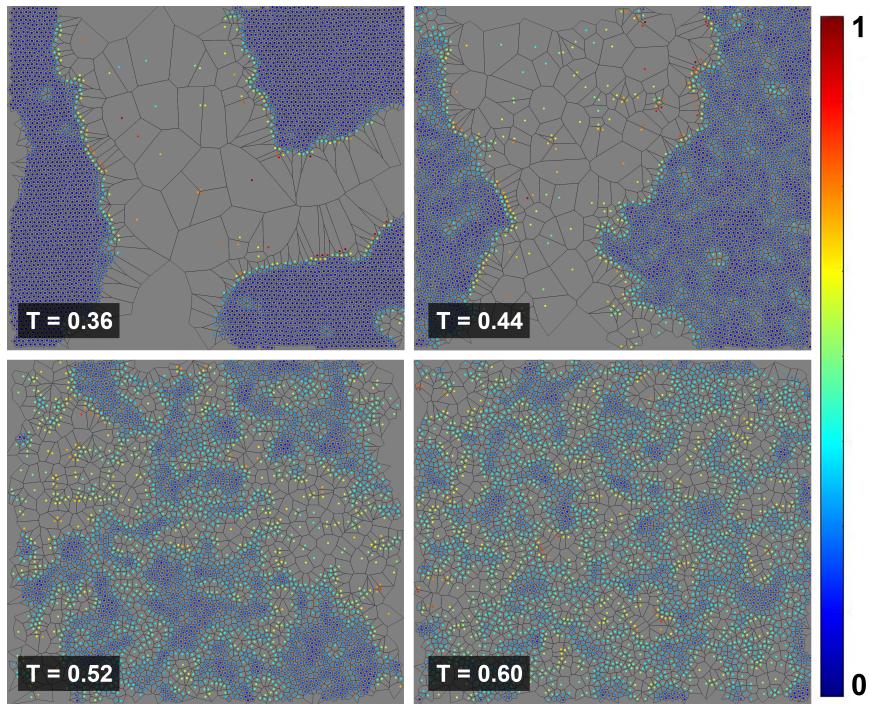


Рис. 2.6. Параметр иррегулярности R в исследуемой системе, на примере потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса при различной температуре.

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

Условие наилучшей подгонки варьируемых параметров выглядит следующим образом:

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

где суммирование производится по выбранным для аппроксимации точкам, а n_g, n_l, n_a - соответствующие плотности выбранных точек.

Точки могут быть выбраны не обязательно из одного температурного диапазона, для лучшей точности, чаще всего, выбирается немного различный диапазон. Это связано с некоторыми особенностями данного метода и бесконечным временем релаксации системы вблизи критической точки. Например при приближении к критической точке, из-за выравнивания плотности, существенно падает среднее значение параметра иррегулярности, из-за чего большинство частиц в системе начинает распознаваться как газ. В связи с этим резко начи-

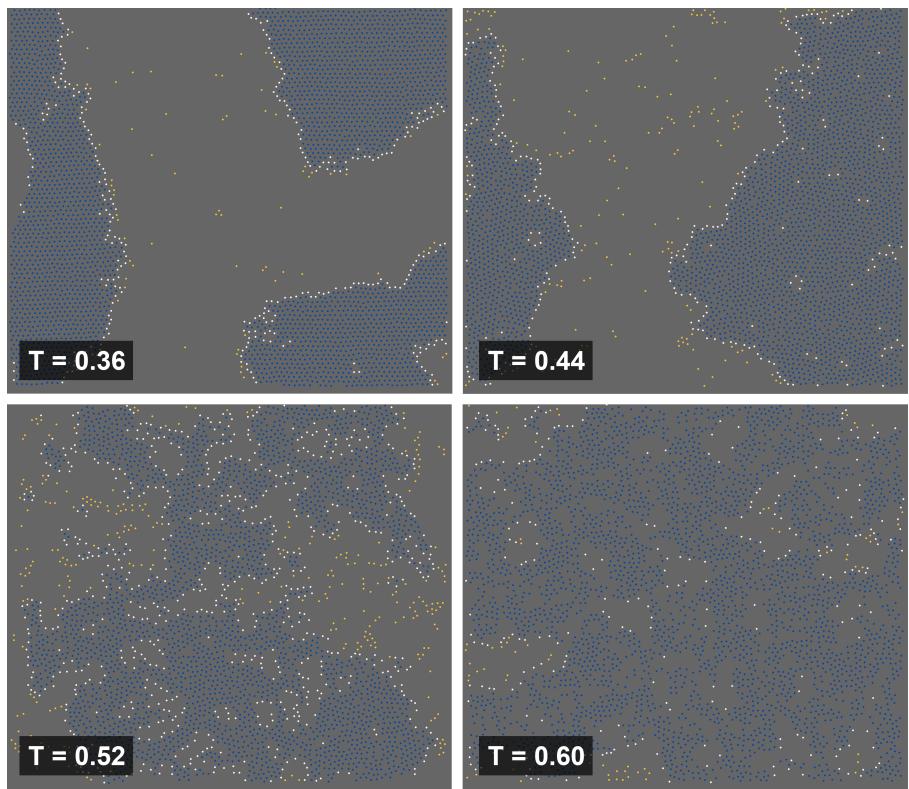


Рис. 2.7. Классификация частиц в исследуемой системе на примере системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса при различной температуре.

нает падать плотность газа, что не соответствует действительности, поэтому газовая бинодаль аппроксимируется только до момента, пока не меняет свой знак вторая производная плотности по температуре. Данный эффект также влияет и на среднее значение газовой и конденсированной бинодали, поэтому среднее значение также аппроксимируется только до данной температуры.

Конденсированная же ветвь ведет себя более стабильно, и аппроксимация может проводиться по температурам чуть больше, чем для газа и среднего значения, однако в связи с бесконечным временем релаксации системы в критической точке, система не успевает отрелаксировать, и значение плотности конденсата вблизи критики становится выше реального значения. Поэтому при аппроксимации следует учитывать, что функция, аппроксимирующая конденсированную ветвь бинодали, должна проходить не выше самих точек.

Аппроксимация, проведенная данным методом, изображена на рисунке 2.9, где красной цельной линией обозначен диапазон температур, точки из которого участвуют в аппроксимации, а красной штриховой - экстраполяция функций 2.8, 2.9, 2.10 с найденными на предыдущем шаге подгоночными ко-

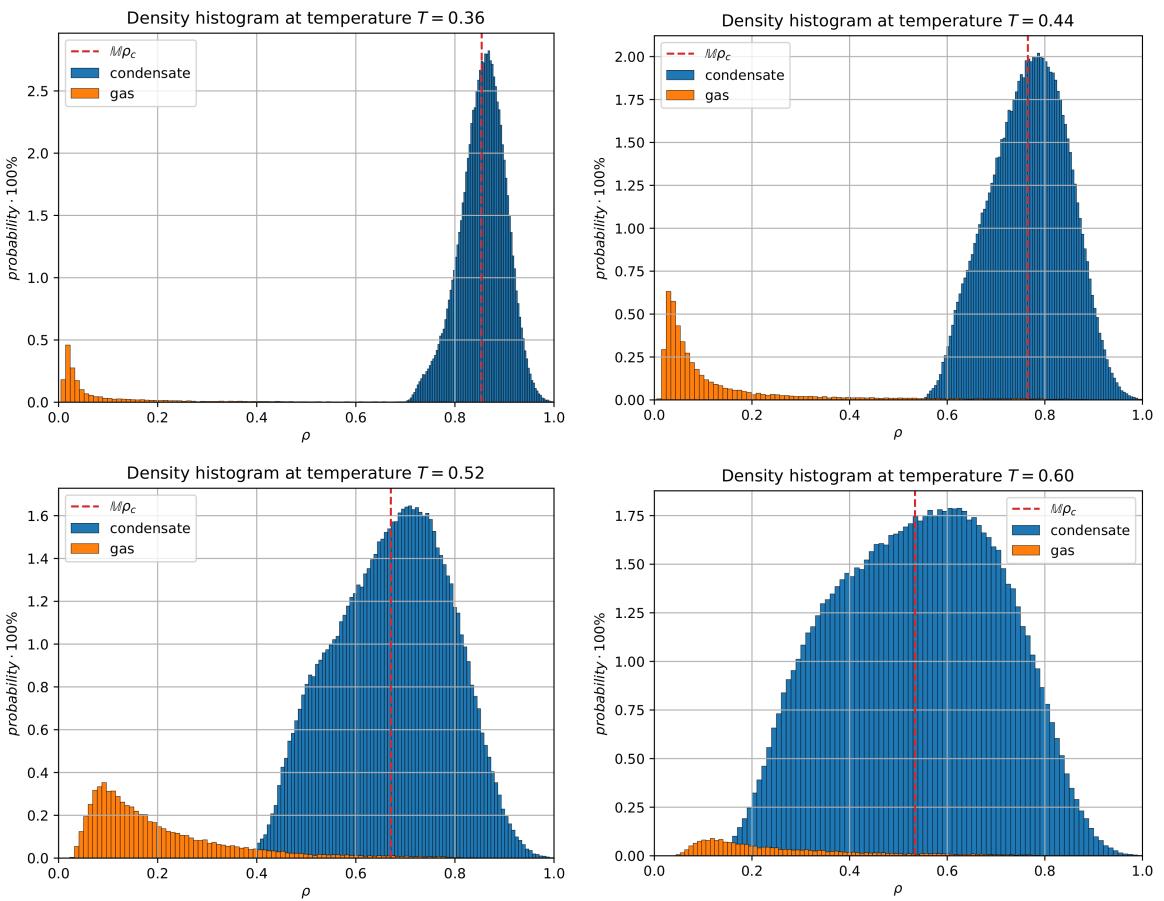


Рис. 2.8. Распределение плотностей частиц конденсата и газа при различных температурах. Синим цветом обозначен конденсат, оранжевым - газ.

стантами.

Как можно видеть, она довольно хорошо аппроксимирует точки фазовой диаграммы, что позволяет относительно точно определить критическую температуру и плотность системы. Критические температуры и плотности, определенные данным способом, а так же тройные точки систем приведены в таблице 2.2.

Зная критические точки для потенциалов с различным притяжением, можно установить его роль в фазовой диаграмме вещества. На рисунке 2.10 изображена зависимость отношения температур критической точки к тройной от степени слагаемого в потенциале 2.6, отвечающего за притяжение.

По этим данным можно утверждать, что, скорей всего, функция изображенная на 2.10 линейна для систем, относящихся к одному классу универсальности.

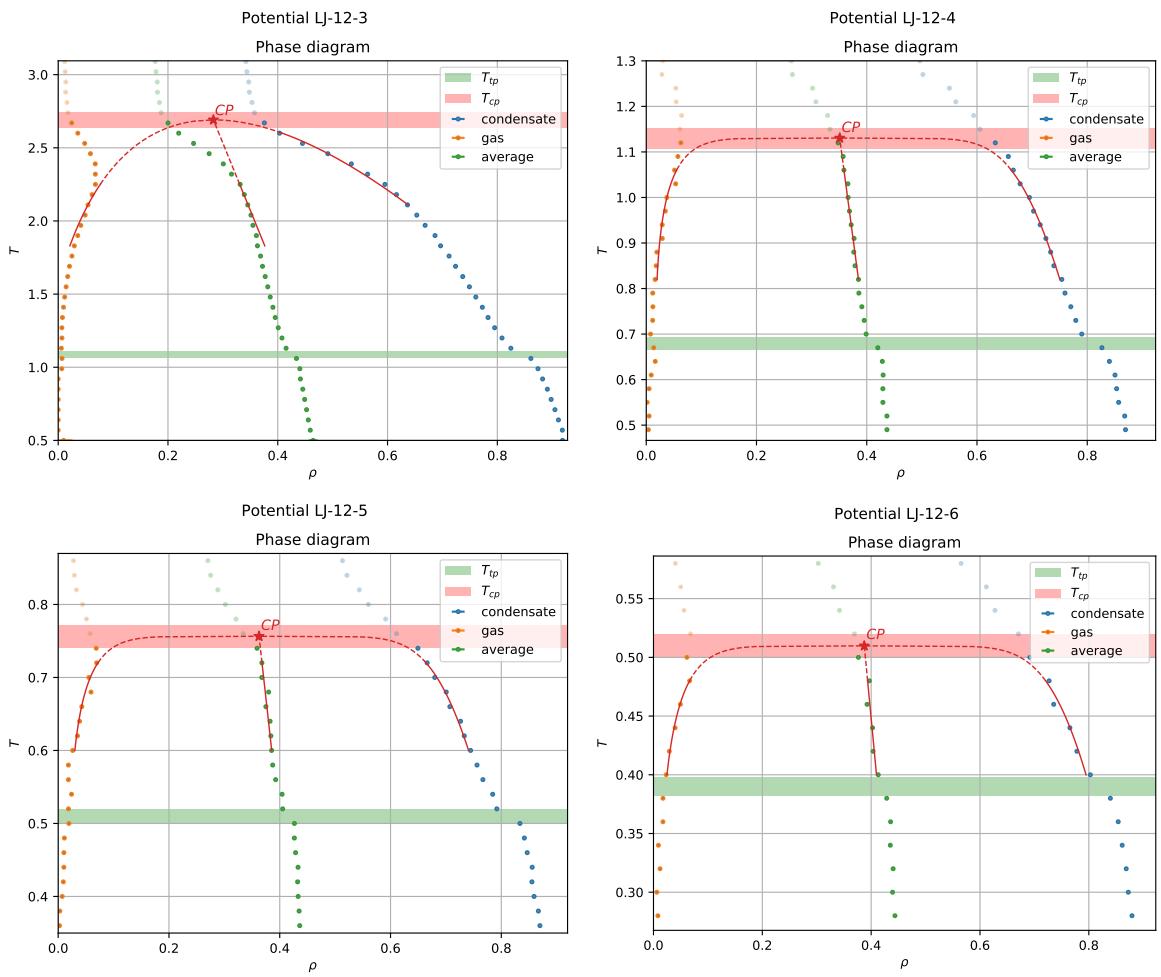


Рис. 2.9. Фазовые диаграммы для систем с исследуемыми потенциалами взаимодействия. Подробности в основном тесте.

2.3. Анализ гистограмм распределения

Из источника [?] следует, что равновесные колебания вблизи среднего значения объема определяются уравнением состояния системы, и соответствующая функция распределения вероятности $p(V)$ равна:

$$p(V) \propto \exp \left[\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) (V - V_0)^2 \right], \quad (2.12)$$

где P - давление, V_0 - максимум распределения объема частиц (площади в $2D$ случае), V - объем (площадь в $2D$ случае) частиц. Тогда мы можем численно оценить производную $\frac{\partial P}{\partial V}$ и термодинамические величины через нее выражаемые.

Перепишем формулу 2.12 для колебаний плотности системы, сделав за-

	$LJ12 - 3$	$LJ12 - 4$	$LJ12 - 5$	$LJ12 - 6$
T_{CP}	2.69	1.13	0.76	0.51
T_{TP}	1.09	0.68	0.51	0.40
ρ_{CP}	0.28	0.35	0.36	0.39

Таблица 2.2

Параметры фазовых диаграмм для различных потенциалов взаимодействия. T_{CP} - критическая температура, ρ_{CP} - критическая плотность системы, T_{TP} - температура тройной точки.

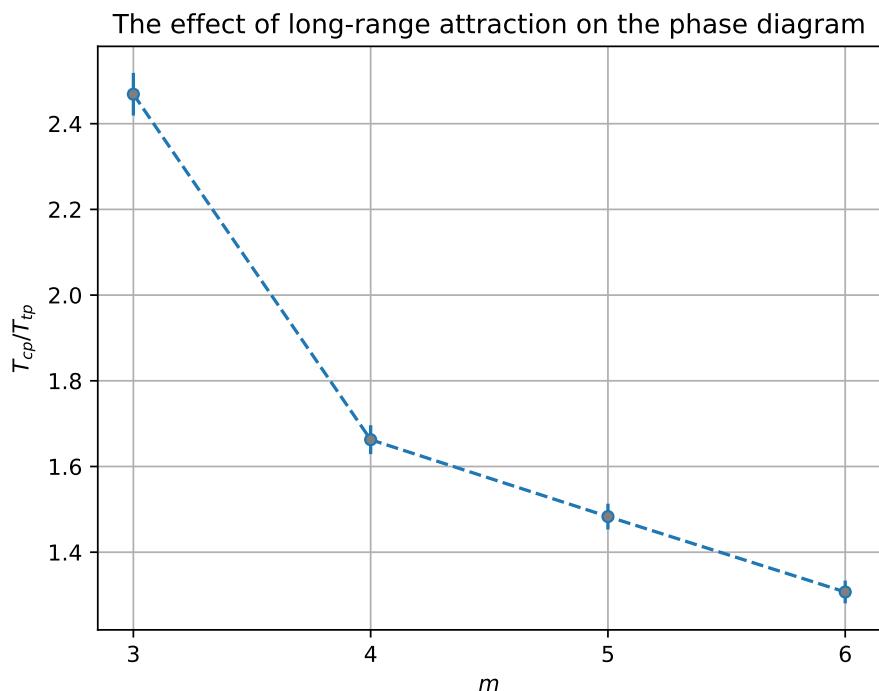


Рис. 2.10. Отношение температур критической к тройной в зависимости от степени m в уравнении 2.6 потенциала.

мену $V = 1/\rho$, и получим следующее уравнение:

$$p(\rho) \propto \exp \left[-K (\rho_{max} - \rho)^2 \right] \quad (2.13)$$

$$K = \frac{1}{2T\rho_{max}^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)$$

где ρ_{max} - плотность максимума распределения.

При аппроксимации пика распределения плотности возникают проблемы с автоматическим определением подгоняемых под уравнение 2.13 точек при различных температурах и величине статистики. Для решения этой проблемы,

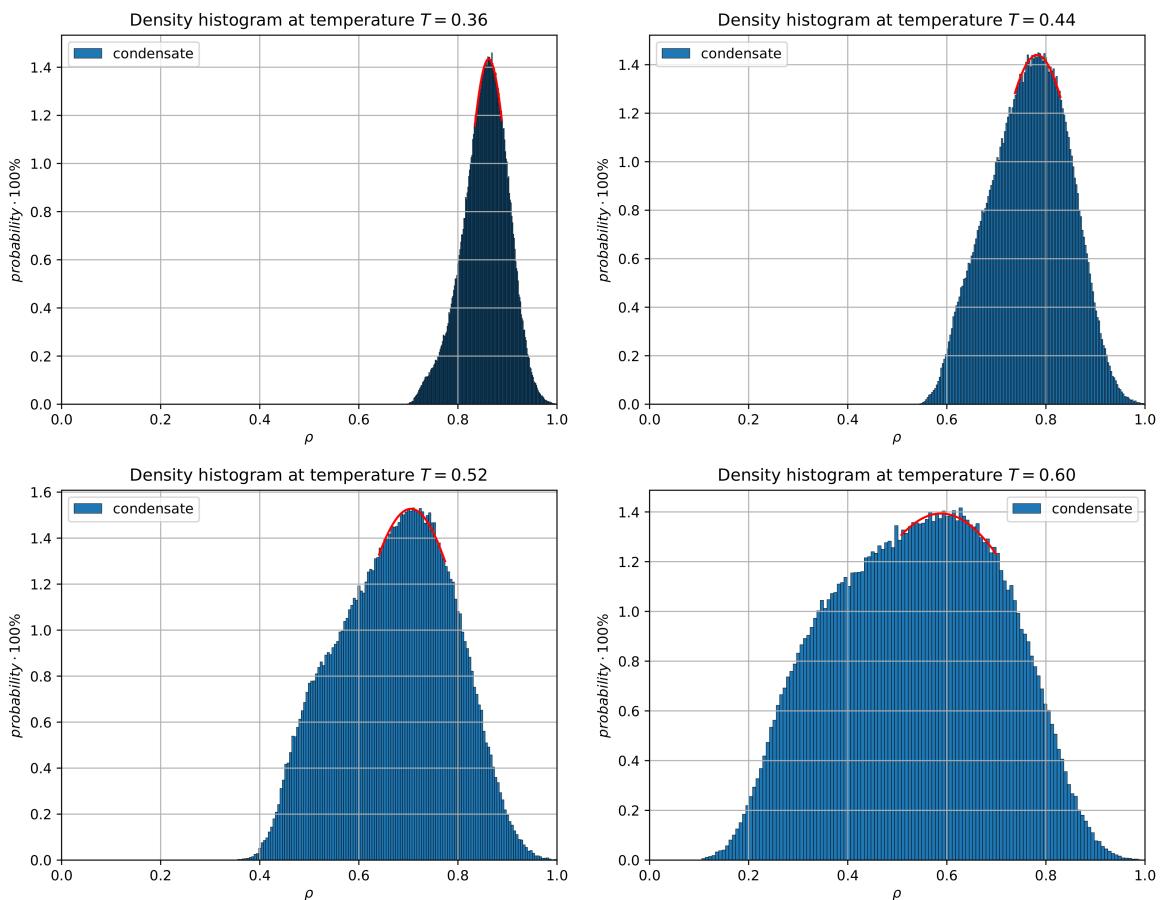


Рис. 2.11. Аппроксимация пика распределения плотности при различной температуре.

было решено брать брать точки, отстоящие от пика распределения на $k\sigma$, где k - экспериментально определяемый коэффициент зависящий от формы распределений, для данных систем взятый равным 0.5, σ - стандартное отклонение величины ρ от среднего значения.

Аппроксимируя данным способом верхушку распределения плотностей, для различных температур каждой системы (рисунок 2.11), получаем температурную зависимость коэффициента K , стоящего перед квадратичным слагающим в разложении, представленную на рисунке 2.12.

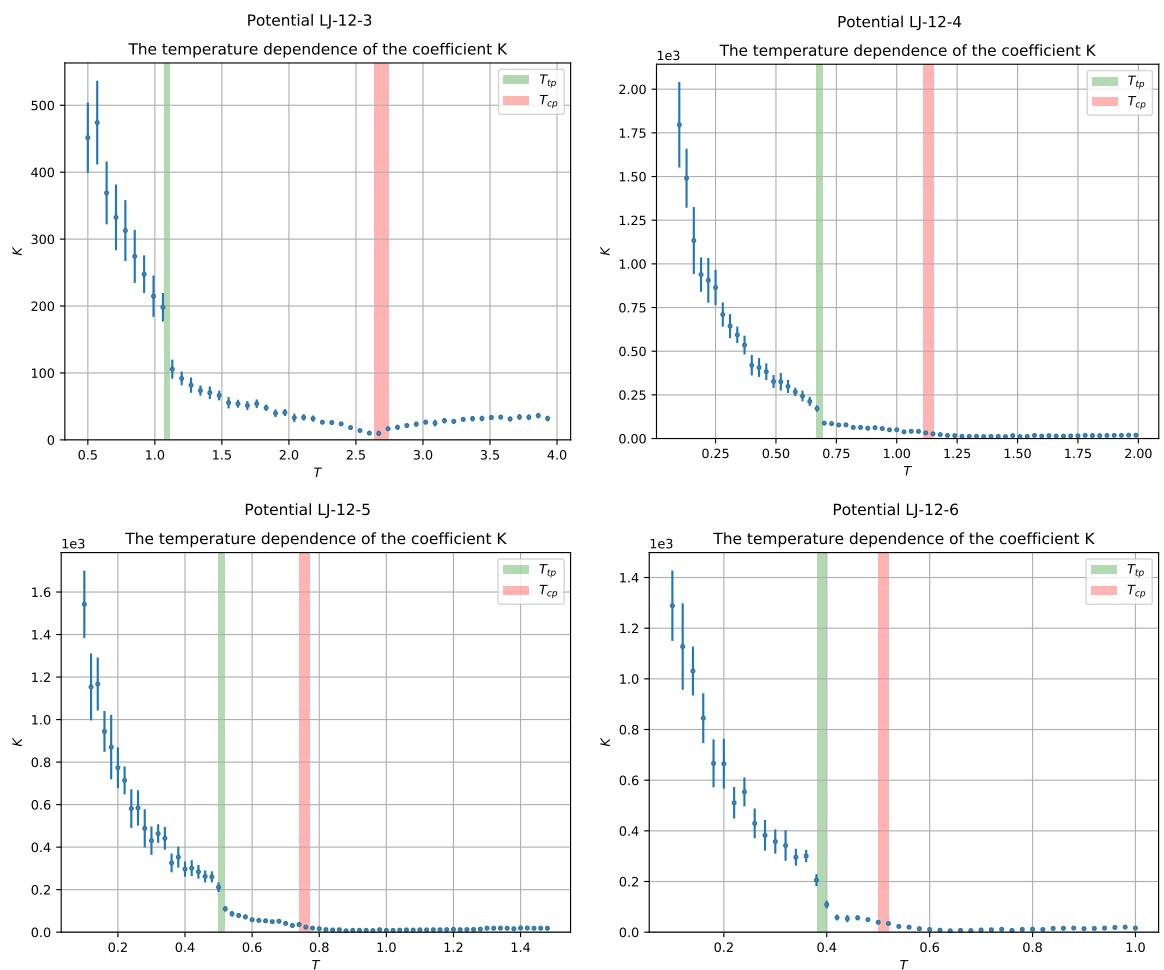


Рис. 2.12. Температурная зависимость коэффициента K .

Через данный коэффициент можно выразить некоторые свойства системы, определяемые производной $\frac{\partial \rho}{\partial P}$, например сжимаемость вещества и адиабатическую скорость звука.

По определению, сжимаемость и адиабатическая скорость звука выражаются

ются следующими формулами:

$$\beta = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial P} \quad (2.14)$$

$$C = \sqrt{\frac{\partial P}{\partial \rho}}, \quad (2.15)$$

где β - сжимаемости, C - скорость звука в веществе.

Выразив данные величины через коэффициент K , получим следующие формулы:

$$\beta = \frac{1}{2T\rho_0\rho_{max}^2 K} \quad (2.16)$$

$$C = \rho_{max} \sqrt{2TK} \quad (2.17)$$

Проведя вычисления при различных температурах, получаем зависимость сжимаемости и скорости звука в системе, рисунки 2.13 и 2.14.

Из источника [?] известно, что зависимость скорости звука вблизи критической точки изменяется по закону:

$$C \sim v(T_{CP} - T)^{(1-\beta_c)/2}, \quad (2.18)$$

где v - подгоночный коэффициент.

Аппроксимировав данной зависимостью скорость звука (красная линия на рисунке 2.14), можно проверить правильность определения критической точки методом, предложенным в разделе 2.1.

Кроме того, интересное поведение проявляют температурные зависимости моментов плотности, изображенные на рисунке 2.15.

Данные величины вычисляются по следующей формуле:

$$\mu_i = \mathbb{M} [| \rho - \mathbb{M} \rho |^i] \quad (2.19)$$

По данной зависимости можно судить о температуре с максимальными флуктуациями плотности системы, так называемой линии Уидома.

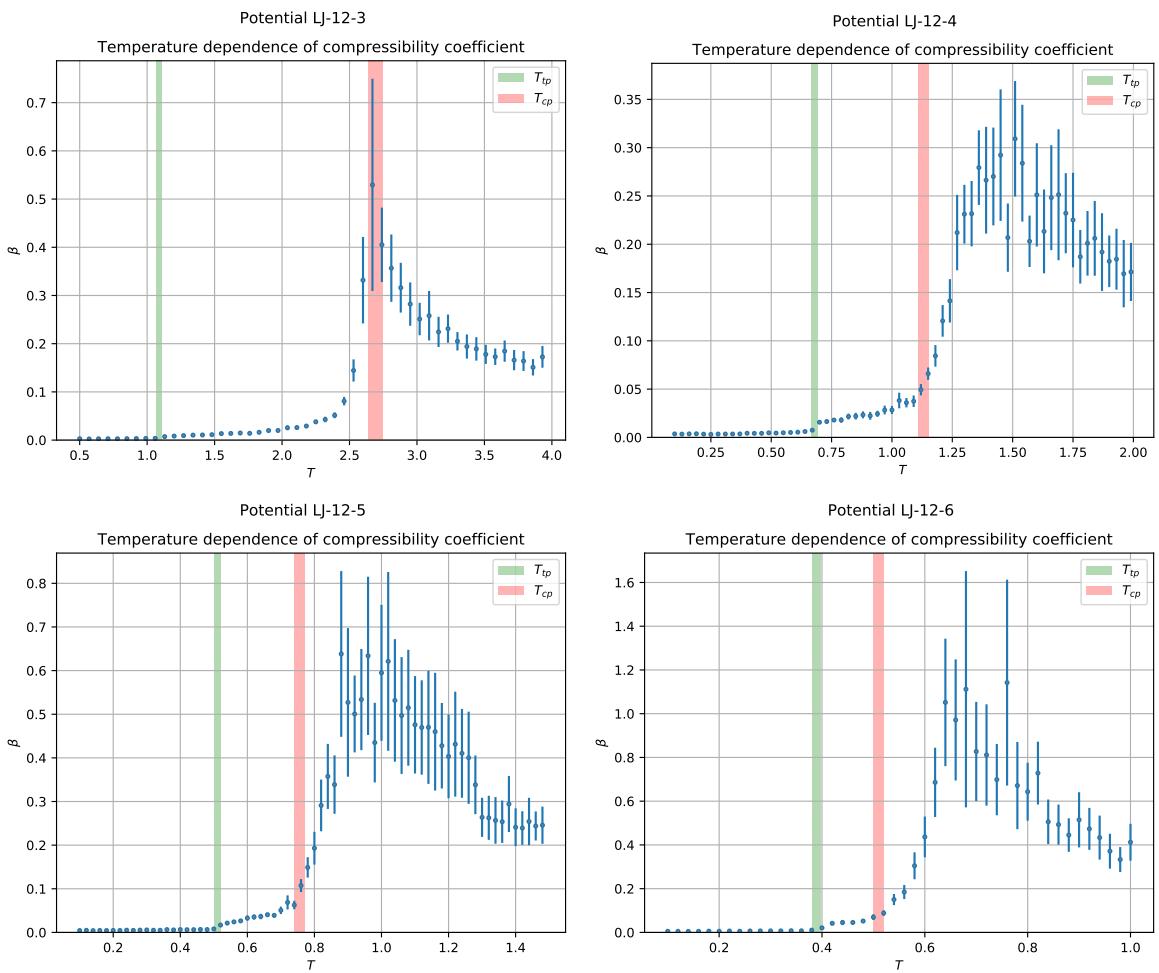


Рис. 2.13. Температурная зависимость коэффициента β сжимаемости вещества.

2.4. Вывод к Главе 2

Таким образом, был рассмотрен методы, которые позволяют определить некоторые термодинамические свойства системы, используя только координаты частиц в системе. Был продемонстрирован метод распознавания фаз, позволяющий классифицировать все частицы в системе как газ, поверхность или конденсат, который был существенно модернизирован в рамках данной работы, и в некоторых случаях позволяет существенно улучшить распознавание фаз. Также в данной главе был рассмотрен способ получения фазовых диаграмм в координатах ρ, T , который основан на вычислении математического ожидания плотности конденсата и косвенного определения плотности газа, что является нововведением для данного метода, позволяющим убрать влияние поверхностных частиц на значения плотности газа. Был рассмотрен метод получения значений критической точки, с помощью аппроксимации ветвей бинодали, который

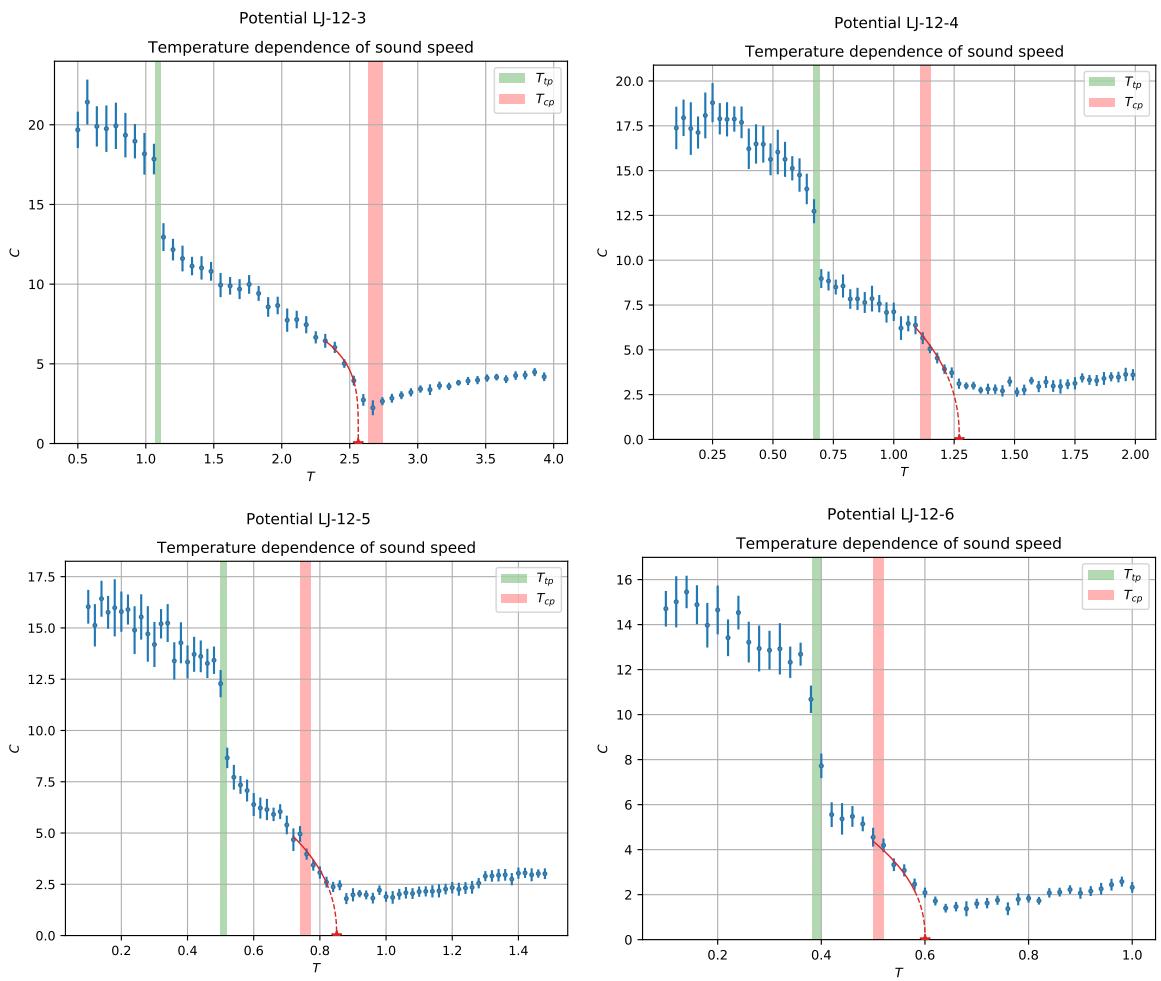


Рис. 2.14. Температурная зависимость скорости звука в веществе. Красной сплошной линией обозначена область температуры, точки из которой участвуют в аппроксимации, штриховой линией обозначена экстраполяция скорости звука.

удалось автоматизировать с помощью составления функции невязки для произвольных критических коэффициентов. Кроме этого, в статье был рассмотрен способ вычислений коэффициента сжимаемости и скорости звука в веществе, используя только статистику распределение плотностей в системе. Так же по данной статистике удалось определить температуру наибольших флюктуаций плотности в системе.

Результат работы всех этих методов дает возможность выяснить влияние притяжения в системе на фазовые диаграммы, что позволяет предсказывать поведение систем с тем или иным притяжением взаимодействия.

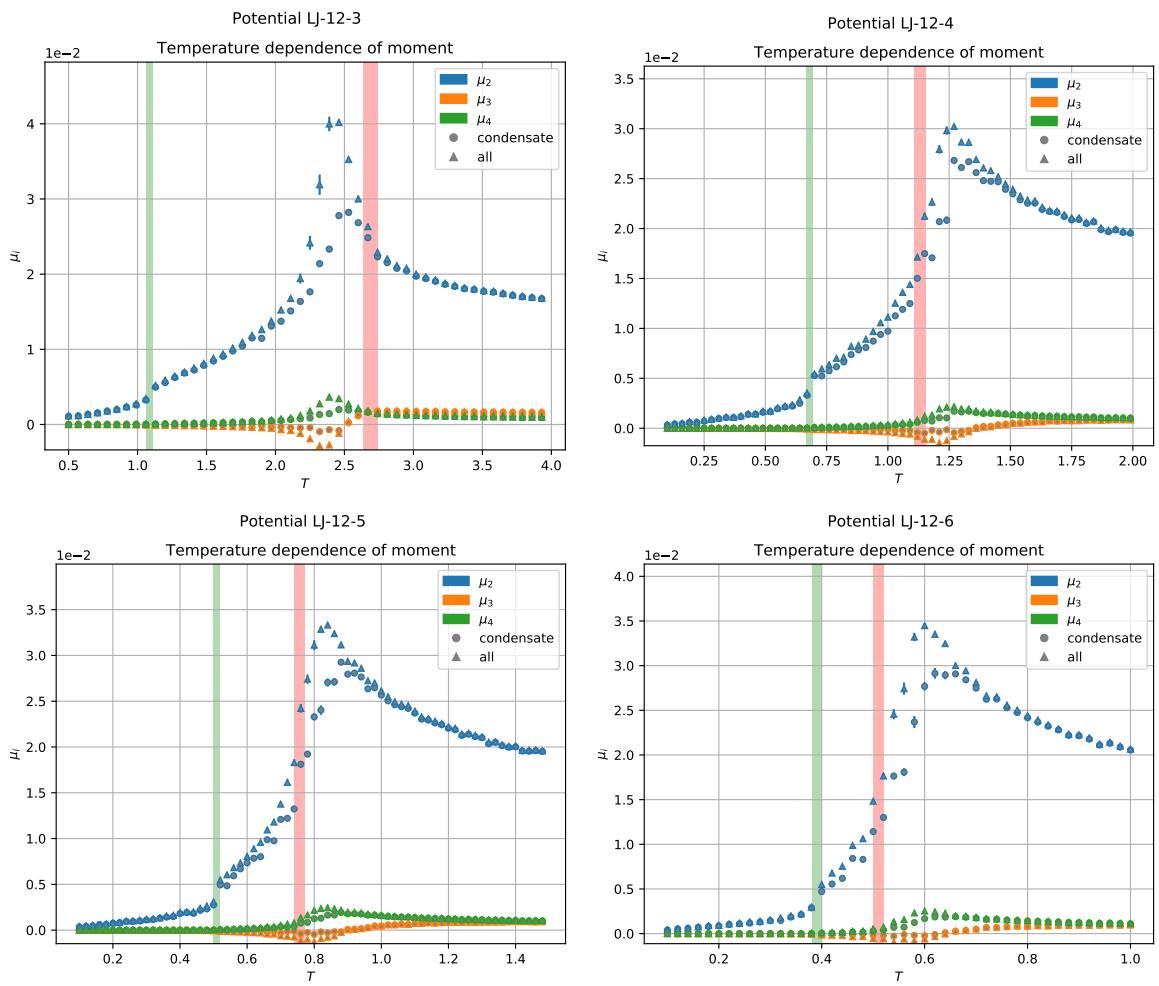


Рис. 2.15. Температурная зависимость моментов величины μ .

ГЛАВА 3 ДИФФУЗИЯ ОТ ТРОЙНОЙ ДО КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

3.1. Изучение диффузии методами молекулярной динамики

Имея координаты всех частиц в системе, можно проанализировать за перемещением каждой частицы в отдельности и оценить коэффициент диффузии и другие параметры переноса в данной системе.

На рисунке 3.1 изображены траектории частиц в исследуемой системе на примере потенциала Леннарда - Джонса при различной температуре. Для демонстрации динамики системы были взяты первые 10 кадров, используемые в статистике, описанной в разделе 2.2, с шагом по времени между кадрами равными 0.5τ . Траектории раскрашены в зависимости от перемещения частицы за

10 кадров наблюдения, частицам, практически не поменявшим свое расположение соответствует темно-синий цвет. В данном случае наиболее оптимальным было считать максимальным перемещением 3σ , где σ - безразмерная единица измерения длины в моделировании, равная единице.

Как можно заметить, частицы, распознанные как конденсат в разделе 2.2, демонстрируют меньшие длины траектории, чем газ, что свидетельствует о достаточно хорошей точности распознавания фаз, описанной в разделе 2.1.

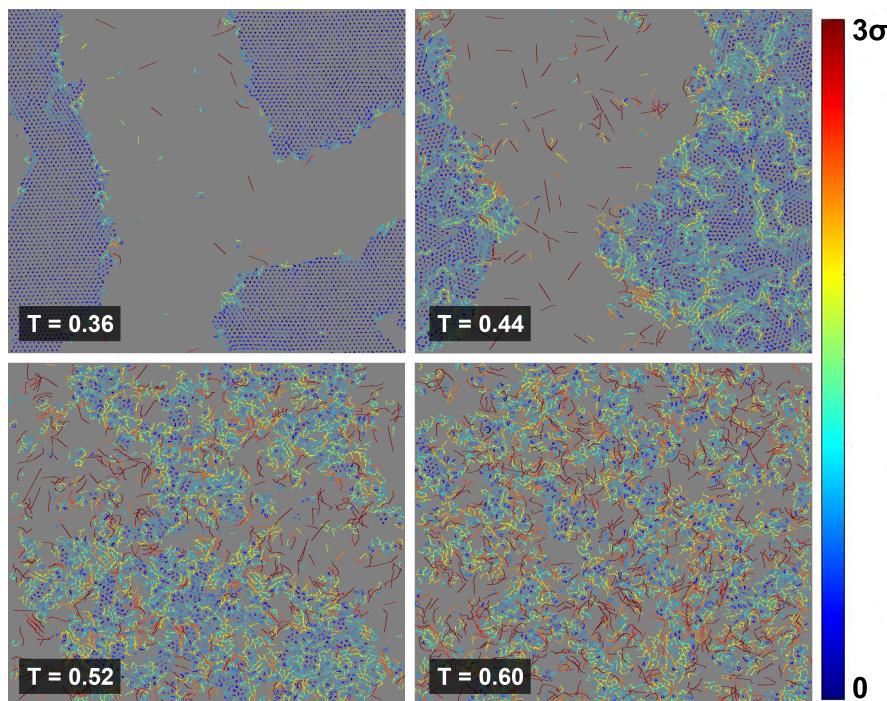


Рис. 3.1. Смещение частиц от начального положения за 10 кадров моделирования. Цветом показана величина смещения в σ (единица измерения длины). Наиболее подвижным частицам соответствует темно-красный цвет траектории.

Количество частиц на кадре в общем случае может быть не одинаковым. В реальных экспериментах с коллоидными суспензиями это обусловлено смещением частиц за пределы кадра, или потерей частицы на кадре из-за неидеальности распознавания объектов на изображении используемым методом. В случае моделирования причинами непостоянства количества частиц могут быть смещение частицы за пределы исследуемой области, либо отсева частиц с бесконечными гранями ячейки вороного, расположенной на периферии, для которой не удается определить ни соседей, ни площади. Такие частицы не участвуют в статистике ни расчета термодинамических параметров во второй главе, ни в расчете параметров переноса.

Зная смещения всех частиц от их изначального положения в системе, с $t = 0$, можно рассчитать среднеквадратичное смещение частиц с помощью уравнения:

$$\sigma^2(t) = \sum_{\alpha=1}^{N(t)} (r_{\alpha}(t) - r_{\alpha}(0))^2 / N(t), \quad (3.1)$$

где $\sigma^2(t)$ - среднеквадратичное смещение частиц, $N(t)$ - количество частиц в данный момент времени в кадре, $r_{\alpha}(t)$ - положение частицы в момент времени t , $r_{\alpha}(0)$ - положение частицы в начальный момент времени $t = 0$.

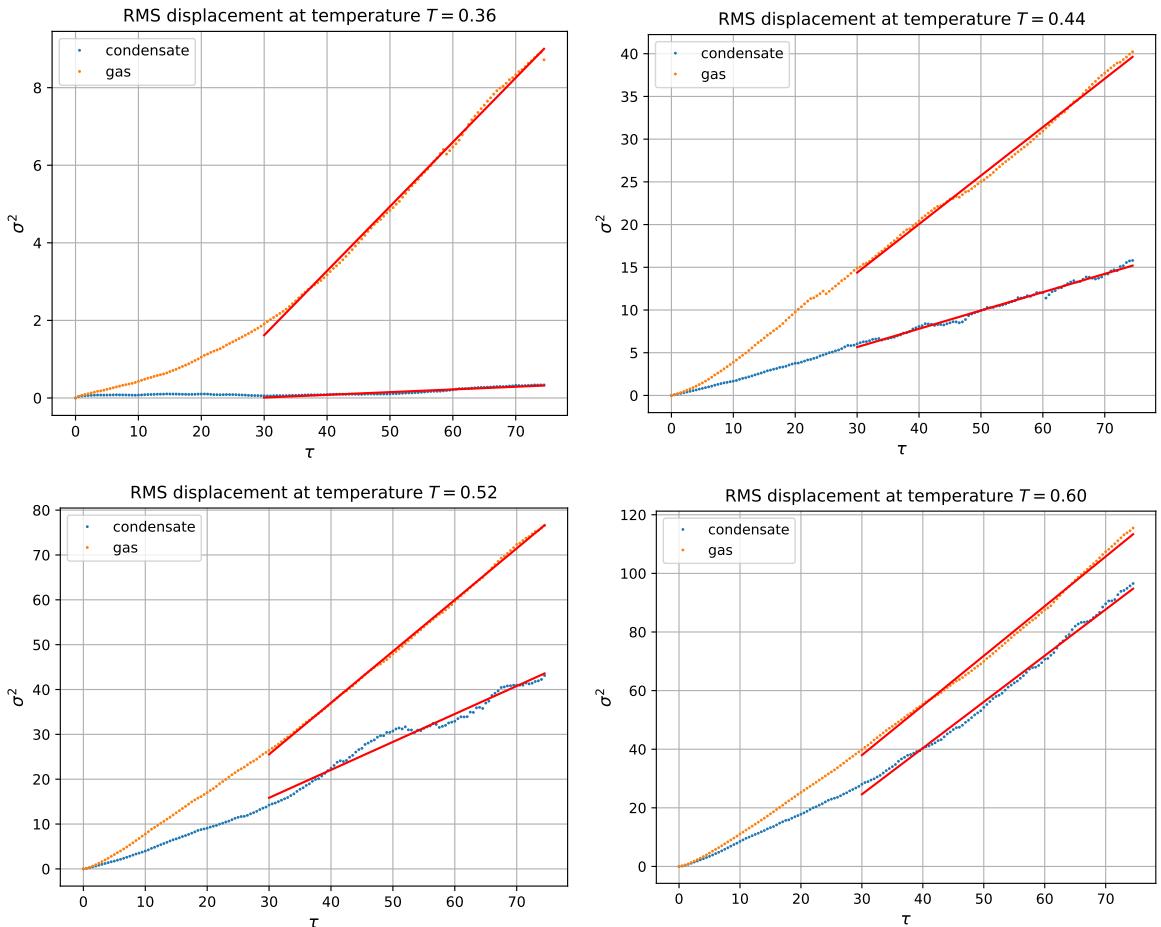


Рис. 3.2. Временная зависимость среднеквадратичного смещения частиц для различных температур на примере потенциала Леннарда-Джонса. Синим цветом обозначено среднеквадратичное смещение конденсированных частиц, а оранжевым - всех частиц в исследуемой системе.

График зависимости среднеквадратичного смещения для подсистем конденсированных частиц и всех (все частицы в системе, включая газовые и конденсат) от безразмерного времени для различных температур изображен на

рисунке 3.2.

Так как для двумерной системы верно равенство $\sigma^2(t) = 4Dt$, то коэффициент диффузии выражается следующей формулой:

$$D = \frac{\sigma^2(t)}{4t}, \quad (3.2)$$

где D - коэффициент диффузии в веществе.

Его можно получить путем аппроксимации среднеквадратичного смещения функцией $\sigma^2(t) = 4Dt + a$, где a - подгоночный коэффициент. Подгоночный коэффициент a появляется в следствие того, что аппроксимация производится начиная не с 0 по времени, а с некоторого значения, когда функция становится линейной. Данный эффект хорошо наблюдается при $T = 0.36$ на рисунке 3.2. экспериментально установлено, что для данных экспериментов достаточно использовать последние 60% точек, для правильной аппроксимации. На рисунке 3.2 она показана сплошной красной линией, которая аппроксимирует среднеквадратичное смещение с достаточно хорошей точностью.

Проводя данные вычисления для различных температур, можно установить температурную зависимость коэффициента диффузии для различных потенциалов взаимодействия, изображенную на рисунке 3.3.

Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом, например в $LJ12 - 6$ температура плавления $T_{TP} = 0.405$, что соответствует температуре, при которой значение коэффициента диффузии начинает расти.

Коэффициент диффузии, рассчитанный таким образом, может быть использован для определения тройной точки, так как однозначно при различных потенциалах показывает резкий рост смещения частиц относительно своих изначальных положений, что характерно при плавлении веществ.

Кроме диффузии мы можем вычислить мобильность частиц в системе, которая определяется следующим образом:

$$\mu = \frac{D}{T}, \quad (3.3)$$

где μ - мобильность частиц.

Зависимость мобильности частиц от температуры представлена на ри-

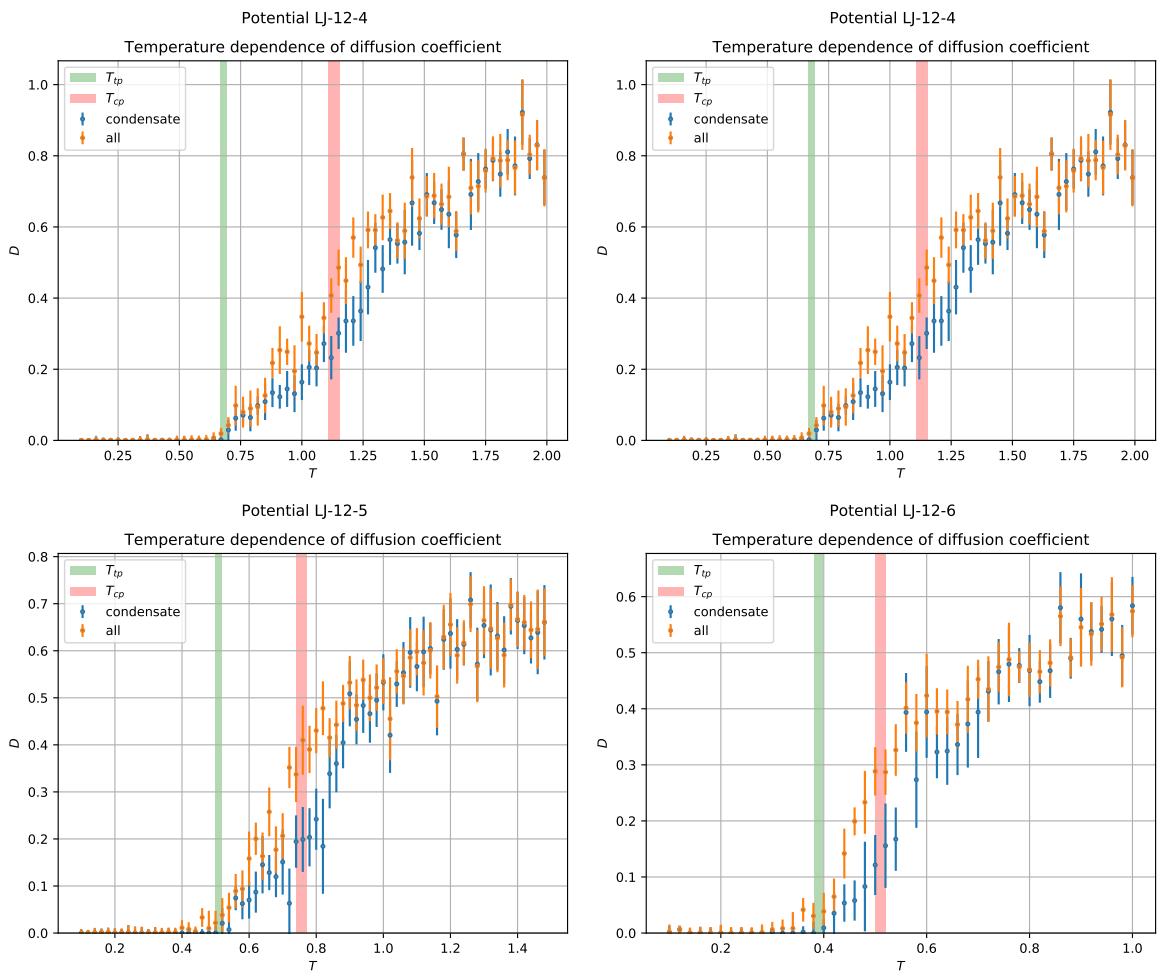


Рис. 3.3. Температурная зависимость коэффициента диффузии для различных потенциалов взаимодействия. Не доделана!

сунке 3.4. Как можно заметить, данная зависимость скорее всего линейна в промежутке от тройной до критической точки, что требует дальнейшего теоретического обоснования.

3.2. Связь термодинамических параметров и параметров переноса вещества

В попытках выяснить зависимость параметров переноса вещества от его термодинамических параметров, были построены зависимости мобильности от сжимаемости и диффузии (рисунки 3.5, 3.6), а так же зависимость скорости звука от мобильности (рисунок 3.7).

Скорее всего данные зависимости описываются корневой функцией.

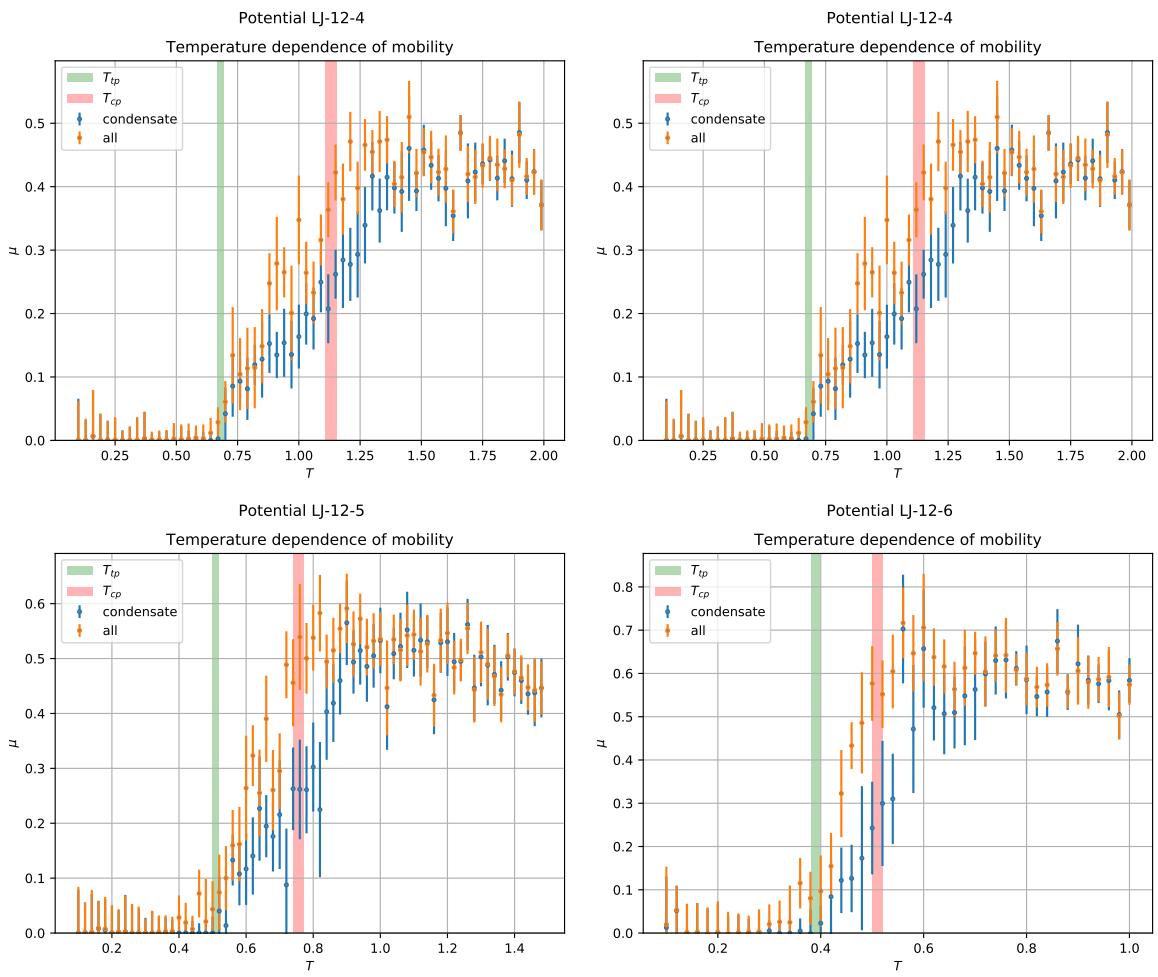


Рис. 3.4. Температурная зависимость мобильности для различных потенциалов взаимодействия. Не доделана!

3.3. Выводы главы

В данной главе были рассмотрены расчеты диффузии методами молекулярной динамики, и его особенности. Данный метод, в совокупности с методом распознавания фаз, описанном в разделе 2.1, позволяет с высокой точностью определить температуру плавления веществ, независимо от потенциала взаимодействия.

Так же было установлено, что зависимость мобильности частиц от тройной до критической точки имеет линейную зависимость.

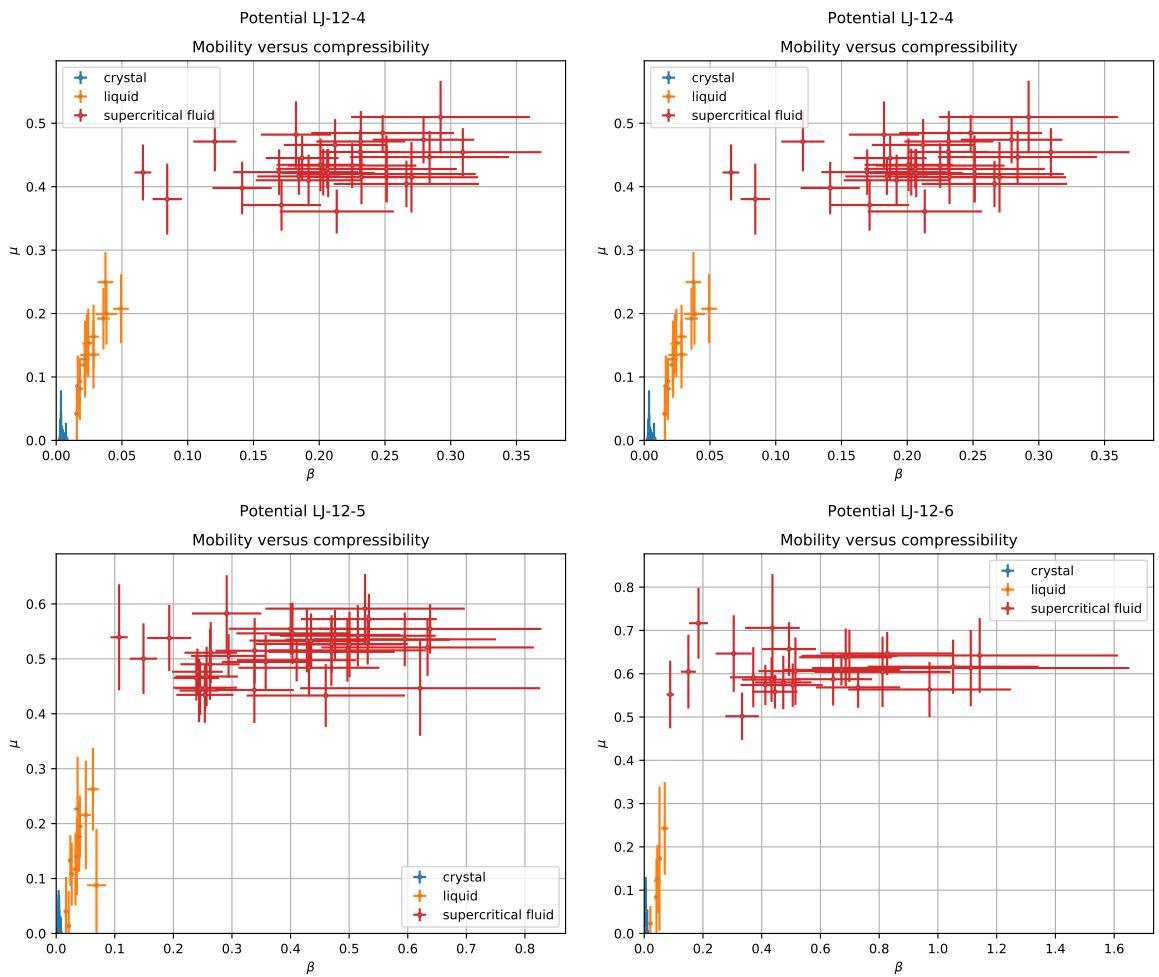


Рис. 3.5. Зависимость мобильности от сжимаемости. Не доделана!

ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В главе 2 были рассмотрены методы изучения молекулярных систем, которые, используя только координаты частиц в разные моменты времени, позволяют узнать некоторые термодинамические параметры системы, а так же довольно точно определять критические точки в веществах.

Было показано, как можно эффективно классифицировать частицы на газ, конденсат и поверхность, с помощью разбиение системы на ячейки вороного. Была проведена модернизация алгоритма классификации, которая рассмотрена в разделе 2.2.

Так же было показано, каким образом наиболее точно можно определить критические точки в системах, и каким образом это можно автоматизировать.

Установлена роль притяжения на фазовые диаграммы веществ для потенциалов, исследуемых в данной работе.

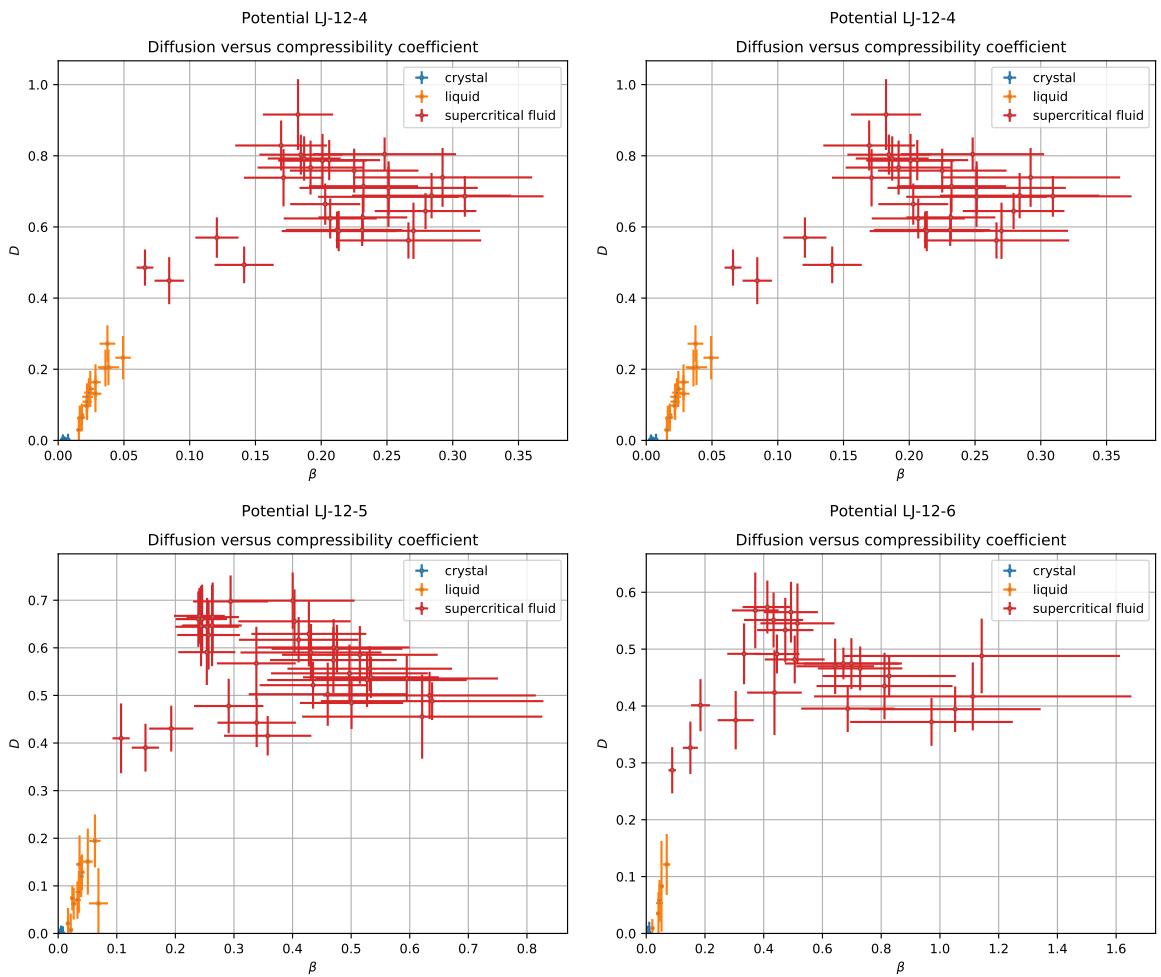


Рис. 3.6. Зависимость диффузии от сжимаемости. Не доделана!

Представлен способ определения сжимаемости и скорости звука в веществе, используя только распределение плотностей ячеек вороного, а так же способ определения линии Уидома для плотности, с помощью моментов величины плотности вещества.

В главе 3 был рассмотрен способ изучения диффузии методом молекуларной динамики. Показано, что температурная зависимость мобильности частиц зависит линейно от температуры в промежутке между тройной и критической точкой. Так же установлено, что данный метод можно использовать для достаточно точного определения тройной точки в веществе. Кроме того, была рассмотрена связь термодинамических свойств системы с параметрами переноса в веществе.

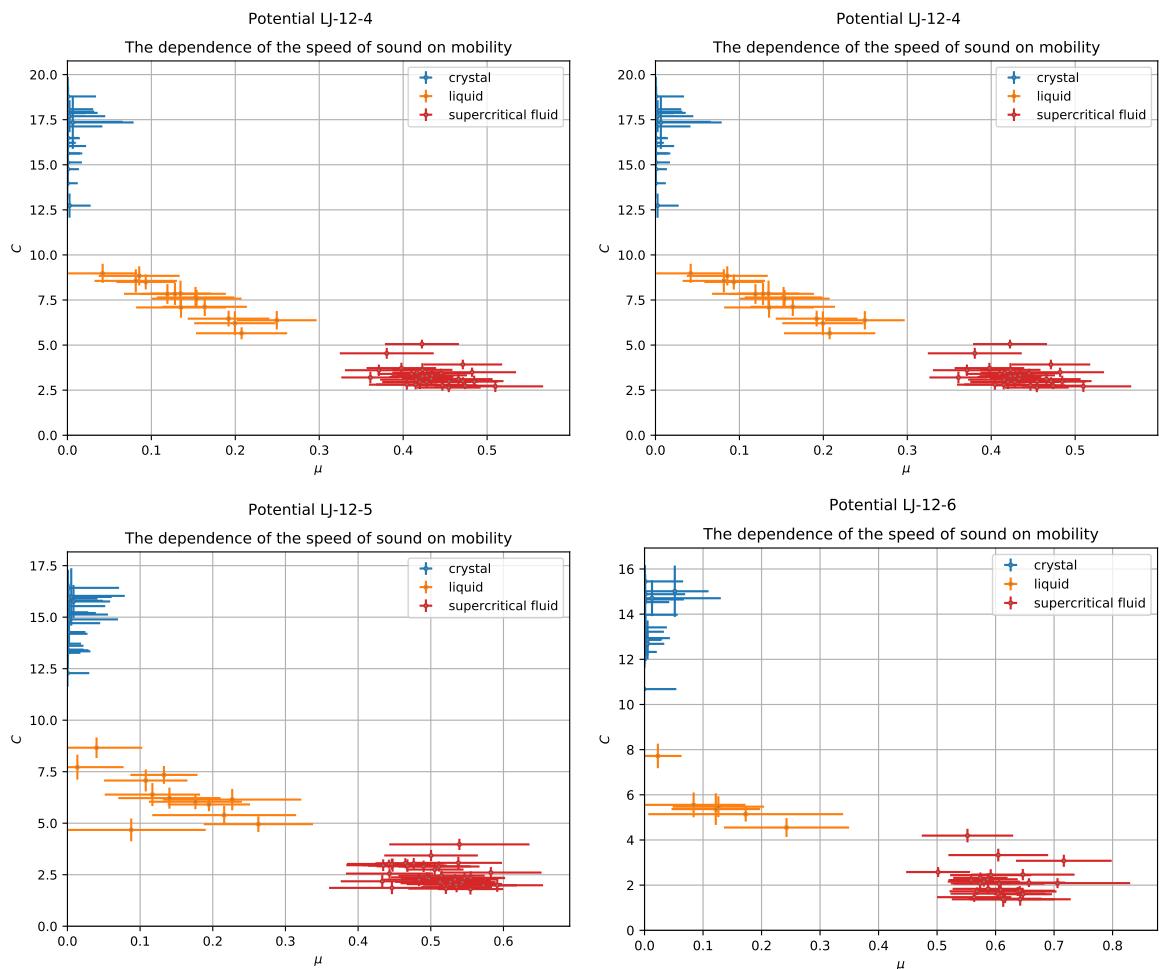


Рис. 3.7. Зависимость скорости звука от мобильности. Не доделана!