05.3

Кристаллизация твердых сфер вблизи стенки

© *В.П. Вешнев, Т.А. Нурлыгаянов*

Саратовский государственный университет
E-mail: vpveshnev@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 января 2011 г.

Методом классической молекулярной динамики изучается термодинамическая система твердых сфер вблизи идеальной стенки. Обнаружено, что при задании средней начальной плотности выше определенного значения в процессе выравнивания плотности система релаксирует к равновесному состоянию, состоящему из двух фаз. Вблизи стенки возникает кристалл примитивных пирамид твердых сфер, относящийся к тригональной сингонии. Далее находится изотропная жидкость, отделенная от кристалла переходным слоем. При увеличении средней плотности в результате кристаллизации в конфигурационном пространстве система приходит в состояние с увеличенной толщиной слоя кристалла у стенки и неизменными плотностями кристалла и находящейся с ним в равновесии изотропной жидкости.

В настоящее время статистическая теория систем твердых сфер (ТС) интенсивно развивается [1], модель ТС находит все более широкую область применения. Впервые теоретически обоснована возможность равновесного сосуществования в конфигурационном пространстве кристаллической около стенки и жидкой фаз ТС, разделенных переходным слоем [2]. При этом, следуя выводам пионеров метода молекулярной динамики (МД) [3], авторы полагали, что около стенки должен быть гранецентрированный кристалл кубической сингонии так, что в параллельных стенке плоскостях узлы решетки будут располагаться в вершинах квадратов. В [4] методом конфокальной микроскопии наблюдали осаждение из водной суспензии монодисперсных частиц кремнезема. Оказалось, что при этом частицы ложатся на подложку слоями, каждый из которых образует гексагональную плоскую решетку. Авторы аппроксимировали частицы сферами и сняли профили плотности образовавшегося кристалла. Возникшее противоречие представлений о симметрии кристалла вблизи стенки свидетельствует о недостатке экспериментальных данных о системе ТС. В численном эксперименте методом Монте-Карло ТС стенки изучались в [5]. При исследовании повышенной плотности около стенки авторы вплоть до безразмерной плотности 0.46 не обнаружили следов кристаллизации в жидкости.

В данной работе методом МД изучается фазовый переход в NVT-ансамбле систем, состоящих из $N = 6976$ гладких ТС, движущихся по законам классической механики. МД-ячейка выбрана в виде прямоугольной призмы, основанием которой является квадрат, лежащий в плоскости YZ с одной из вершин в начале декартовой системы координат. Стороны основания длиной A параллельны соответствующим осям координат. Высота призмы L выбирается в четыре раза больше стороны основания. что продиктовано необходимостью наблюдения состояний частей системы, достаточно удаленных от основания. Основание $X = 0$ считается твердой гладкой стенкой. Для имитации бесконечного слоя около стенки на гранях, перпендикулярных плоскости YZ, задаются периодические граничные условия. Известно [5], что вблизи твердой стенки в системе ТС наблюдается неоднородность плотности. Граничное условие при $X = L$ принимается как отражение сфер от перпендикулярной OX твердой стенки, координата X которой случайна на интервале диаметра для каждой приближающейся сферы. За единицу длины в работе принят радиус сферы.

Объемом системы считается объем, доступный центру сферы при ее движении по ячейке. В работе применяется безразмерная плотность η, имеющая смысл числа сфер в объеме сферы. Плотность кристалла η_c рассчитывается через среднее значение длины примитивного вектора кристалла, определяемое в результате численного МД-эксперимента. Средняя плотность в жидкости η_l рассчитывается через среднее число частиц в выбранном объеме.

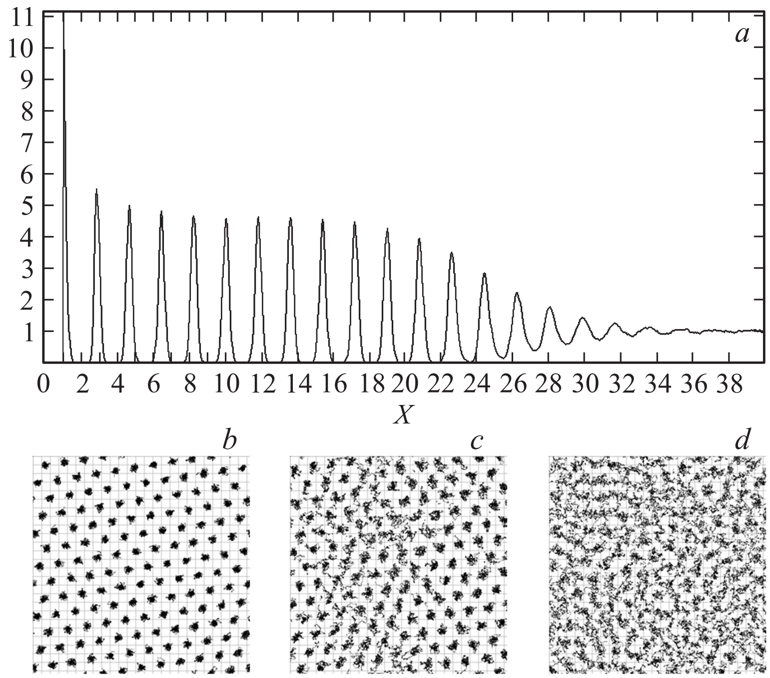
Ошибка за счет флуктуации параметров может быть оценена как $N^{-1/2}$. Для вычисления локальной плотности единица длины разбивалась на 20 интервалов, что по результатам двух тысяч наблюдений дает ошибку, сравнимую с вкладом в ошибку флуктуаций. Таким образом, возможная ошибка вычисляемых статистически результатов не превышает 1%.

Применяемый для расчетов метод МД позволяет получить точное решение задачи эволюции классической механической системы ТС. В результате становится возможным точно фиксировать во времени число частиц N в системе и, следовательно, среднюю плотность η_0. Если не принимать во внимание используемые в программе некоторые способы ускорения счета, то применяемый метод МД базируется на известных в литературе [6] методах. Исключение составляют периодические граничные условия, отражающие аксиальную симметрию системы. Отметим лишь, что для уверенности в достоверности расчетов нами были воспроизведены полученные методом Монте-Карло результаты работы [5].

В [3] показано, что в свободном пространстве, т. е. при отсутствии стенок, твердые сферы могут находиться либо только в изотропном, либо только в кристаллическом состоянии. Причем фазовый переход между этими состояниями имеет скачкообразный характер при плотности $\eta = 0.47$. Авторы [3] получили кубический гранецентрированный кристалл сфер.

Для устранения возможных влияний начальных условий на возникновение фазового перехода при равенстве нулю полного импульса и момента импульса генерировалась равновесная система с $\eta_0 = 0.45$. Затем в процессе изотермического сжатия граница $X = L$ медленно передвигалась до достижения заданного η_0. В результате система оказывалась в неравновесном состоянии с повышенной плотностью вблизи $X = L$. Самопроизвольный процесс релаксации системы к равновесному состоянию имел продолжительность до 300 000 соударений на одну сферу, что соответствует приблизительно $2 \cdot 10^9$ соударениям во всей системе. Состояние равновесия определялось путем сравнения результатов измерения с предыдущими результатами, полученными за 10 000 соударений на одну частицу до текущего измерения.

При исходной плотности $\eta_0 = 0.5016$ через 300 000 соударений на сферу система приходит в состояние изотропной жидкости, аналогичное состояниям, полученным в [1]. Образование неоднородности плотности вблизи стенки уменьшает равновесную плотность изотропного жидкого состояния до $\eta_l = 0.493$. При этом в пиках повышенной плотности сферы остаются в жидком состоянии. Этот факт устанавливался визуально из отметок в виде 500 положений центров сфер в пике плотности, снятых в проекции на плоскость YZ в среднем через одно соударение на частицу. Отметим, что на графиках (см. рисунок) приводится профиль относительной плотности, определяемый как отношение $\eta(x)/\eta_l$, где $\eta(x)$ — локальная плотность как функция X.



Равновесное двухфазное состояние системы $N = 6976$ жестких сфер при $\eta_0 = 0.510$, полученное после 80 000 столкновений на сферу; a — профиль относительной плотности. В пиках 1–13 наблюдается кристаллическая решетка. b, c, d — разрезы соответственно третьего, четырнадцатого и восемнадцатого пиков профиля плотности.

Здесь и в дальнейшем каждая точка профиля плотности получена методами математической статистики как результат 2000 измерений. При этом каждое значение снималось через одно соударение на сферу, т. е. через 3488 соударений в системе. Большее число измерений не уменьшает вычисленной ошибки результатов измерения статистических величин.

При $\eta_0 = 0.50162$ уже после 120 000 соударений на сферу в первых двух пиках у стенки возникает кристалл, имеющий в плоскости YZ гексагональную структуру, причиной возникновения которой является повышенная плотность около стенки, отмеченная в [5]. Структуры следующих неоднородностей отвечают свойствам жидкости. Они представляют собой переходный слой между кристаллом и жидкостью ТС. Плотность изотропной жидкости, находящейся в равновесии с кристаллом, $\eta_l = 0.490$.

На рисунке приводятся характеристики равновесного состояния, полученного при $\eta_0 = 0.510$. В плоскостях XZ у тринадцати пиков вблизи стенки возникла гексагональная структура сфер, что видно из профиля плотности *a* и фрагмента разреза *b*. На разрезах *c* и *d* представлена структура 14 и 18 пиков переходного слоя. Размером мы называем 500-кратную проекцию центров сфер, имеющих значение координаты X между двумя соседними минимумами плотности, на плоскость YZ, взятых в среднем через одно соударение в системе на частицу. Из графика профиля относительной плотности следует, что среднее расстояние между слоями кристалла 1.81. В совокупности с гексагональной решеткой в плоскости YZ это означает, что возникающий кристалл относится к тригональной (ромбоэдрической) сингонии с примитивной пирамидой. Плотность кристалла $\eta_c = 0.555$. Изотропная жидкость имеет одинаковые с кристаллом давление и температуру. Плотность жидкости $\eta_l = 0.490$. Характерной особенностью исследованных состояний является неизменность в пределах ошибки η_c и η_l при равновесии жидкой и кристаллической фаз.

При плотностях $0.490 \leqslant \eta_0 \leqslant 0.5016$ жидкость ТС не кристаллизуется и находится в „пережатом" состоянии. Это состояние весьма устойчиво. Мы наблюдали его на протяжении $2 \cdot 10^9$ соударений в системе при $\eta_0 = 0.5016$. Вероятно, этот „запас" плотности необходим системе для образования устойчивой кристаллической решетки. Когда в неравновесном процессе релаксации плотности идет рост кристалла около стенки, плотность жидкости уменьшается до η_l. Поэтому возникновение кристалла при $\eta_0 = 0.50162$ выражается в возникновении трех пиков, т. е. трех слоев с гексагональной упаковкой в каждом. Равновесная с кристаллом изотропная жидкая фаза не обладает свойством упругости. Увеличение плотности в ней приводит к росту кристалла до устранения внешнего воздействия, что напоминает свойство насыщенных паров реальных жидкостей. Для атермичной системы ТС изотермический процесс кристаллизации означает равенство нулю теплоты фазового перехода.

Таким образом, численный эксперимент методом молекулярной динамики показал:

— вблизи идеальной стенки твердые сферы образуют кристалл тригональной сингонии (КТС), группа симметрии которого есть подгруппа группы полупространства со стенкой;

— КТС равновесно сосуществует с жидкостью ТС в конфигурационном пространстве;

— полученная двухфазная система не обладает свойством упругости;

— равновесные плотности КТС $\eta_c = 0.555$ и жидкости $\eta_l = 0.490$ остаются постоянными во всей области средних плотностей конфигурационного сосуществования КТС и жидкости ТС;

— равновесные КТС и жидкость ТС разделены переходным слоем, имеющим толщину в $4-5$ диаметров сфер, причем форма переходного слоя и его толщина остаются постоянными во всей области сосуществования КТС и жидкости ТС.

Список литературы

[1] *James F. Lutsko* // Advanced in Chemical Physics. 2010. V. 144. P. 1–92.
[2] *Ohnesorge R., Lowen H., Wagner H.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50 (6). P. 4801–4809.
[3] *Alder B.J., Wainwright T.E.* // Molecular dynamics by electronics computers, Transport processes in statistical mechanics / Ed. I. Prigogine. N.Y., 1958.
[4] *Ramsteiner I.B., Jensen K.E., Weitzand D.T., Spaepen F.* // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. P. 011403.
[5] *Snook K., Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68 (5). P. 2134–2139.
[6] *Белкин А.А.* // Сиб. журн. индустриальной математики. 2006. Т. IX. № 4. С. 27–32.