

УДК 681.322:621.5.041:533.697:532.5:539.2

**Ю.К. ЧЕРНЫШЕВ***Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского "ХАИ", Украина***ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В ПЛОСКИХ КРИСТАЛЛАХ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА**

Молекулы представляются концентрическими сферами с областью постоянства потенциала парного взаимодействия. Применение оптимального по быстродействию алгоритма позволяет моделировать процесс кристаллизации. Изучаются изотермические процессы. Представлена зависимость потенциальной составляющей внутренней энергии от температуры. Найдены условия, при которых элементарной ячейкой плоского кристалла является квадрат.

**система, автомат, потенциал парного взаимодействия, событие, внутренняя энергия, фазовые переходы, кристаллизация**

**Введение**

Основные физические свойства твердого тела определяются свойствами атомов веществ, из которых оно состоит [1]. Пусть атому, имеющему номер  $k$ , сопоставлен четырехмерный вектор  $\vec{X}_k$  с компонентами  $\vec{x}_k$  вектора координат центра и  $\vec{v}_k$  вектора скорости. Поведение  $n$  атомов моделируется системой дифференциальных уравнений

$$\ddot{\vec{X}}_k = \vec{F}_k(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_n). \quad (1)$$

Рассмотрим модель атома, несколько более сложную, чем модель твердых сфер [2]. Обозначим символом  $\rho_{ij} = |\vec{x}_j - \vec{x}_i|$  расстояние между центрами модельных частиц. Введем взаимодействие следующим образом:

- если  $\rho_{ij} > D_{out}$ , то частицы перемещаются свободно;
- если  $D_{out} \geq \rho_{ij} > D_{in}$ , то потенциальная составляющая  $U$  полной энергии совместного движения обеих частиц отрицательна и постоянна;
- если  $\rho_{ij} = D_{in}$ , то частицы упруго отражаются друг от друга.

Каждая из частиц тем самым представлена двумя концентрическими сферами. Внутренние сферы с

одинаковыми радиусами  $R_{0i} = R_{0j} = D_{in} / 2$  абсолютно упруги; если расстояние между центрами частиц превышает сумму радиусов внешних сфер  $R_{1i}$  и  $R_{1j}$ , равную  $D_{out}$ , то частицы свободны. График зависимости потенциала  $U(\rho)$  от расстояния между центрами частиц приведен на рис. 1.

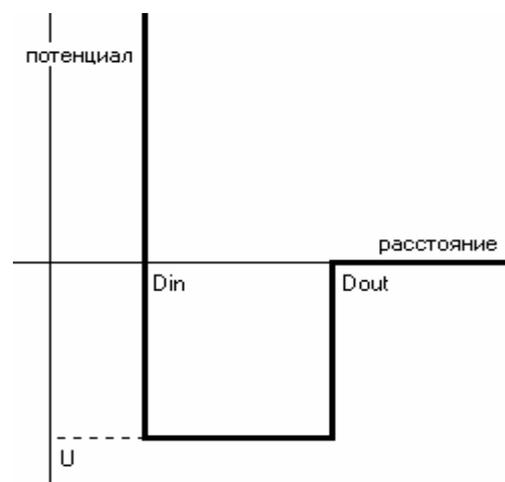


Рис. 1. График зависимости потенциала  $U(\rho)$  от расстояния между центрами частиц

**Формулирование проблематики**

В указанных условиях требуется численно решить систему уравнений (1). Целью является изучения поведения образца вещества при варьировании температуры, если полная энергия двух частиц, суммарный импульс и суммарный момент импульса

в процессе взаимодействия сохраняются. Это позволит оценить величину энергии, выделяющейся (или поглощающейся) в процессе фазовых переходов. В моменты времени, когда не выполняется ни одно из равенств  $\rho_{ij} = D_{out}$ ,  $\rho_{ij} = D_{in}$ , система уравнений (1) записывается в следующем виде:

$$\ddot{x}_k = \vec{v}_k = const, \dot{v}_k = 0. \quad (2)$$

Между этими моментами времени каждая из частиц перемещается прямолинейно с постоянной скоростью.

Требуется разработать эффективный метод для установления координат центров и скоростей всех модельных частиц в произвольный момент времени.

Система уравнений (1) должна быть решена с учетом соотношений (2). Стандартные методы численного решения в рассмотренной ситуации неприменимы [1 – 4], так как правые части уравнений системы содержат дельта-функции, зависящие от расстояний  $\rho_{ij}$ .

К настоящему времени развит аппарат дискретно-событийного программирования в применении к задачам физики [5 – 10]. В его основе лежат следующие постулаты:

- вводится понятие «события»; каждому событию соответствует некоторое значение времени  $t$ ;
- события рассматриваются в порядке возрастания моментов времени;
- после реализации ближайшего по времени события возникают новые события; для каждого из них вычисляется соответствующее значение параметра  $t$ , после чего событие ставится в очередь.
- Задачи формулируются следующим образом:
  - установить структуру событий и методы их обработки;
  - оценить влияние параметров потенциальной ямы на поведение модельного образца;
  - найти метод численного определения внутренней энергии.

## Решение поставленных задач

Оптимальная по затратам времени расчетов на ЭВМ схема приведена в [7 – 10]. Установлена ее эффективность в применении к изучению одноатомного газа [9, 10]. Очередность наступления событий строят на базе хипа [8, 9, 11]. Система модельных частиц в процессе расчетов представлена набором подсистем. Вводится новый тип событий, связанных с переходом из одной подсистемы в другую.

Автоматное представление модельных частиц предполагает, что в момент наступления события мгновенно изменяется внутреннее состояние, содержащее не только скорости, но и координаты центров модельных частиц. Это означает, что на каждом шаге вычисления, связанные с перемещением, относятся только к одной – двум частицам, а не ко всей их совокупности.

Во внутреннее состояние каждой модельной частицы входят также физические параметры: радиусы  $R_0, R_1$ , масса  $m$ , локальное время  $t_{loc}$ , момент времени  $t$  наступления ближайшего события, тип ближайшего по времени события  $event$ , номер объекта  $next$ , с которым должно произойти ближайшее по времени событие, мультииндекс  $[i, j]$  ячейки, в которой находится частица. Поскольку рассматривается простое вещество, параметры  $R_0, R_1, m$  для всех модельных частиц одинаковы, причем масса принимается равной единице, а глубина потенциальной ямы  $U = -1$ . Это упрощает процесс вычислений.

Данная расчетная схема является строго детерминистической в отличие от вариантов метода частиц, связанных с применением метода Монте-Карло [2, 5, 6].

События, характерные для рассматриваемой задачи, имеют следующую индексацию:

- «0» – упругое столкновение внутренних частей;
- «1» – столкновение внешних оболочек частиц изнутри;

«2» – столкновение внешних оболочек частиц снаружи;

«3» – упругое столкновение частицы с отражающей стенкой;

«1» – пересечение центром модельной частицы границы подобласти.

Процесс вычисления моментов наступления событий описан в [9].

Рассмотрим две частицы с номерами 1 и 2. Учет сохранения суммарных энергии, импульса и момента импульса при упругом отражении центральных частей приводит к следующим формулам, позволяющим вычислить скорости  $\vec{v}'_1, \vec{v}'_2$  после столкновения:

$$\begin{aligned}\vec{v}'_1 &= \vec{v}_1 + (\Delta\vec{v}, \vec{\mu})\vec{\mu}; \\ \vec{v}'_2 &= \vec{v}_2 - (\Delta\vec{v}, \vec{\mu})\vec{\mu},\end{aligned}\quad (3)$$

где  $\vec{\mu} = \frac{\Delta\vec{r}}{|\Delta\vec{r}|}$ ,  $\Delta\vec{r} = \vec{x}_2 - \vec{x}_1$ ,  $\Delta\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$ .

При обработке событий «1» и «2» необходимо учесть изменение величины суммарной потенциальной энергии. При внешнем столкновении (событие «2») скалярное произведение  $(\Delta\vec{v}, \vec{\mu})$  отрицательно и скорости изменяются согласно формулам

$$\begin{aligned}\vec{v}'_1 &= \vec{v}_1 + \lambda_2 \cdot \vec{\mu}; \\ \vec{v}'_2 &= \vec{v}_2 - \lambda_2 \cdot \vec{\mu},\end{aligned}\quad (4)$$

где  $\lambda_2 = 0,5 \cdot \left( (\Delta\vec{v}, \vec{\mu}) + \sqrt{\Delta_{\pm}} \right)$ ,

$$\Delta_{\pm} = (\Delta\vec{v}, \vec{\mu})^2 \pm 4U.$$

Событие «1» характерно тем, что  $(\Delta\vec{v}, \vec{\mu}) > 0$ . Если дискриминант  $\Delta_{\pm}$  неотрицателен, то в результате столкновения модельные частицы разлетаются со следующими новыми скоростями:

$$\vec{v}'_1 = \vec{v}_1 + \lambda_1 \cdot \vec{\mu}, \quad \vec{v}'_2 = \vec{v}_2 - \lambda_1 \cdot \vec{\mu}, \quad (5)$$

где  $\lambda_1 = 0,5 \cdot \left( (\Delta\vec{v}, \vec{\mu}) - \sqrt{\Delta_{\pm}} \right)$ .

Если  $\Delta_{\pm} < 0$ , то происходит упругое отражение, и формулы для пересчета скоростей совпадают с формулами (3).

При пересечении проницаемого участка границы подобласти из списка частиц, принадлежащих подобласти, в которой находилась частица до столкновения, вычеркивается ее номер. После нахождения мультииндекса ячейки, в которую переходит частица, список частиц в этой подобласти должен быть дополнен номером данной частицы.

## Результаты расчетов

Для иллюстрации приведены примеры расчетов, в которых количество частиц  $n$  равно тысяче. Каждому значению тепловой скорости соответствует начальная величина суммарной кинетической энергии  $Q_0$ :

$$Q_0 = 0,5 \cdot \sum_{k=1}^n (\vec{v}_k(0))^2 = 0,5 \cdot n \cdot v_{менл}^2. \quad (6)$$

Изотермичность поддерживается регулярным исправлением скоростей модельных частиц так, чтобы кинетическая энергия  $Q(t) = 0,5 \cdot \sum_{k=1}^n (\vec{v}_k(t))^2$  оставалась постоянной:

$$\vec{v}'_k(t) = \sqrt{\frac{Q_0}{Q(t)}} \cdot \vec{v}_k(t), \quad k = 1 \dots n. \quad (7)$$

Если тепловая скорость  $v_{менл}$  гораздо больше единицы, то влияние потенциальных ям незначительно, модельные частицы ведут себя как совокупность твердых сфер и давление обратно пропорционально объему рабочей области. При понижении тепловой скорости возникают и испаряются очаги конденсации, причем давление остается приблизительно постоянным вне зависимости от объема рабочей области. Наконец, при тепловой скорости, имеющей порядок единицы, очаги конденсации с течением времени сливаются в компактную совокупность модельных частиц. Для каждой из них в любой текущий момент времени можно подсчитать количество соседних частиц, удаленных от нее на расстояние, не превышающее  $2R_1$ . Общую совокупность модельных частиц можно разбить на классы,

собрав в класс 0 те из них, которые не имеют соседей, в класс 1 – имеющих двух соседей и т.д. Одной из характеристик фазового состояния моделируемого вещества является набор величин  $n_0, n_1, \dots$ , каждая из которых равна отношению количества частиц, входящих в соответствующий класс, к общему их количеству  $n$ . Обмен скоростями в процессе столкновений приводит к равенству среднеквадратических скоростей частиц, входящих в каждый класс, и скорости  $v_{\text{менл}}$ . Рассматриваемое представление вещества позволяет оценить потенциальную энергию  $U_{\text{sum}}$ , приходящуюся на одну частицу:

$$U_{\text{sum}} = \left( 0,5 \cdot \sum_{k=1}^{n_{\text{max}}} k \cdot n_k \right), \quad (8)$$

где  $n_{\text{max}}$  – максимальный номер непустого класса.

При дальнейшем понижении тепловой скорости наблюдаются фазовые переходы, заключающиеся в изменении степени близости порядка. Состояние, близкое к жидкому, наблюдается при соблюдении ближнего порядка и нарушении дальнего. При некотором значении тепловой скорости, зависящем от отношения ширины потенциальной ямы к ширине центральной части, т.е. от величины  $\delta = \frac{R_1 - R_0}{R_0}$ , начинается процесс кристаллизации, характеризующийся возникновением дальнего порядка. В двумерном случае разнообразие форм ячеек кристаллов невелико. Если  $\delta < 0,5$  или  $\delta > 1$ , то основная ячейка возникающих плоских кристаллов является правильным треугольником, что соответствует плотной упаковке кругов. Числа  $n_m$  при выполнении условия  $\delta < 0,5$  отличны от нуля, только если  $m \leq 6$ . Если же  $0,5 < \delta < 1$ , то числа  $n_8$  (а также  $n_7$ ) оказываются ненулевыми. Это значит, что для некоторых частиц количество соседних равно восьми. С понижением тепловой скорости объем класса 8 растет, а количество частиц в остальных классах резко уменьшается, что соответствует увеличению доли частиц, входящих в кристаллы с квадратной формой основной ячейки.

Процесс модельной кристаллизации сопровождается появлением плоских дислокаций. В случае треугольной формы ячеек основным видом дефектов являются «дырки» или их линейные последовательности. Если ячейки – квадраты, то дислокации более разнообразны. Правильность кристалла зависит от скорости снижения температуры: чем быстрее охлаждается образец, тем больше вероятность возникновения неправильностей.

В данной работе рассматривается обратный процесс. Параметр  $\delta$  принят равным 0,5; начальное значение температуры, пропорциональной квадрату средней тепловой скорости, принимается малым. Затем с шагом 0,01 производится увеличение тепловой скорости, что соответствует подведению энергии извне. При каждом значении модельной температуры после установления теплового равновесия подсчитывается потенциальная составляющая внутренней энергии  $U_{\text{sum}}$  одной частицы.

Зависимость величины  $U_{\text{sum}}$  от температуры приведена на рис. 2.

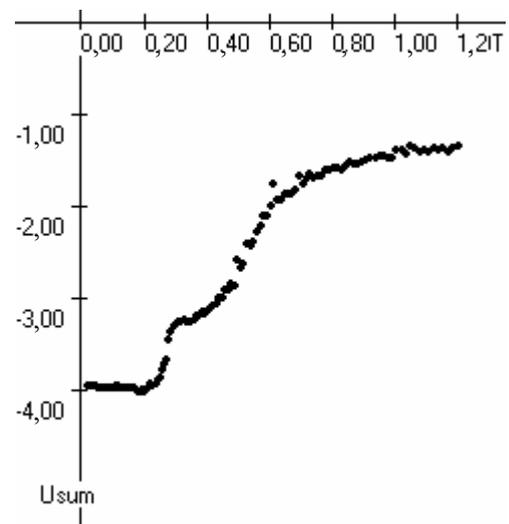


Рис. 2. Зависимость потенциальной составляющей внутренней энергии от температуры

Круто падающие участки диаграммы  $(T, U_{\text{sum}})$  соответствуют фазовым переходам.

На рис. 3 приведено расположение модельных частиц при  $T = 0,2$ .



Рис. 3. Состояние образца с преобладанием ячеек квадратной формы при низких температурах

При  $T = 0,3$  основной формой ячеек является равносторонний треугольник (рис. 4).

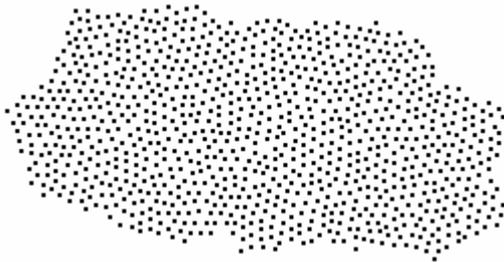


Рис. 4. Перекристаллизация, связанная с изменением формы основной ячейки и поглощением энергии

Дальнейшее повышение температуры в интервале  $0,40 < T < 0,55$  приводит к потере дальнего порядка и появлению жидкой фазы, что также требует подведения энергии извне, причем для полного перехода от кристаллической фазы к жидкой в данном случае требуется приблизительно в два раза больше энергии, чем в процессе перекристаллизации, рассмотренном выше. Температура плавления также оказывается в два раза большей, чем температура перекристаллизации.

Поскольку модельный образец помещен в область конечных размеров, то дальнейшее повышение температуры приводит к состоянию подвижного равновесия двух фаз – жидкой и газообразной, что выражается в наличии горизонтального участка графика потенциальной составляющей внутренней энергии на рис. 2 и 5 при температурах, больших, чем  $0,70$  условных единиц.

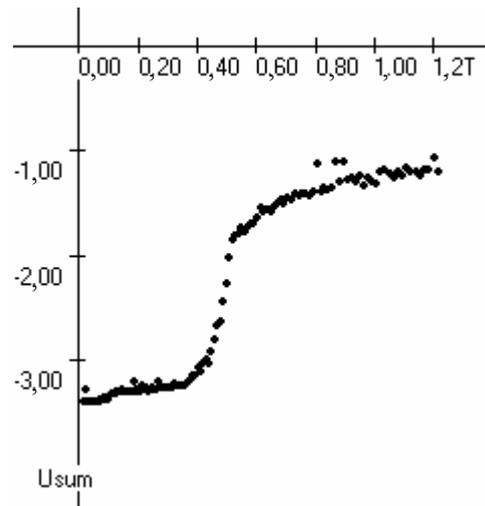


Рис. 5. Зависимость потенциальной составляющей от температуры при  $\delta = 0,284$

Реальные величины температур фазовых переходов вычисляются путем применения методов подобию. Например, если экспериментально замеренная температура плавления равна  $300$  К, то переход в кристаллическое состояние с квадратной ячейкой должен наблюдаться при температуре, в два раза меньшей, т.е. при  $150$  К. Эти соотношения справедливы, если  $\delta = 0,5$ .

Для установления температурного равновесия в процессе вычислительного эксперимента при каждом текущем значении температуры и при количестве модельных частиц, равном  $1000$ , требуется порядка  $10^6$  событий. При повышении скорости нагрева в образце одновременно существуют участки кристаллической структуры с квадратными и треугольными ячейками и участки в жидком состоянии. Получение графика на рис. 2 потребовало  $40$  мин времени вычислений на компьютере с тактовой частотой  $2$  ГГц.

## Заключение

При большом количестве объектов для обеспечения эффективности численного решения исходной системы дифференциальных уравнений целесообразно применение дискретно-событийного алго-

ритма, что резко сокращает затраты машинного времени.

Рассмотрен лишь один тип модельного потенциала. В то же время интерес представляет поведение образца при других значениях параметра  $\delta$ .

Предложенный метод моделирования вещества может получить развитие по следующим направлениям.

- Формулы пересчета скоростей (3) – (5) применимы как в двумерном, так и в трехмерном случае.

- Переход к смеси веществ также не представляет трудности. Однако возможные формы простейших ячеек гораздо более разнообразны.

- При некотором усложнении формы потенциала, сводящемуся к заданию не только прямоугольной ямы, но и барьера, возникает возможность численного моделирования химических преобразований.

- Для описания более сложной структуры потенциала с целью сохранения основного алгоритма следует применить кусочно-постоянную аппроксимацию.

- В процессе вычислений выяснилось, что при достаточно низких температурах образец в целом ведет себя как упругое тело заданной формы. Это дает возможность эффективно моделировать столкновения с препятствиями.

### Литература

1. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1969. – 560 с.
2. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. – М.: Мир, 1981. – 320 с.
3. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике. – М.: Мир, 1990. – 360 с.

4. Поттер Д. Вычислительные методы в физике. – М.: Мир, 1975. – 392 с.

5. Alder, B.J., Wainwright T. Molecular dynamics by electronic computers // Proc. of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics (ed. I. Prigogine). – 1958. – P. 97-131.

6. Kerr W., Spears D., Spears W., Thayer D. Multi-agent Sweeping and Obstacle Avoidance / Springer-Verlag // Lecture Notes in Computer Science. – 2004. – Vol. 3228. – P. 87-97.

7. Чернышев Ю.К. Прямое моделирование течения газа в каналах сложной формы при малых числах Кнудсена // Труды межд. НТК «Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования». – Х.: Ин-т проблем машиностроения НАН Украины. – 1997. – С. 238-240.

8. Чернышев Ю.К. Применение теории систем для алгоритмизации прямого математического моделирования течения газа // Двигатели внутреннего сгорания. – 2004. – № 2. – С. 44-47.

9. Чернышев Ю.К. Решение задач имитационного моделирования поведения большого количества модельных частиц. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т "ХАИ", 2006. – 58 с.

10. Левин С.С., Лоян А.В., Чернышев Ю.К. Трехмерное имитационное моделирование газодинамических процессов в стационарном плазменном двигателе в предпусковом состоянии // Открытые информационные и компьютерные технологии. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т "ХАИ", 2006. – Вып. 31. – С. 82-94.

11. Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р. Алгоритмы. Построение и анализ. – М.: МЦНМО, 2000. – 956 с.

*Поступила в редакцию 1.06.2007*

**Рецензент:** канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. Н.П. Лазарев, ФТИ АН Украины, Харьков.