

COMPUTER SIMULATION
OF PROPERTIES OF
SOLIDS AND LIQUIDS

AI. AI. BERLIN,
N. K. BALABAEV

The close packing, melting and vitrification, diffusion and some mechanical properties (elasticity, plasticity and fluidity) of systems of hard disks and ellipses on a plane are considered. The results are achieved through computer simulation. As shown, such simple models qualitatively imitate many properties of condensed (solid and liquid) states of real crystal and amorphous bodies.

Рассмотрены упаковка, плавление, стеклование, диффузия, а также некоторые механические свойства – упругость, пластичность, ползучесть, течение систем твердых дисков и эллипсов на плоскости. Результаты получены методами компьютерного моделирования. Показано, что такие простые модели качественно имитируют многие свойства конденсированного (твердого и жидкого) состояния реальных кристаллических и аморфных тел.

© Берлин Ал.Ал., Балабаев Н.К., 1997

ИМИТАЦИЯ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ал. Ал. БЕРЛИН, Н. К. БАЛАБАЕВ

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенную роль компьютеры в научных исследованиях играют там, где требуется огромное количество численных расчетов или задачи не могут быть решены простыми аналитическими методами, в частности задачи многих тел. Так, описание поведения твердых аморфных и жидких тел – одна из наиболее трудных задач для теоретиков.

В реальных телах частицы (молекулы и атомы) связаны друг с другом силами различной величины и природы: с помощью химической связи, межмолекулярных водородных и других взаимодействий, электростатическими и электромагнитными силами. Потенциалы взаимодействия сложным образом зависят от расстояния и направления. Очевидно, в таком общем виде понять и описать свойства тела невозможно или чрезвычайно трудно, нужны существенные упрощения. Для кристалла таким упрощением являются строгая повторяемость в пространстве и идентичность свойств кристаллической ячейки, состоящей из сравнительно небольшого количества частиц, для идеального газа – практически полное отсутствие взаимодействия между частицами в основное время их существования (время столкновения частиц много меньше времени между столкновениями). Реальные кристаллические тела и реальные газы обычно рассматриваются при небольших отклонениях (теория возмущений) от этих идеальных моделей: различные дефекты в кристаллах, небольшое притяжение между частицами, их ненулевой объем в газах. Ситуация наиболее сложна в твердых аморфных телах и жидкостях, которые невозможно рассматривать ни как кристалл, ни как идеальный газ с небольшими отклонениями.

Возникают вопросы, какие взаимодействия качественно определяют поведение и свойства плотных неупорядоченных тел (жидкости и стекла) и что можно было бы выбрать за базовую простейшую модель, усложняя которую далее можно было бы приблизиться к описанию реальных тел.

Пионером и инициатором применения модели твердых сфер для анализа структуры неупорядоченных тел был крупнейший английский ученый и философ Джон Бернал [1, 2]. Развитие компьютерной

техники дало принципиально новые возможности для анализа и исследования таких задач.

О МЕТОДАХ РАСЧЕТА

В этом разделе изложены основные приемы компьютерного моделирования.

Расчет траекторий движения частиц

При компьютерном моделировании поведения молекулярной системы исходят из упрощенного представления атомов и молекул и взаимодействий между ними. Чаще всего отдельный атом представляется в виде материальной точки (частицы), движение которой подчиняется классическому закону Ньютона:

$$m\ddot{\vec{a}} = \vec{F}, \quad (1)$$

где масса частицы m , умноженная на ее ускорение $\ddot{\vec{a}}$, равняется действующей на частицу силе \vec{F} . Закон Ньютона выполняется в каждый момент времени t для всех частиц, составляющих молекулярную систему.

Если рассмотреть очень маленький интервал времени (обозначим его h), то силу \vec{F} в течение этого времени с достаточно высокой точностью можно считать постоянной. Положение частицы $\vec{r}(t)$ и ее скорость $\vec{v}(t)$ изменятся за время h незначительно и с учетом закона (1)

$$\begin{aligned} \vec{v}(t+h) &\approx \vec{v}(t) + h \frac{\vec{F}}{m}, \\ \vec{r}(t+h) &\approx \vec{r}(t) + h \vec{v}(t). \end{aligned} \quad (2)$$

При этом точность, с которой выполняются эти приближенные равенства, будет тем выше, чем меньше шаг h .

Допустим, что мы умеем вычислять действующие на частицы силы и что эти силы зависят только от взаимного расположения частиц, так что

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad i = 1, \dots, N. \quad (3)$$

Индексом i здесь обозначен номер частицы. Общее число частиц положено равным N . Тогда если в начальный момент времени $t=0$ заданы координаты и скорости всех частиц, то по формуле (3) можно найти действующие на них силы и по формулам (2) для каждой из частиц найти ее новые координаты $\vec{r}_i(t+h)$ и скорости $\vec{v}_i(t+h)$ в момент времени $t=h$. Точно так же, зная координаты и скорости всех частиц при $t=h$, можно определить их значения в момент времени $t=2h$, затем $3h$, $4h$ и т.д. Поступая таким образом, можно проследить за поведением молекулярной системы, отвечающей выбранным начальным данным и заданным силам взаимодей-

ствия между частицами. В частности, имея значения координат всех частиц в компьютере, можно вывести пространственное изображение молекул на экран графического дисплея. Организовав вывод таких изображений в последовательные моменты времени, мы увидим тепловое движение молекул (молекулярное кино), обусловленное взаимодействием частиц.

Периодические граничные условия

В численном эксперименте моделируется поведение сравнительно небольшого числа молекул. Для того чтобы при этом воспроизвести макроскопические свойства тел, применяется математический прием — вводятся периодические граничные условия. Для этого все пространство условно разбивается на одинаковые ячейки, имеющие форму прямоугольных параллелепипедов. Одна из них принимается за основную (называемую еще расчетной) ячейку. В нее помещают несколько сот или тысяч молекул изучаемого вещества. Содержание всех остальных ячеек считается эквивалентным основной и отличается только соответствующим сдвигом координат частиц.

Согласно описанной процедуре, каждой молекуле в расчетной ячейке ставится в соответствие множество ее образов в других ячейках. При расчете сил, действующих на данную частицу, принимаются во внимание взаимодействия не только с частицами, находящимися в той же ячейке, но и с их образами в соседних ячейках. В то же время, что очень важно, поскольку в каждый момент времени координаты всех частиц в любой из ячеек могут быть точно восстановлены по соответствующим координатам частиц в расчетной ячейке, то решать уравнения движения необходимо только для последних.

Каким должно быть N ?

Окружающие нас тела состоят из очень большого числа молекул. В одном стакане воды, например, число молекул порядка 10^{25} . И если это даже не вода, а воздух, то и тогда их будет очень много. Чтобы понять, сколь велики эти числа, обратим внимание только на тот факт, что общее число людей, когда-либо живших на Земле, в миллиарды раз меньше.

Ясно, что прямое имитационное моделирование столь большого числа взаимодействующих молекул невозможно. Но в этом и нет необходимости. Если взглянуть на отдельную частицу, то ее мгновенное поведение полностью определяется взаимодействием всего лишь с несколькими десятками частиц из близлежащей окрестности. Это обстоятельство позволяет надеяться, что свойства модельной молекулярной системы перестанут изменяться с ростом размеров расчетной ячейки и числа частиц в ней уже для N , равного нескольким сотням или тысячам в зависимости от характера межчастичных взаимодействий. Вычислительные эксперименты подтверждают

это предположение. Многие свойства конденсированных неупорядоченных тел могут быть поняты на модельных молекулярных системах, содержащих 10^2 – 10^4 частиц.

Межмолекулярные взаимодействия

Между молекулами в реальных телах действуют силы различной природы. В компьютерном эксперименте взаимодействия между частицами задаются потенциальными функциями, эффективно отражающими те или иные черты этих сил.

Обозначим через $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ потенциальную энергию модельной молекулярной системы. Задание этой функции полностью определяет взаимодействия между частицами. Так, например, сила \vec{F}_i , действующая на i -ю частицу, получается дифференцированием U по соответствующим координатам частицы. Это можно записать в виде

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$$

(приведенная запись означает, что x -я компонента силы получается дифференцированием по x_i , y -я — по y_i , z -я — по z_i).

Обычно полагают, что потенциальная энергия молекулярной системы может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий:

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j).$$

Здесь $u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ — энергия взаимодействия двух частиц с номерами i и j , зависящая только от расстояния $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ между ними. При наличии в системе периодических граничных условий наряду с j -й частицей рассматриваются также все образы этой частицы в соседних ячейках, и из всех расстояний r_{ij} выбирается наименьшее. Оно-то и подставляется в формулу для вычисления энергии (это так называемый метод ближайшего образа).

Для одинаковых частиц имеется только одна функция $u(r)$, задающая парные взаимодействия: $u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$. Если молекулярная система состоит из частиц двух сортов, то таких функций уже три: по одной для взаимодействий частиц каждого сорта между собой и одна для взаимодействий частиц разных сортов.

В простейшем случае взаимодействие частиц характеризуется двумя параметрами: радиусом частиц R и глубиной потенциала парного взаимодействия ϵ_0 . Такие частицы носят название ван-дер-ваальсовых. При сближении двух частиц на расстояние, меньшее суммы их радиусов, на частицы действует расталкивающая сила. Если же расстояние между ними больше суммы радиусов, то они притягивают-

ся. Оптимальное взаимное расположение двух частиц достигается при их соприкосновении. В аналитической форме такая зависимость представляется в виде

$$U_{LJ}(r) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{2R}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{2R}{r} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

Это известный потенциал Леннард-Джонса. С ростом r он быстро стремится к нулю (как $1/r^6$), оставаясь отличным от нуля при любом r . При компьютерном моделировании конденсированной системы из ван-дер-ваальсовых частиц вместо потенциала Леннард-Джонса обычно используется модифицированный потенциал:

$$u(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(R_{\text{int}}), & r \leq R_{\text{int}}, \\ 0, & r > R_{\text{int}}, \end{cases} \quad (4')$$

отличный от нуля только для относительно небольших r , меньших радиуса взаимодействия R_{int} . Обычно $R_{\text{int}} = 4R$, что обеспечивает близость поведения молекулярных систем с взаимодействиями (4) и (4'), однако в последнем случае требуются несоизмеримо меньшие вычислительные ресурсы.

Другой пример потенциала парного взаимодействия — это потенциал упругих шаров:

$$u(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} K_r (r - 2R)^2, & r \leq 2R, \\ 0, & r > 2R. \end{cases} \quad (5)$$

Константа упругости K_r характеризует жесткость шаров. Шары радиуса R не взаимодействуют, если расстояние между их центрами превышает сумму радиусов, и расталкиваются с силой, пропорциональной отклонению этого расстояния от суммы радиусов шаров в противном случае.

Третий пример можно рассматривать как предельный случай потенциала упругих шаров при $K_r \rightarrow \infty$. Расчет траекторий движения твердых шаров (либо дисков в двумерном случае) производится по процедуре, отличной от приведенной ранее. В этом случае между столкновениями шары движутся равномерно и прямолинейно, а в моменты парных столкновений обмениваются составляющими скоростей, направленными вдоль линии, соединяющей центры шаров. Имитация движения твердых шаров состоит в циклическом повторении трех шагов:

- 1) находится время ближайшего столкновения;
- 2) все частицы перемещаются вдоль направлений их движения на расстояния, пропорциональные скоростям частиц и промежутку времени до столкновения;
- 3) изменяются скорости столкнувшихся частиц.

Вычисляемые величины

В процессе имитации поведения молекулярной системы в каждый момент времени $t_s = sh$, $s = 1, 2, \dots$,

находятся координаты \vec{r}_i и скорости \vec{v}_i всех частиц, вычисляются потенциальная энергия U и силы \vec{F}_i , действующие на каждую из частиц. Эти данные сразу же обрабатываются для получения некоторых мгновенных и усредненных по времени счета характеристик системы. Кроме того, периодически координаты и скорости частиц запоминаются в файле на диске для последующей (скорее всего, неоднократной) их обработки. Одна из полезных программ такой обработки – это программа визуализации молекулярного движения (молекулярное кино).

В процессе имитации, как это следует из уравнений движения, сохраняются полная энергия системы $E = K + U$ и ее импульс \vec{P} . Кинетическая энергия и импульс системы вычисляются по известным скоростям частиц:

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2}, \quad \vec{P} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i.$$

Сохранение E и \vec{P} в процессе расчета движения системы служит хорошим контролем правильности вычислений. По точности сохранения полной энергии системы также судят о правильности выбранной величины шага интегрирования уравнений движения h .

Температура системы в соответствии с выводами статистической механики определяется через среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на одну степень свободы:

$$k_B T = \frac{2K}{3N - 3},$$

где k_B – константа Больцмана. Чтобы привести температуру системы к требуемому значению, итерациями подбирают необходимое для этого значение полной энергии.

Формулы для давления имеют более сложный вид:

$$P = \frac{1}{3V} \left[2K - \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} (\vec{r}_j - \vec{r}_i) \vec{F}_{ij} \right].$$

Здесь \hat{j} означает, что наряду с j -й частицей рассматриваются также все ее образы в соседних ячейках и выбираются координаты той частицы, которая оказалась ближе всего к i -й частице; \vec{F}_{ij} – сила, действующая на i -ю частицу со стороны \hat{j} -й; V – объем расчетной ячейки. Аналогичный вид имеют формулы для вычисления давления по разным направлениям. Непрерывным изменением размеров расчетной ячейки можно добиться предписанных значений давления вдоль ее осей, что бывает осо-

бенно важно при изучении механических характеристик твердых тел.

Наряду с величинами, характеризующими термодинамическое состояние системы, могут вычисляться и другие ее свойства, определяемые как функции координат и скоростей частиц. Можно, к примеру, следить за смещениями отдельных частиц и вычислить коэффициенты их самодиффузии; рассчитать среднее время смены ближайших соседей у частицы и множество других характеристик и их зависимостей от температуры, давления, напряжений в образце и т.п.

Пространственные и временные масштабы

Вычислительные эксперименты с молекулами позволили заглянуть в области времени и пространства, недоступные никаким другим физическим приборам. Их можно сравнить с микроскопом удивительной разрешающей силы. При имитации движения молекулярной системы, состоящей из ван-дер-ваальсовых частиц, величина шага численного интегрирования h является величиной порядка 10^{-14} с. Характерное время парного взаимодействия примерно в 100 раз больше ($\approx 10^{-12}$ с). Линейные размеры расчетной ячейки при моделировании конденсированной фазы не превышают десятков ангстрем, а общее число частиц не превышает, как правило, нескольких тысяч. При этом характерный вычислительный эксперимент имитирует поведение молекулярной системы в течение ≈ 100 пс (10^{-10} с) и длится несколько часов на самых мощных современных компьютерах.

Как тут не вспомнить А. ван Левенгука, в XVII веке открывшего микроскоп и увидевшего невиданные ранее мельчайшие микроорганизмы. Однако после первого восхищения последовала реакция: как сузился горизонт!

По-видимому, похожая реакция наблюдалась и при первых компьютерных экспериментах с молекулами. Разница, однако, состояла в том, что рост возможностей вычислительных машин произошел столь быстро, что наряду с удивительным разрешением значительно возросли возможности увеличения масштабов имитируемых молекулярных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Структура, упаковка и фазовые переходы

Остановимся на результатах, полученных для двумерных (на плоскости) ансамблей твердых частиц различной формы.

Следует отметить, что плоские системы дисков и эллипсов могут находиться как в упорядоченном (кристаллическом), так и в разупорядоченном (аморфном) состоянии. Эти понятия структурные. В кристалле существует дальний порядок, когда

расположение всех частиц друг относительно друга периодически повторяется. При наличии теплового движения в этом случае следует говорить не о мгновенном положении частиц, а о среднем значении координат центров масс частиц. В аморфном состоянии порядок в расположении близких друг к другу частиц сохраняется, а при удалении частиц друг от друга накапливаются случайные отклонения в положениях, и на больших расстояниях эти положения становятся некоррелированными.

Расстояние, на котором частицы “забывают” друг о друге, называется радиусом корреляции. Очевидно, что при таком определении аморфные состояния могут различаться по степени упорядоченности, которую можно характеризовать радиусом корреляции.

Отсутствие теплового движения

Системы абсолютно твердых частиц при наличии внешнего давления и отсутствии теплового движения стремятся к наиболее плотной упаковке. Для дисков это гексагональный кристалл, для эллипсов – он же, растянутый или сжатый в одном из направлений (рис. 1). Какие причины могут помешать системе закристаллизоваться при $T = 0$?

Существуют по меньшей мере три фактора, которые могут препятствовать кристаллизации: 1) неудобная для кристаллизации граница в системах конечного размера [1]; 2) случайное пространственное распределение частиц разного размера (когда система состоит из смеси частиц разного размера) и запрет на обмен соседями в процессе уплотнения системы и 3) случайная ориентация частиц (например, эллипсов [3, 4]) и запрет на существенное изменение взаимной ориентации частиц. Термодинамическому равновесию бесконечно большой системы частиц разного размера, то есть наибольшей плотности, соответствует смесь кристаллов из частиц одинакового размера и одинаковой ориентации. При наличии одного из указанных факторов или их комбинации формируются случайные упаковки, среди которых, безусловно, существует наиболее плотная для данной системы. Запреты в реальных

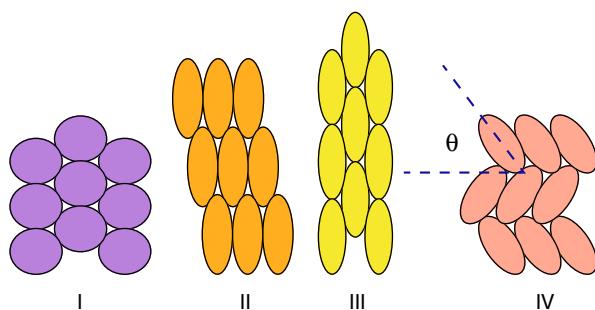


Рис. 1. Кристаллические структуры из дисков (I) и эллипсов (II–IV)

системах могут носить топологический, как в полимерных стеклах (обмен соседями требует разрыва химических связей), или кинетический характер, когда образования случайной упаковки, то есть стеклообразного состояния, добиваются быстрым охлаждением системы и значительные трансляционные или вращательные (а часто внутримолекулярные вращательные) перегруппировки не успевают происходить.

Рассмотрим плотнейшую упаковку системы дисков, состоящей из частиц двух размеров [5]. Если диски каждого сорта (размера) случайно распределены в пространстве и выполнено условие 2), то между соседними частицами с неизбежностью появляются зазоры, величина которых при небольшой разнице в размерах частиц ($\delta = (r_2 - r_1)/r_1$) пропорциональна этой разнице. Можно показать, что плотность упаковки (ρ) в такой системе меньше, чем у гексагонального кристалла ($\rho_0 = \pi/2\sqrt{3} \approx 0,907$), и уменьшается пропорционально средней величине зазора и, следовательно, величине δ по закону $\rho/\rho_0 = (1 - \delta/2)$ при значениях $\delta < 0,2$. При большой разнице в размерах частиц плотность упаковки практически перестает зависеть от δ (рис. 2).

Поскольку зазоры распределены случайно как по величине, так и в пространстве и частицы разных размеров также случайно расположены, то появляется неупорядоченность в системе, радиус корреляции уменьшается по мере роста разницы размеров частиц. Чем меньше разница размеров частиц, тем выше плотность упаковки и выше степень упорядоченности системы.

Таким образом, для плотных упаковок дисков на плоскости при $T = 0$ существует плавный переход по плотности и степени упорядоченности от кристаллического к аморфному состоянию. Следует отметить, что это новый результат. До недавних пор считалось, что в системах твердых дисков и сфер существуют только два дискретных состояния:

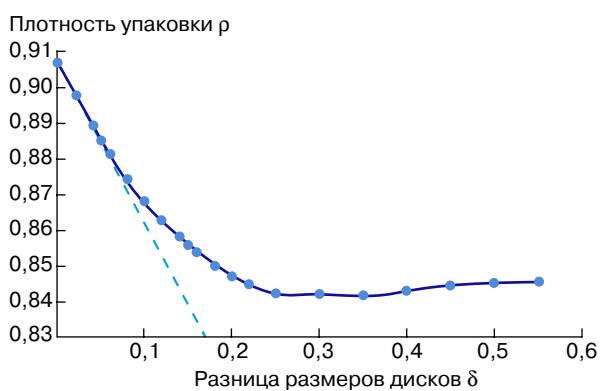


Рис. 2. Зависимость плотности упаковки ρ бинарной системы дисков состава 1 : 1 от разницы размеров частиц δ

кристалл и стекло, наиболее плотная случайная упаковка с конкретным значением плотности, отличным от плотности кристалла [6]. По-видимому, такое мнение было связано с тем, что промежуточные состояния занимают сравнительно узкую область, в частности при разнице размеров дисков от 0 до $\sim 0,2$.

Системы твердых дисков с тепловым движением

В системе твердых дисков одного размера наблюдается постепенное падение плотности по мере роста температуры вплоть до некоторого значения, при котором происходит резкое падение (скачок) плотности и затем вновь плавное ее снижение. Система имитирует плавление кристалла — фазовый переход первого рода. На самом деле, как показали специальные подробные исследования на очень больших системах при числе частиц около 100 000 [7] для двумерных систем, это не истинный переход первого рода, а наличие узкого температурного интервала, слева от которого — кристалл, справа — жидкость, а внутри — промежуточная фаза, “гексатик”.

Для бинарной системы также наблюдается такого типа фазовый переход, который постепенно (плавное уменьшение скачка плотности) при росте разницы в размерах частиц выражается (при $\delta \approx 0,23$) в переход твердое тело (стекло) — жидкость без скачка плотности и коэффициента температурного расширения, равного для систем твердых частиц теплоемкости. Температуры переходов ($T/P \approx (0,1-0,11)d^2$, где T , P и d — температура, давление и диаметр частиц) близки для всех систем.

Результаты эти соответствуют известному из кристаллографии правилу о том, что для сокристаллизации двух близких по структуре веществ размеры их молекул не должны различаться более чем на определенную величину [8].

Отметим три удивительных результата. Первый — температура перехода практически одинакова для систем с разными размерами частиц, хотя скачок плотности уменьшается по мере роста δ ; второй — плотность жидкости при одной и той же температуре (перехода и выше) увеличивается линейно с δ (рис. 3), в то время как плотность твердого тела при $T = 0$ уменьшается с δ (рис. 2); третий — системы, плохо упорядоченные при $T = 0$, плавятся со скачком плотности.

Механические свойства и диффузия

Со структурной точки зрения тела делятся на кристаллические и аморфные, с механической — на твердые и жидкые. Переход из жидкого в аморфное твердое (стеклообразное) состояние называется стеклованием. Твердое и жидкое состояния обычно определяются с точки зрения способности тела сопротивляться изменению формы, то есть сдвигом

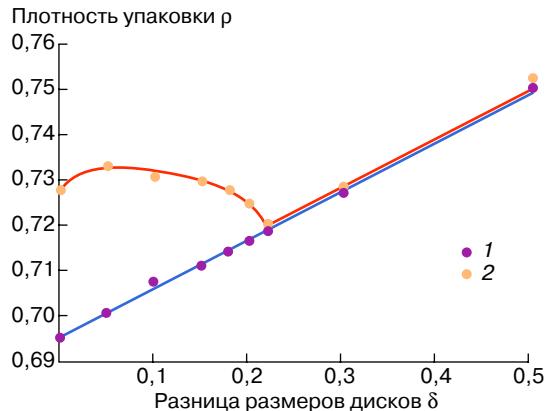


Рис. 3. Зависимость плотности упаковки бинарных систем дисков в твердом (1) и жидком (2) состояниях вблизи температуры перехода

вым нагрузкам, поскольку именно они и определяют изменение формы.

В изученных плоских системах твердых дисков и эллипсов различия между необратимой деформацией твердого тела (пластическая деформация) и течением в жидком состоянии можно представить следующим образом. Для пластической деформации необходимо высокое значение сдвигового напряжения (предела текучести), она сопровождается увеличением объема системы (уменьшением числа контактов между частицами при $T = 0$) и локализацией деформации в виде полос сдвига. При жидкоподобном течении необратимая деформация возможна при очень низких сдвиговых напряжениях, объем системы не меняется (число контактов при

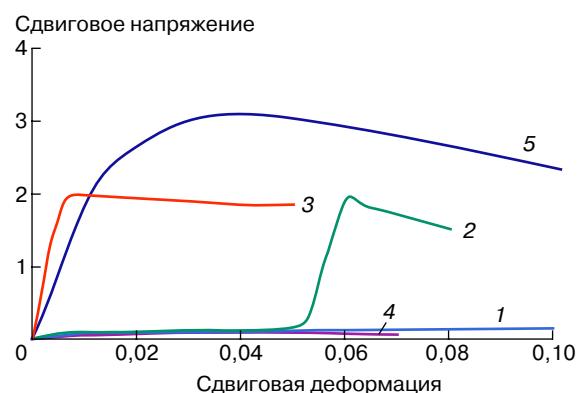


Рис. 4. Диаграммы сжатия ($\sigma_y > \sigma_x = 2$) систем гладких эллипсов при $T = 0$: полидисперсная система со свободным (1) и замороженным вращением (5) частиц (эксцентрикитет эллипсов $e = 0,2$); монодисперсная система случайно ориентированных эллипсов с $e = 0,027$ (2); гексагональный кристалл дисков (3), анизотропный жидкий кристалл эллипсов с $e = 0,2$ типа IV (4)

$T = 0$ сохраняется постоянным) и деформация однородна в пространстве [3, 4]. Рисунок 4 иллюстрирует различие диаграмм напряжение–деформация для твердого (кривые 3, 5) и жидкого (кривые 1, 2) состояний систем гладких твердых эллипсов.

Компьютерное моделирование дает уникальную возможность провести сравнительный анализ механических свойств при плавлении и стекловании бинарных систем твердых дисков, где изменение соотношения радиусов частиц, как мы видели, позволяет перейти от кристаллического к стеклообразному состоянию.

Кроме того, представляют интерес изучение механических свойств кристаллов и анализ возможности существования жидкокристаллического состояния в таких простых системах, как твердые диски или эллипсы.

Эллипсы без теплового движения

Попробуем определить, что такое жидкий кристалл. Как видно из этого словосочетания, в таком теле дальний порядок (структурное определение кристалла) должен сочетаться с легкостью изменения формы тела под нагрузкой, то есть при отсутствии сопротивления сдвиговым нагрузкам (механическое определение жидкости).

Заметим, что в реальных трехмерных телах возможны различные сочетания трансляционного и ориентационного порядка и беспорядка в разных направлениях. Соответственно появляются различные варианты жидкокристаллических состояний.

В работах [3, 4] проведен анализ механических свойств различных систем твердых гладких эллипсов при $T = 0$. Полидисперсная система (набор эллипсов различных размеров) ведет себя как жидкость, то есть деформируется практически при нулевом сдвиговом напряжении (рис. 4, кривая 1). Система случайно ориентированных эллипсов одного размера также ведет себя как жидкость в определенном диапазоне деформаций – до полной ориентации всех эллипсов в одном направлении, после чего система кристаллизуется и становится твердой (рис. 4, кривая 2). На этом же рисунке для сравнения приведена диаграмма сжатия идеального гексагонального кристалла дисков (рис. 4, кривая 3).

Как оказалось, кристаллы из эллипсов (рис. 1) имеют абсолютно разные свойства в зависимости от направления приложения нагрузки и взаимной ориентации частиц. Так, например, кристалл III при сжатии вдоль большой оси эллипсов почти жидкость (рис. 4, кривая 4). Он легко превращается в кристалл IV, который также легко деформируется с изменением значения угла между слоями частиц θ . Кристалл II имеет такую же плотность упаковки, что и III, но при сжатии вдоль большой оси эллипсов ведет себя как твердое тело, особенно при больших значениях эксцентриситета, демонстрируя диаграмму растяжения, аналогичную диаграмме кристалла из дисков I. При сжатии вдоль направления малой

оси эллипсов оба кристалла – твердые тела и диаграммы деформирования аналогичны кривым 3 и 5 на рис. 4.

Таким образом, даже при нулевой температуре такие простые системы могут проявлять свойства жидких кристаллов.

Системы дисков с учетом теплового движения

Кристаллы из дисков, безусловно, твердые тела, плавление которых сопровождается снижением предела текучести и модуля упругости до нуля при приближении к температуре плавления (рис. 5, а). Коэффициент самодиффузии, наоборот, начиная с температуры плавления увеличивается. Так что не вызывает сомнения, что такие системы имитируют кристаллическое состояние, плавление и жидкость.

Все это справедливо для дисков одного размера и при $\delta < 0,23$. А при больших δ ? Когда нет плавления, нет скачка плотности. При низких температурах эти системы твердые, диаграммы напряжение–деформация характерны для практически всех твердых тел: начальный линейный участок упругости, нелинейная часть, максимум, то есть предел текучести, снижение напряжения при дальнейшей

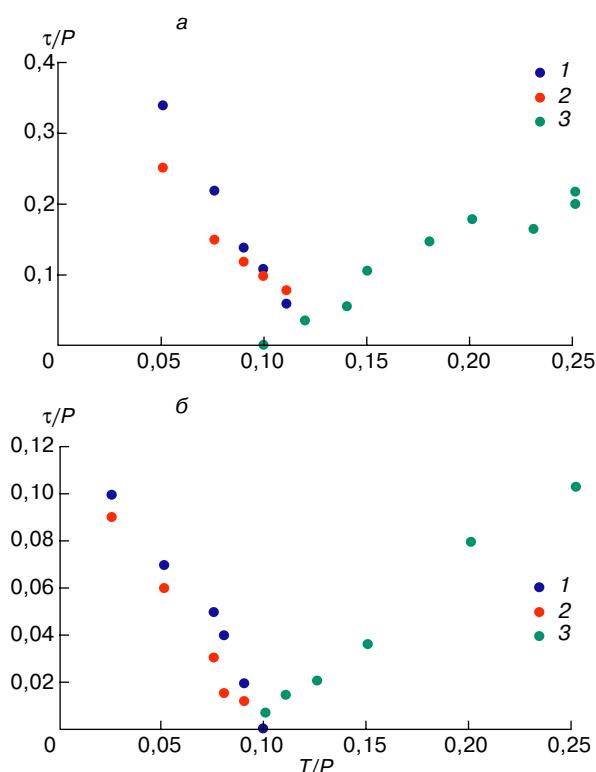


Рис. 5. Зависимость предела текучести τ/P (1), модуля упругости $E/50P$ (2) и коэффициента самодиффузии (3) от температуры для кристалла одинаковых дисков (а) и для бинарной системы дисков с $\delta = 0,5$ (б); $P = 0,2$

деформации, то есть деформационное размягчение. Зависимости предела текучести, модуля упругости и коэффициента самодиффузии от температуры для этих систем точно такого же типа, как и для кристаллов из одинаковых дисков или при $\delta < 0,23$ (рис. 5, б). Более того, температура перехода из твердого в жидкое состояние практически одна и та же, когда этот переход есть либо плавление (при $\delta < 0,23$), либо стеклование (при $\delta > 0,23$).

По-видимому, этот результат впервые демонстрирует удивительную общность структурного (плавление) и агрегатного (стеклование) переходов. Отметим, что идентичные результаты были получены нами для различных типов взаимодействия между частицами: упругий и потенциал Леннард-Джонса и для систем сфер в трехмерном пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, простейшая модель твердых гладких дисков и эллипсов на плоскости качественно воспроизводит такие свойства реальных тел, как упругость, пластичность, ползучесть, зависимости соответствующих параметров от температуры и давления, плавление и стеклование, а также позволяет в некоторых случаях выявить механизмы деформации и диффузии.

Модель твердых сфер (дисков, эллипсов) можно выбрать в качестве основы для создания теории конденсированного состояния, и можно надеяться для таких простых систем построить соответствующие аналитические модели и их решения.

В дальнейшем, на наш взгляд, необходимо сосредоточить усилия на решении следующих проблем:

1) развитие теории для наиболее простых моделей – ансамблей твердых дисков и эллипсов на плоскости и сфер и эллипсоидов (или сфероцилиндов) в пространстве;

2) распространение компьютерных экспериментов на более сложные системы, в первую очередь на трехмерные ансамбли твердых и упругих сфер, эл-

липсоидов при более сложных формах потенциалов взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bernal J.D.* // Proc. Roy. Soc. London. A. 1964. Vol. 280. P. 299.
2. *Bernal J.D., Mason J.* // Nature. 1990. Vol. 188. P. 910.
3. *Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р.* // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. А34, № 7. С. 6; 1993. Т. А35, № 7. С. 864, 857; Т. Б35, № 9. С. 1553.
4. *Berlin Al. Al. et al.* // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1996. Vol. 35(4). P. 605.
5. *Синельников Н.Н., Мазо М.А., Берлин Ал.Ал.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57, № 6. С. 853.
6. *Berryman J.G.* // Phys. Rev. A. 1983. Vol. 27. P. 1053.
7. *Chen K., Kaplan T., Mostoller M.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74, № 20. P. 4019.
8. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2: Структура кристаллов. С. 111.

* * *

Александр Александрович Берлин, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор Института химической физики РАН. Область научных интересов – химия и физика полимеров композиционных материалов. Автор восьми монографий и более 400 научных работ.

Николай Кириллович Балабаев, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, руководитель лаборатории Института математических проблем биологии РАН (Пущино Московской обл.). Область научных интересов: молекулярная физика полимеров, математическое моделирование, вычислительная физика. Автор одной монографии и 84 научных статей.