

УДК 532.74

МОРФОЛОГИЯ И ДИНАМИКА НАНОФАЗЫ**А.И. Свитенков, В.В. Лесничий, С.А. Чивилихин, В.В. Гусаров**

Описываются результаты моделирования структуры жидкости методами молекулярной динамики в нанообластях. В результате моделирования были обнаружены упорядоченные, кристаллоподобные фрагменты в нанофазе, называемые кристаллитами. Рассматриваются особенности их формирования в различных условиях.

Ключевые слова: микро-наногидродинамика, нанофаза, нанотрубка, микротрубка, кристаллит, молекулярная динамика, жидкость.

Введение

Наногидродинамика – одно из новых направлений гидромеханики, связанное с нанотехнологиями. В традиционной гидродинамике изучается движение газов и жидкостей в макроскопических размерах. Возникает вопрос о гидродинамике в области размеров, условно относящихся к области нанотехнологий (менее 100 нм).

Основные уравнения наногидродинамики еще не записаны, а постановка эксперимента оказывается чрезвычайно сложной в силу малости исследуемых объектов. Поэтому наиболее распространенным инструментом исследования в этой области на текущий момент является метод моделирования молекулярной динамики, служащий основой существующих расчетных работ. Особенность нанотечений, позволяющую говорить о необходимости построения новой аналитической модели и не раз отмеченную в работах по моделированию молекулярной динамики, в самом общем случае можно характеризовать как проявление молекулярной структуры сплошной среды [1]. С аналогичными явлениями физика сталкивалась прежде при изучении броуновского движения и движения летательных аппаратов в верхних слоях атмосферы, однако накопленный опыт, скорее, будет полезным при рассмотрении течения разреженных сред (газа) [2]. Наиболее простой способ учета специфики такого рода течений сводится к решению обычных уравнений гидродинамики, но с учетом частичного проскальзывания на границе твердого тела [3, 4].

При рассмотрении течения жидкости, как следует из всего сказанного, первоочередную важность приобретает вопрос о молекулярной структуре жидкости как в нормальных условиях, так и в условиях ограниченности нанообласти [5]. Вопрос структуры жидкости обсуждается еще с 1930-х г.г. При поверхностном рассмотрении в данной дискуссии можно выделить две соперничающих точки зрения, автором одной из которых является Я.И. Френкель. В рамках его взгляда жидкость рассматривается как набор упорядоченных, кристаллоподобных фрагментов (кристаллитов), разделенных аморфной фазой. Противоположная точка зрения допускает наличие только ближнего порядка в жидкости. Стоит отметить, что данный вопрос вплоть до относительно недавнего времени – начала развития нанотехнологий – носил лишь фундаментальный характер и допускал наличие двух точек зрения, каждая из которых вполне объясняла макроскопические свойства жидкости. Однако в условиях развития наногидродинамики разрешение спора имеет принципиальное значение и является отправной точкой для дальнейшего продвижения науки.

Настоящая работа посвящена описанию результатов моделирования структуры жидкости в нанообластях при помощи методов молекулярной динамики, в ходе которого было получено кристаллитное строение жидкости. Описываются основные законо-

мерности формирования и разрушения кристаллитов при различных условиях моделирования.

Моделирование молекулярной динамики

Исследование строилось на методе моделирования молекулярной динамики, при помощи которого определялась структура жидкости в наноразмерных условиях.

В соответствии с определением в методе молекулярной динамики последовательность конфигураций обусловлена микроскопической причинно-временной зависимостью, устанавливаемой классическими уравнениями движения, т.е. моделирование движения частиц осуществляется путем расчета взаимодействия каждой молекулы (атома) с окружающими ее в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_j \mathbf{F}_{ij},$$

где m_i – масса i -й частицы, \mathbf{r}_i – координата i -й частицы, \mathbf{F}_{ij} – сила взаимодействия i -й и j -й частицы. Сила взаимодействия находится в соответствии с выражением $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla U_{ij}$.

Для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Леннарда–Джонса [3]:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, σ – равновесное расстояние, τ – расстояние между взаимодействующими молекулами.

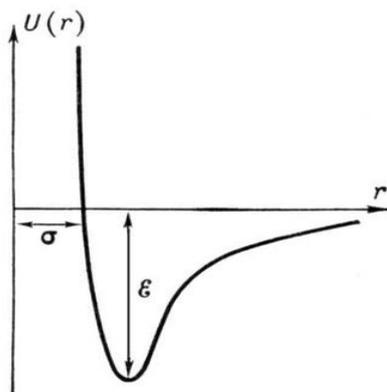


Рис. 1. Потенциал Леннарда–Джонса

Тогда сила взаимодействия между двумя wybranными молекулами найдется из формулы

$$F(r) = 12 \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right].$$

Отличительной особенностью потенциала парного взаимодействия Леннарда–Джонса является чрезвычайно малая длина связи, что само по себе может оказаться причиной невозможности формирования аморфной фазы. С целью исключения подобного эффекта при моделировании также использовался эмпирический потенциал парного взаимодействия Пака–Доямы, при помощи которого принято описывать взаимодействие атомов металла. Он имеет вид

$$U(r) = -0,188917(r - 1,82709)^4 + 1,70192(r - 2,50849)^2 - 0,192294, \quad (2)$$

где r выражено в \AA , а сама энергия – в эВ. Радиус обрезания равен $r_c=3.44\text{\AA}$. Потенциал (2) включает в себя только ветвь притяжения, ветвь отталкивания заимствована из (1).

Для увеличения общей производительности программы при использовании потенциала (1) рассчитывалось взаимодействие только близлежащих молекул, т.е. допускалось увеличение расстояния взаимодействия по сравнению с равновесным в два раза. Также во внимание принималась кососимметричность матрицы F_{ij} , благодаря чему взаимодействие рассчитывалось только для половины частиц.

Моделирование жидкости в плоском слое

При помощи описанных методов моделировалось поведение жидкости в плоском слое без наличия внешних воздействий. С целью обеспечения производительности для обнаружения качественных эффектов использовалась двумерная модель. Но, как оказывается, количество измерений в пространстве играет немаловажную роль, и пренебрежение третьим измерением может существенно улучшить структурообразующие свойства среды [6]. Поэтому была построена трехмерная модель, которая, наряду с двумерной, использовалась для уточнения и проверки выявленных закономерностей.

В первой модели роль стенок слоя выполняли два ряда (в двумерной модели) зафиксированных молекул с равновесным радиусом, большим радиуса молекул жидкости. Толщина слоя варьировалась от 1 до 5 нм при радиусе молекулы вещества 0,135 нм. В начале процесса молекулы в хаотичном порядке помещались в слой. В течение первых 200 итераций (за одну итерацию считается однократное взаимодействие каждой частицы с каждой) запрещалось возрастание энергии частиц выше уровня, соответствующего переходу вещества в газообразное состояние. Результаты моделирования схематично представлены на рис. 2.

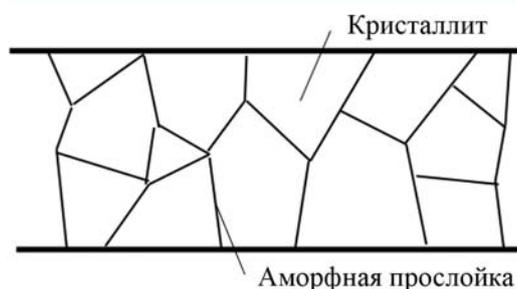


Рис. 2. Структура жидкости, полученная в результате моделирования

Иначе говоря, в плоском слое жидкость приобретает выраженную кристаллитную структуру. Средний поперечный размер кристаллита составляет ~ 1 нм. Аморфная прослойка имеет толщину порядка двух калибров частиц жидкости. Стоит отметить, что при дальнейшем наблюдении системы соседние кристаллиты срастаются, образуя единую структуру, и, таким образом, если наблюдать систему достаточно долго, то все пространство между слоями окажется заполнено либо одним кристаллом, либо аморфной фазой, что зависит от начального уровня энергии.

Аналогичная модель была построена для трехмерного случая. Так как визуальное выделение кристаллитов в трехмерном случае не представляется возможным, то степень упорядоченности полученной структуры оценивалась посредством построения функции радиального распределения. На рис. 3, с, представлена расчетная функция радиального распределения, а на рис. 3, а, б – та же функция, полученная экспериментально [7] для твердого (слева) и жидкого (справа) алюминия для 650 и 670 $^{\circ}\text{C}$, т.е. в не-

посредственной близости к точке плавления/кристаллизации. На них хорошо виден качественный переход от дальнего порядка к ближнему.

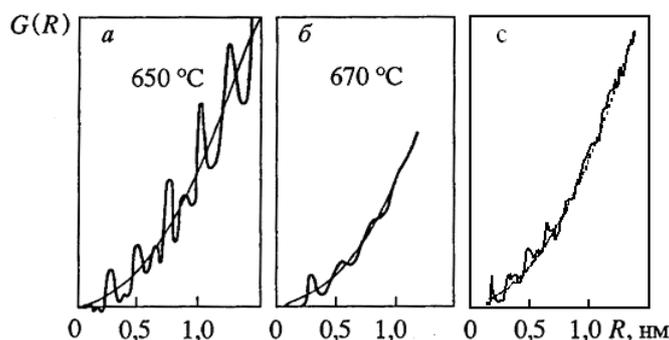


Рис. 3. Экспериментально полученная функция радиального распределения алюминия (а), (б) и расчетная функция радиального распределения (с)

На графике (а) (дальний порядок) заметны периодические пики плотности, которые соответствуют 1, 2 и т.д. координационным сферам. На графике (б) хорошо заметен только первый пик, в то время как дальнейшие смазаны. Наличие первого пика и подразумевает под собой ближний порядок, т.е. сохранение упорядоченности в первой координационной сфере. На графике (с), полученном в результате расчетов методами молекулярной динамики, хорошо заметны первые 4 пика, т.е. порядок сохраняется в четырех координационных сферах. Это соответствует кристаллиту с характерным размером 1,5 нм (диаметр молекулы 2 Å). Далее высота пиков резко уменьшается, однако ломаный характер кривой остается неизменным и отражает наличие кристаллитов во всем рассматриваемом образце.

Дабы исключить структурирующее влияние стенок, в обеих моделях стенки были заменены периодическими граничными условиями, однако это никак не сказалось на формировании кристаллитной структуры в ходе моделирования. Немаловажно, что схожие данные по наличию зернограничной структуры и среднему размеру кристаллита были получены в ряде экспериментальных работ по исследованию структуры расплавов металлов методами рентгенографического анализа [5].

Выводы

В работе рассмотрен вопрос о структуре жидкости в наноразмерных областях. В результате моделирования структуры жидкости методами молекулярной динамики было обнаружено кристаллитное строение. С целью исключить такие возможные причины возникновения упорядоченной конфигурации, как малая длина межмолекулярной связи и структурирующее влияние стенок, при моделировании использовались два различных потенциала парного взаимодействия, а также два типа граничных условий. При рассмотрении трехмерной модели была построена функция радиального распределения нанофазы, которая показала существование «среднего» порядка. Данные о среднем размере кристаллита, полученные в результате симуляции хорошо согласуются с результатами экспериментальных работ по данной теме, в соответствии с которыми поперечный размер кристаллита составляет ~ 1.5 нм при размере частицы 2Å.

Литература

1. Somers S. A., Davis H. T. Microscopic dynamics of fluids confined between smooth and atomically structured solid surfaces // J. Chem. Phys. – 1992. – № 96 (7). – P. 5389–5407.
2. Коган М.Н. Динамика разреженного газа (кинетическая теория). – М.: Наука, 1967. – 440 с.

3. Eijkel J. Liquid slip in micro- and nanofluidics: recent research and its possible implications // *Lab Chip*. – 2007. – № 7. – P. 299–301.
4. Eric L. Brenner P. and Stone A. Microfluidics: The No-Slip Boundary Condition // *Handbook of Experimental Fluid Dynamics*. – 2005. – №15. – P. 5–15.
5. Kotsalis E.M., Walther J.H., Koumoutsakos P. Multiphase water flow inside carbon nanotubes // *International Journal of Multiphase Flow*. – 2004. – №30. – P. 995–1010.
6. Полухин В. А. Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 206 с.
7. Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 352 с.

- Свитенков Андрей Игоревич*** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, svitenkov@yandex.ru
- Лесничий Василий Валерьевич*** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, KPNK@yandex.ru
- Чивилихин Сергей Анатольевич*** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, chivserg@mail.ru
- Гусаров Виктор Владимирович*** – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, заведующий кафедрой, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, VVGusarov@mail.eltech.ru