Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 10, с. 745 – 751 © 2015 г. 25 ноября

Анализ фазовых переходов в двумерных кулоновских кластерах методом динамической энтропии

К. Г. Косс, М. И. Мясников[1], *О. Ф. Петров, К. Б. Стаценко*

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 августа 2015 г.
После переработки 16 сентября 2015 г.

Представлены результаты численного моделирования динамики двумерных кластеров, состоящих из 7 и 18 частиц, взаимодействующих посредством экранированного кулоновского потенциала. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики Ланжевена. На основе полученных данных о смещениях и скоростях частиц построены функции динамической энтропии "первого пересечения" для кластеров, имеющих различные значения кинетической температуры, близкие к условиям лабораторных экспериментов с макрочастицами в газоразрядной плазме. Наблюдались три фазовых состояния рассмотренных малых систем: кристаллическое, жидкостное и переходное. Описан механизм рассмотренных фазовых переходов. Предлагаемый метод анализа динамики систем может быть использован для сколь угодно малых структур.

DOI: 10.7868/S0370274X15220051

Физические свойства динамических объектов зачастую сильно зависят от размера структуры. Исследование малых систем – актуальная задача различных областей науки и техники. Особенный интерес оно представляет для наноиндустрии, так как наноматериалы и зерна кристаллов можно рассматривать как малые системы. Использование фуллеренов и других кластерных структур на основе квазидвумерной углеродной решетки открывает новые возможности для развития наноэлектронных технологий. Поскольку кластеры из нескольких десятков частиц могут сохранять свою индивидуальность внутри макроскопических объектов, стало возможным проектировать материалы с уникальными свойствами. Кластеры обнаруживают особенности, которые не характерны ни для микроскопических, ни для макроскопических тел. Поэтому такие мезоскопические объекты иногда относят к "пятому состоянию материи" в дополнение к твердому, жидкому, газообразному и плазменному.

Малые системы являются сильно неоднородными: в них почти невозможно разделить поверхностные и объемные свойства. По этой причине диагностика их состояния значительно отличается от диагностики свойств макроскопических объектов, а их изучение представляет сложную задачу как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Ярким примером таких систем являются примесные нанокластерные структуры, образующиеся в жидком гелии при температурах порядка 1 К. Вместе с тем существует уникальный физический объект, позволяющий наблюдать мезоскопические системы невооруженным глазом и регистрировать движение составляющих их частиц на "кинетическом" уровне. Это плазменно-пылевые структуры.

Пылевая плазма представляет собой ионизированный газ, содержащий заряженные частицы конденсированного вещества микронных размеров (макрочастицы), которые либо самопроизвольно образуются в плазме в результате различных процессов, либо вводятся в плазму извне. Макрочастицы в плазме, заряжаясь в результате различных процессов, приобретают значительный отрицательный или положительный электрический заряд ($\sim 10^2 - 10^5$ зарядов электрона) [1–5]. Такие заряженные частицы эффективно взаимодействуют как между собой, так и с внешними электрическими (или магнитными) полями. Совместное действие внешних сил и сил межчастичного взаимодействия с процессами диссипации в такой плазме может приводить как к формированию квазистационарных плазменно-пылевых структур (подобных жидкости или твердому телу), так и к сложным колебательным или хаотическим режимам [6–23]. Отметим, что в статье [24] рассматривается случай классического кулоновского кластера в цилиндрически-симметричной гармонической ловушке, предложены аналитические выражения для его размера и потенциальной энергии. Анализ по-

[1] e-mail: miasnikovmi@mail.ru

ведения малых систем заряженных частиц в плазме представлен в работах [25, 26]. Авторы указанных работ экспериментально и теоретически изучали движение двумерных кластеров, состоящих из 3–150 пылевых частиц. Однако в основном они сосредоточили свое внимание на системах из 18 и более частиц.

Одним из самых интересных и важных вопросов при изучении свойств малых систем является исследование фазовых состояний и переходов в них. Однако классический термодинамический подход к ним не применим. Дело в том, что ключевым понятием в классической термодинамике является термодинамический предел, т.е. переход к системе из бесконечного числа частиц в бесконечном объеме, который невозможно использовать в мезоскопических структурах [27, 28]. В результате наиболее важным оказывается вопрос о локальной структуре таких систем, поскольку знание ее является ключевым моментом в определении других равновесных характеристик. Вместе с тем следует признать, что применение таких структурных характеристик, как функции распределения, даже для однородных систем зачастую вызывает серьезные проблемы. Для неоднородных же систем даже одночастичные функции распределения зависят от пространственного положения молекул.

Неоценимую помощь здесь могут оказать методы исследования динамических систем, в частности "динамическая энтропия". Понятие динамической энтропии введено Шенноном [29], а затем развито Колмогоровым [30, 31]. Динамическая энтропия Колмогорова–Синая представляет собой сумму положительных показателей Ляпунова [32], служащих мерой среднего экспоненциального расхождения соседних траекторий в фазовом пространстве, т.е. неустойчивости эволюции системы. Динамическая энтропия расширяет понятие энтропии, введенное в статистической механике, в область временных интервалов. Эта величина является мерой "сложности" динамической системы [33]. Величина динамической энтропии уменьшается с ростом упорядоченности системы, когда освоение фазового пространства затрудняется [34]. Таким образом, в процессе кристаллизации жидкости или увеличения намагниченности динамическая энтропия понижается [35–37].

Вычисление энтропии Колмогорова–Синая представляет определенные трудности, особенно в тех случаях, когда она мала и для ее расчета требуется длительное время [36, 38]. Недавно было предложено обобщение понятия динамической энтропии, объединяющее микроскопическое описание динамической системы и макроскопическое стохастическое описание динамики жидкости. Это обобщение учитывает, что количество информации, необходимое для описания путей протекания стохастического процесса, сильно зависит от пространственного масштаба ε.

В данной работе для вычисления динамической энтропии систем, состоящих из малого числа частиц, предлагается использовать простое приближение, которое легко можно применять для анализа экспериментов и численного моделирования [38–40]. Корректность этого подхода была строго доказана для газа Лоренца в работе [41], при этом никаких ограничений сверху или снизу на размер структуры не делалось. Также эта методика успешно использовалась для анализа больших систем с Леннард–Джонсовским взаимодействием, полученных в результате численного моделирования [39].

Суть подхода состоит в следующем. При условии, что пространственный масштаб ε не слишком мал [38], динамическую энтропию можно приближенно подсчитать, описав в момент времени $t = 0$ вокруг частицы сферу радиуса ε с центром в точке нахождения частицы, а затем определив момент времени τ, в который траектория впервые достигнет порогового значения ε. Усредняя это "время первого пересечения" (mean first-passage time, MFPT) $\tau(\varepsilon)$ по всем частицам системы, получаем "динамическую энтропию первого пересечения" $S(\varepsilon)$ [39]:

$$S(\varepsilon) \equiv 1/\tau(\varepsilon), \tag{1}$$

где $\tau(\varepsilon) = \int\limits_0^\infty P_\varepsilon(t)tdt$, а $P(\varepsilon)$ – вероятность того, что частица достигнет границы сферы ε в момент времени между t и $t + dt$. Таким образом, динамическая энтропия $S(\varepsilon)$ – мера средней "скорости убегания" частицы из ее окружения [41].

К преимуществам анализа фазового состояния системы с помощью энтропии "первого пересечения" относится то, что для использования этой методики не требуется делать никаких предположений о характере взаимодействия между частицами, о замкнутости системы или о достижении в ней термодинамического равновесия. Для того, чтобы сделать вывод о степени хаотизации системы, достаточно иметь данные лишь о координатах частиц, снятых через достаточно короткие промежутки времени. Исследование графиков энтропии "первого пересечения" позволяет проследить динамику каждой частицы в отдельности.

Численное моделирование малых систем проводилось методом молекулярной динамики Ланжевена, основанным на решении системы из N_p обык-

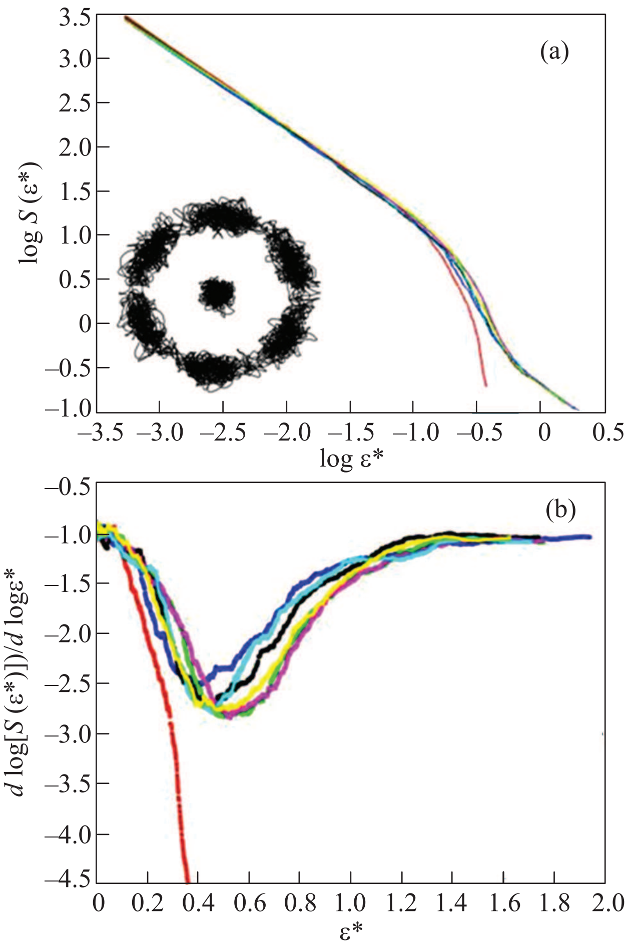

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 7 частиц при температуре 2.02 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 40 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

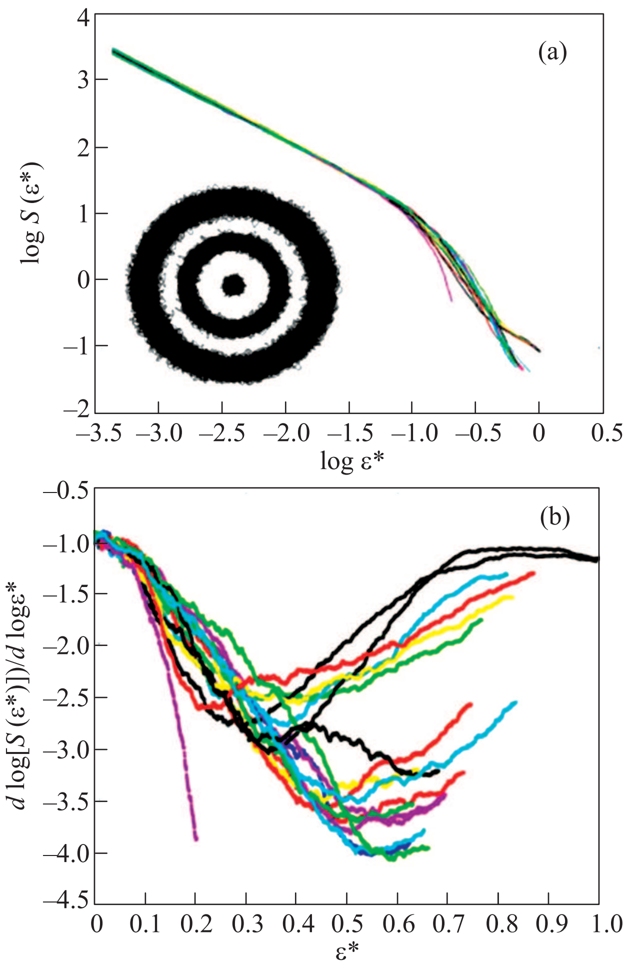

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 18 частиц при температуре 1.94 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 400 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

новенных дифференциальных уравнений движения (где N_p – число частиц в расчетной ячейке), с учетом силы Ланжевена $F_{\rm ran}$, отвечающей за стохастический характер движения частиц с заданной кинетической температурой T. Техника моделирования подробно описана в работе [42]. Расчеты были выполнены для двумерных систем Юкавы.

При моделировании кластеров, состоящих из 7 и 18 частиц, радиус частицы задавался равным $a = 5 \cdot 10^{-4}$ см, плотность материала частицы – равной $\rho_d = 1.5$ г/см^3, масса частицы – $7.854 \cdot 10^{-10}$ г, заряд – $q_d = 1.5 \cdot 10^4 e$. Частицы удерживались полем ловушки с частотой $\omega = 10\,\text{с}^{-1}$. Коэффициент трения частиц о нейтралы буферного газа задавался равным $10\,\text{с}^{-1}$, длина экранирования – 0.01 см. Кинетическая температура пылевой подсистемы изменялась в диапазоне $T = (10^{-7}–30)$ эВ, типичном для условий экспериментов в плазме газовых разрядов [42]. Шаг моделирования по времени составлял 0.01 с, а общее время моделирования – 400 с для кластера из 18 частиц и 40 с для кластера из 7 частиц.

В результате численного моделирования двумерных систем, состоящих из 7 и 18 частиц, были получены зависимости динамической энтропии $S(\varepsilon) \equiv 1/\tau(\varepsilon)$ для различных значений кинетической температуры в данных системах. На рис. 1–3 приведены результаты, полученные для исследуемых систем при разных температурах. Все результаты представлены для нормированного параметра огрубления $\varepsilon^* = \varepsilon/l_p$, где l_p – среднее расстояние между частицами кластера. Следует отметить, что отличительной особенностью представленной методики исследования является возможность анализировать динамику каждой отдельной частицы. На рис. 1–6 кривые, соответствующие разным частицам класте-

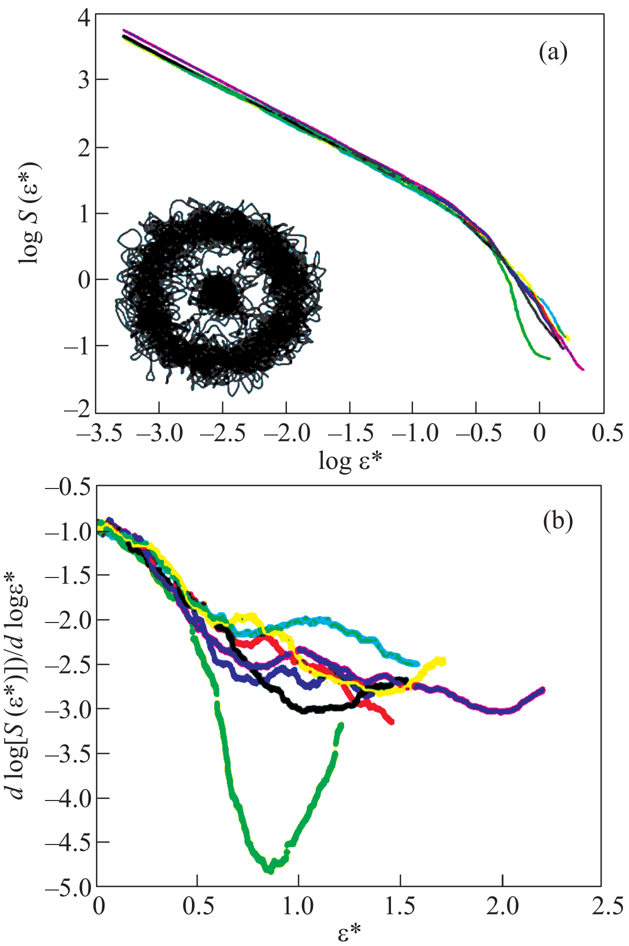

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 7 частиц при температуре 4.85 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 40 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

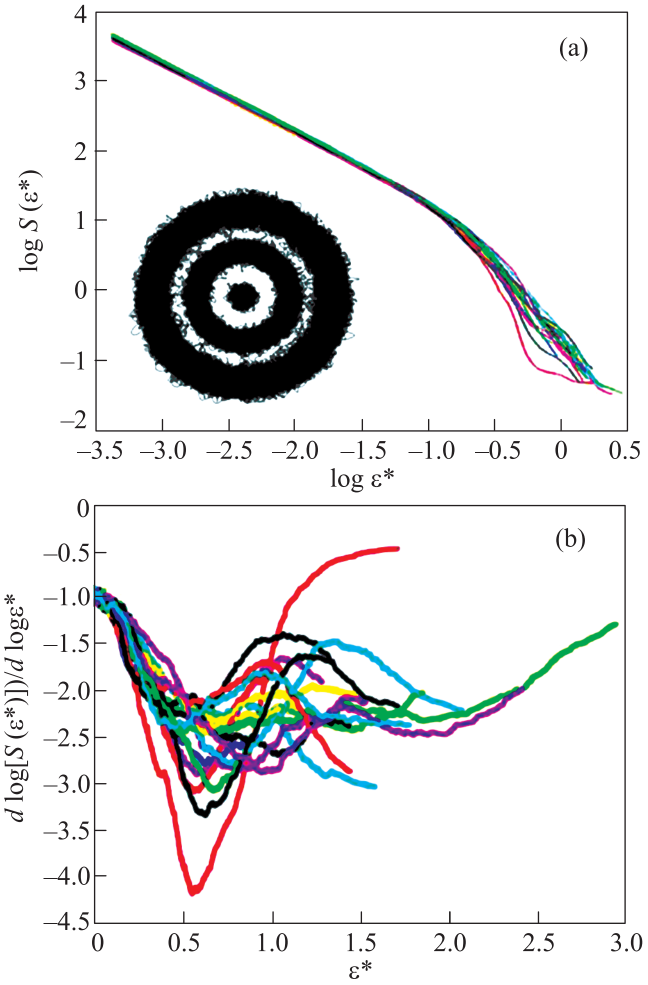

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 18 частиц при температуре 4.83 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 400 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

ра, обозначены разными цветами (оттенками серого). Состояние кластеров на рис. 1 и 2 иллюстрирует переходный режим, когда частицы кристалла, выйдя из своих потенциальных ям, начинают перемещаться по "потенциальным желобам" оболочек. Рис. 3 и 4 иллюстрируют переходный режим, когда частицы начинают перемещаться между оболочками кластера. На рис. 5 и 6 представлена жидкостная фаза, когда частицы беспрепятственно движутся во всем объеме ловушки.

Начальные участки кривых (для малых ε^*) соответствуют баллистическому режиму движения частиц. Видно, что движение всех частиц системы в этом режиме идентично, а производная $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*)$ с хорошей точностью равна -1 (см. рис. 7).

Для локализованных частиц, движение которых ограничено потенциальным барьером, при больших ε^* (часть кривой после перегиба) кривая динамической энтропии резко обрывается и уходит в 0. Характерным примером может служить центральная частица кластера при невысоких температурах (см. рис. 1–4; центральной частице соответствуют наиболее "крутые" кривые энтропии и ее производной), так как она больше всего ограничена в движении. Меньший угол наклона отвечает смещению частиц следующей оболочки кластера. В качестве наиболее яркого примера можно рассмотреть кластер из 18 частиц при невысокой температуре (рис. 2). Его динамическая энтропия представляет собой три пучка, соответствующие центральной частице и двум внешним оболочкам. Для систем, находящихся при высоких температурах, участок после перегиба вновь становится единым и соответствует диффузионному режиму движения частиц.

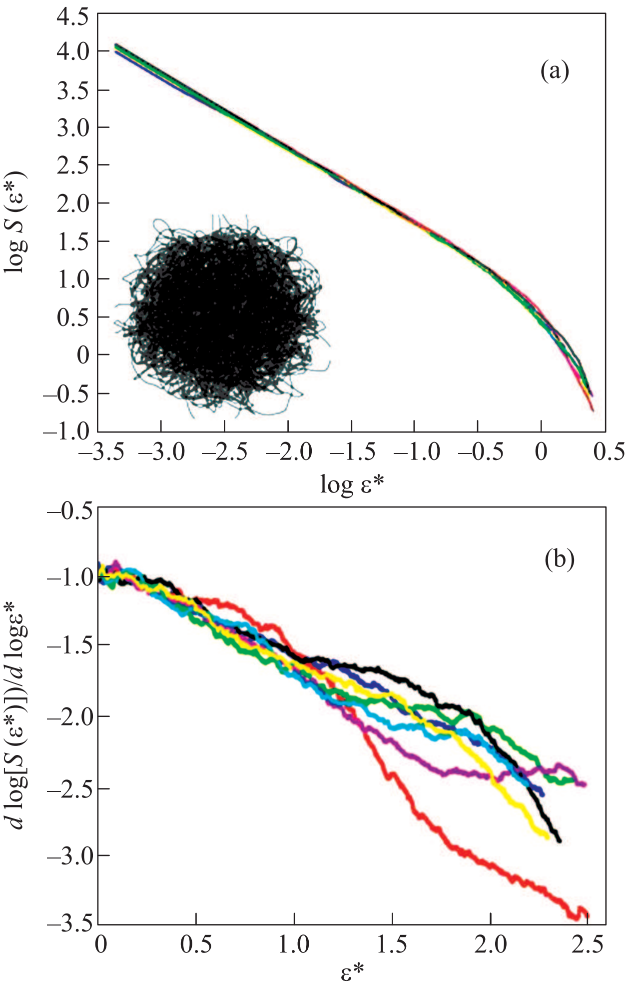

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 7 частиц при температуре 28.97 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 40 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

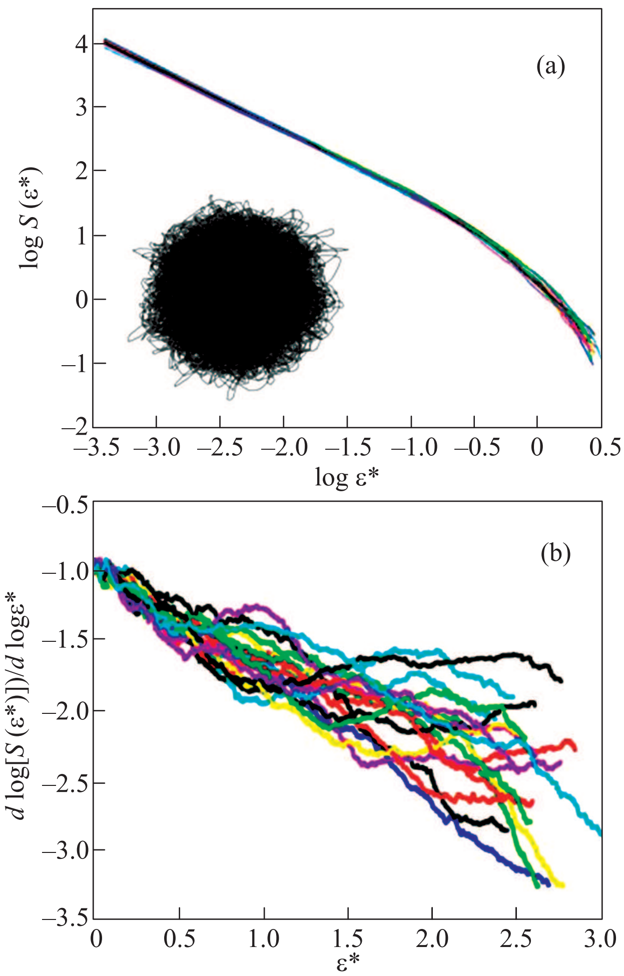

Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Динамическая энтропия для кластера из 18 частиц при температуре 28.86 эВ. На вставке – траектории движения частиц за 40 с. (b) – Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^*

Наиболее отчетливо вышеописанные тенденции проявляются на графиках производной $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*)$. После участка, соответствующего баллистическому режиму движения, на котором $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*) = -1$, величина производной увеличивается по модулю, достигая максимума в точке $\varepsilon^* = \varepsilon_c^*$ (характерный размер "клетки", или потенциальной ямы, в которой движется частица). В кристаллическом состоянии для исследуемых систем $\varepsilon_c^* \sim 0.2{-}0.6$. Для больших ε^* значение производной выходит на константу, по величине которой можно судить о степени локализации частицы (а в совокупности – о степени локализации системы в целом). Частица, для которой $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*) \geq -2$, совершает броуновское движение. Если для больших ε^* $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*) < -2$, то это говорит об ограниченности движения частицы [39].

Обратим внимание на то, что в представленных результатах численного моделирования при повышении температуры на графике производной энтропии пропадает локальный минимум (см. рис. 6), т.е. частицы "выходят из клетки", но их движение приобретает ограниченный характер, так как значения производных при больших ε^* меньше -2. Это связано с влиянием ловушки, удерживающей частицы.

Таким образом, механизм плавления в рассмотренных нами системах таков. Кристаллическое состояние кластера характеризуется высокой степенью локализации частиц в нем, о чем говорит наличие локальных минимумов на графиках производной $d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*)$, и ограниченностью их по-

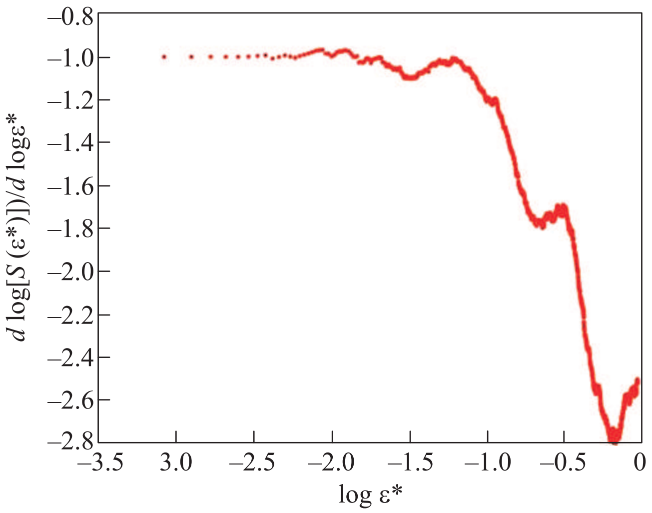

Рис. 7. (Цветной онлайн) Производная логарифма динамической энтропии по логарифму ε^* для одной частицы, находящейся в кластере из 18 частиц при температуре 4.83 эВ

движности (для больших ε^* производная энтропии стремится к значению, меньшему -2). При повышении температуры на первом этапе частицы выходят из своих потенциальных ям и начинают двигаться внутри оболочек кластера. При этом глубина локальных минимумов производной энтропии уменьшается, а для больших значений ε^* производная энтропии выходит на значение -2 и выше, что свидетельствует о броуновском характере движения частиц. С дальнейшим повышением температуры оболочки начинают "обмениваться" частицами. Глубины потенциальных "желобов", в которых они движутся, уменьшаются. И, наконец, после размытия потенциальных границ все частицы начинают равноправно двигаться по площади ловушки. Структура переходит в жидкостное состояние. "Пучок" динамической энтропии сливается. Размер "клетки", в которой движется частица (положение локального минимума производной энтропии), увеличивается. Движение же частиц остается броуновским ($d\log[S(\varepsilon^*)]/d\log(\varepsilon^*) \geq -2$).

На рис. 8 приведены зависимости параметра Линдемана (отношение среднеквадратичного смещения частицы к среднему межчастичному расстоянию) от температуры для кластеров из 7 и 18 частиц. Видно, что в диапазоне температур 0.5–10 эВ кластеры полностью переходят из кристаллического в жидкостное состояние. При этом параметр Линдемана растет немонотонно: на графике присутствуют локальные максимумы и минимумы, которые могут свидетельствовать о промежуточных фазовых переходах в системе. Таким образом, этапы плавления с помощью

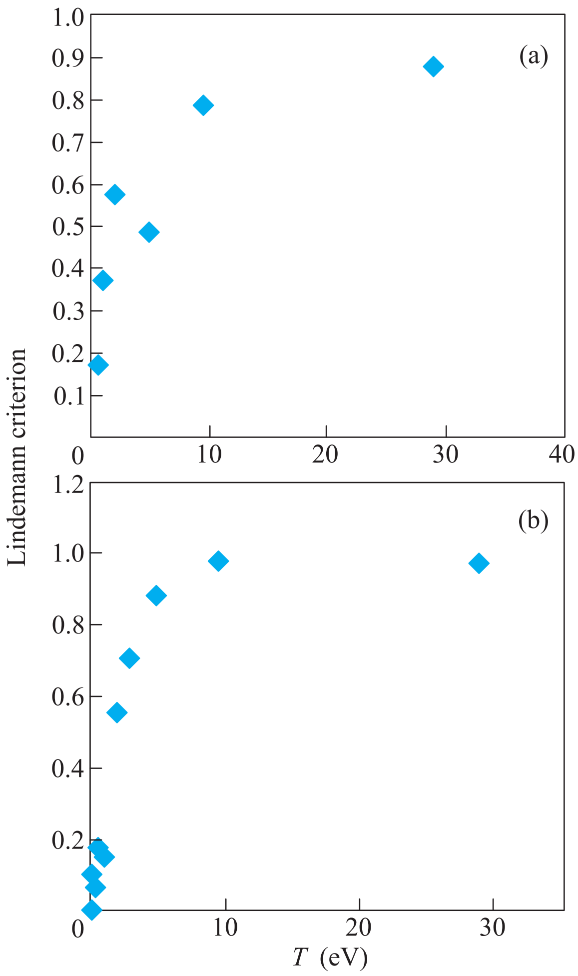

Рис. 8. (Цветной онлайн) Зависимости параметра Линдемана от температуры для кластеров из 7 (a) и 18 (b) частиц

критерия Линдемана отследить не удается. Наиболее подходящим инструментом для этого оказывается динамическая энтропия, позволяющая зафиксировать фазовое состояние как системы в целом, так и каждой отдельной составляющей ее частицы.

В данной статье представлены полученные в численном эксперименте функции динамической энтропии (MFPT) для систем из 7 и 18 частиц для различных значений кинетических температур, соответствующих условиям лабораторных экспериментов в газовых разрядах. Зафиксированы три фазовых состояния рассмотренных малых систем (кристаллическое, жидкостное и переходное). Описан механизм фазовых переходов в рассмотренных системах. Предлагаемый способ анализа динамики систем может применяться к сколь угодно малым структурам вплоть до структур, состоящих из одной частицы.

Авторы выражают благодарность М.М. Васильеву за ряд ценных замечаний при подготовке статьи. Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект # 14-12-01440; участники проекта – К.Г. Косс, М.И. Мясников, О.Ф. Петров, К.Б. Стаценко).

1. C. Соу, *Гидродинамика многофазных систем*, Мир, М. (1971).
2. M. Sodha and S. Guha, Adv. Plasma Phys. **4**, 219 (1971).
3. Д. Жуховицкий, А. Храпак, И. Якубов, *Ионизационное равновесие в плазме с конденсированной дисперсной фазой, Химия плазмы*, Энергоатомиздат, М. (1984), вып. 11.
4. В.Е. Фортов, И.Т. Якубов, *Неидеальная плазма*, Энергоатомиздат, М. (1994).
5. M. Rosenberg and D.A. Mendis, IEEE Trans. Plasma Sci. **23**, 177 (1995).
6. J. Chu and L. I, Phys. Rev. Lett. **72**, 4009 (1994).
7. H. Thomas, G. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher, and D. Möhlmann, Phys. Rev. Lett. **73**, 652 (1994).
8. A. Melzer, T. Trottenberg, and A. Piel, Phys. Lett. A **191**, 301 (1994).
9. Y. Hayashi and K. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 804 (1994).
10. В.Е. Фортов, А.П. Нефедов, В.М. Торчинский, В.И. Молотков, А.Г. Храпак, О.Ф. Петров, К.Ф. Волыхин, Письма в ЖЭТФ **64**, 86 (1996).
11. А.М. Липаев, В.И. Молотков, А.П. Нефедов, О.Ф. Петров, В.М. Торчинский, В.Е. Фортов, А.Г. Храпак, С.А. Храпак, ЖЭТФ **112**, 2030 (1997).
12. А.П. Нефедов, О.Ф. Петров, В.И. Молотков, В.Е. Фортов, Письма в ЖЭТФ **72**, 313 (2000).
13. V.E. Fortov, A.P. Nefedov, O.F. Petrov, A.A. Samarian, and A.V. Chernyschev, Phys. Rev. E **54**, R2236 (1996).
14. V.E. Fortov, A.P. Nefedov, O.F. Petrov, A.A. Samarian, A.V. Chernyschev, and A.M. Lipaev, JETP Lett. **63**, 187 (1996).
15. В.Е. Фортов, А.П. Нефедов, О.С. Ваулина, А.М. Липаев, В.И. Молотков, А.А. Самарян, В.П. Никитский, А.И. Иванов, С.Ф. Савин, А.В. Калмыков, А.Я. Соловьев, П.В. Виноградов, ЖЭТФ **114**, 2004 (1998).
16. V. Fortov, A. Nefedov, V. Vladimirov, L. Deputatova, V. Molotkov, V. Rykov, and A. Khudyakov, Phys. Lett. A **258**, 305 (1999).
17. G. Morfill, H. Thomas, U. Konopka, H. Rothermel, M. Zuzic, A. Ivlev, and J.Goree, Phys. Rev. Lett. **83**, 1598 (1999).
18. D.A. Low, W.H. Steel, B.M. Annaratone, and J.E. Allen, Phys. Rev. Lett. **80**, 4189 (1998).
19. V.V. Zhakhovskii, V.I. Molotkov, A.P. Nefedov, V.M. Torchinskii, A.G. Khrapak, V.E. Fortov, JETP Lett. **66**, 419 (1997).
20. O.S. Vaulina, S.A. Khrapak, O.F. Petrov, and A.P. Nefedov, Phys. Rev. E **60**, 5959 (1999).
21. О.С. Ваулина, А.А. Самарян, Б. Джеймс, О.Ф. Петров, В.Е. Фортов, ЖЭТФ **123**, 1179 (2003).
22. О.С. Ваулина, А.А. Самарян, О.Ф. Петров, Б.Дж. Меландсо, Физ. плазмы **30**, 698 (2004).
23. O.S. Vaulina, S.V. Vladimirov, A.Yu. Repin, and J. Goree, Phys. Plasmas **13**, 012111-1 (2006).
24. Л.Г. Дьячков, Письма в ЖТФ **41**, 81 (2015).
25. A. Melzer, B. Buttenschön, T. Miksch, M. Passvogel, D. Block, O. Arp, and A. Piel, Plasma Phys. Control. Fusion **52**, 124028 (2010).
26. Y. Ivanov and A. Melzer, Phys. Plasmas **12**, 072110 (2005).
27. D.H.E. Gross, *Microcanonical Thermodynamics*, Singapore: World Scientific (2001).
28. T.L. Hill, *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*, Dover Publications, N.Y. (1987).
29. C.E. Shannon, Bell Syst. Tech. J. **27**, 379 (1948); **27**, 623 (1948).
30. A.N. Kolmogorov, Dokl. Acad. Sci. USSR **124**, 754 (1959); А.Н. Колмогоров, Докл. АН СССР **119**, 861 (1958); **125**, 754 (1959).
31. Я.Г. Синай, Докл. АН СССР **124**, 768 (1959); [Y.G. Sinai, Dokl. Acad. Sci. USSR **124**, 768 (1959)]; Я.Г. Синай, Докл. АН СССР **125**, 1200 (1959).
32. Ya.B. Pesin, Russ. Math. Surv. **32**, 55 (1977); [Я.Б. Песин, УМН **32**, 55 (1977)].
33. A.N. Kolmogorov, Russ. Math. Surv. **38**, 29 (1983) [А.Н. Колмогоров, УМН **38**, 27 (1983)].
34. P.W. Cleary, J. Math. Phys. **30**, 689 (1989).
35. P. Butera and G. Caravati, Phys. Rev. A **36**, 962 (1987).
36. L. Caiani, L. Casetti, C. Clementi, and M. Pettini, Phys. Rev. Lett. **79**, 4361 (1997).
37. R.J. Hinde and R.S. Berry, J. Chem. Phys. **99**, 2942 (1993).
38. P. Gaspard and X.-J. Wang, Phys. Rep. **235**, 291 (1993).
39. P. Allegrini, J.F. Douglas, and S.C. Glotzer, PRE **60**, 5714 (1999).
40. P. Gaspard, M.E. Briggs, M.K. Francis, J.V. Sengers, R.W. Gammon, J.R. Dorfman, and R.V. Calabrese, Nature **384**, 865 (1998).
41. P. Gaspard and G. Nicolis, Phys. Rev. Lett. **65**, 1693 (1990).
42. V.E. Fortov and G.E. Morfill, *Complex and Dusty Plasmas*, CRC Press (2010).