

© М.А. Гузев*

Перестройка потенциала системы частиц при внешнем механическом воздействии

Посвящается Н.В. Кузнецову в связи с 70-летием

Для одномерной системы частиц показано, что внешнее воздействие на нее изменяет тип и число критических точек потенциала системы.

Ключевые слова: *молекулярная динамика, потенциал леннард-джонсовского типа, критические точки*

Введение

Бурное развитие компьютерной техники за последнее десятилетие позволило исследователям с высокой точностью реализовать многие вычислительные методы для решения задач моделирования природных и технических систем. Это, в частности, относится к методу молекулярной динамики. В соответствии с его общей идеей исследуемая система рассматривается как совокупность взаимодействующих частиц. Для них формулируются динамические уравнения, на основе которых выполняется численный расчет траекторий частиц. Переход от микрохарактеристик (координаты и скорости частиц) к макровеличинам, определяющим поведение системы в целом, осуществляется путем усреднения соответствующих микроскопических аналогов (см, например, [1-3]).

Опыт реализации метода молекулярной динамики показал, что отдельной задачей является выбор потенциала взаимодействия частиц. Многие исследователи используют потенциал леннард-джонсовского типа для описания парного взаимодействия частиц. Молекулярные цепочки являются примером нелинейных динамических систем, для поведения которых существенно проявление коллективных эффектов. Поскольку от свойств потенциала зависит структура фазовых траекторий динамической системы, то изучение характеристик потенциала является одним из «кирпичиков» при анализе коллективных эффектов поведения.

В рамках общего подхода теории динамических систем [4] задачу исследования структуры потенциала можно сформулировать с точки зрения отличия его топологических свойств от соответствующих свойств парного потенциала. В нашей работе эта задача рассматривается для одномерной системы частиц. Для нее показано, что внешнее воздействие на систему изменяет тип и число критических точек потенциала системы.

1. Постановка задачи

Рассмотрим одномерную систему частиц, положение каждой из которых характеризуется координатой x_i . Пусть движение системы ограничено слева стенкой, а взаимодействие

* Институт прикладной математики Дальневосточного Отделения РАН, 690041, Владивосток, ул. Радио, 7. Электронная почта: guzev@iam.dvo.ru

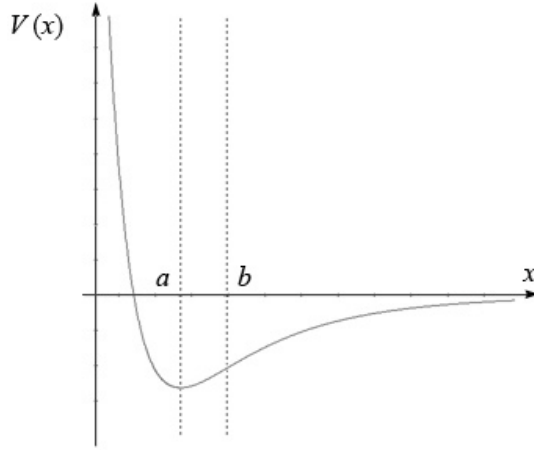


Рис. 1. Потенциал леннард-джонсовского типа $V(x)$.

первой частицы с ней определяется потенциалом $V(x_1)$. Взаимодействие между частицами дается парным потенциалом $V(x_i - x_{i-1})$, а последняя частица движется по известному закону: $x_{n+1} = L(t)$. С точки зрения физики параметр $L = L(t)$ задает длину материального образца и изменяется в некотором интервале $[L_0, L_1]$, тогда значения L_0, L_1 можно интерпретировать как длину в начальный момент и в конечный момент времени соответственно при некотором механическом воздействии на материал. Потенциальная энергия системы частиц равна

$$W_n(x_1, \dots, x_n) = V(x_1) + \sum_{i=1}^{n-1} V(x_{i+1} - x_i) + V(L(t) - x_n). \quad (1)$$

Предполагается, что $V(x)$ является потенциалом леннард-джонсовского типа. Это означает, что он имеет единственную невырожденную точку минимума $a > 0$ и невырожденную точку перегиба $b > a$, для которых справедливы условия

$$\left. \frac{\partial V(x)}{\partial x} \right|_{x=a} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} \right|_{x=a} > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} \right|_{x=b} = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 V(x)}{\partial x^3} \right|_{x=b} \neq 0. \quad (2)$$

Величины $V(a), V(b) < 0$; на интервале $(0, a)$ функция $V(x)$ монотонно убывает, при этом $V(x) \rightarrow +\infty$ для $x \rightarrow +0$, что означает наличие отталкивания в системе. На интервале $(b, +\infty)$ функция $V(x)$ монотонно растет, а потенциал $V(x) \rightarrow -0$ при $x \rightarrow +\infty$ (Рис. 1).

Критические точки потенциала $W_n(x_1, \dots, x_n)$ определяются как решения системы уравнений

$$\begin{aligned} V^I(x_1) &= V^I(x_2 - x_1), \\ V^I(x_{i+1} - x_i) &= V^I(x_{i+2} - x_{i+1}), \quad i = 1, \dots, n-3, \\ V^I(x_n - x_{n-1}) &= V^I(L - x_n), \end{aligned} \quad (3)$$

где знак « I » обозначает дифференцирование по аргументу функции. С точки зрения механики соотношения (3) означают, что молекулярная цепочка находится в состоянии равновесия. Набор равновесных состояний зависит от выбора внешнего параметра L . Если $L = (n+1)a$, то при $x_1 = a$ и $x_{i-1} - x_i = a$ все производные в (3) равны нулю, а соответствующая матрица вторых производных, как следует из (2), является положительно определенной. Такое состояние равновесия является минимумом; полученный набор точек назовем основным. При других значениях L набор равновесий определяется конкуренцией

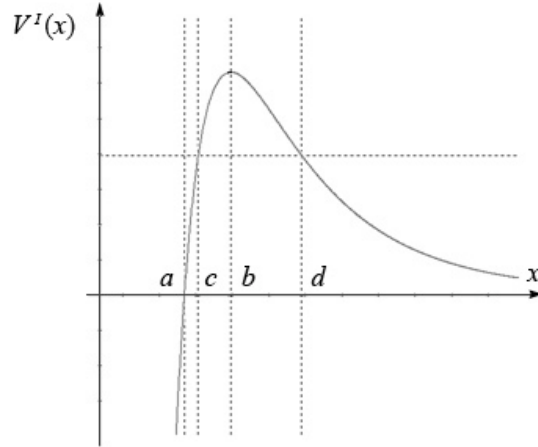


Рис. 2. Первая производная потенциала $V(x)$.

входящих в правую часть (1) вкладов, результирующее действие которых зависит как от взаимного расположения частиц, так и внешнего параметра L .

Из сказанного выше следует, что общая постановка задачи состоит в описании критических точек потенциала $W_n(x_1, \dots, x_n)$ в зависимости от параметра L . В нашей работе она решена для случаев $n = 1, 2$.

2. Одночастичный потенциал

Из (1) следует, что потенциальная энергия одной частицы дается формулой

$$W_1(x_1) = V(x_1) + V(L - x_1). \quad (4)$$

Критическая точка $x_1 = x_0$ является решением уравнения

$$V^I(x_0) = V^I(L - x_0). \quad (5)$$

Ясно, что уравнению (5) всегда можно удовлетворить при $x_0 = L/2$. Чтобы определить тип критической точки, продифференцируем (4) дважды и полагаем $x_1 = x_0 = L/2$, тогда $W_1^{II}(L/2) = 2V^{II}(L/2)$. Отсюда и из (2) следует, что при $L/2 < b$ точка x_0 является точкой минимума потенциала W_1 , а при $L/2 > b$ — точкой его максимума.

Чтобы ответить на вопрос о наличии других решений уравнения (5), рассмотрим поведение производной $V^I(x)$ (Рис. 2). Ниже уровня $V^I(b)$ проведем прямую, параллельную оси x . Отсюда видно, что график $V^I(x)$ пересекается горизонтальной прямой в двух точках c, d . Обозначим $d - c = \alpha > 0$, тогда уравнение (5) имеет два решения — x_{01}, x_{02} , которые можно найти из следующих соотношений: $L - 2x_{01} = \alpha, 2x_{02} - L = \alpha$, — т.е. эти решения симметричны относительно точки $L/2$. Заметим, что существование хотя бы одного решения уравнения (5) автоматически приводит к наличию второго решения. Чтобы в этом убедиться, достаточно показать симметрию потенциала $W_1(x_1)$ относительно точки $L/2$. С этой целью перейдем в (4) к переменной $t = L/2 - x_1$, тогда $W_1(x_1) = V(L/2 - t) + V(L/2 + t)$ является симметричной функцией при замене $t \rightarrow -t$.

Справедливо утверждение: дополнительные по сравнению с x_0 критические точки x_{01}, x_{02} для потенциала (4) существуют при условии $L/2 > b$ и являются точками минимума.

Действительно, выше было указано, что при $L/2 > b$ в точке x_0 потенциал (4) достигает максимума. При $x_1 \rightarrow +0$ и $x_1 \rightarrow L - 0$ функция $W_1(x_1) \rightarrow +\infty$, тогда, в силу своей непрерывности и симметрии относительно точки $L/2$, она имеет не менее двух точек минимума.

Поскольку они являются критическими точками, то для них справедливо уравнение (5). Однако все критические точки параметризуются набором x_0, x_{01}, x_{02} . Таким образом, x_{01}, x_{02} являются точками минимума.

В окрестности точки $L/2$ значение α можно оценить, используя теорию возмущения. Пусть $|\alpha| \ll L$, тогда разложим $V^I(L/2 \pm \alpha/2)$ в ряд Тейлора вплоть до четвертого порядка по α включительно:

$$\begin{aligned} & V^I(L/2 \pm \alpha/2) = \\ & = V^I(L/2) \pm \frac{\alpha}{2} V^{II}(L/2) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 V^{III}(L/2) \pm \frac{1}{3!} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^3 V^{IV}(L/2) + \frac{1}{4!} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^4 V^V(L/2) + \dots \end{aligned}$$

Отсюда и из (4) сразу имеем

$$W_1^I(x_{01}) = V^I(L/2 - \alpha/2) - V^I(L/2 + \alpha/2) = -\alpha V^{II}(L/2) - \frac{2}{3!} \left(\frac{\alpha}{2}\right)^3 V^{IV}(L/2) = 0,$$

$$W_1^I(x_{02}) = -W_1^I(x_{01}).$$

Решение первого уравнения дается формулами

$$\alpha = 0, \quad \alpha = 2\sqrt{-\frac{3V^{II}(L/2)}{V^{IV}(L/2)}}. \quad (6)$$

Поскольку $L/2 > b$, то знак $V^{II}(L/2), V^{IV}(L/2)$ можно указать на основе геометрического рассмотрения поведения функции $V(x)$ (Рис. 3): $V^{II}(L/2) < 0, V^{IV}(L/2) > 0$. Следовательно, правая часть соотношения (6) является вещественной.

Таким образом, одночастичный потенциал, имеющий сначала одну точку минимума, перестраивается, если значение внешнего параметра $L > 2b$. Тогда появляются три критических точки: две устойчивых точки минимума и неустойчивая точка максимума.

3. Двухчастичный потенциал

Двухчастичный потенциал, как следует из (1), имеет вид

$$W_2(x_1, x_2) = V(x_1) + V(x_2 - x_1) + V(L - x_2).$$

Перейдем к новым переменным

$$y = x_1 - \frac{L}{3}, \quad z = x_2 - \frac{2}{3}L, \quad (7)$$

тогда $W_2 = V(L/3 + y) + V(L/3 + z - y) + V(L/3 - z)$. Критические точки потенциала W_2 удовлетворяют условиям

$$\frac{\partial W_2}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial W_2}{\partial z} = 0, \quad (8)$$

которые эквивалентны уравнениям

$$V^I(L/3 + y) = V^I(L/3 + z - y), \quad V^I(L/3 + z - y) = V^I(L/3 - z). \quad (9)$$

Ясно, что решение $y = z = 0$ удовлетворяет системе (9) тождественно, тогда критическая точка потенциала W_2 имеет координаты $(L/3, L/3)$ (случай 0). Чтобы выяснить тип критической точки, необходимо исследовать на знакоопределенность спектр матрицы вторых производных:

$$B = \left\| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 W_2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 W_2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 W_2}{\partial y \partial z} & \frac{\partial^2 W_2}{\partial z^2} \end{array} \right\|. \quad (10)$$

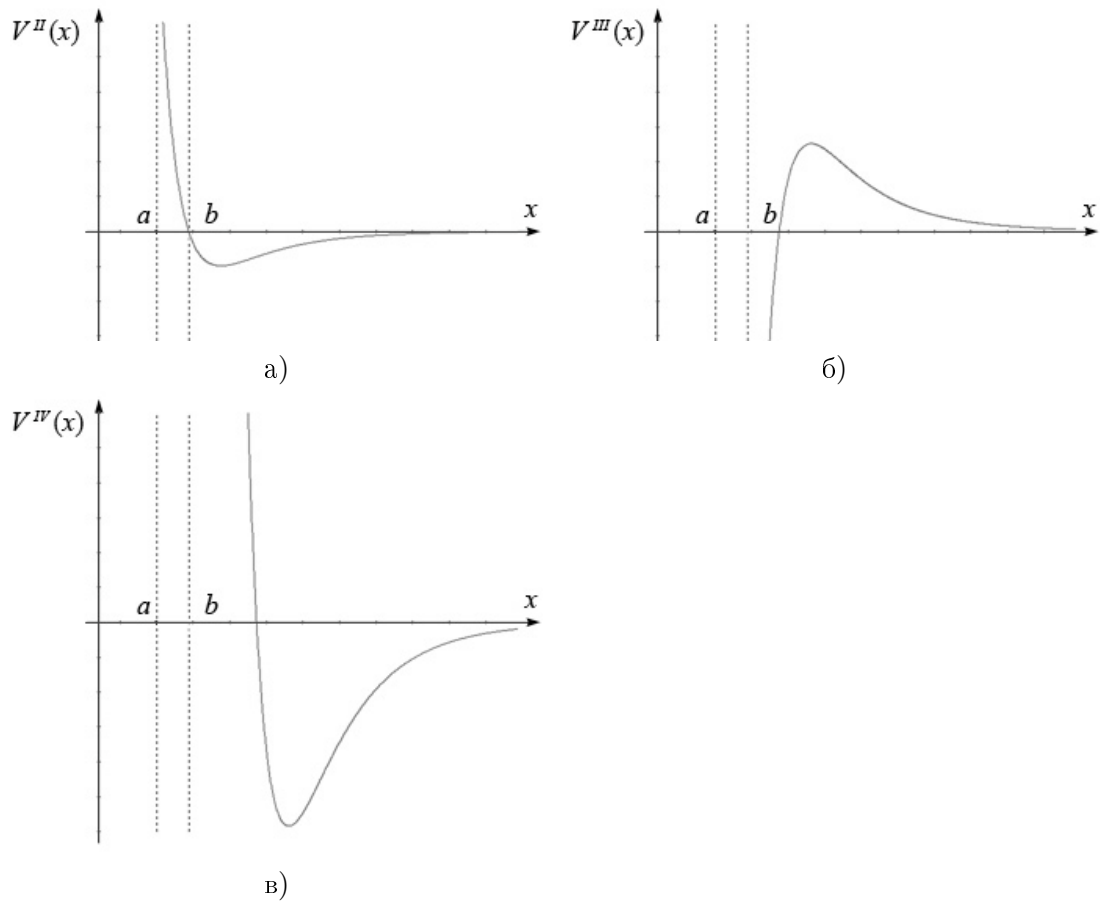


Рис. 3. Потенциал $V(x)$: а) вторая, б) третья и в) четвертая производные.

Для рассматриваемого нами случая матрица (10) имеет вид

$$B = \begin{vmatrix} 2V''(L/3) & -V''(L/3) \\ -V''(L/3) & 2V''(L/3) \end{vmatrix}.$$

Ее собственные значения равны

$$\lambda_1 = V''(L/3), \quad \lambda_2 = 3V''(L/3).$$

Учитывая свойства (2) потенциала $V(x)$, имеем то, что при $L/3 < b$ критическая точка является точкой минимума потенциала, а при $L/3 > b$ критическая точка обеспечивает потенциалу максимум. Таким образом, правее точки $L/3 > b$ потенциал W_2 испытывает перестройку, приводящую к изменению характера критической точки, а значит, к появлению дополнительных критических точек.

Построение других решений системы функциональных уравнений (9) можно свести к параметрическому произволу по аналогии с тем, как это сделано для одночастичного потенциала. Для этого необходимо тождественно удовлетворить одному из соотношений (9). Ясно, что это достигается при совпадении в нем функциональных аргументов. Независимый набор соотношений, обеспечивающих выполнение этого условия, записывается в виде

$$y = 2z, \quad z = 2y, \quad y = -z.$$

Действительно, если $y = 2z$, то второе уравнение в (9) удовлетворяется тождественно (случай А). Если $z = 2y$, то первое уравнение представляет собой тождество (случай В). Если $z = -y$, то уравнения в (9) совпадают (случай С).

Для каждого из случаев исследуем на знакоопределенность спектр матрицы вторых производных (10).

В случае А матрица B_A имеет вид

$$B_A = \begin{pmatrix} a + b & -a \\ -a & 2a \end{pmatrix},$$

где $a = V^{II}(L/3 - z)$, $b = V^{II}(L/3 + 2z)$. Соответствующие собственные числа задаются формулой

$$\lambda_{1,2} = \frac{3a + b \pm \sqrt{(3a + b)^2 - 4(a^2 + 2ab)}}{2}. \quad (11)$$

Для произвольного потенциала $V(x)$ нельзя получить общую формулу для критических точек, поэтому мы воспользуемся спецификой задачи. Поскольку правее точки $L/3 > b$ потенциал W_2 испытывает перестройку, то поведение потенциала в окрестности точки $L/3$ можно исследовать, используя элементарную теорию возмущений. Пусть $|2z| \ll L/3$, тогда, опуская простые вычисления, имеем

$$W_2 = V(L/3 + 2z) + 2V(L/3 - z) \cong 3V + z^2 \left(3V^{II} + zV^{III} + \frac{3}{4}z^2V^{IV} \right), \quad (12)$$

где потенциал V и его производные вычисляются в точке $L/3$. Для критической точки справедливо второе уравнение системы (8), которое с учетом (12) записывается в виде

$$z^2V^{IV} + zV^{III} + 2V^{II} = 0. \quad (13)$$

Корни $z_{1,2}$ этого уравнения равны

$$z_{1,2} = \frac{-V^{III} \pm \sqrt{D}}{2V^{IV}}, \quad D = (V^{III})^2 - 8V^{II}V^{IV}. \quad (14)$$

Используя теорию возмущений и уравнение (13), вычислим величины a , b :

$$a = -\frac{3}{2}V^{III}z, \quad b = -3V^{II}. \quad (15)$$

Из рис. 3 видно, что в малой окрестности $L/3 > b$ производные $V^{II} < 0$, $V^{III} < 0$, $V^{IV} > 0$. Учитывая поведение потенциала, имеем $D > 0$, $z_1 > 0$, $z_2 < 0$ в (14), при этом параметр $a > 0$ для z_1 , $a < 0$ для z_2 , а параметр $b > 0$. Тогда ясно, что

$$a + 2b = -\frac{3}{2}V^{III}z - 6V^{II} = -3V^{II} + \frac{3}{2}z^2V^{IV} \quad (16)$$

и правая часть в (16) больше нуля. Поскольку $\lambda_1\lambda_2 = a(a + 2b)$, то λ_1 , λ_2 имеют один знак, если $a > 0$, и разные знаки — при $a < 0$.

Рассмотрим λ_1 , λ_2 (11). Пусть $a > 0$, тогда $3a + b > 0$. Если доказать, что выражение под корнем в (11) неотрицательно, то $\lambda_{1,2} > 0$. Действительно, это выражение равно

$$(3a + b)^2 - 4a(a + 2b) = 5a^2 - 2ab + b^2.$$

Оно не обращается в нуль ни при каких значениях параметра b , поскольку соответствующий дискриминант меньше нуля:

$$4a^2 - 20a^2 = -16a^2 < 0.$$

Следовательно, при $a > 0$ критическая точка является минимумом, а при $a < 0$ — критической точкой типа «седло». Вычислим потенциал в критической точке: подставляя $z^2 V^{IV}$ из (13) в (12), получаем

$$W_2 \cong 3V + z^2 \left(\frac{3}{2} V^{II} + \frac{z}{4} V^{III} \right). \quad (17)$$

Для случая А введем также обозначение для значения потенциала в точках $z_{1,2}$:

$$V_{A,1} \equiv W_2 \Big|_{z=z_1}, \quad V_{A,2} = W_2 \Big|_{z=z_2}. \quad (18)$$

Исследование типа критической точки для случая В выполняется по схеме, изложенной выше. Вычисляем матрицу вторых производных:

$$B_B = \begin{vmatrix} 2c & -c \\ -c & d + c \end{vmatrix},$$

где $c = V^{II}(L/3 + y)$, $d = V^{II}(L/3 - 2y)$. Собственные числа этой матрицы даются формулами

$$\Lambda_{1,2} = \frac{3c + d \pm \sqrt{(3c + d)^2 - 4c(c + 2d)}}{2}.$$

Потенциальная энергия системы частиц определяется соотношением $W_2 = V(L/3 - 2y) + 2V(L/3 + y)$. Отсюда и из (12) видно, что в рассматриваемом случае выражение для энергии следует из (12) с помощью замены $z \rightarrow -y$. Учитывая (8), находим уравнение для критической точки:

$$y^2 V^{IV} - y V^{III} + 2V^{II} = 0. \quad (19)$$

Сравнивая (19) с (13), получаем, что значения $y_{1,2}$, соответствующие критической точке, даются формулами $y_1 = -z_2$, $y_2 = -z_1$. По аналогии с (18) обозначим

$$V_{B,1} = W_2 \Big|_{y=y_1}, \quad V_{B,2} = W_2 \Big|_{y=y_2}. \quad (20)$$

Рассмотрим собственные числа Λ_1, Λ_2 . Дальнейшие вычисления упрощаются, если заметить, что $a = c \Big|_{y=-z}$, $b = d \Big|_{y=-z}$, и выполнить соответствующие замены в формулах (15), (16). Затем следует воспользоваться результатами случая А. Тогда Λ_1, Λ_2 неотрицательны, если $c < 0$, и имеют разные знаки, если $c > 0$.

Рассмотрим случай С. Матрица вторых производных дается формулой

$$B_C = \begin{vmatrix} a + b & -b \\ -b & a + b \end{vmatrix}.$$

Собственные числа этой матрицы

$$\mu_1 = a + 2b, \quad \mu_2 = a.$$

Величины a, b вычислены при рассмотрении случая А. Локальное разложение потенциала имеет вид (12), значения $z_{1,2}$, соответствующие критическим точкам, определяются из (14). Учитывая выполненный для случая А анализ, можно утверждать, что при $a > 0$ критическая точка является минимумом, а при $a < 0$ — критической точкой типа «седло». Введем обозначение для энергии в рассматриваемой критической точке:

$$V_{C,1} = W_2 \Big|_{z=z_1}, \quad V_{C,2} = W_2 \Big|_{z=z_2}. \quad (21)$$

Резюмируя выполненные вычисления, можно сделать вывод о существовании минимумов и критических точек типа «седло» для случаев А, В, С. Координаты точек характеризуются величинами z_1, z_2 . Тогда маркировка каждой точки дается парой: буквами (А, В, С) и порядковым номером рассматриваемого случая.

Используя (7), запишем приближенные значения для координат этих точек минимума:

$$\begin{aligned} (A, 1) &\rightarrow (L/3 + 2z_1, 2L/3 + z_1), \\ (B, 2) &\rightarrow (L/3 - z_1, 2L/3 - 2z_1), \\ (C, 1) &\rightarrow (L/3 - z_1, 2L/3 + z_1). \end{aligned} \quad (22)$$

Соответствующие координаты точек типа «седло» даются формулами

$$\begin{aligned} (A, 2) &\rightarrow (L/3 + 2z_2, 2L/3 + z_2), \\ (B, 1) &\rightarrow (L/3 - z_2, 2L/3 - 2z_2), \\ (C, 2) &\rightarrow (L/3 - z_2, 2L/3 + z_2). \end{aligned} \quad (23)$$

Если воспользоваться соотношениями (12), (18), (20), (21), то нетрудно убедиться, что значения энергий, соответствующие точкам (22), (23), следующие:

$$W_{A,1} = W_{B,2} = W_{C,1}, \quad W_{A,2} = W_{B,1} = W_{C,2}.$$

4. Численный пример

Для иллюстрации полученных результатов приведем численный анализ поведения потенциала W_1 и W_2 при условии, что парный потенциал V совпадает с потенциалом Леннарда – Джонса:

$$V(x) = \left[\left(\frac{a}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{x} \right)^6 \right].$$

Для потенциала W_1 мы выбрали $L = 2a(1 + \varepsilon) \geq 2a$. При монотонном изменении параметра L положение минимума монотонно смещается вправо, оставаясь в центре ячейки $\bar{x}_1 \approx a(1 + 0.10868)$ вплоть до достижения критического значения растяжения (Рис. 4). В области $2a < L \leq 2a(1 + 0.10868)$ наблюдается формирование «плато» у функции W_1 , а значение второй производной W_1^{II} близко к нулю. Дальнейший численный анализ показывает, что существует критическое значение растяжения $L_*/2a \approx 2a(1 + 0.10868)$, а при $L > L_*$ вторая производная W_1^{II} меняет знак и потенциал перестраивается: вместо минимума появляется максимум, окруженный двумя дополнительными минимумами.

Для потенциала W_2 параметр $L = 3a(1 + \varepsilon)$. Функция W_2 имеет основной минимум при $\varepsilon = 0$. При увеличении ε линии уровня деформируются, а координаты уровня смещаются. Соответствующее поведение наблюдается в области $3a < L < 3a(1 + 0.10868)$.

Аналогично поведению потенциала W_1 существует критическое значение $L_* \approx 3a(1 + 0.10868)$, при прохождении через которое изменяется топология потенциала W_2 . Расчеты показывают (Рис. 5), что в центральной части критическая точка становится точкой максимума, в углах находятся три точки минимума. Между точками минимума расположены три точки типа «седло».

Благодарности

Автор благодарен К.В. Кошелю за обсуждение вопросов, затронутых в работе, и Ю.Г. Израильскому за проведенные численные эксперименты.

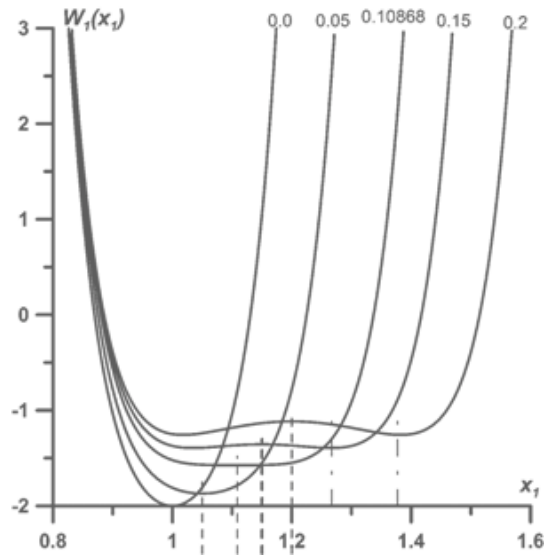


Рис. 4. Поведение потенциала W_1 при различных значениях ε .

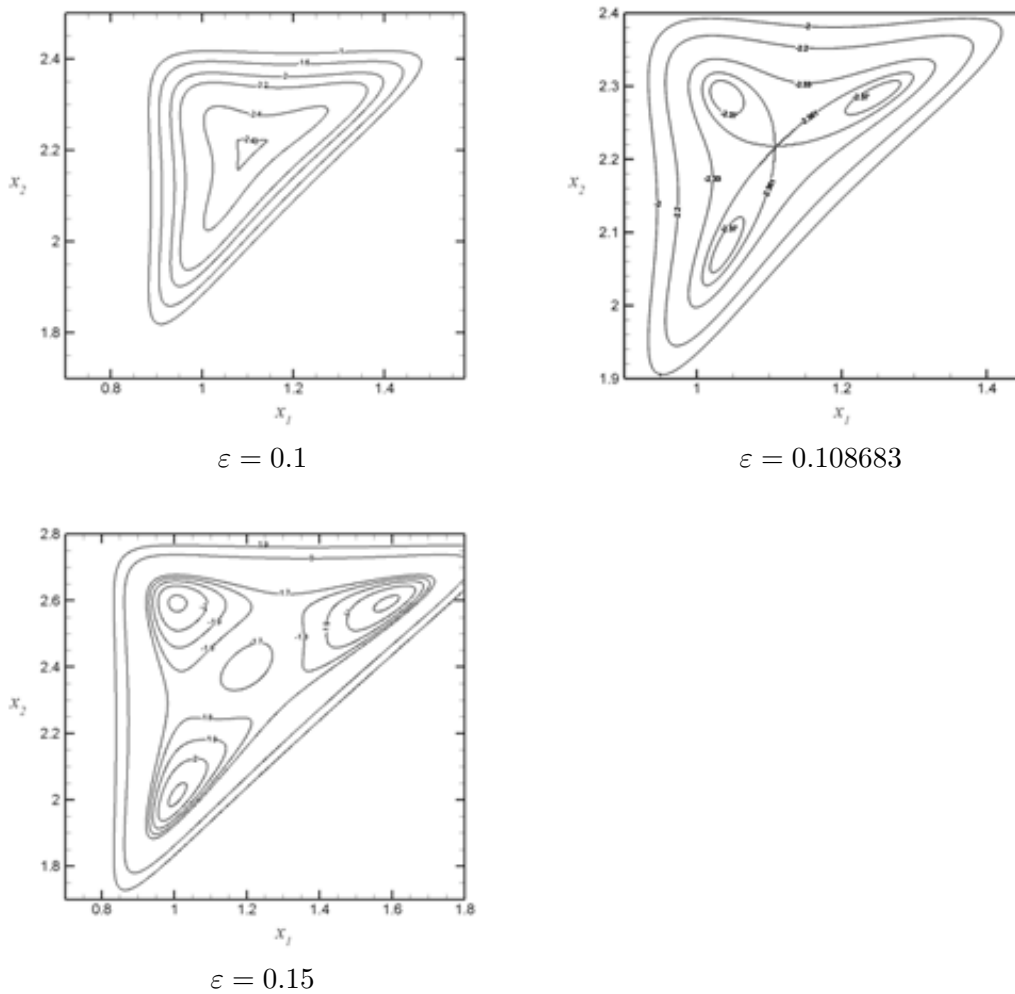


Рис. 5. Линии уровня потенциала W_2 при различных значениях ε .

Список литературы

1. *Кривцов А. М., Кривцова Н. В.* Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела // Дальневосточный математический журнал ДВО РАН. 2002. Т.3. №2. С. 254 – 276.
2. *Гузев М. А., Израильский Ю. Г., Шепелов М. А.* Макроскопические характеристики одномерной точно решаемой молекулярной модели на различных масштабах // Физ. мезомех. 2006. Т.5. №9. С. 53 – 57.
3. *Гузев М. А., Дмитриев А. А., Пермяков Н. А.* Структура остаточного напряжения в модели молекулярной динамики // Дальневосточный математический журнал ДВО РАН. 2008. Т.8. №2 С. 152 – 163.
4. *Баутин Н. Н., Леонтович Е. А.* Методы и приёмы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1990.

Представлено в Дальневосточный математический журнал 15 мая 2009 г.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН № 09-И-П4-01 и №09-И-СУ-03-002.

Guzev M.A. Perestroika of particle system potential at external mechanical action. Far Eastern Mathematical Journal. 2009. V. 9. № 1–2. P. 74–83.

ABSTRACT

One-dimensional system of particles is considered. It is shown that an external action changes type and a number of the critical points of particle system potential.

Key words: *molecular dynamics, Lennard – Jones type potential, critical points.*