

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

在 LJ 2n-n 系統內結構次序之量化

*Quantification of structure order in the LJ 2n-n systems*



研究生：黃盈靜

指導教授：吳天鳴 教授

中華民國九十七年七月

# 在 LJ 2n-n 系統內結構次序之量化

Quantification of structure order in the LJ 2n-n systems

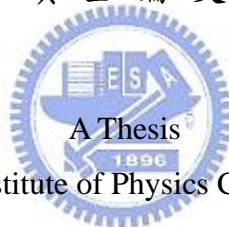
研究生：黃盈靜

Student : Ying-Jing Huang

指導教授：吳天鳴

Advisor : Ten-Ming Wu

國立交通大學  
物理研究所  
碩士論文



Submitted to Institute of Physics College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Physics

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 在 Lennard-Jones $2n-n$ 系統內結構次序之量化

學生：黃盈靜

指導教授：吳天鳴 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

為了用更客觀的方法來描述物質結構，必須發展可以量化表示在影像上資訊的數學形式。我們使用 orientational order parameter 和 translational order parameter 以及 local orientational order parameter 用來辨別 Lennard-Jones  $2n-n$  系統裡在不同密度的結構次序。Orientational order parameter 和 translational order parameter 可以探討整體性結構次序，且可利用 order map 更清楚的表示系統在不同狀態的結構次序。而 local orientational order parameter 可探討區域性結構次序。

*Quantification of structure order in the Lennard Jones  $2n-n$  systems*

student : Ying-Jing Huang

Advisors : Dr. Ten-Ming Wu

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

ABSTRACT

To describe a material in a more objective manner, one must develop a formalism to express quantitatively the information contained in the images. We conduct a numerical investigation of structural order in the Lennard-Jones  $2n-n$  systems at various density by calculating translational order parameter, orientational order parameter and local orientational order parameter. We identify global structure order by calculating orientational order parameter and translational order parameter. Simulation results are analyzed using an order map representation. We identify local structure order by calculating local orientational order parameter.

## 誌謝

回首研究所這兩年的生活，受到很多人的恩惠，才能讓我順利完成學業。

首先非常感謝 吳天鳴 老師這兩年來的辛苦教導，讓我可以研究順利，還有感謝昆憲學長從碩一開始，一直耐心教導我學習電腦程式與模擬、邦杰學長的照顧與關心、平翰學長不眠不休的寫程式與研究 3D 動畫，讓我的論文更完整以及在我剛進來時照顧我的依芳學姐。因為在研究過程中有老師與學長姐們的教導，讓我學習到很多東西。

還有在我寫論文期間，謝謝忍受我疲勞轟炸的碩班同學們，也謝謝一直默默支持我的家人，和所有關心我的朋友。因為有你們的鼓勵與幫忙，我才能順利的完成碩士兩年的研究生活。



# 目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	v
第一章 緒論.....	1
第二章 理論.....	2
2.1 徑向分布函數(Radial distribution function).....	2
2.2 序參數(Order parameter).....	2
A. 平移序參數(Translational order parameter).....	2
B. 方向序參數 (Orientational order parameter).....	3
C. 區域性的方向序參數 (Local orientational order parameter) .....	5
第三章 分子動力學模擬 (Molecular dynamics simulation) .....	7
第四章 結果分析.....	9
(一)徑向分佈函數與平移序參數(Translational order parameter).....	9
(二)方向序參數 (Orientational order parameter).....	10
(三)Order map.....	11
(四)區域性的方向序參數(Local orientational order parameter) .....	11
第五章 結論.....	13
參考文獻.....	14

## 圖目錄

圖一	.....	15
圖二	.....	16
圖三	.....	17
圖四	.....	18
圖五	.....	19
圖六	.....	20
圖七	.....	21
圖八	.....	22
圖九(a)(b)(c)(d)	.....	23
圖十	.....	24
圖十一(a)(b)(c)(d)	.....	25
圖十二	.....	26
圖十三	.....	27
圖十四	.....	28
圖十五	.....	29
圖十六	.....	30
圖十七	.....	31
圖十八	.....	31
圖十九	.....	32
圖二十	.....	32
圖二十一	.....	32



# 第一章

## 緒論

如何將影像上的資訊轉換成非視覺上的物理性質，例如物質結構的性質，是常常被提出的問題。雖然藉由分析影像，可以得到有價值的資訊，但只作定性上分析，所以都是主觀性的描述。爲了用更客觀的方法來描述物質結構，必須發展一套可以定量地表示包含在影像上資訊的數學形式。所以爲了量化系統的結構次序，建構可以計算次序的參數用來辨別在系統裡的結構排列型態。

最近的研究包括硬球系統和水已經在這方向有所進展。在參考文獻[1]裡，作者 Torquato et al. 定義兩個結構次序的參數形式：orientational order parameter 和 translational order parameter，並介紹 order map 的觀念，即將不同熱力學狀態的物質結構描繪在以 orientational order parameter 和 translational order parameter 爲座標軸的平面上，構成 order map。其次，參考文獻[2]運用 order map 的概念來辨別在 shifted-Lennard-Jones 系統裡，液態或固態在 order map 空間的相對位置。除此之外，order map 可以記錄系統在不同狀態的結構變化過程，所以利用量化結構次序可以更客觀地分析系統結構。

除了 orientational order parameter 和 translational order parameter 整體性的結構次序參數，我們希望可以探討區域性結構的變化。所以我們使用參考文獻[3]的 local orientational order parameter 定義，來辨別在系統裡不同狀態時的 cluster 變化，即若是有序結構，所有的粒子將會集結成一大 cluster，相反地，若爲無序結構，則會有很多的小 cluster。所以 local orientational order parameter 可以用來量化區域性結構次序。

所以我們繼續朝這方向發展，計算在 Lennard-Jones 2n-n 系統平衡時的結構次序。論文的結構如下。在第二章理論部份，首先介紹三個我們所使用的序參數數學形式，包含 orientational order parameter、translational order parameter、和 local orientational order parameter。在第三章部分將交代我們做分子動力模擬時，所使用的相關參數以及演算法。第四章則分析由分子動力模擬所得到結果，並對照參考文獻[2]的模擬結果。第五章則是本文總結。



## 第二章

### 理論

#### 2.1 徑向分佈函數(Radial distribution function)

粒子徑向分佈函數 (Radial distribution function)  $g(r)$ 是指系統中所有粒子在空間中的分佈情況，以一顆粒子為座標中心，觀察自己與其他粒子在空間中隨著  $r$  的分佈情形，且空間中粒子的總數  $N$  可表示成

$$\int_0^{\infty} r \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \approx N \quad (1)$$

(1)式中， $r$  是系統密度， $r \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2$  表示中心粒子所觀察到由  $r$  到  $r+dr$  球殼間的粒子數目，從(圖一)可以清楚看出系統中的粒子在空間中是有層次性的分佈，圖中第一個波峰代表最接近中心粒子的粒子數目，第二個波峰代表次接近中心粒子的粒子數目，以此類推，直到  $r \rightarrow \infty$  時，則  $g(r) \rightarrow 1$ ，即表示中心粒子感受到系統的密度已無太大變化，可視為一常數。

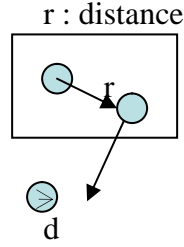


#### 2.2 序參數(Order parameter)

爲了可以明確地判斷系統結構，必須發展一套可以量化系統中粒子次序有明顯變化的參數。

##### A. 平移序參數(Translational order parameter)

因爲徑向分佈函數對於不同狀態時的粒子排列有明顯的不同，所以可以當作判斷系統結構的序參數。但是因爲密度會影響系統大小，所以爲了可以使積分範圍固定，必須將粒子之間的距離平移，使其不會隨密度而改變。參考文獻[2]。



d : mean separation

$$r \rightarrow s$$

$$\because \frac{1}{r} = \frac{V}{N} = v = \frac{4}{3}\pi d^3$$

$$\Rightarrow d \propto r^{-1/3}$$

$$\Rightarrow \tilde{r} = \frac{r}{d} \quad \tilde{r} : \text{scaleless}$$

$$\Rightarrow s \equiv r \cdot r^{1/3}$$

$$g(r) \rightarrow g(s)$$

$$\because g(r) \propto 1/V = N/r$$

$$\therefore g(s) = g(r) \cdot r$$

$$t = \frac{1}{s_c} \int_0^{s_c} |g(s) - 1| ds \quad (2)$$

$$s = r \cdot r^{1/3}$$

當系統在氣態時  $g(s) \rightarrow 1$  時，即表示中心粒子感受到系統的密度已無太大變化，則  $t \rightarrow 0$ ，相反地，當系統有較規則排列時，如在固態時  $t$  是相當大。例如 fcc 晶體， $t=1.789(s_c=3.5)$ 。

## B. 方向序參數 (Orientational order parameter)

在系統中，若兩顆粒子之間的距離小於粒子徑向分佈函數第一個最小值( $r_{\min}$ )的範圍內(圖一)，則定義這兩顆粒子為相鄰近粒子。以某一粒子為中心，找出在此範圍內所有相鄰近粒子，從中心粒子指向每一個相鄰近粒子的向量視為一個“鍵結”。用中心粒子與相鄰近粒子位置向量轉換為鍵角  $\theta$  和  $\phi$ ，計算球諧函數值  $Q_{lm}(\hat{r}_{ij})$ ：參考文獻[2]

$$Q_{lm}(\hat{r}_{ij}) = Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}), \quad Y_{lm}(\mathbf{q}, \mathbf{j}) : \text{球諧函數(Spherical harmonics)}$$

球諧函數：

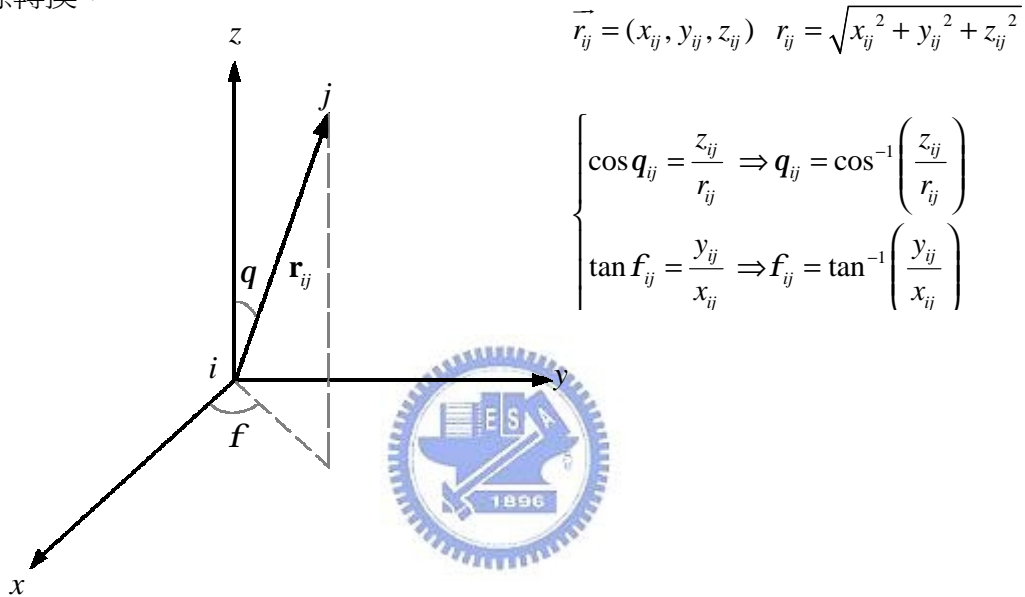
$$Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos q) e^{imj}$$

$$x = \cos q$$

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l$$

Associated Legendre function

座標轉換：



將所有鍵結粒子的球諧函數相加作平均：

$$\overline{Q_{lm}(\hat{r}_{ij})} = \langle Q_{lm}(\hat{r}_{ij}) \rangle = \langle Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}) \rangle \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \langle Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}) \rangle \\ &= \frac{1}{N_{bond}} \sum_{\text{all bond}} Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}) \\ &= \frac{1}{N_{bond}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j>i \\ |r_{ij}| < r_{min}}}^{n_i} Y_{lm}(\mathbf{q}_{ij}, \mathbf{j}_{ij}) \end{aligned}$$

N：系統中所有粒子數

$n_i$ ：第 i 粒子鍵結的粒子數

$N_{bond}$ ：系統中所有鍵結的粒子數

而  $\overline{Q_{lm}(\hat{r}_{ij})}$  與座標軸的選擇有關，所以選擇旋轉不變性的序參數(Rotationally invariant order parameter)  $Q_l$

$$Q_l = \left[ \frac{4p}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |\overline{Q_{lm}}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

通常， $Q_l$  會隨著系統的晶體結構增加而成長。對於理想晶體  $Q_l$  的極限值與  $l$  值的選擇以及晶格型態有關，如下表所示

	$Q_4$	$Q_6$
fcc	0.191	0.575
hcp	0.097	0.485
bcc	0.036	0.511
sc	0.764	0.354
Icosahedral	0	0.663
(liquid)	0	0

所以  $Q_l$  的值，隨著系統從無規則結構到理想的晶體而不同。參考文獻[3]



### C. 區域性的方向序參數 (Local orientational order parameter)

我們可以延伸之前判斷整體性方向序參數的方法，用來判斷固體堆垛(solid cluster)。參考文獻[3]

我們定義區域方向序參數  $\overline{q_{lm}}(i)$  描述在粒子  $i$  附近的區域結構，

$$\overline{q_{lm}}(i) \equiv \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} Y_{lm}(q_{ij}, f_{ij}) \quad (5)$$

從(4)式，我們可以建構局部性的不變量：

$$q_l(i) \equiv \left[ \frac{4p}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{q_{lm}}(i)|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

由於  $\overline{q_{lm}}(i)$  在固態或液態皆不為零，所以  $q_l(i)$  也不為零。不過對於 global order parameter， $Q_6$  在液態時平均後就會趨近於零，是因為  $\overline{q_{6m}}(i)$  是無序(incoherence)的相加。在固態時，因為一致性(coherence)的相加，使結果不為零。我們使用 local order parameter 的 coherence 來判斷粒子之間的相連性。

對每顆  $i$  而言，我們歸一  $(2 \times 6 + 1)$  維的複數向量  $\mathbf{q}_6(i)$ ，其分量為：

$$\tilde{q}_{6m}(i) \equiv \frac{\bar{q}_{6m}(i)}{\left[ \sum_{m=-6}^6 |\bar{q}_{6m}(i)|^2 \right]^{1/2}} \quad (7)$$

我們定義  $i, j$  附近粒子向量  $\mathbf{q}_6$  的內積為

$$\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) \equiv \sum_{m=-6}^6 \tilde{q}_{6m}(i) \tilde{q}_{6m}(j)^* \quad (8)$$

藉由  $\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) = 1$  的意義，兩向量同方向則內積為 1，即在系統中的粒子  $i$  及粒子  $j$  區域性結構次序相同。因為是複數向量，兩向量內積後如(8)式，虛數部分會相消，只剩實數部份，所以我們定義  $i, j$  粒子的內積超過 0.5 門檻值，則  $i, j$  粒子將視為有關連的(“connected”)，即區域結構次序相似。在固態，我們可以很清楚的知道所有粒子幾乎是和其他粒子有相似結構次序，它們相加會產生不為零的  $\bar{Q}_{lm}$ 。

如果使用(8)式判斷標準，在固態時，每顆粒子皆會相連，形成同一堆垛(cluster)。若對於附近只有一顆粒子的 bond-order 次序相似，是不足以成為 solid cluster。在液態時，與附近一顆粒子 bond-order 是次序相似的情形常常發生，因此它們也會被視為有關連的。畢竟在液態時相連的數目如期望的比在固態時少，所以可以藉由此 local orientational order parameter 的定義和複數向量的內積門檻值來找出在液態內堆垛(cluster)分佈情形。

### 第三章

#### 分子動力學模擬 (Molecular dynamics simulation 簡稱 MD)

目前我們先研究在較簡單的 Lennard-Jones 2n-n (LJ2n-n)系統中，球形對稱粒子的三種基本的序參數形式。

Lennard-Jones 2n-n pair potential model :

$$U(r) = 4e \left[ \left( \frac{s}{r} \right)^{2n} - \left( \frac{s}{r} \right)^n \right] \quad (9)$$

我們利用(9)式的 LJ2n-n 位能作為模擬的位能，將 LJ2n-n 位能中的  $s, e$  分別視為系統的長度及能量單位。透過這兩個基本單位量與粒子質量  $m$ ，我們定義

$t_0 = (ms^2/e)^{1/2}$ 。所以經過化約後的 LJ2n-n 位能變為

$$U^*(r^*) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{2n} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^n \right] \quad (10)$$

依據下表，分別列出粒子質量、系統長度、密度、溫度以及時間的化約量。

系統參數	化約定義
粒子質量	$m^* = m/m = 1$
化約長度	$r^* = r/s$
化約密度	$\rho^* = \rho s^3 = N s^3 / V$
化約溫度	$T^* = k_B T / e$
化約時間	$t^* = t / t_0$

假想在一個正方形的封閉盒子中有  $N$  個粒子在其中運動，且粒子運動滿足週期性邊界條件。藉由已知的 LJ2n-n 位能，利用分子動力學模擬粒子在此系統中的運動情形，進而產生所需的系統組態。在我們模擬的系統中，我們採用的演算法為 Verlet 演算法，其細節可見參考文獻[6]。我們模擬的條件為在化約溫度  $T^*=1.4$ 、粒子數  $N=256$ ，分別做 LJ 2n-n 位能中  $n=6$ 、 $n=12$ 、 $n=18$  系統，化約密度從  $\rho^*=0.1$ 到 $\rho^*=1.4$ 的粒子運動模擬。

在模擬中，粒子運動的每一步時間間隔為  $0.001t_0$ ，在低化約密度 0.5 以下，我們讓系統先歷經 500000 步的模擬過程來確定系統已達平衡狀態，才開始每隔 100 步取一組系統組態，總共取 8000 組做平均。而在化約密度 0.6 以上，系統經

過壓縮模擬過程而達到所需密度時，再經過 1000000 步達到平衡，才開始每隔 100 步取一組系統組態，總共取 2000 組做平均。模擬的過程中，由於我們採用的是周期性邊界條件，所以粒子之間的最遠距離差不多是盒子的邊長。而盒子的大小與我們所選取的粒子數目及密度有關如(11)式所示，所以當粒子數固定時，密度越低所需的盒子就越大，這就是為何密度較低系統的徑向分佈函數有較長距離結果的原因。如表一所示。

$$r^* = r s^3 = N s^3 / V = N s^3 / L^3$$

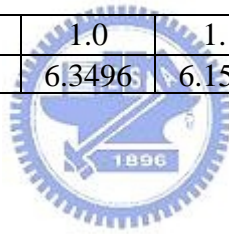
$$L^* = (N / r^*)^{1/3} \quad (11)$$

$L^*$ : 方形盒子邊長

表一：化約密度與盒子長度關係

N=256							
$\rho^*$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$L^*$	13.6798	10.8577	9.4850	8.6177	8.0	7.5283	7.1512

N=256							
$\rho^*$	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
$L^*$	6.8399	6.5766	6.3496	6.1510	5.9752	5.8179	5.6759



## 第四章 結果分析

我們將 LJ 2n-n 系統模擬而產生的系統組態進行運算，與被發表的模擬結果 [2] 做比較。

而參考文獻 [2] 所模擬的系統為平移後的 Lennard-Jones 位能 (shifted-Lennard-Jones potential)：

$$u^{sf}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) - (r - r_c)u'(r_c) & \text{for } r \leq r_c \\ 0 & \text{for } r > r_c \end{cases}$$

$$u(r) = 4e \left[ \left( \frac{s}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s}{r} \right)^6 \right]$$

(一) 徑向分佈函數與平移序參數 (Translational order parameter)

在圖(二)(三)(四)中有我們在  $T^*=1.4$ ，LJ 2n-n 系統中  $n=6、12、18$  時所計算的徑向分佈函數，化約密度從  $\rho^*=0.1$  到  $\rho^*=1.4$ 。經過(2)式的尺度轉換下，產生以  $s$  為單位的徑向分佈函數  $g(s)$ ，如圖(二)(三)(四)所示，再將尺度轉換後的徑向分佈函數  $g(s)$  代入(2)式作積分計算  $t$  值，積分範圍從 0 到  $S_c=3.5$ 。而圖(五)為參考文獻 [2] 模擬計算出來 (translational order parameter)，從圖中可觀察到 translational order parameter 的行為，在固定溫度下，translational order parameter 隨著密度增加而增加，在固定密度下，translational order parameter 隨著溫度增加而減小。在晶體狀態的部份，translational order parameter 明顯的隨著溫度增加而減少，但在液態的部分，則較沒有明顯變化。在相變臨界範圍附近，translational order parameter 相對地保持不變，這顯示 translational order parameter 的定義不易受臨界波動而引起  $g(r)$  長距離行為的影響。

對照我們計算的結果，如圖(六)所示，在 LJ 2n-n 系統中  $n=6、12、18$  固定  $T^*=1.4$  下，大致上的行為也和圖(五)結果相似，即 translational order parameter 會隨密度增加而增加。對於不同位能系統，不管是 LJ 2n-n 系統中  $n=6、12、18$ ，在密度  $\rho^*=1.0$  和  $\rho^*=1.1$  間 translational order parameter 也有較明顯的增加。而且在圖(六)中，比較不同  $n$  的系統，可觀察到在密度  $\rho^* \sim 0.5$  以下， $n=6$  的系統其 translational order parameter 比  $n=12、18$  的系統較大，這可能跟  $n=6$  的系統有較



長距離的吸引作用部份有關，而密度 $\rho^* \sim 0.5$  以上，變成  $n=12$ 、 $18$  系統的 translational order parameter 較大。

在密度 $\rho^* > 1.1$  的固態部份，因為  $n$  越大的系統，排斥作用越大，所以 translational order parameter 有明顯的不同， $n=18$  系統的 translational order parameter 是最大的，表示因為排斥作用部分使粒子結構排列有序。所以固態結構會受排斥作用影響。

## (二) 方向序參數 (Orientational order parameter)

圖(七)為參考文獻[2]模擬計算  $l$  為雙數時的  $Q_l$ ，從圖中可發現當  $l=4$ 、 $6$ 、 $10$ 、 $12$  時，在結晶態的 fcc 次序相對於液態有明顯的變化，並隨著密度增加而增加。在圖中較顯著的部份是在液態與晶體的變換時(fluid-crystal transition)，有不連續的  $Q_l$  躍增，尤其  $l=6$  的 orientational order parameter 有最明顯的變化，因為  $Q_6$  值在晶體與液態之間產生最大的不同，所以我們只選擇計算  $l=6$  的 orientational order parameter。而且由圖(七)可以注意到在液態剛開始的低密度，orientational order parameter 隨密度增加而減小，對於  $l=6$ 、 $8$ 、 $12$  在 $\rho^* \sim 0.6$ ， $Q_l$  是最小值。而在低密度之所以與高密度的 orientational order parameter 隨著密度增加而增加的行爲不同，反應出在 Lennard-Jones 系統中吸引作用的影響。

圖(八)為參考文獻[2]模擬計算不同溫度的 orientational order parameter，由圖中可發現不同的溫度在液態時有大致相同的 orientational order parameter 的行爲，在 $\rho^* \sim 0.6$ ， $Q_6$  是最小值，其密度以下的 orientational order parameter 隨密度增加而減小，其餘皆隨密度增加而增加，尤其在晶體有較明顯的增加，而且於液態與晶體的變換時(fluid-crystal transition)也有不連續的躍增值，我們可以從 orientational order parameter 判斷出是否有相變。

圖(九)(a)(b)(c)是我們計算在  $T^*=1.4$  不同的系統隨密度變化的 orientational order parameter，由圖上可觀察到在液態部分的 orientational order parameter 行爲與圖(八)相似，在液態部分的低密度，也有最小值出現在 $\rho^* \sim 0.6$ ，而在液態與晶體的變換時(fluid-crystal transition)也有不連續的躍增值，表示在 $\rho=1.1$  時已有相變。只是在晶體的部份，如果為理想的晶體結構，則 orientational order parameter 會隨著密度增加而增加，且會趨近一個極限值，如圖(八)所示。但我們的晶體部份顯然還未達到很完美的晶體結構，所以無法隨著密度增加而增加。但是從

orientational order parameter  $c$  還是可以清楚的何時會發生相變。

如果將不同系統的 orientational order parameter 放在一起比較，如圖(九)(d)，可以發現在液態時也幾乎在同一曲線上，而在晶體部份，可以發現的是皆同在另一區域。

### (三) Order map

依參考文獻[2]，如果將沿著不同狀態的 orientational order parameter 和 translational order parameter 的計算構成一個 order map，如圖(十)所示。從圖(十)可看出不同溫度的液態與晶體會分別集結成不同曲線，由此可判斷出這兩個序參數都與系統的平衡狀態息息相關，即這兩個序參數不是獨立變數，也可由此更清楚判斷相變狀態。

我們將不同系統的 order map 如圖(十一)做比較，可以觀察出不同系統的液體與固態會各別集結成不同區域，液態部分幾乎集結成一條曲線，而固態部分雖然沒有形成一條曲線，但是仍可清楚看到固態與液態分別屬於不同區域，所以還是可以明確的判斷相變。



### (四) 區域性的方向序參數(Local orientational order parameter)

計算出不同系統 Local orientational order parameter 隨著密度增加粒子結構變化，在  $\rho^*=0.4$  以下低密度，以 8000 組系統組態作平均，而其他密度以 2000 組系統作平均。若將  $i, j$  粒子的內積如(9)式門檻值定為 0.5，則如圖(十二)(十三)(十四)所示，cluster 的數目會隨著密度增加，且每組 cluster 的粒子也會隨著密度增加。在高密度  $\rho^*=1.1$  以上，可以觀察到每組 cluster 的粒子明顯變多，符合我們討論整體性的 orientational order parameter 計算結果，在化約密度  $\rho^*=1.1$  以上開始結晶，粒子排列有序，所以最後幾乎所有粒子皆聚集成一大 cluster。

以 LJ  $n=6$  的系統為例，若將  $i, j$  粒子的內積如(9)式門檻值提高為 0.7，可發現在低密度時，組成 cluster 的粒子會大幅減少，在化約密度  $\rho^*=1.0$  時，最多不超過 35 顆粒子，而門檻值定為 0.5 的 cluster，最多卻有到 145 顆粒子，如圖(十五)所示。但在高密度時，cluster 的分佈卻更廣，所以由此可知，系統的結構次序還不是最理想晶體。但是若將門檻值提高為 0.9，則在化約密度  $\rho^*=1.0$  以下，幾乎都沒有 2 顆粒子以上的 cluster。將化約密度  $\rho^*=1.1$  以上的 local structure 如圖(十六)

與整體性的 orientational order parameter 比較,可觀察在 $\rho^*=1.1$ 時,從 local structure 可知 orientational order parameter 之所以較大( $Q_6=0.347971$ )是因為在此密度時的 cluster 較平均分佈在粒子數較多的區域,所以會使整體性的 orientational order parameter 較高,而 $\rho^*=1.2$ 時的 local structure 卻集中在粒子數較少的 cluster,所以 orientational order parameter 會相對變小( $Q_6=0.330839$ )。



## 第五章

### 結論

我們研究 Lennard-Jones  $2n-n$  系統的結構次序，從我們的結果知道，使用我們定義的 order parameter 的形式可以量化結構次序，由 global order parameters 所組成的 order map 提供一個新的研究結構次序的方法，我們的結果也顯示了不同 Lennard-Jones  $2n-n$  系統的液態和固態都會各別集中在不同區域，所以可以很清楚地知道何時發生相變。而從 order map 的分析可知 orientational order parameter 和 translational order parameter 對於我們所研究的系統而言，不是各自獨立不相關變數。而且我們的結果證明了在 order map 空間裡，簡單的系統(例如 Lennard-Jones  $2n-n$  系統)會被限定在定義明確的區域上，改變系統的位能只會使曲線平移。

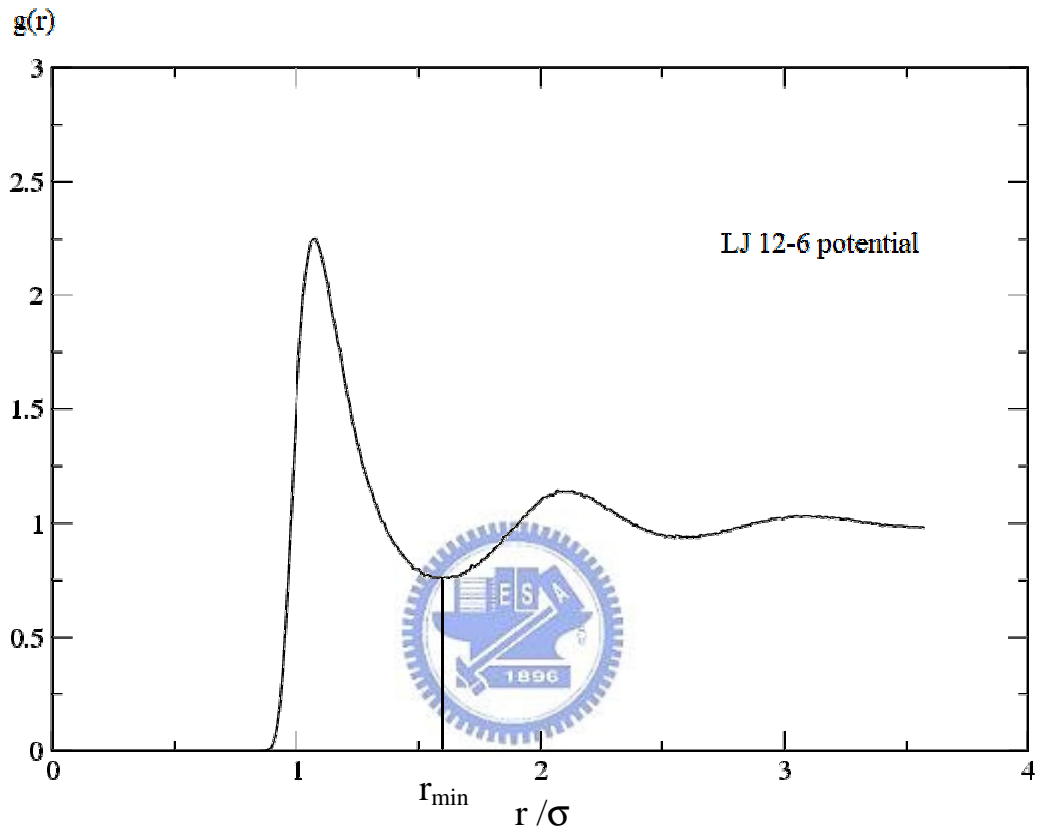
我們還討論了 local orientational parameter，可藉由計算 local orientational parameter 來觀察 cluster 的變化，由結果可知當最後成為晶體時，所有粒子皆會有序排列，系統中所有粒子會形成同 cluster，所以從 local orientational parameter 的計算也可觀察到區域性結構變化。

目前結構次序的量化只研究簡單系統，希望以後可以延伸到更複雜的系統，而且應用在研究水的結構上。

## 參考文獻

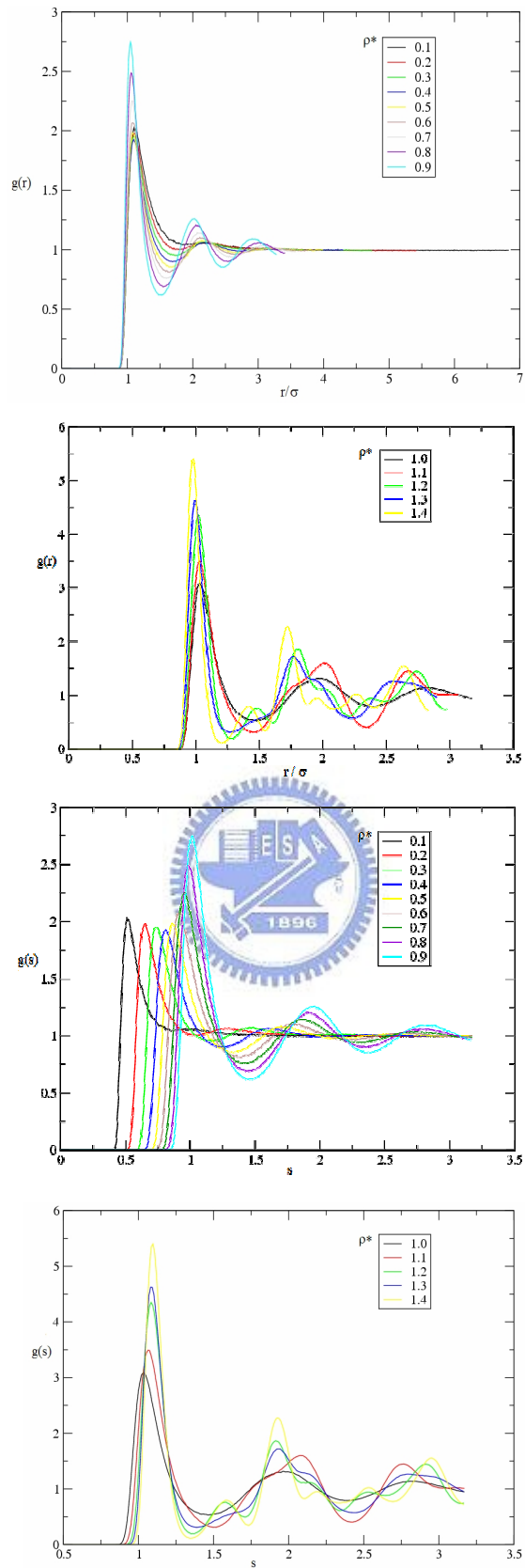
- [1] S.Torquato, T.M. Truskett, and P.G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2064(2000).
- [2] J.R. Errington, P.G. Debenedetti, and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **118**, 2256 (2003).
- [3] P. R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, and D.Frenkel, *J. Chem. Phys.* **104**, 9932 (1996)
- [4] P. J. Steinhardt, D.R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. B* **28**,784 (1983)
- [5] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*(Academic, London, 1986).
- [6] M.P. Allen and D.J. Tyndesly, *Computer Simulation of Liquids*(Clarendon, Oxford, 1987).
- [7] 蔡昆憲，「液態鎂的動力學性質和其作用位能之關係」，國立交通大學，碩士論文，民國 92 年。
- [8] 阮凱驗，「液態鎂的動力學性質研究」，國立交通大學，碩士論文，民國 94 年。



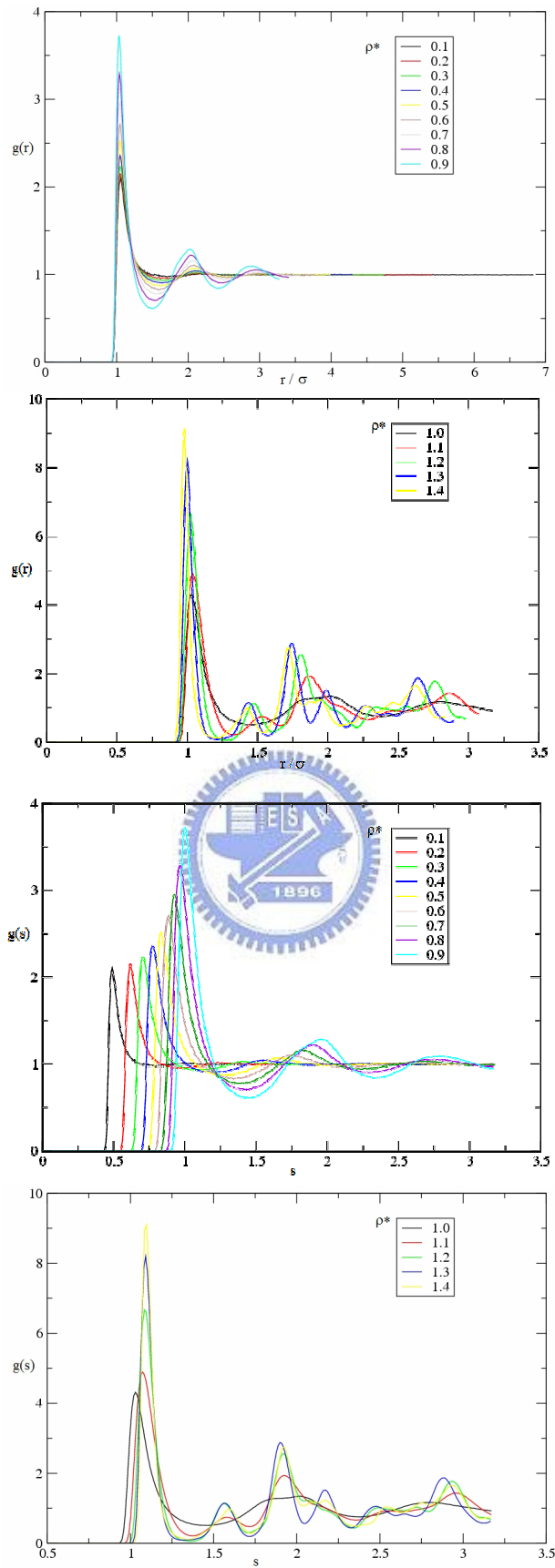


圖一、徑向分佈函數  $g(r)$  和  $r$  關係圖， $T^*=1.4$ ， $\rho^*=0.7$ 。

直線的標示為粒子徑向分布函數第一個最小值  $r_{\min}$ 。

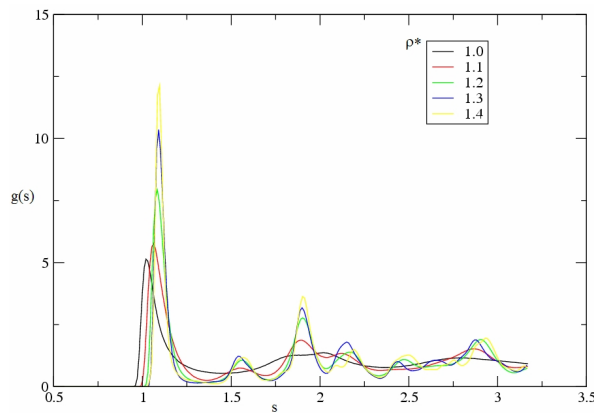
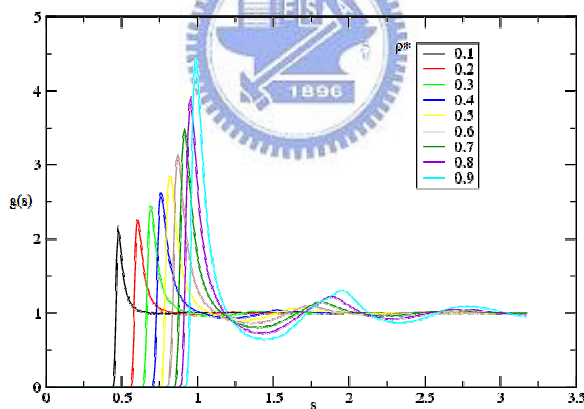
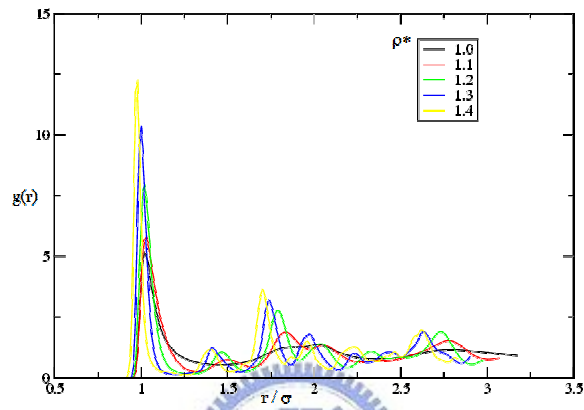
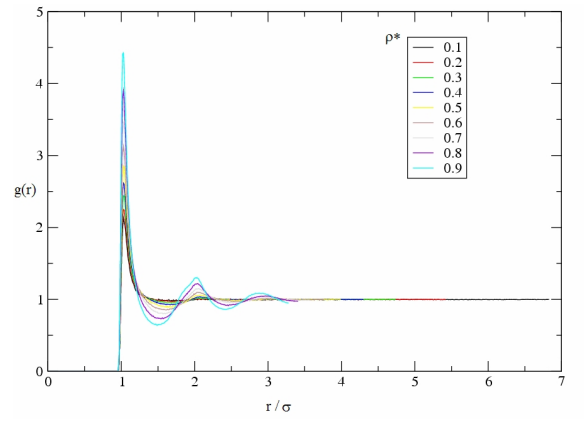


圖二 LJ 2n-n 系統  $n=6$ ， $T^*=1.4$ ，不同密度的徑向分佈函數圖  $g(r)$  以及轉換尺度所得的徑向分佈函數圖  $g(s)$ 。

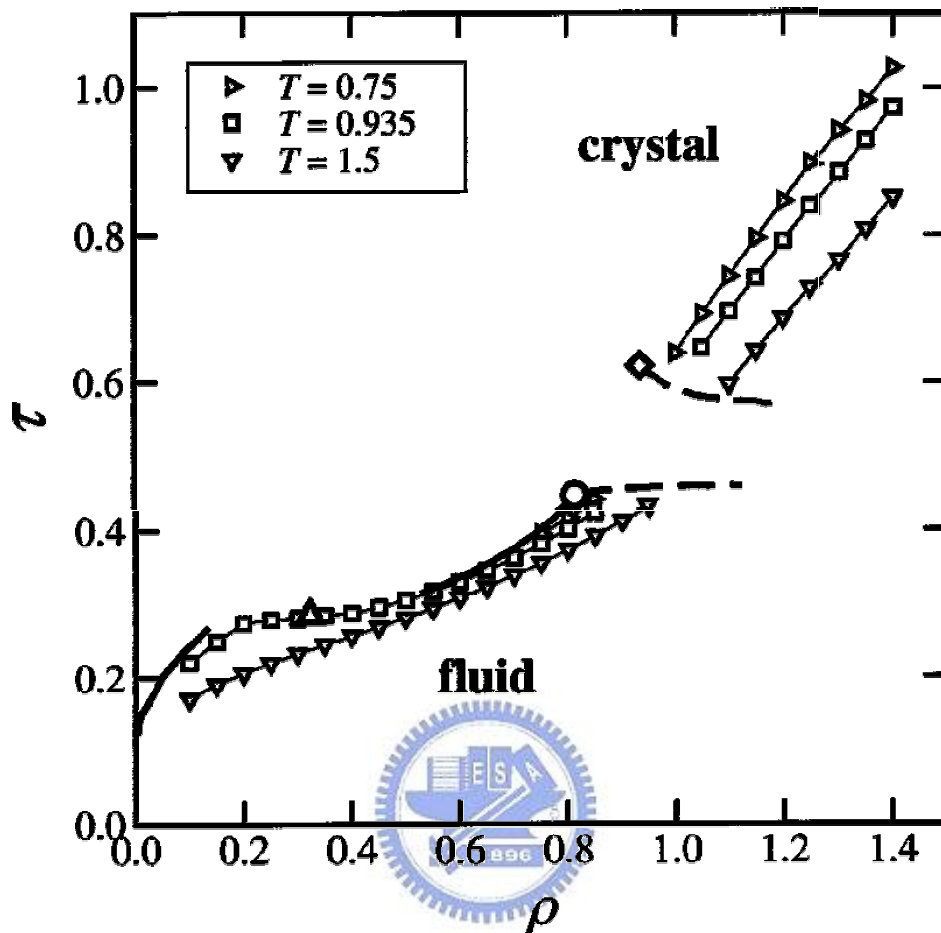


圖三 LJ 2n-n 系統  $n=12$ ,  $T^*=1.4$ , 不同密度的徑向分佈函數圖  $g(r)$  以及轉換尺度所得的徑向分佈函數圖  $g(s)$ 。

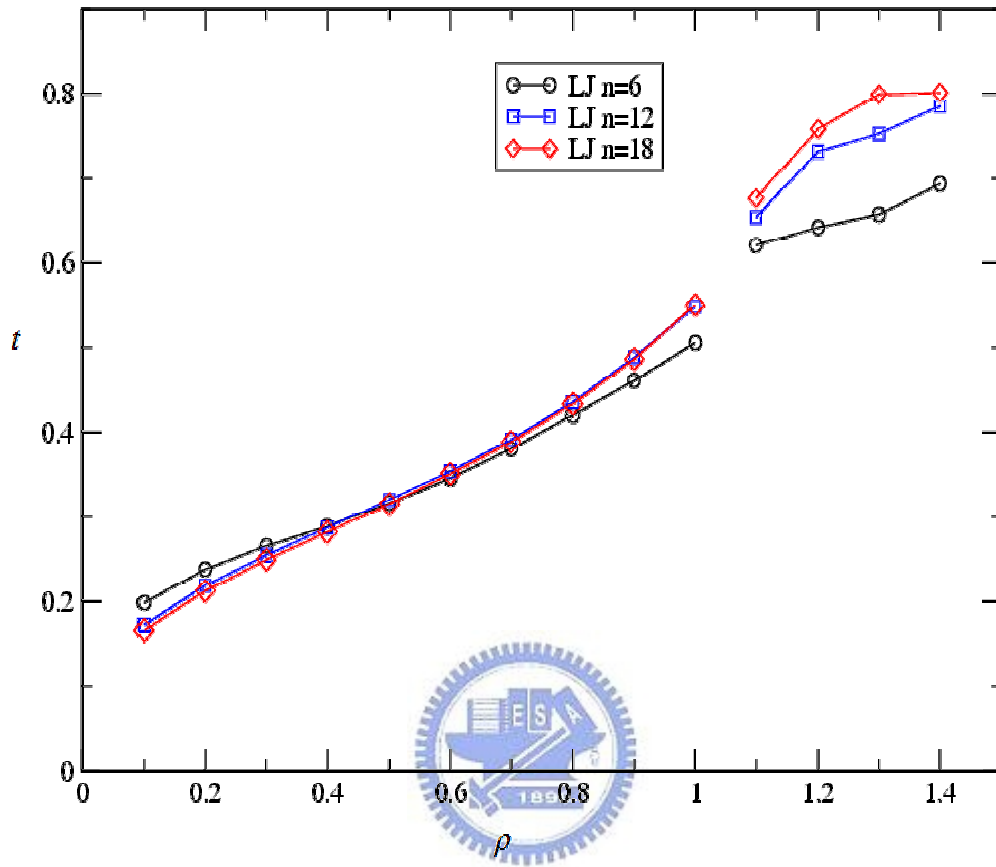




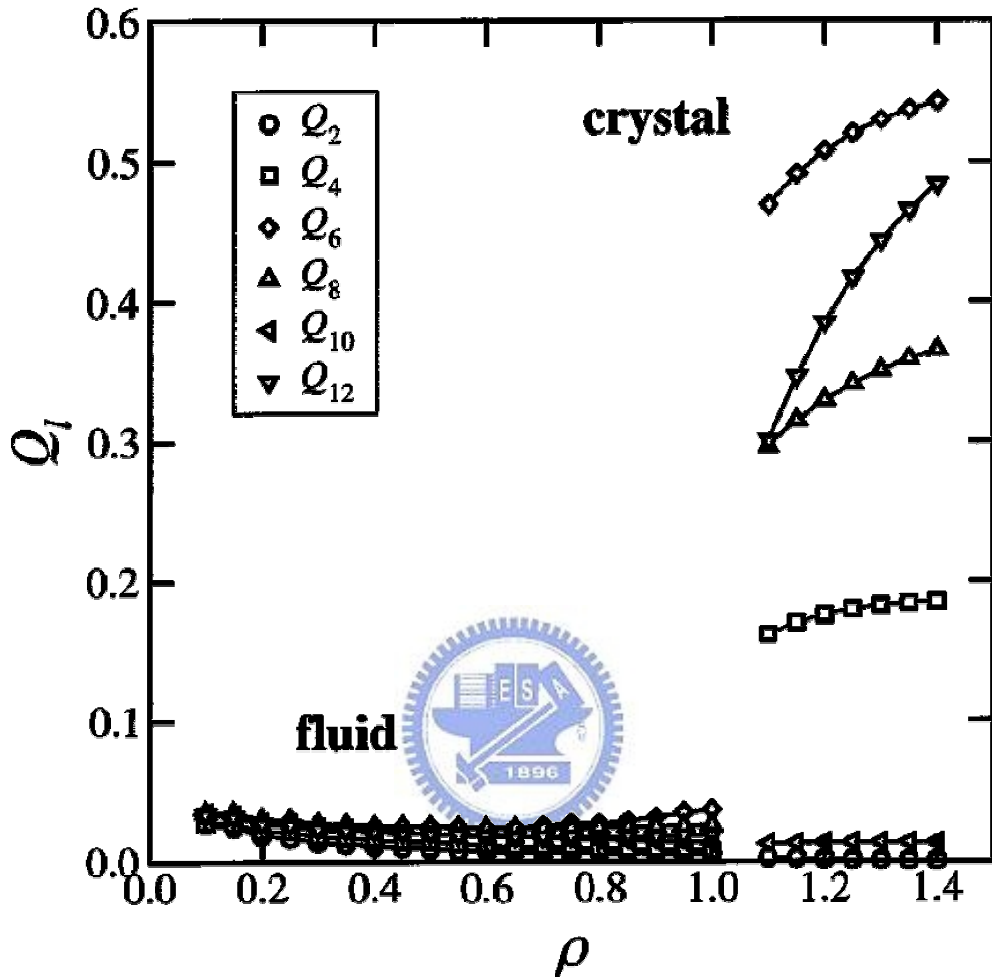
圖四 LJ 2n-n 系統  $n=18$ ， $T^*=1.4$ ，不同密度的徑向分佈函數圖  $g(r)$  以及轉換尺度所得的徑向分佈函數圖  $g(s)$ 。



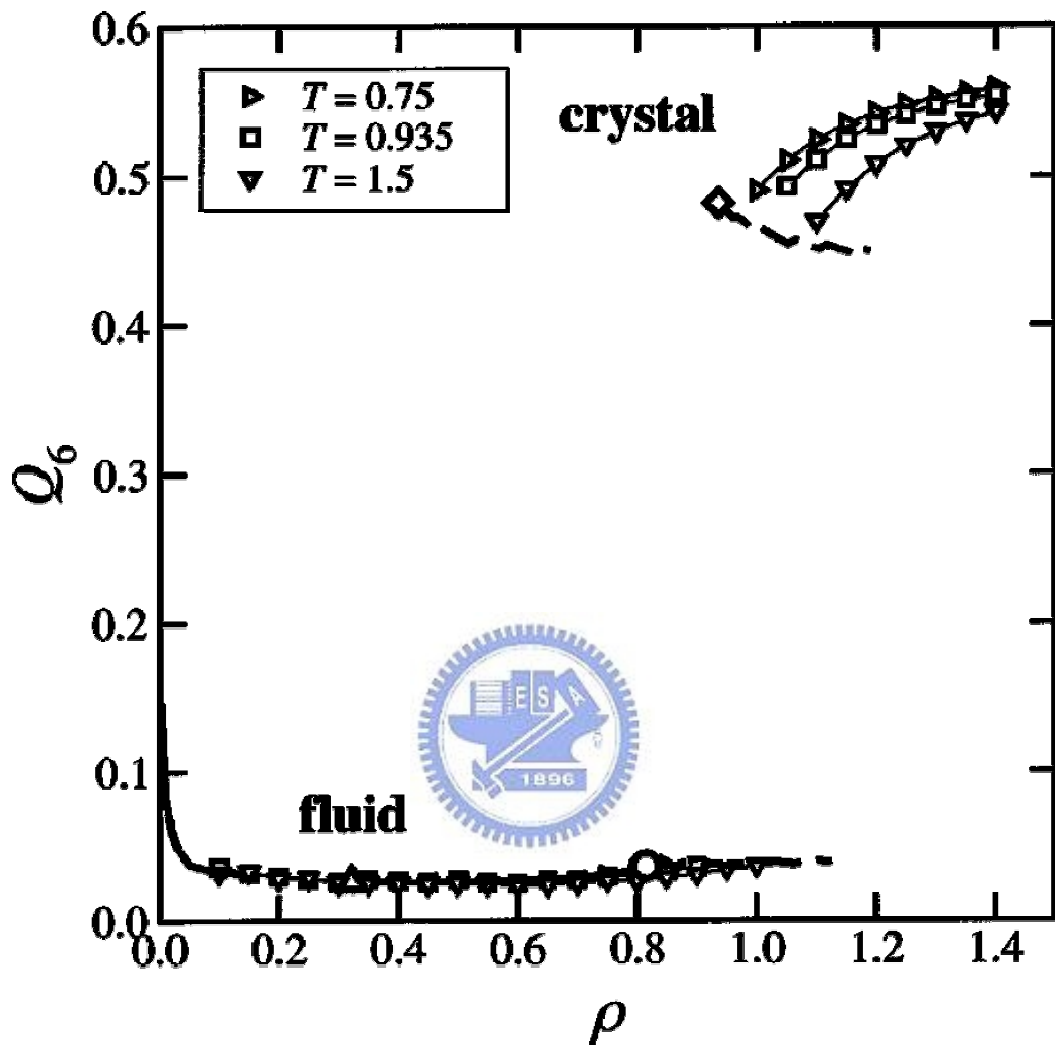
圖五 參考文獻[2]，不同溫度下，隨著不同密度所得 translational order parameter。



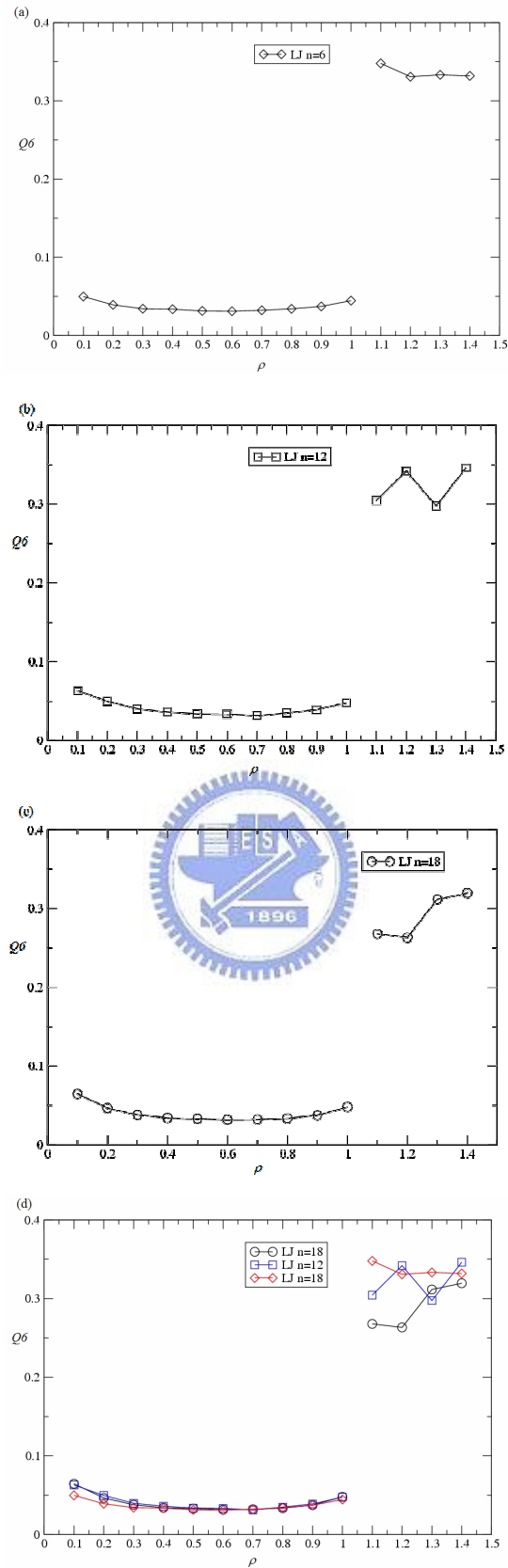
圖六 LJ 2n-n 系統，不同的 n，隨著不同密度所得 translational order parameter  $t$ 。



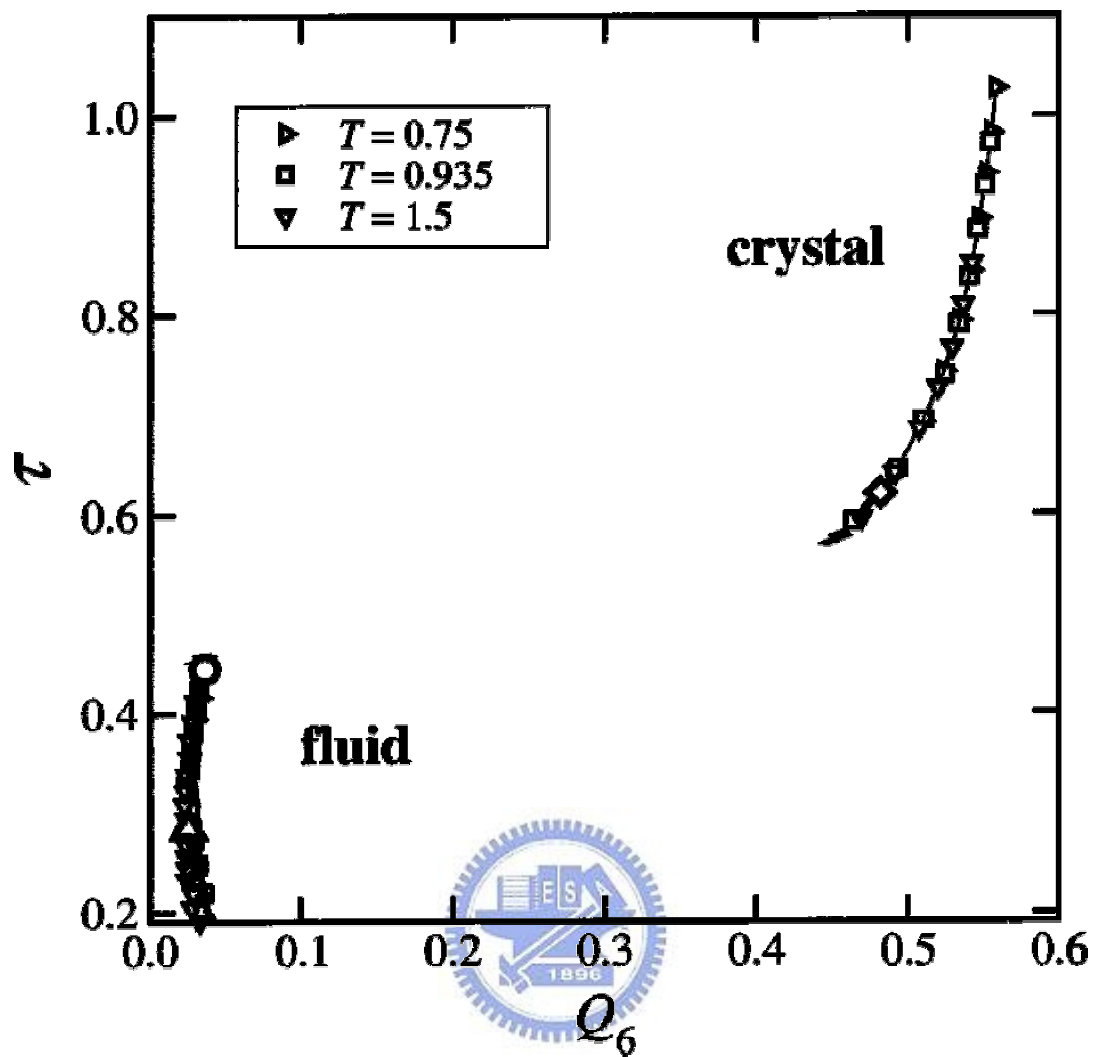
圖七 參考文獻[2]，在  $T=1.5$  下，不同  $l$ ，隨著不同密度變化的 orientational order parameter  $Q_l$ 。



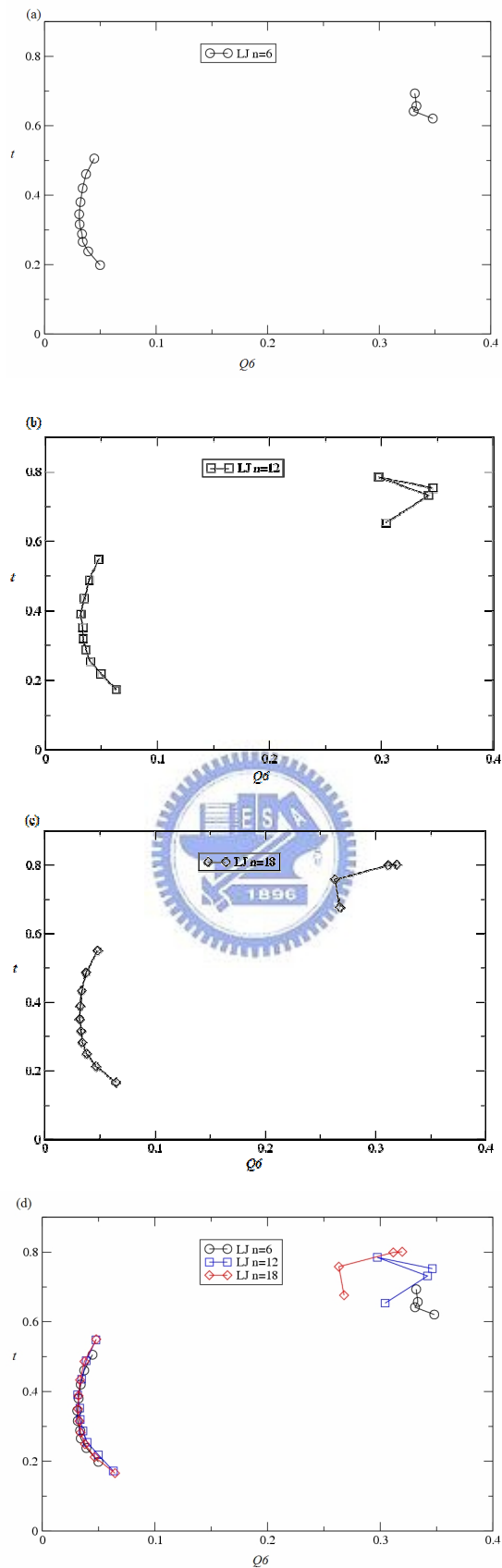
圖八 參考文獻[2]， $l=6$ ，在不同溫度下，隨著不同密度變化的 orientational order parameter  $Q_6$ 。



圖九 LJ  $2n-n$  系統， $l=6$ ， $T^*=1.4$ ，(a)(b)(c)分別為  $n=6$ 、 $n=12$ 、 $n=18$ ，隨著不同密度變化的 orientational order parameter  $Q_6$ 。(d)不同  $n$  系統的 orientational order parameter  $Q_6$ 。



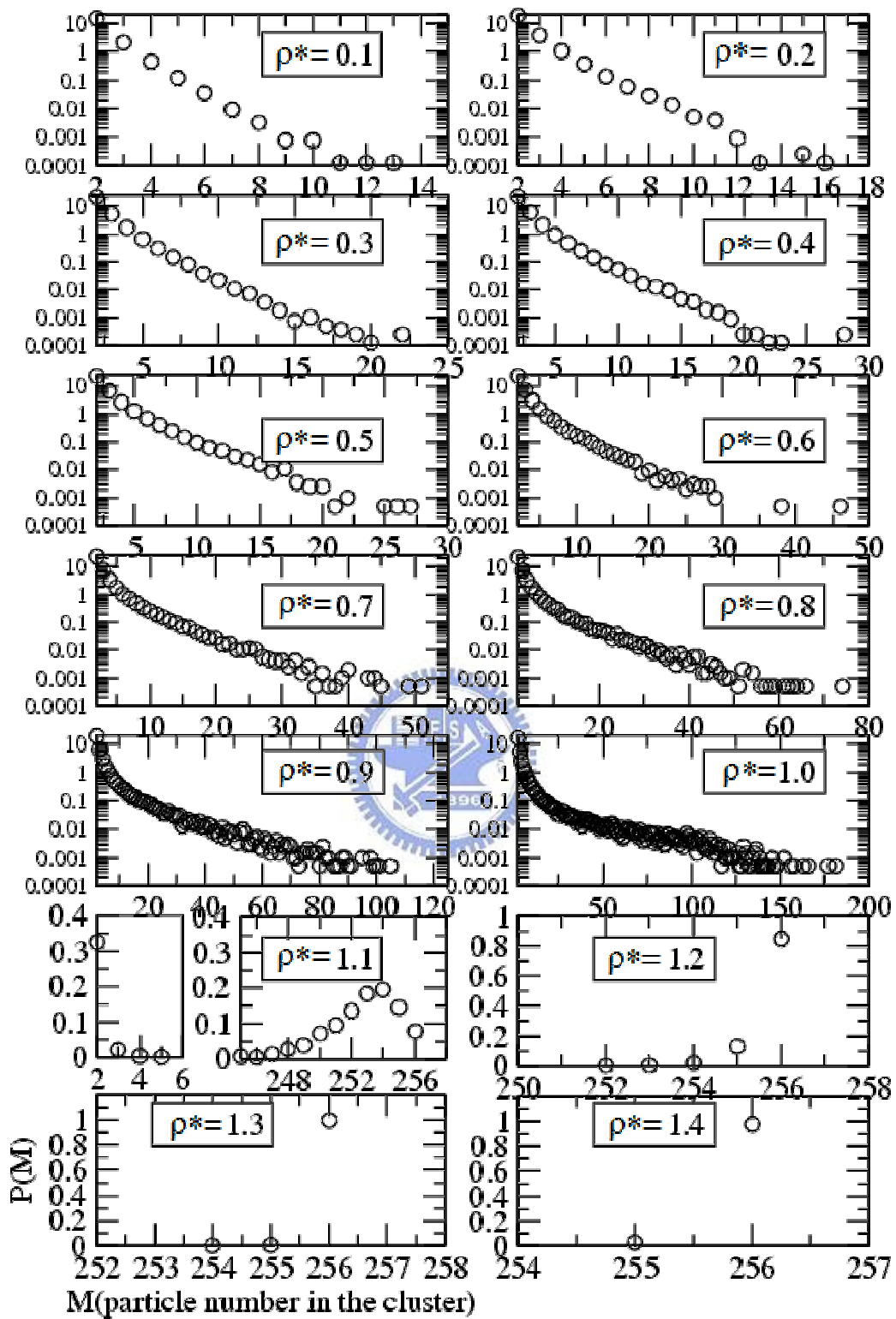
圖十 參考文獻[2]，不同溫度，以 x 軸為 orientational order parameter  $Q_6$ ，y 軸為 translational order parameter  $t$  的 order map 圖。



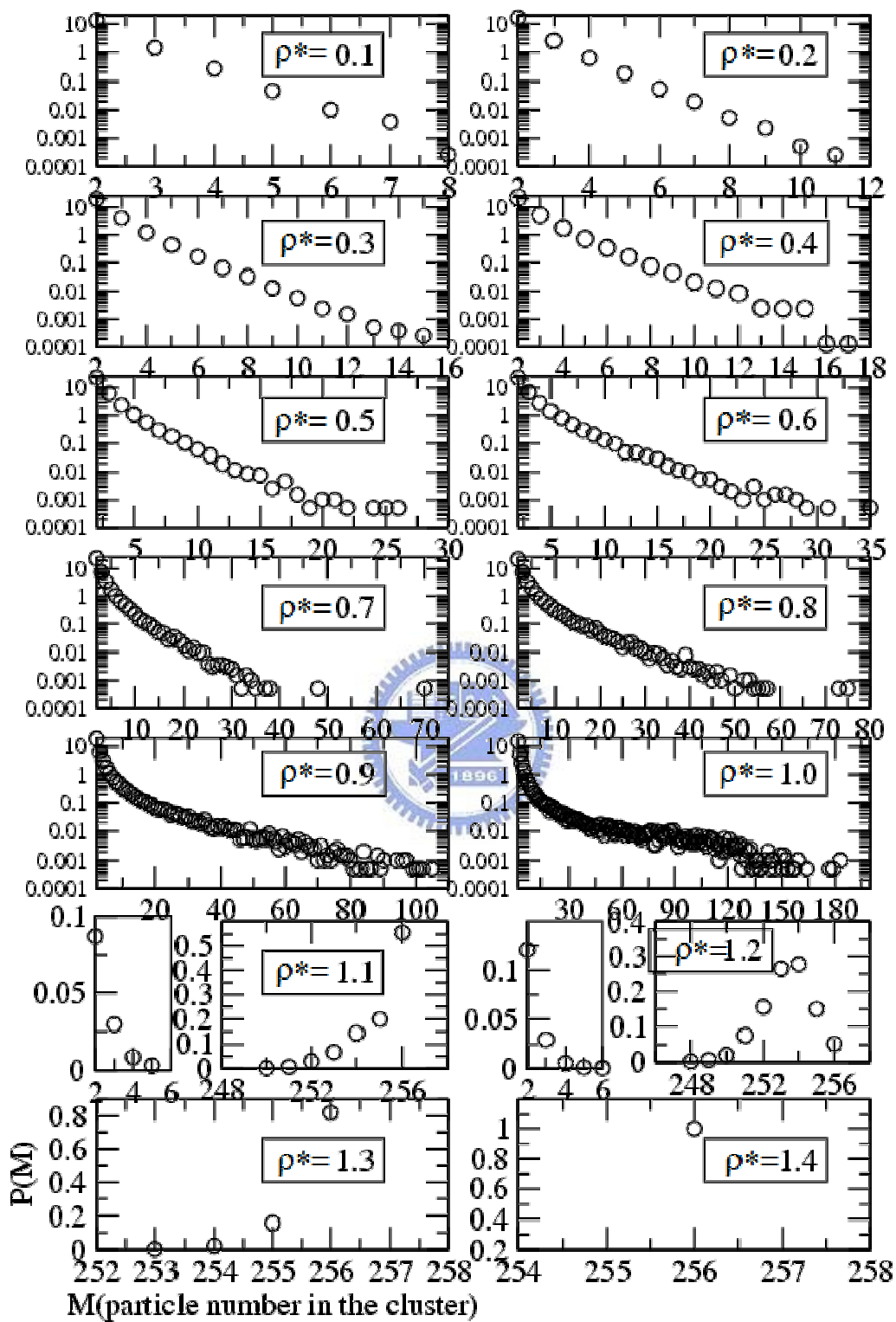
圖十一 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ，(a)(b)(c)分別為  $n=6$ 、 $n=12$ 、 $n=18$  的 order map。

(d)不同  $n$  系統的 order map。

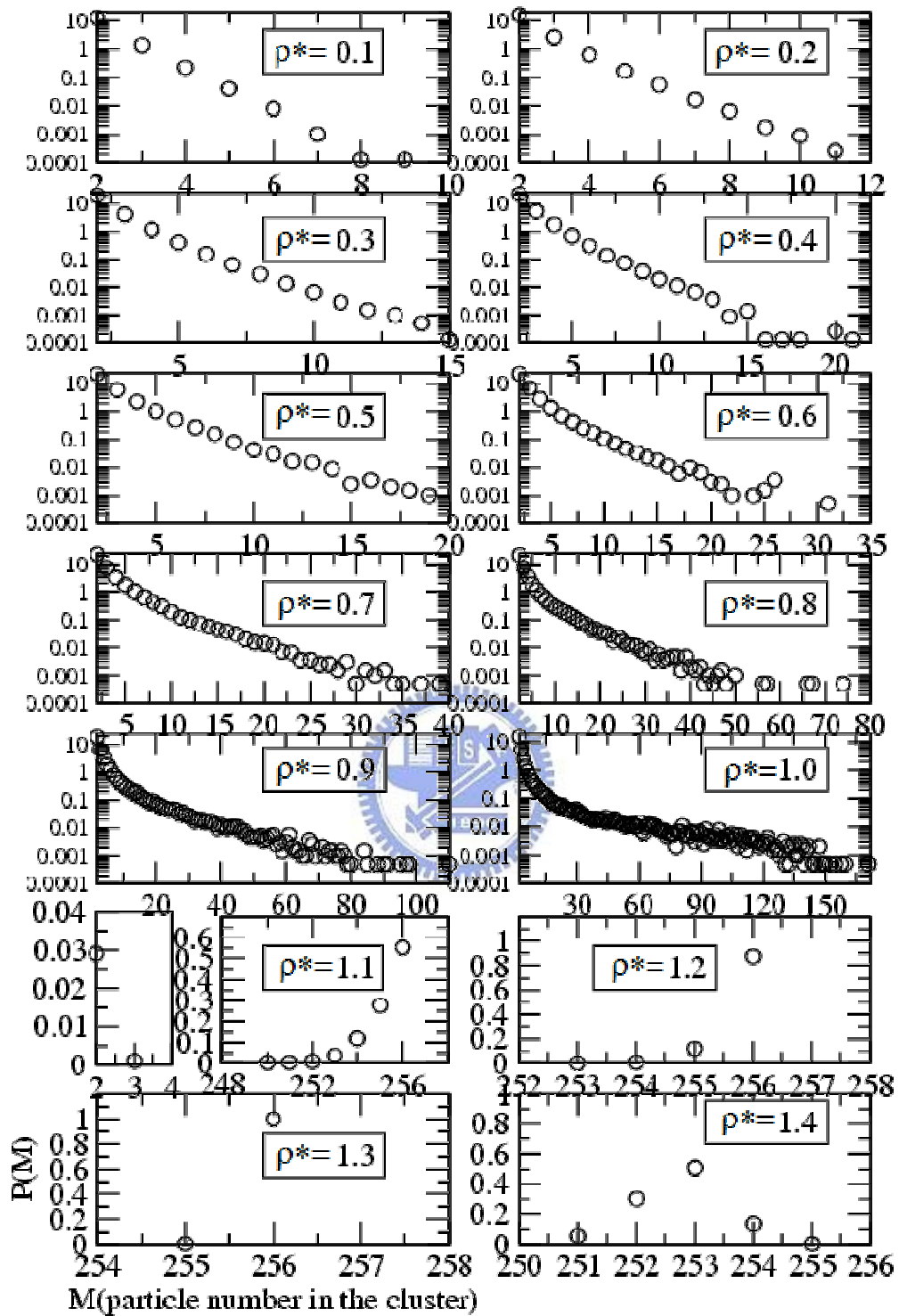




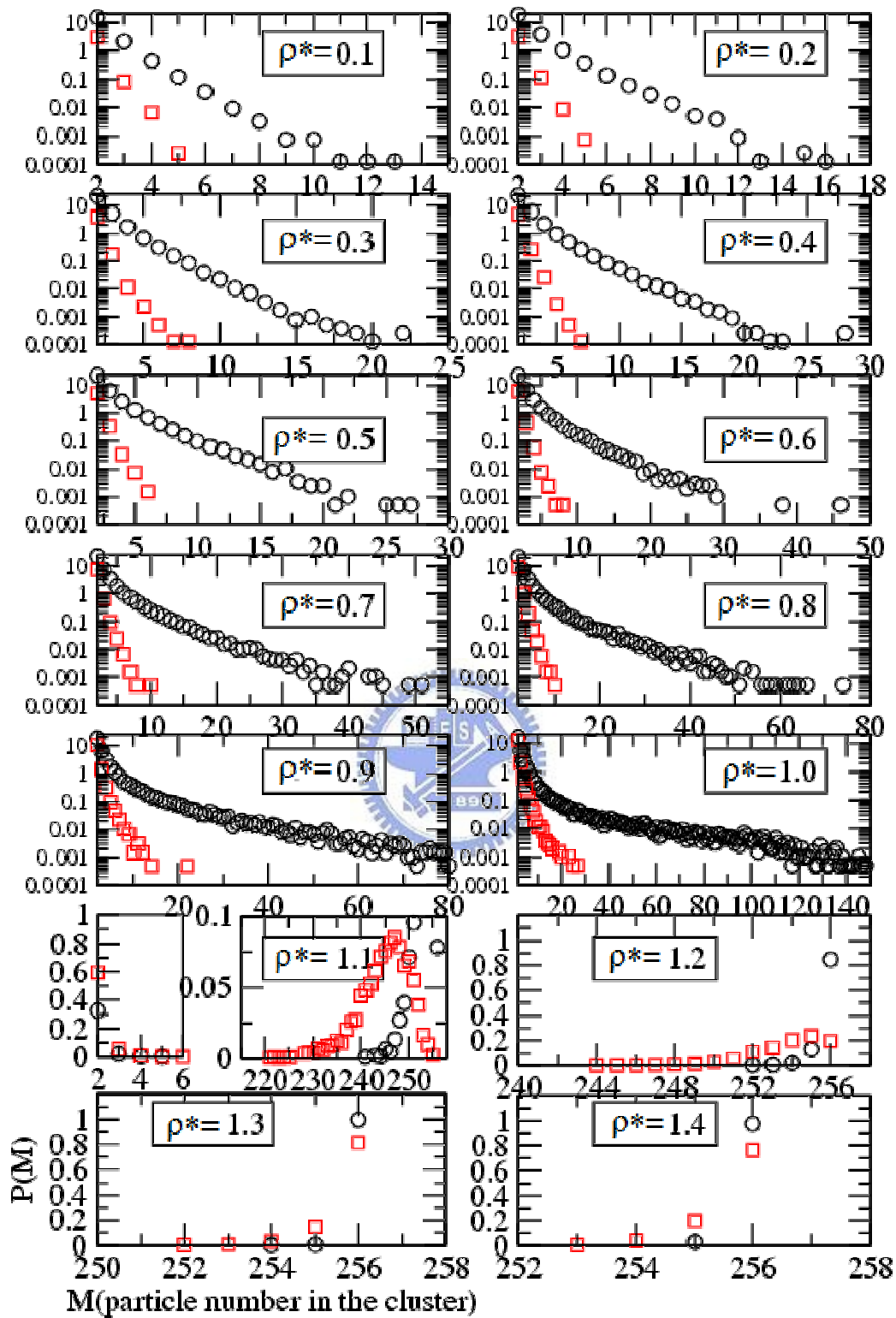
圖十二 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ， $n=6$ ，不同密度的 local structure。M 為一個 cluster 粒子數， $P(M)$ 是有 M 顆粒子的 cluster 數目。



圖十三 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ， $n=12$ ，不同密度的 local structure。M 為一個 cluster 粒子數， $P(M)$ 是有 M 顆粒子的 cluster 數目。



圖十四 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ， $n=18$ ，不同密度的 local structure。M 為一個 cluster 粒子數， $P(M)$ 是有 M 顆粒子的 cluster 數目。

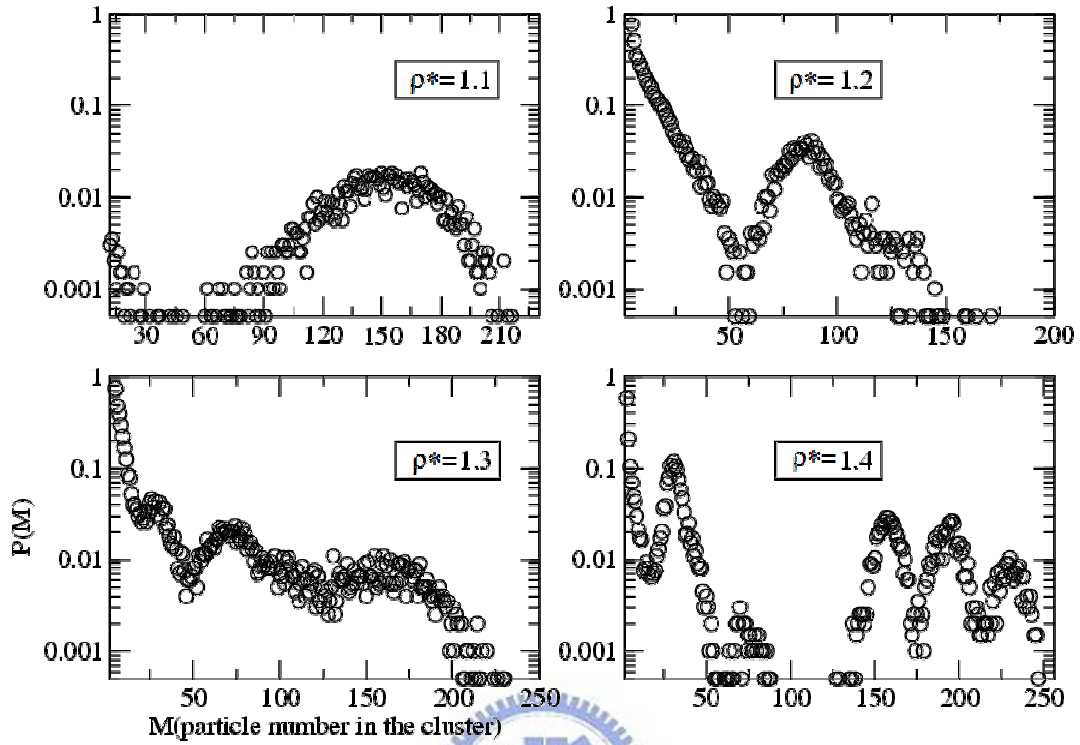


圖十五 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ， $n=6$ ，不同密度的 local structure。M 為一個 cluster

粒子數， $P(M)$ 是有  $M$  顆粒子的 cluster 數目。

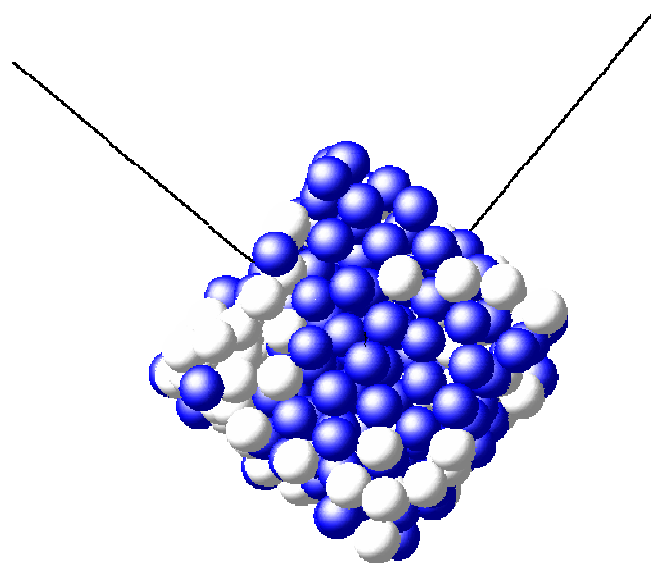
黑色圓圈標示為  $q_6(i) \cdot q_6(j) > 0.5$

紅色方形標示為  $q_6(i) \cdot q_6(j) > 0.7$

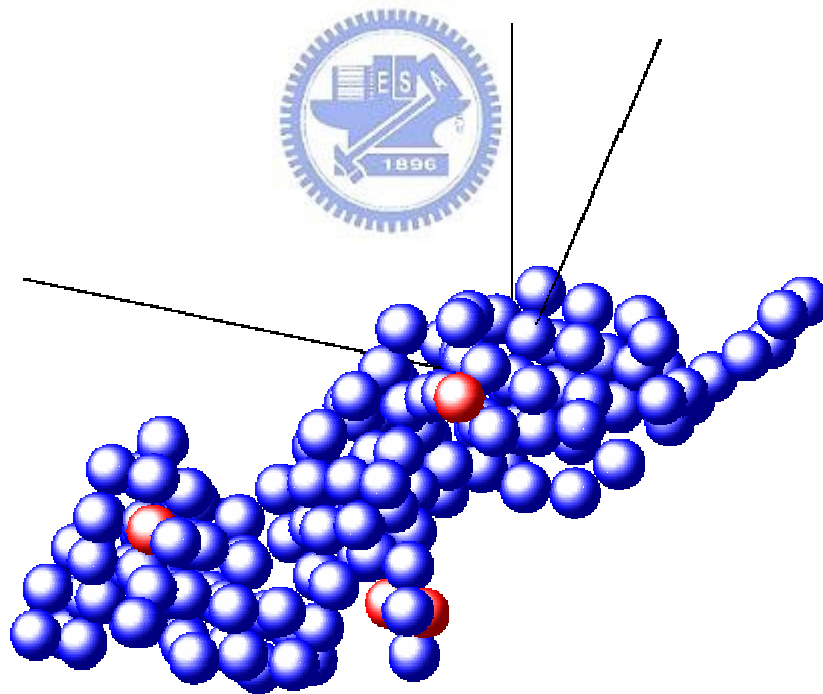


圖十六 LJ 2n-n 系統， $T^*=1.4$ ， $n=6$ ，不同密度的 local structure。M 為一個 cluster 粒子數， $P(M)$ 是有 M 顆粒子的 cluster 數目。

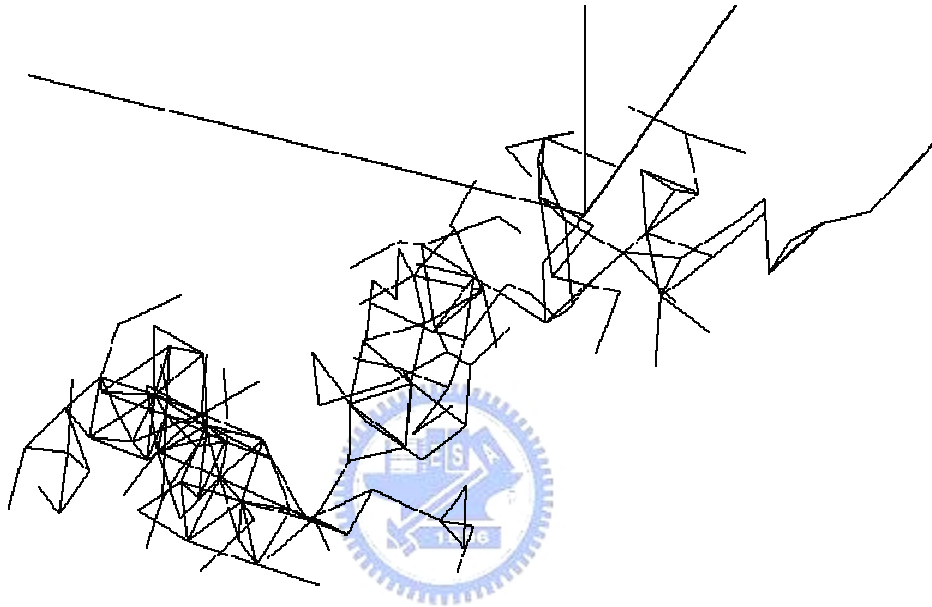
連結門檻值： $q_6(i) \cdot q_6(j) > 0.9$



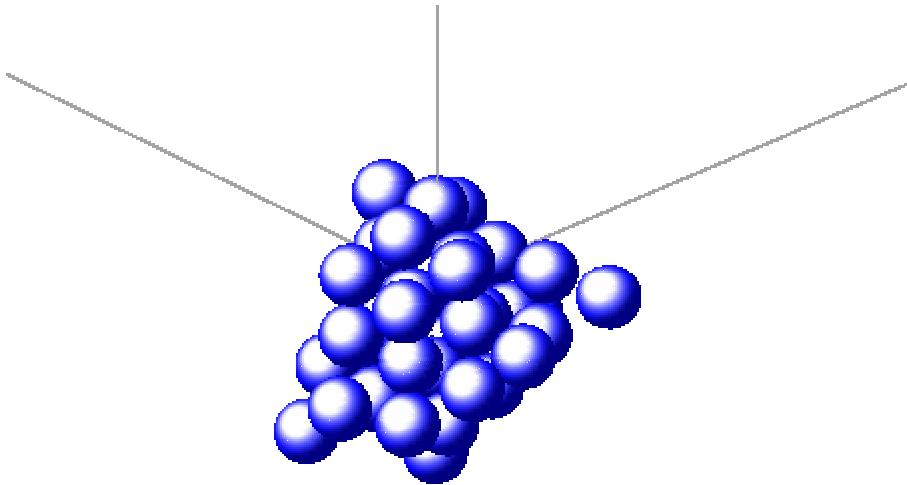
圖十七 LJ  $n=6$  系統， $T^*=1.4$ ， $\rho^*=1.0$ ，含有 152 顆粒子的 cluster(藍色)與其他粒子(白色)共 256 顆在週期性邊界盒子裡所呈現的 3D 立體圖。



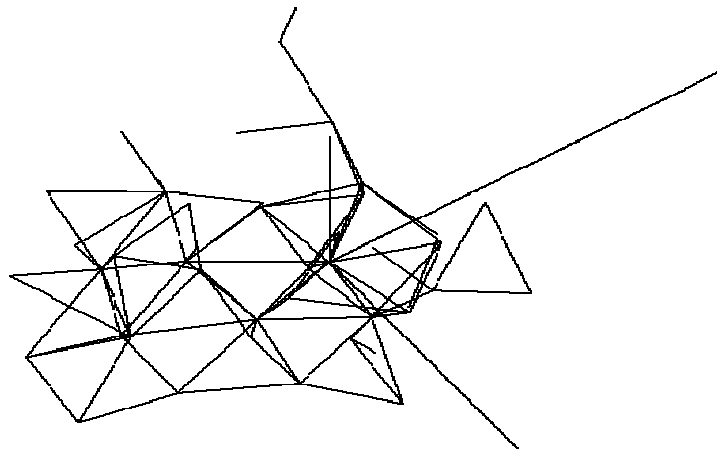
圖十八 圖十七中有 152 顆粒子的 cluster 3D 立體圖。  
紅色粒子為受到邊界條件影響，看起來似乎沒有鍵結，實際上有鍵結。



圖十九 圖十八的粒子鍵結骨架 3D 立體圖，可看出有許多三角形結構連結。



圖二十 將圖十九左下角約 30 顆粒子單獨取出，更清楚看到層狀排列結構。



圖二十一 為圖二十的粒子鍵結骨架，幾乎都是由三角形結構所組成。