ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2024. Випуск 61. С. 86–98
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2024. Issue 61. P. 86–98

УДК 536.912; 544.015 DOI: https://doi.org/10.30970/vph.61.2024.86
PACS 61.20.Ja, 68.65.−k, 81.30.Dz

Моделювання рівняння стану двовимірної системи методом молекулярної динаміки

В. Лапко, А. Ровенчак

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 12, 79005, Львів, Україна
e-mail: andrij.rovenchak@lnu.edu.ua

Використовуючи методи молекулярної динаміки, побудовано фазову діаграму двовимірної системи Леннарда-Джонса з використанням радіальної функції розподілу та досліджено існування гексатичної фази.

Ключові слова: метод молекулярної динаміки, двовимірна система, потенціал Леннарда-Джонса, фазова діаграма, гексатична фаза.

Вступ

Вивчення двовимірних систем важливе через їхні унікальні властивості, відмінні від тривимірних аналогів, що створює можливості для технологічного поступу та теоретичних відкриттів. Такі матеріали, як графен і подібні до нього, мають виняткові електричні, теплові та механічні властивості [1, 2]. Двовимірні системи застосовують на практиці у матеріалознавстві, електроніці, біомедичних дослідженнях, у задачах накопичення та зберігання енергії тощо [3]. Крім того, низькорозмірні системи забезпечують спрощені моделі для перевірки теоретичних передбачень у різних галузях [4–7].

У деяких випадках двовимірні системи можна розглядати як спрощення тривимірних аналогів: певні закономірності, виявлені в одному випадку, відображаються в іншому [8]. Водночас треба зазначити, що значна економія обчислювальних ресурсів зі зменшенням вимірності задачі частково нівелюється посиленням крайових ефектів. Ключовим об'єктом дослідження у двовимірних таких системах є фази та фазові переходи. Зокрема, величезний інтерес викликає так звана *гексатична фаза*; її ідентифікація та характеристика може дати цінне розуміння фундаментальних механізмів, що лежать в основі фазового переходу від кристалічного до невпорядкованого стану [9, 10].

Існування гексатичної фази та характер процесу плавлення є предметом дискусій. Теорія Костерліца–Таулесса–Гальперіна–Нельсона–Янґа (KTNHY) припускає, що в процесі плавлення система зазнає безперервного переходу від твердого до гексатичної фази та рідкого стану. Однак процес плавлення може бути і переривчастим, що означає неіснування гексатичної фази. Крім того, існують подальші суперечки щодо можливих фазових діаграм для таких систем [9].

Під час моделювання двовимірних систем методами молекулярної динаміки використовують прості потенціали, на зразок твердих дисків [11, 12] чи потенціалу Юкави [13–15] та складніші, на зразок потенціалу Терзоффа (Jerry Tersoff) [16–18] чи моделі Мерседес-Бенц [19, 20], яка враховує полярні характеристики молекул води, та розрахунків *ab initio* для міжчастинкових взаємодій [21,22]. Популярним залишається й потенціал Леннарда-Джонса. На основі цієї моделі було проведено багато досліджень, які дали численні результати щодо фазових переходів, проливаючи світло на складні механізми, які є в основі зміни станів речовини [8–10]. Саме з цим потенціалом ми проводили дослідження, описані далі в цій статті.

Стаття має таку структуру. У першому розділі описано деталі моделювання, зокрема щодо виявлення гексатичної фази. Розділ 2 присвячено результатам моделювання. Підсумки дослідження обговорено в розділі 2.

1. Деталі моделювання

Досліджувана модель – це система двовимірних точкових частинок фіксованої маси, які взаємодіють одна з одною за допомогою потенціалу Леннарда-Джонса [23, 24]

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]. \tag{1}$$

Зазначимо, що степенева залежність притягальної частини (r^{-6}) тут така сама, як у тривимірному випадку. Це забезпечує фізичну реалістичність моделі, що відповідає планарній геометрії, наприклад, явищам у тонких плівках на поверхнях, у шарах гетероструктур тощо. У суто двовимірних задачах характер цієї залежності був би іншим, для порівняння згадаймо повільніше спадання дипольних взаємодій у конфіґураційно двовимірному просторі [25, 26].

Характер взаємодії (1), звичайно, короткодійний, тому вводять відстань відсікання

$$r_c = 3\sigma. \tag{2}$$

Це дає значну обчислювальну перевагу, оскільки ми можемо розбити область моделювання на комірки на основі відстані відсікання, внаслідок чого алгоритм обчислення сили працює з ефективністю $O(N)$, на відміну від наївного підходу $O(N^2)$ простого попарного перебору. Цей алгоритм зазвичай називають «алгоритмом зв'язаних комірок» [27, 28]. Зазначимо, що типовим значенням відстані відсікання для потенціалу Леннарда-Джонса вважають 2.5σ [29, p. 40]. Наш вибір зумовлено, зокрема, потребою точнішого врахування крайових ефектів, які у двовимірних системах мають більший вплив, ніж у звичайних тривимірних. Збільшення r_c від 2.5σ до 3σ відповідає зменшенню притягальної частини потенціалу $-4\varepsilon(\sigma/r)^6$ втричі, до 0.1% від величини потенціалу в точці мінімуму.

Термодинамічні одиниці виражаються у зведених одиницях за допомогою параметрів потенціалу

$$T^* = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\varepsilon}, \quad \rho^* = \rho\sigma^2, \quad p^* = \frac{p\sigma^2}{\varepsilon}, \quad r^* = \frac{r}{\sigma}, \tag{3}$$

де k_{B} — стала Больцмана. Це робить результати та графіки даних моделювання більш універсальними та незалежними від параметрів потенціалу.

Молекулярно-динамічні розрахунки проводили за допомогою програмної реалізації, написаної на мові програмування C++ (автор — В. Л.). Програмне забезпечення також охоплює графічний інтерфейс у реальному часі, який допомагає користувачеві змінювати систему під час моделювання (див. рис. 1). Програма використовує всі переваги паралельних обчислень для підвищення своєї продуктивності, використовуючи можливості OpenMP API.

Використання власного програмного забезпечення для молекулярної динаміки мотивоване адаптивністю та можливістю легко додавати потрібну функціональність. Ця гнучкість дає змогу модифікувати його відповідно до конкретних потреб, впроваджувати унікальні алгоритми й інші моделі, пов'язані зі запланованим дослідженням низькорозмірних систем, що може бути нетривіальним завданням за умови застосування стандартних програмних пакетів.

Симуляція моделі проводилася в умовах рівноваги канонічного ансамблю. Рівняння руху були чисельно інтегровані за допомогою алгоритму швидкості-Верле (velocity Verlet) [30]

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)(\Delta t)^2, \tag{4}$$

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\left[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\Delta t)\right]\Delta t. \tag{5}$$

Алгоритм має сильну чисельну стабільність і важливі для фізичних систем властивості, такі як оборотність у часі та збереження симплектичної форми у фазовому просторі, не збільшуючи обчислювальне навантаження порівняно з базовим методом Ейлера.

Для підтримання сталої температури використовували термостат Берендсена [31]. Це, по суті, зміна швидкості за допомогою коефіцієнта масштабування

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau}\left\{\frac{T_0}{T} - 1\right\}, \tag{6}$$

де T_0 — температура термостата; T — поточна температура; τ — параметр зв'язку, який визначає, наскільки щільно термостат і система з'єднані між собою.

Зауважимо, що термостат пригнічує флуктуації кінетичної енергії системи і тому не може дати результатів, що відповідають канонічному ансамблю. Але для великих систем із багатьох частинок ця похибка незначна. Однак через це обмеження багато реалізацій молекулярної динаміки використовують більш популярний термостат Носе–Гувера (Nosé–Hoover thermostat) для регулювання температури відповідно до канонічного ансамблю [31].

Для імітації системи з величезною кількістю частинок використовували періодичні граничні умови. Під час моделювання кількість частинок було прийнято

$$N = 1000. \tag{7}$$

Програмна реалізація дає підстави змінювати параметри потенціалу, але це є лише поверхневою перевагою, корисною тільки у випадку перевірки реальних експериментальних даних, натомість використовували натуральні одиниці, які не охоплюють

числа дуже малого порядку

$$\sigma = \varepsilon = m = k_{\mathrm{B}} = 1. \tag{8}$$

Крок у часі був ретельно підібраний так, щоб збалансувати точність і час, необхідний для виконання моделювання, і був найбільш розумним

$$\Delta t = 1 \times 10^{-3}. \tag{9}$$

Кожна фізична величина, отримана під час моделювання, була ретельно усереднена протягом заданого часового інтервалу, щоб забезпечити надійне подання даних, а також мінімізувати вплив будь-яких спонтанних флуктуацій, які могли виникнути. На практиці симуляції досягали рівноважного стану протягом 5–10 хв, що давало змогу далі робити розрахунки протягом реалістичного часу.

Для ідентифікації фази системи використовують функцію радіального розподілу, яка містить всю потрібну інформацію про структуру системи. Важливо звернути увагу на те, що радіальної функції розподілу не достатньо для визначення гексатичної фази, оскільки вона подібна до твердої та до рідкої фази, тому візуально графік нічого не покаже нам. Для цього використовують параметри гексатичного порядку

$$\psi_6(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} \exp(i6\theta_{ij}), \tag{10}$$

де n — кількість найближчих сусідів; θ_{ij} — кут між $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ та віссю X. Ця величина відповідає за визначення орієнтаційного порядку. Для твердих тіл орієнтаційний порядок є високим, для рідин — низьким, а для гексатичної фази — проміжним. Якщо взяти середнє значення від цієї величини

$$\Psi_6 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \psi_6(\mathbf{r}_i), \tag{11}$$

то можемо глобально визначити, чи наявний орієнтаційний порядок, а отже, і гексатична фаза. Взявши довжину цього комплексного числа, отримаємо

$$\alpha = |\Psi_6|, \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \tag{12}$$

Для значень: $\alpha = 1$ відповідає ідеальній гексагональній структурі, тобто твердому тілу; $\alpha = 0$ означає відсутність орієнтаційного порядку, що відповідає рідині.

2. Результати

Отримані функції радіального розподілу (див. рис. 2) демонструють чітке просторове розташування частинок, з видимим піком на першій одиничній координатній відстані. Це свідчить про тенденцію до щільного пакування частинок на коротких відстанях за нижчих температур, і навпаки, за вищих.

Саме цю особливість радіальних функцій розподілу використали для визначення фази системи. Хоча це і не дуже точно, але достатньо для побудови фазової діаграми.

Графічне зображення частинок (див. рис. 3), отримане в процесі моделювання, демонструє чіткий зв'язок з вищезгаданими функціями радіального розподілу.

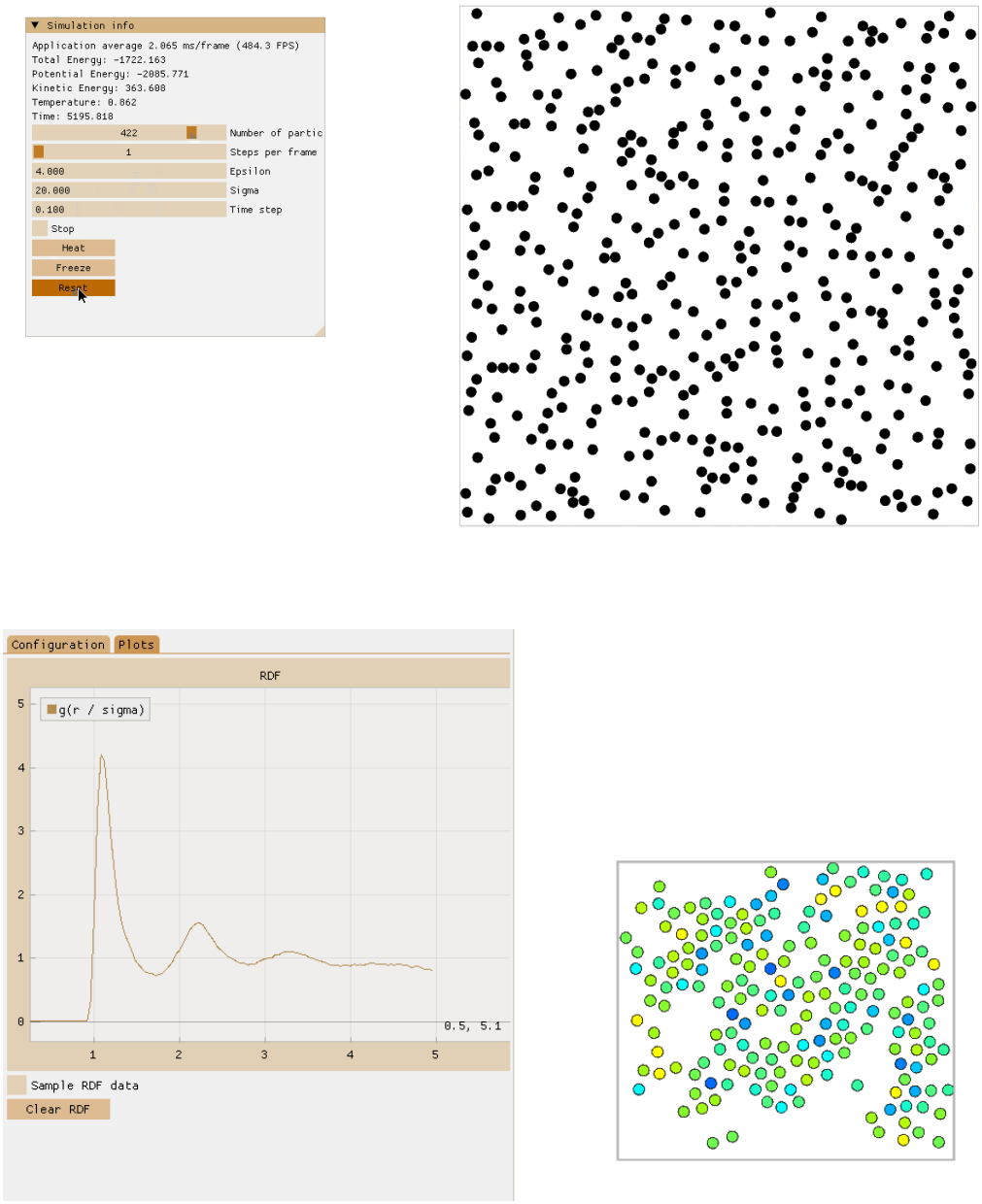


Рис. 1: Інтерфейс програми
Fig. 1: Program interface

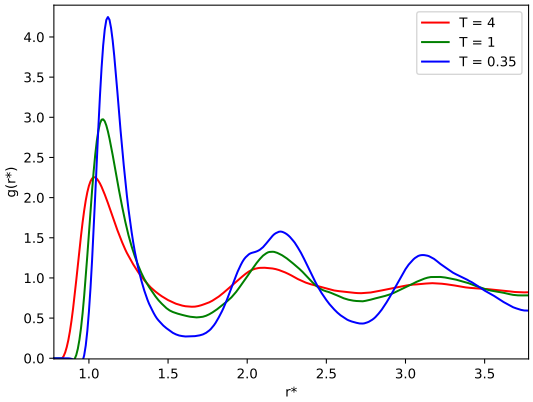
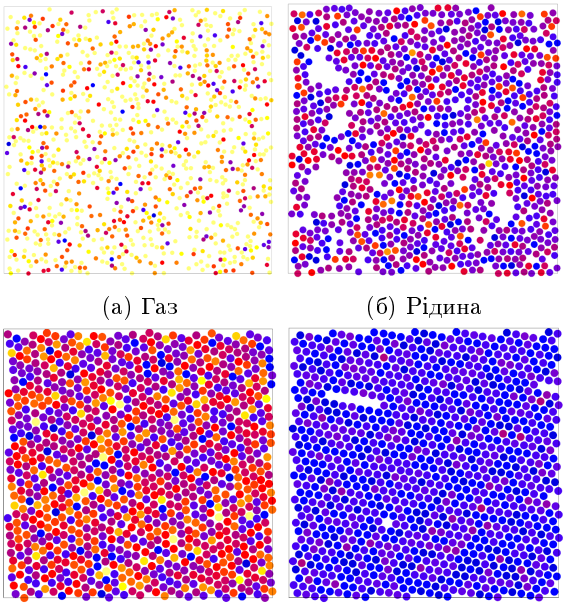


Рис. 2: Функції радіального розподілу $g(r^*)$ для різних температур T
Fig. 2: Radial distribution functions $g(r^*)$ at various temperatures T



(а) Газ (б) Рідина

(в) Гексатична фаза (г) Тверде тіло

Рис. 3: Стани системи в різних фазах. Зображення були візуалізовані за допомогою вищезгаданого програмного забезпечення молекулярної динаміки. Кольори дисків засвідчують величину швидкості частинок — від синього для найповільніших частинок до жовтого для найшвидших
Fig. 3: States of the system in different phases: (*a*) Gas; (*b*) Liquid; (*c*) Hexatic phase; (*d*) Solid. Images were visualized using the aforementioned molecular dynamics software. The colors of the disks indicate the magnitude of the particle's velocity, from blue for the slowest particles to yellow for the fastest

Подібність між гексатичною фазою та твердим і рідким станами очевидна. Саме тому були використані параметри гексатичного порядку, оскільки функція радіального розподілу цієї конфігурації також має схожість з твердим і рідким станом.

Фазова діаграма була побудована шляхом вибору точок на прямокутній сітці та визначення фази на основі форми кривої функції радіального розподілу. Зазначену вище процедуру повторювали доти, доки не було приблизно отримано фазову межу.

Отримана фазова діаграма (див. рис. 4) демонструє чіткі межі між різними фазами за різних температурних і густинних умов. Гексатична фаза розташована поблизу межі поділу тверде тіло — рідина при високих густинах, що узгоджується з теорією (KTNHY). Таке розташування пояснюється наявністю орієнтаційного порядку за цих обставин. Значення гексатичного параметра $\alpha = |\Psi_6|$ на площині ρ^*–T^* зображено на рис. 5. Результати розрахунків на прямокутній сітці було інтерпольовано за допомогою функції `griddata` бібліотеки `SciPy` мови Python (`method='cubic'`, що у двовимірному випадку відповідає схемі Клафа–Токера (Clough–Tocher) [32]).

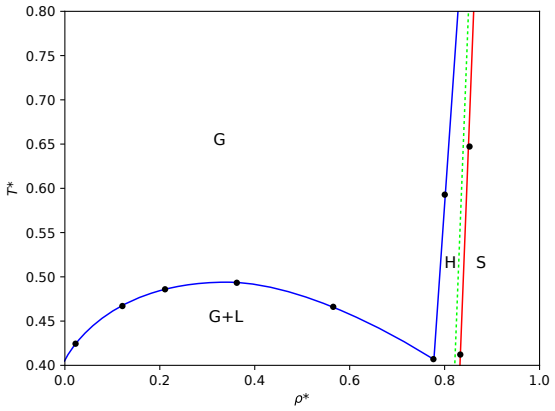


Рис. 4: Фазова діаграма двовимірної системи Леннарда-Джонса, де літери G — газ; L — рідина; S — тверде тіло; H — гексатична фаза

Fig. 4: Phase diagram of a 2D Lennard-Jones system, where the letters denote the phases as follows: G for gas, L for liquid, S for solid, and H for the hexatic phase

Зауважимо, що зроблені розрахунки не дають змоги дати достеменну відповідь про існування гексатичної фази за високих температур. Її наявність, однак, не можна виключати в області високих густин, бо за таких умов щільне пакування частинок може ще зберігати орієнтаційне впорядкування, тоді як термічні флуктуації розмиватимуть просторове.

Висновки

Отже, у цьому дослідженні використано методи молекулярної динаміки для визначення фазової діаграми двовимірної системи Леннарда-Джонса за допомогою

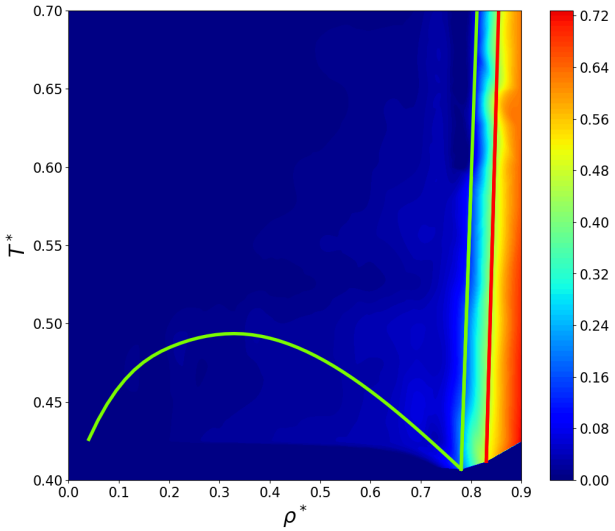


Рис. 5: Значення гексатичного параметра $\alpha = |\Psi_6|$ [див. (11)–(12)] для двовимірної системи Леннарда-Джонса
Fig. 5: Values of the hexatic parameter $\alpha = |\Psi_6|$ [see (11)–(12)] for a 2D Lennard-Jones system

вивчення функції радіального розподілу. Крім того, дослідження заглибилося в вивчення присутності гексатичної фази системи.

Результати підтверджують, що існування гексатичної фази за високих температур достовірне. Також радіальні функції розподілу і сама фазова діаграма приблизно збігаються з результатами, отриманими іншими дослідниками [8,9]. Точність симуляції можна поліпшити, збільшивши кількість частинок N. Це потребує високої обчислювальної продуктивності та потужності, чого можна досягти, використовуючи можливості відеокарт [33].

Наступним природним кроком у цьому дослідженні є зміна моделі. Це може охоплювати розширення або узагальнення потенціалу Леннарда-Джонса чи розробку абсолютно нової моделі взаємодії частинок. Однією з таких моделей, натхненних цим підходом, є модель Мерседеса-Бенца [19,20], яка поліпшує зображення частинок, включаючи кутовий компонент, що дає підстави точно вловити поведінку полярних молекул, таких як вода.

Подяки

Ця робота виконана в межах проєкту № 0122U001514 від Міністерства освіти і науки України. Ми вдячні анонімним рецензентам за висловлені зауваження, які, сподіваємося, спонукали поліпшити подання результатів нашого дослідження.

1. Castro A. H. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81. — P. 109–162. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
2. Gupta A. Recent development in 2D materials beyond graphene / A. Gupta, T. Sakthivel, S. Seal // Prog. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 73. — P. 44–126. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.
3. Shanmugam V. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D materials / V. Shanmugam, R. A. Mensah, K. Babu [et al.] // Part. Part. Syst. Charact. — 2022. — Vol. 39, No. 6. — Art. 2200031. — 22 p. doi: 10.1002/ppsc.202200031.
4. Mazars M. Long ranged interactions in computer simulations and for quasi-2D systems / M. Mazars // Phys. Rep. — 2011. — Vol. 500, No. 2–3. — P. 43–116. doi: 10.1016/j.physrep.2010.11.004.
5. Liu X. 2D materials for quantum information science / X. Liu, M. C. Hersam // Nat. Rev. Mater. — 2019. — Vol. 4, No. 10. — P. 669–684. doi: 10.1038/s41578-019-0136-x.
6. Rosenkranz A. Perspectives of 2D MXene tribology / A. Rosenkranz, M. C. Righi, A. V. Sumant [et al.] // Adv. Mater. — 2022. — Vol. 35, No. 5. — Art. 2207757. — 17 p. doi: 10.1002/adma.202207757.
7. Janssen M. Optimizing nanoporous supercapacitors for heat-to-electricity conversion / M. Janssen, T. Verkholyak, A. Kuzmak, S. Kondrat // J. Mol. Liq. — 2023. — Vol. 371. — Art. 121093. — 8 p. doi: 10.1016/j.molliq.2022.121093.
8. Phillips J. M. The two-dimensional Lennard-Jones system: Sublimation, vaporization, and melting / J. M. Phillips, L. W. Bruch, R. D. Murphy // J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 75, No. 10. — P. 5097–5109. doi: 10.1063/1.441901.
9. Li Y.-W. Phase behavior of Lennard-Jones particles in two dimensions. / Y.-W. Li, M. Pica Ciamarra // Phys. Rev. E. — 2020. — Vol. 102, No. 6. — Art. 062101. — 7 p. doi: 10.1103/PhysRevE.102.062101.
10. Wierschem K. Simulation of melting of two-dimensional Lennard-Jones solids / K. Wierschem, E. Manousakis // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 83. — Art. 214108. — 12 p. doi: 10.1103/PhysRevB.83.214108.
11. Huerta A. Collective excitations in 2D hard-disc fluid / A. Huerta, T. Bryk, A. Trokhymchuk // J. Colloid Interface Sci. — 2015. — Vol. 449. — P. 357–363. doi: 10.1016/j.jcis.2014.12.036.
12. Isobe M. Hard sphere simulation in statistical physics – methodologies and applications / M. Isobe // Mol. Simul. — 2016. — Vol. 42, No. 16. — P. 1317–1329. doi: 10.1080/08927022.2016.1139106.
13. Hartmann P. Equilibrium properties and phase diagram of two-dimensional Yukawa systems / P. Hartmann, G. J. Kalman, Z. Donkó, K. Kutasi // Phys. Rev. E. — 2005. — Vol. 72, No. 2. — Art. 026409. — 9 p. doi: 10.1103/PhysRevE.72.026409.
14. Shahzad A. Homogeneous nonequilibrium molecular dynamics evaluation of thermal conductivity in 2D Yukawa liquids / A. Shahzad, Mao-Gang He // Int. J. Thermophys. — 2014. — Vol. 36, No. 10–11. — P. 2565–2576. doi: 10.1007/s10765-014-1671-8.
15. Charan H. Properties of gravitationally equilibrated Yukawa systems—A molecular dynamics study / H. Charan, R. Ganesh, A. Joy // Phys. Plasmas. — 2014. — Vol. 21, No. 4. — Art. 043702. — 11 p. doi: 10.1063/1.4870081.
16. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems / J. Tersoff // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, No. 8. — P. 5566–5568.

doi: 10.1103/PhysRevB.39.5566.
17. Sevik C. Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride nanostructures / C. Sevik, A. Kinaci, J. B. Haskins, T. Çağın // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84, No. 8. — Art. 085409. — 7 p. doi: 10.1103/PhysRevB.84.085409.
18. Rajasekaran G. Tersoff potential with improved accuracy for simulating graphene in molecular dynamics environment / G. Rajasekaran, R. Kumar, A. Parashar // Mater. Res. Express. — 2016. — Vol. 3, No. 3. — Art. 035011. — 16 p. doi: 10.1088/2053-1591/3/3/035011.
19. Scukins A. Molecular dynamics implementation of BN2D or 'Mercedes Benz' water model / A. Scukins, V. Bardik, E. Pavlov, D. Nerukh // Comp. Phys. Commun. — 2015. — Vol. 190. — P. 129-138. doi: 10.1016/j.cpc.2014.12.019.
20. Dias C. L. Three-dimensional "Mercedes-Benz" model for water / C. L. Dias, T. Ala-Nissila, M. Grant, M. Karttunen // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 131, No. 5. — Art. 054505. — 7 p. doi: 10.1063/1.3183935.
21. Borysiuk V. N. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Yu. Gogotsi // Comput. Mater. Sci. — 2018. — Vol. 143. — P. 418–424. doi: 10.1016/j.commatsci.2017.11.028.
22. Lundgren C. A perspective on thermal stability and mechanical properties of 2D Indium Bismide from *ab initio* molecular dynamics / C. Lundgren, A. Kakanakova-Georgieva, G. K. Gueorguiev // Nanotechnology. — 2022. — Vol. 33, No. 33. — Art. 335706. — 10 p. doi: 10.1088/1361-6528/ac6baf.
23. Jones J. E. On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature / J. E. Jones // Proc. R. Soc. London A. — 1924. — Vol. 106, No. 738. — P. 441–462. do:i 10.1098/rspa.1924.0081.
24. Lennard-Jones J. E. Cohesion / J. E. Lennard-Jones // Proc. Phys. Soc. — 1931. — Vol. 43, No. 5. — P. 461–482. doi: 10.1088/0959-5309/43/5/301.
25. Kezerashvili R. Ya. Charge-dipole and dipole-dipole interactions in two-dimensional materials / R. Ya. Kezerashvili, V. Ya. Kezerashvili // Phys. Rev. B. — 2022. — Vol. 105, No. 20. — Art. 205416. — 5 p. doi: 10.1103/PhysRevB.105.205416.
26. Vrinceanu D. Accurate quantum states for a 2D-dipole / D. Vrinceanu // Nanomaterials. — 2024. — Vol. 14, No. 2. — Art. 206. — 9 p. doi: 10.3390/nano14020206.
27. Welling U. Efficiency of linked cell algorithms / U. Welling, G. Germano // Comp. Phys. Commun. — 2011. — Vol. 182, No. 3. — P. 611–615. doi: 10.1016/j.cpc.2010.11.002.
28. Frenkel D. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications / D. Frenkel, B. Smit. — London : Elsevier Science, 2023.
29. Allen M. P. Computer Simulations of Liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. — 2nd edition. — Oxford : Oxford University Press, 2017.
30. Swope W. C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters / W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson // J. Chem. Phys. — 1982. — Vol. 76, No. 1. — P. 637–649. doi: 10.1063/1.442716.
31. Rühle V. Berendsen and Nose-Hoover thermostats. — Available online: `https://api.semanticscholar.org/CorpusID:211731382`. — 2007. — Accessed 10 May 2024.
32. Alfeld P. A trivariate Clough–Tocher scheme for tetrahedral data / P. Alfeld // Comput. Aided Geom. Des. — 1984. — Vol. 1, No. 2. — P. 169–181. — doi: 10.1016/0167-8396(84)90029-3.

33. Rapaport D. C. GPU molecular dynamics: Algorithms and performance / D. C. Rapaport // J. Phys.: Conf. Ser. — 2022. — Vol. 2241, No. 1. — Art. 012007. — 10 p. doi: 10.1088/1742-6596/2241/1/012007.

References

1. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009). doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
2. A. Gupta, T. Sakthivel and S. Seal, Prog. Mater. Sci. **73**, 44 (2015). doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.
3. V. Shanmugam, R. A. Mensah, K. Babu, S. Gawusu, A. Chanda, Y. Tu, R. E. Neisiany, M. Försth, G. Sas, O. Das Part. Part. Syst. Charact. **39**, 2200031 (2022). doi: 10.1002/ppsc.202200031.
4. M. Mazars, Phys. Rep. **500**, 43 (2011). doi: 10.1016/j.physrep.2010.11.004.
5. X. Liu and M. C. Hersam, Nat. Rev. Mater. **4**, 669 (2019). doi: 10.1038/s41578-019-0136-x.
6. A. Rosenkranz, M. C. Righi, A. V. Sumant, B. Anasori and V. N. Mochalin, Adv. Mater. **35**, 2207757 (2022). doi: 10.1002/adma.202207757.
7. M. Janssen, T. Verkholyak, A. Kuzmak and S. Kondrat, J. Mol. Liq. **371**, 121093 (2023). doi: 10.1016/j.molliq.2022.121093.
8. J. M. Phillips, L. W. Bruch and R. D. Murphy, J. Chem. Phys. **75**, 5097 (1981). doi: 10.1063/1.441901.
9. Y.-W. Li and M. P. Ciamarra, Phys. Rev. E **102**, 062101 (2020). doi: 10.1103/PhysRevE.102.062101.
10. K. Wierschem and E. Manousakis, Phys. Rev. B **83**, 214108 (2011). doi: 10.1103/PhysRevB.83.214108.
11. A. Huerta, T. Bryk and A. Trokhymchuk, J. Colloid Interface Sci. **449**, 357 (2015). doi: 10.1016/j.jcis.2014.12.036.
12. M. Isobe, Mol. Simul. **42**, 1317 (2016). doi: 10.1080/08927022.2016.1139106.
13. P. Hartmann, G. J. Kalman, Z. Donkó and K. Kutasi, Phys. Rev. E **72**, 026409 (2005). doi: 10.1103/PhysRevE.72.026409.
14. A. Shahzad and M.-G. He, Int. J. Thermophys. **36**, 2565 (2014). doi: 10.1007/s10765-014-1671-8.
15. H. Charan, R. Ganesh and A. Joy, Phys. Plasmas **21**, 043702 (2014). doi: 10.1063/1.4870081.
16. J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989). doi: 10.1103/PhysRevB.39.5566.
17. C. Sevik, A. Kinaci, J. B. Haskins and T. Çağın, Phys. Rev. B **84**, 085409 (2011). doi: 10.1103/PhysRevB.84.085409.
18. G. Rajasekaran, R. Kumar and A. Parashar, Mater. Res. Express **3**, 035011 (2016). doi: 10.1088/2053-1591/3/3/035011.
19. A. Scukins, V. Bardik, E. Pavlov and D. Nerukh, Comp. Phys. Commun. **190**, 129 (2015). doi: 10.1016/j.cpc.2014.12.019.
20. C. L. Dias, T. Ala-Nissila, M. Grant and M. Karttunen, J. Chem. Phys. **131**, 054505 (2009). doi: 10.1063/1.3183935.

21. V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin and Y. Gogotsi, Comput. Mater. Sci. **143**, 418 (2018). doi: 10.1016/j.commatsci.2017.11.028.
22. C. Lundgren, A. Kakanakova-Georgieva and G. K. Gueorguiev, Nanotechnology **33**, 335706 (2022). doi: 10.1088/1361-6528/ac6baf.
23. J. E. Jones, Proc. R. Soc. London A **106**, 441 (1924). doi: 10.1098/rspa.1924.0081.
24. J. E. Lennard-Jones, Proc. Phys. Soc. **43**, 461 (1931). doi: 10.1088/0959-5309/43/5/301.
25. R. Y. Kezerashvili and V. Y. Kezerashvili, Phys. Rev. B **105**, 205416 (2022). doi: 10.1103/PhysRevB.105.205416.
26. D. Vrinceanu, Nanomaterials **14**, 206 (2024). doi: 10.3390/nano14020206.
27. U. Welling and G. Germano, Comp. Phys. Commun. **182**, 611 (2011). doi: 10.1016/j.cpc.2010.11.002.
28. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Elsevier Science, London, 2023).
29. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, 2nd edition (Oxford University Press, Oxford, 2017).
30. W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens and K. R. Wilson, J. Chem. Phys. **76**, 637 (1982). doi: 10.1063/1.442716.
31. V. Rühle, Berendsen and Nose-Hoover thermostats, Available online: `https://api.semanticscholar.org/CorpusID:211731382` (2007). Accessed 10 May 2024.
32. P. Alfeld, Comput. Aided Geom. Des. **1**, 169 (1984). doi: 10.1016/0167-8396(84)90029-3.
33. D. C. Rapaport, J. Phys.: Conf. Ser. **2241**, 012007 (2022). doi: 10.1088/1742-6596/2241/1/012007.

Стаття надійшла до редколегії: 26.09.2024
Прийнята до друку: 07.11.2024

Modeling the equation of state of a 2D system using molecular dynamics

V. Lapko, A. Rovenchak

Ivan Franko National University of Lviv,
12, Drahomanov St., 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: andrij.rovenchak@lnu.edu.ua

This study explores the phase behavior of a two-dimensional Lennard-Jones system using molecular dynamics methods. The research focuses on constructing the phase diagram of the system by examining the radial distribution function and investigating the existence of the hexatic phase. Two-dimensional systems are of significant interest due to their unique properties, which differ from their three-dimensional counterparts, offering potential for technological advancements and theoretical insights. Materials like graphene exhibit exceptional electrical, thermal, and mechanical characteristics, making 2D systems relevant in fields such as materials science, electronics, biomedical research, and energy storage.

The study employs the Lennard-Jones potential to simulate the interactions between particles, allowing the examination of phases and phase transitions, particularly the hexatic phase. The existence of the hexatic phase is debated, with the Kosterlitz–Thouless–Halperin–Nelson–Young (KTNHY) theory proposing a continuous transition from solid to hexatic to liquid. The modeling involved simulating point particles in a two-dimensional space using the velocity Verlet algorithm for numerical integration, while periodic boundary conditions were applied to mimic an infinite system.

The radial distribution function was computed to evaluate local structural order, which is crucial for identifying phase transitions. The research findings reveal distinct phases, including solid, liquid, gas, and hexatic, under varying temperature and density conditions. To identify the hexatic phase, a parameter based on the orientational order was used. The hexatic phase is observed near the boundary separating the solid and liquid phases, consistent with the theoretical predictions of other authors. At the moment, we cannot give a definitive answer regarding the existence of the hexatic phase at high temperatures. Being an intermediate phase between a solid and a liquid, it can emerge at high densities when thermal fluctuations are strong enough to disrupt positional order but not orientational order. Future research could involve modifying the interaction model, such as using more complex potentials like the Mercedes-Benz model, to better represent polar molecular interactions and enhance the simulation's physical realism.

Key words: molecular dynamics, two-dimensional system, Lennard-Jones potential, phase diagram, hexatic phase.