arXiv:2303.02093v1 [cond-mat.stat-mech] 3 Mar 2023

基于径向分布函数两步近似计算二维 Yukawa 流体的热力学特性和声速

Ilnaz I. Fairushin[1] 和 Anatolii V. Mokshin[1]

[1] *Department of Computational Physics, Institute of Physics, Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia*

我们提出了一种简单的两步近似，用于描述单组分二维 Yukawa 流体的径向分布函数。该近似由系统的关键参数——耦合参数和屏蔽参数——确定。基于这一近似，我们得到了解析表达式，用于计算与双粒子近似下内能、内部压强和超额熵相同的热力学量，以及纵向声速。理论结果与采用真实径向分布函数所得结果相符。

带屏蔽库仑（Yukawa）相互作用的带电粒子模型系统，广泛用于模拟和预测多种真实流体的物理性质，例如简单中性流体、液态金属、胶体溶液、微乳液等。[1, 2]该系统由质量相同、带同种电荷的粒子（离子、尘埃粒子或胶体粒子）组成，周围环绕着带相反电荷的背景；实际中，该背景通常由质量较小的粒子组成（在尘埃等离子体或胶体溶液中为电子或离子）。[2]在这种情况下，距离为 r 的一对带电粒子的相互作用势能 u 写作

$$u(r) = \frac{(Ze)^2 \exp(-r/\lambda_s)}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{1}$$

其中，Z 是电荷数，e 是电子电荷，ε_0是真空介电常数，λ_s 是由于存在中和介质而产生的德拜长度，它取决于背景粒子的浓度和温度，并决定主要粒子间的相互作用与简单库仑相互作用有何不同。

在过去十年中，研究人员日益关注二维 Yukawa 系统 [1–9]。首先，这是因为此类系统易于在实验中实现。这些实验包括低温等离子体中带电宏观粒子单层的实验 [5, 6]，以及含有微米级粒子的胶体溶液实验 [9]。在这些实验框架下，可以直接监测单个粒子的动力学，并研究二维系统中相变的特征 [5]。其次，Yukawa 相互作用势可用简单的解析表达式表示。因此，由式（1）形式的势相互作用的粒子系统，可以作为单组分物质的一个方便模型；以此为例，可以检验描述简单物质结构或动力学的某种微观理论。这对于类液体无序系统尤为重要，因为与气体和晶态物体不同，这类系统的特征是缺乏适用于发展相应理论描述的合适小参数 [10–13]。液体结构及其短程有序的关键特征是径向分布函数（RDF）$g(r)$。对于已知粒子间相互作用势的系统，若已知其径向分布函数 $u(r)$，则可以在成对近似下直接计算多粒子系统的内能、内压和超额熵等热力学参数 [14–20]。需要指出的是，径向分布函数是径向基函数的一个特例，而径向基函数广泛用于流体力学中的各种问题 [21, 22]。

Yukawa 系统中粒子间相互作用的特性由两个关键的无量纲参数决定：耦合参数 Γ 和屏蔽参数 κ [1, 2, 23]。耦合参数

$$\Gamma = \frac{(Ze)^2}{4\pi\varepsilon_0 a k_B T} \tag{2}$$

是平均相互作用势能（未考虑屏蔽）与粒子热运动平均能量之比。在表达式（2）中，量$a = (\pi\rho)^{-1/2}$ 是平均粒间距的一半，也称为 Wigner–Seitz元胞半径；ρ 是二维系统单位面积内的粒子数；k_B 是玻尔兹曼常数；T 是系统的绝对温度。屏蔽参数 κ定义为 a 与德拜长度 λ_s之比：

$$\kappa = \frac{a}{\lambda_s}. \tag{3}$$

系统中电荷密度涨落的时间尺度由等离子体频率决定

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Z^2 e^2 \rho}{2a\varepsilon_0 m}}, \tag{4}$$

其中，m为粒子质量。

在 [24], 中，基于准局域电荷近似（QLCA） [25–27], , 得到了描述三维 Yukawa 流体中纵向和横向集体激发色散关系的简洁解析表达式。作者通过采用所谓的径向分布函数一步（1st）近似实现了这一目标:

$$g^{(1\mathrm{st})}(x) = \theta(x - x_{\mathrm{eff}}), \tag{5}$$

其中， $\theta(x)$为海维赛德函数， x_{eff} 为粒子的有效半径，是该近似中的一个输入参数，可根据已知的系统内压和内能数据确定。需要指出的是，一步近似（5）实际上对应于半径为x_{eff}的绝对硬球构成的高度稀薄气体的函数 $g(x)$。该近似忽略了液体中局部短程有序的存在，而这种有序会在函数 $g(x)$中表现为一个特征性极大值。

本文提出了一种用于二维 Yukawa 系统函数 $g(x)$的两步近似。需要指出的是，这种近似最初是为三维系统 [28]提出的。这里，将 Yukawa 系统的两个关键参数 Γ 和 κ作为输入参数。在该近似框架下，计算了二维 Yukawa 流体的内能、内压、双粒子近似下的过剩熵以及纵向声速。本文将考察 Yukawa 流体的（Γ， κ）态，其中 $\Gamma = 20$；50；和100，且$\kappa = 1$；1.5；和2。我们将理论结果与基于真实径向分布函数（RDF）的计算结果进行比较；该径向分布函数由我们通过分子动力学（MD）模拟获得。使用计算软件包 LAMMPS [29]，对 $\Gamma = 20$为50和100、 $\kappa = 1$为1.5和2的 Yukawa 流体进行了平衡分子动力学模拟。模拟系统由2500个粒子组成，这些粒子在一个施加周期性边界条件的方形单元中通过势（1）相互作用。计算在 NVT系综中进行。粒子运动方程采用 Verlet 算法积分，时间积分步长为 $t_{\mathrm{step}} = 0.01/\omega_p$。通过对10,000个时间步取平均来计算径向分布函数。

函数 $g(x)$ 的两步（2st）近似形式如下:

$$g^{(2\mathrm{st})}(x) = g_m\theta(x - x_1)\theta(x_2 - x) + \theta(x - x_2). \tag{6}$$

这里，距离 x_1 和 x_2 决定了函数 $g(x)$在 x轴上第一峰的位置和宽度，而 g_m 则是该峰的高度。在两步近似（6）的框架下，忽略对应于第二、第三及其他配位层的峰。按照 [30], , 我们将距离 x_1 定义为粒子间关联缺失区域的大小，其满足条件 $g(x_1) = 0.5$。此外，距离 x_1 可与耦合参数 Γ 和屏蔽参数 κ [30]联系起来:

$$x_1^2 = \frac{1}{b_1}\ln\frac{\Gamma - b_2(\kappa)}{b_3(\kappa)}, \tag{7}$$

其中

$$b_1 = 2.434,$$

$$b_2(\kappa) = -5.21 + 6.866\kappa - 2.492\kappa^2\,,$$

$$b_3(\kappa) = 0.712 - 0.572\kappa + 0.437\kappa^2\,.$$

这些多项式中的常数系数，可通过对七个非线性方程（7）组成的方程组进行数值求解来确定。该方程组针对七种不同状态写出，其中 $\Gamma = 20$ 分别为 50 和 100；$\kappa = 1$ 分别为 和 2；此外还有 $\Gamma = 50$, $\kappa = 1.5$。在这种情况下，这些状态下的距离 x_1 是根据分子动力学模拟结果得到的真实 $g(r)$ 确定的。方程组采用修正牛顿法求解，数值解的精度至少为 99.7%（这对于本研究的目的已相当充分）。另一方面，在近似式（6）的框架下，决定第一配位壳层大小的距离 x_2，可由所研究系统的电荷中性条件求得；在二维情形下，该条件写为

$$\int_0^\infty [1 - g(x)]x dx = \frac{1}{2}. \tag{8}$$

由表达式（8）并结合关系式（6），可得:

$$x_2^2 = \frac{x_1^2 g_m - 1}{g_m - 1}. \tag{9}$$

g_m 的值可由 [30],中得到的关系式确定

$$\Gamma = a_1(\kappa) + a_2(\kappa)g_m + a_3(\kappa)g_m^2, \tag{10}$$

其中，参数 a_1、 a_2和 a_3对 κ的依赖关系通过二次多项式给出

$$a_\xi(\kappa) = c_1^{(\xi)} + c_2^{(\xi)}\kappa + c_3^{(\xi)}\kappa^2,\ \xi = 1, 2, 3\,.$$

对于二维 Yukawa 流体的情况，无量纲参数 $c_1^{(\xi)}$、$c_2^{(\xi)}$ 和 $c_3^{(\xi)}$ 的数值是通过求解由九种情形组成的方程（10）组得到的，该方程分别针对 $\Gamma = 20$、50 和 100，以及$\kappa = 1$、1.5 和 2 的状态写出。该求解还采用了

修正牛顿法；在这种情况下，该方程组数值解的误差不超过 0.03%。 g_m 的数值取自分子动力学模拟数据。求解该方程组后得到： $c_1^{(1)} = -248.56$、 $c_2^{(1)} = 369.596$ 和 $c_3^{(1)} = -126.792$； $c_1^{(2)} = 272.541$、 $c_2^{(2)} = -427.101$和 $c_3^{(2)} = 137.019$；以及 $c_1^{(3)} = -58.808$、 $c_2^{(3)} = 112.002$和 $c_3^{(3)} = -28.326$。关系式（10）实际上是二维 Yukawa 系统平衡液相的状态方程，由此我们可求得

$$g_m = \frac{-a_2(\kappa) + \sqrt{a_2^2(\kappa) - 4a_1(\kappa)a_3(\kappa) + 4a_3(\kappa)\Gamma}}{2a_3(\kappa)}. \quad (11)$$

因此，特定 (Γ, κ) 状态下 x_2 的值可通过求解方程组 (7)、(9) 和 (11) 确定。

径向分布函数包含在许多物理特性的微观表达式中。因此，二维 Yukawa 流体的超额内能 $U_{\rm ex}$ （以 k_BT为单位）为 [14–18]

$$U_{\rm ex} = \Gamma \int_0^\infty \exp(-\kappa x) g(x)\, dx. \quad (12)$$

考虑近似式 (6)，由表达式 (12) 可得

$$U_{\rm ex}^{(2{\rm st})} = \frac{\Gamma g_m}{\kappa}\left[\exp(-\kappa x_1) - \frac{g_m - 1}{g_m}\exp(-\kappa x_2)\right]. \quad (13)$$

进一步地，对于二维 Yukawa 流体的超额内压 $P_{\rm ex}$ （以 ρk_BT为单位），有：[14–18]

$$P_{\rm ex} = \frac{\Gamma}{2}\int_0^\infty \big(\kappa x + 1\big)\exp(-\kappa x) g(x)\, dx\,. \quad (14)$$

因此，考虑近似式 (6)，可得

$$P_{\rm ex}^{(2{\rm st})} = \frac{\Gamma g_m}{2\kappa}\left[\frac{\kappa x_1 + 2}{\exp(-\kappa x_1)} - \frac{g_m - 1}{g_m}\frac{\kappa x_2 + 2}{\exp(\kappa x_2)}\right]. \quad (15)$$

在双粒子近似中，以 ρk_B 为单位的超额熵 S_{ex2}的微观表达式不显式包含相互作用势 $u(r)$，对于二维各向同性系统，其形式为 [19]:

$$S_{\rm ex2} = -\int_0^\infty [g(x)\ln g(x) + 1 - g(x)]x\, dx. \quad (16)$$

然后，在近似（6）下，由表达式（16）可得

$$S_{\rm ex2}^{(2{\rm st})} = -\frac{1}{2(g_m - 1)}\left[x_1^2 g_m \ln g_m - (g_m \ln g_m + 1 - g_m)\right]. \quad (17)$$

利用 QLCA 模型获得二维 Yukawa 流体的径向分布函数后，可以计算纵向声速 c_L （以热速度 $v_{\rm th} = \sqrt{k_BT/m}$为单位） [17]:

$$c_L^2 = \frac{\Gamma}{8}\int_0^\infty \big(3(\kappa x)^2 + 5\kappa x + 5\big)\exp(-\kappa x) g(x)\, dx. \quad (18)$$

在近似（6）的框架下，由表达式（18）可得

$$c_L^{2(2{\rm st})} = \frac{\Gamma g_m}{8\kappa}\left[\frac{3(\kappa x_1)^2 + 11\kappa x_1 + 16}{\exp(\kappa x_1)} - \left(\frac{g_m - 1}{g_m}\right)\frac{3(\kappa x_2)^2 + 11\kappa x_2 + 16}{\exp(\kappa x_2)}\right]. \quad (19)$$

由表达式（13）、（15）、（17）和（19）可知，对于给定的（Γ, κ）态，可以直接计算出 U_{ex}、 P_{ex}、 S_{ex2} 和 c_L 。另一方面，若已知真实函数 g（x），则可利用微观表达式（12）、（14）、（16）和（18）估算这些量。

表 I 列出了在近似（6）下针对 g（x）计算得到的约化超额内能 U_{ex}、约化超额内压 P_{ex}和约化超额熵 S_{ex2} 的数值结果，以及利用分子动力学模拟中的真实 g（x）得到的结果。表中还展示了理论结果与模拟结果之间的相对吻合度。对于大多数（Γ, κ）态，理论结果与模拟数据在U_{ex} 和 P_{ex} 方面的差异不超过 2%。最大偏差分别为 U_{ex} 的 3.818% 和P_{ex} 的 2.912%，出现在 $\kappa = 2$最大的状态中；这可以用这些状态在屏蔽参数 κ取该值时违反电荷中性条件（8）来解释。此外，熵 S_{ex2} 具有很强的结构敏感性。这或许可以解释理论计算结果与分子动力学模拟数据吻合较差的原因。

图 1 展示了当屏蔽参数 κ 取值超出用于构建径向分布函数（RDF）的两步近似（6）的范围时，约化超额内能 U_{ex} 和约化超额内压P_{ex} 随耦合参数 Γ 变化的关系。这里还展示了文献 [20], 中的数据，该文献计算了二维 Yukawa 流体的能量和压力，并考察了 Γ 和 κ取值的大范围变化。可以看出，即使在这些κ 取值下，本研究得出的用于直接计算二维 Yukawa 流体约化超额内能和约化超额内压的解析公式，仍与模拟数据吻合良好。

表 II 展示了在近似（6）下对 g（x）进行的约化纵向声速 c_L 数值计算结果，以及采用分子动力学建模所得真实 g（x）进行的计算结果。该表还展示了

表 I：通过分子动力学模拟，利用 $g(x)$ 得到的二维 Yukawa 流体的约化超额内能 $U_{\rm ex}$、约化超额内压 $P_{\rm ex}$ 和约化超额熵 $S_{\rm ex2}$。基于表达式 (6)、(15) 和 (17) 计算相同的量（$U_{\rm ex}^{(2{\rm st})}$、 $P_{\rm ex}^{(2{\rm st})}$ 和 $S^{(2{\rm st})}$ 超额熵）。理论结果与模拟结果之间这些量的相对吻合度（%）分别为 $\delta_{U_{\rm ex}}$、 $\delta_{P_{\rm ex}}$ 和 $\delta_{S_{\rm ex2}}$。

κ	Γ	$U_{\rm ex}$	U(二阶)超额熵	$\delta_{U_{\rm ex}}$	$P_{\rm ex}$	P(二阶)超额熵	$\delta_{P_{\rm ex}}$	$S_{\rm ex2}$	$S_{\rm ex2}^{(2{\rm st})}$	$\delta_{S_{\rm ex2}}$
1	20	6.762	6.767	0.072	10.554	10.536	0.165	−0.643	−0.782	21.576
1	50	15.901	15.951	0.319	25.518	25.461	0.225	−1.111	−1.068	3.883
1	100	30.943	30.641	0.977	50.294	49.719	1.142	−1.803	−1.348	25.226
1.5	20	2.732	2.708	0.871	4.958	4.919	0.797	−0.542	−0.679	25.377
1.5	50	5.963	6.068	1.751	11.403	11.470	0.591	−0.897	−0.941	4.927
1.5	100	11.165	11.266	0.910	21.912	21.853	0.267	−1.402	−1.190	15.117
2	20	1.336	1.285	3.818	2.697	2.619	2.912	−0.454	−0.581	27.931
2	50	2.647	2.699	1.982	5.766	5.823	0.986	−0.716	−0.808	12.893
2	100	4.665	4.815	3.225	10.601	10.756	1.468	−1.053	−1.026	2.562

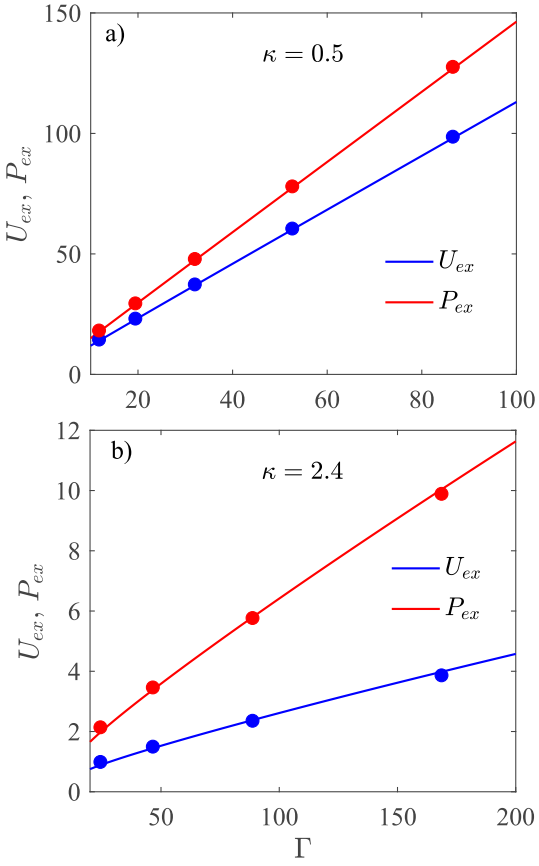

图 1：约化超额内能U_{ex} 和约化超额内压 P_{ex} 随耦合参数 Γ 的变化，屏蔽参数 $\kappa = 0.5$ (a) 和 $\kappa = 2.4$ (b) 的取值分别对应使用表达式 (13) 和 (15) 构建的结果。符号表示文献 [20]中的数据。

理论结果与模拟结果之间的相对吻合度。对于 $\Gamma = 20$ 和 $\kappa = 2$ 的二维 Yukawa 液体状态，偏差最大；在所有所考虑的状态中，该状态最接近气相。这一特征与以下事实有关

这表明，准局域电荷近似能更好地描述状态接近晶态的 Yukawa 液体的集体性质，即具有较大的 Γ 和较小的 κ [25]。

表 II：通过分子动力学模拟得到的二维 Yukawa 流体纵向声速，以热速度 c_L 为单位，使用 $g(x)$ 求得。还给出了基于表达式 (19) 计算的相同数值 $c_L^{(2{\rm st})}$，以及该数值在理论结果与模拟结果之间的相对吻合度 δ_{c_L} （%）。

κ	Γ	c_L	$c_L^{(2{\rm st})}$	δ_{c_L}
1	20	5.196	5.189	0.139
1	50	8.145	8.13	0.184
1	100	11.475	11.422	0.465
1.5	20	3.777	3.761	0.434
1.5	50	5.831	5.827	0.077
1.5	100	8.156	8.122	0.422
2	20	2.917	2.881	1.266
2	50	4.391	4.392	0.030
2	100	6.051	6.055	0.063

为了检验关系式（19）在耦合参数和屏蔽参数取值超出本研究用于构建 $g(x)$ 两步近似的范围时是否仍然成立，我们根据 [17] 中收集的伽马–卡帕态计算了纵向声速。结果列于表 III。可以看出，即使在 $\Gamma = 1033$和 $\kappa = 3$时，公式（19）给出的 s 与使用真实的 $g(x)$ 计算的值相比，偏差也不到 4%。

表 III：与表 2 相同，但第三列除外；此处列出的是文献 [17] 中的数据。

κ	Γ	c_L	$c_L^{(2{\rm st})}$	δ_{c_L}
1	163	14.62	14.51	0.75
2	362	11.25	11.02	2.04
3	1033	10.23	9.87	3.52

本工作的结果表明如下。二维 Yukawa 流体的热力学特性和声速可以

根据微观表达式进行理论计算，其中将 Yukawa 系统的特征参数（耦合参数和屏蔽参数）作为输入参数。本工作提出的 RDF 两步近似，与模拟结果在内能、内压和纵向声速等物理量方面吻合良好。将二维 Yukawa 流体的结果与三维情形进行比较 [28]，可以看出，所得解析表达式（13）和（15）更加简洁，同时在再现模拟结果方面具有相同的准确性。此外，与三维 Yukawa 流体的情形一样，在二维情形下，为了正确计算超额熵，有必要对 $g(r)$ 使用更准确的模型。

本研究得到俄罗斯科学基金会（项目编号 19-12-00022）的资助。作者感谢 S.A. Khrapak 提供有益的讨论。

[1] Fortov, V.E.; Ivlev, A.V.; Khrapak, S.A.; Khrapak, A.G.; Morfill, G.E. *Phys. Rep.* **2005**, 421, 1–103. [2] Dubin, D.H.E.; O' Neill, T.M. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, 87 172– .[3] Klumov, B.A.; Khrapak, S.A. *Results Phys.* **2020**, 17, 103020.[4] Klumov, B.A. *JETP Lett.* **2022**, 115, 108–113. [5] Vasilieva, E.V.; Petrov, O.F.; Vasiliev, M.M.

Sci. Rep. , , . [6] **2021** *11* 523
Kononov, E.A.; Vasiliev, M.M.; Petrov, O.F.; Vasilieva, E.V. *Nanomaterials* **2021**, 11, 2931. [7] Fairushin, I.I.; Vasiliev, M.M.; Petrov, O.F.
Molecules **2021** *26* 6974 , , .

[8] Fairushin, I.I.; Petrov, O.F.; Vasiliev, M.M.

J. Exp. , , – . [9] Lin, *Theor. Phys.* **2020** *130* 477 481
B.J.; Chen, L.J. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 34706. [10] Hansen, J.P.; McDonald, I.R. *Theory of Simple Liquids*; 学术出版社: 伦敦, 英国, 2006. [11] Mokshin, A.V. *Theor. Math. Phys.* **2015**, 183, 449–477. [12] Khrapak, S. *Appl. Sci.* **2022**, 12, 7939. [13] Tareyeva, E.E.; Ryzhov, V.N. *Theor. Math. Phys.* **2016**, 189 1806 1817, – . [14] Farouki, R.T.; Hamaguchi, S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9885 9893– .[15] Hartmann, P.; Kalman, G.J.; Donk´o, Z.; Kutasi, K. *Phys. Rev. E* **2005**, 72, 026409. [16] Khrapak, S.A.; Kryuchkov, N.P.; Yurchenko, S.O.; Thomas, H.M. *J. Chem. Phys.* **2015** ,142, 194903. [17] Khrapak, S.A. *Phys. Plasm.* **2016**, 23, 024504. [18] Filippov, A.V.; Reshetnyak, V.V.; Starostin, A.N.; Tkachenko, I.M.; Fortov, V.E. *JETP Lett.* **2019**, 110, 659 666– .[19] Baranyai, A.; Evans, D.J. *Phys. Rev. A* **1989**, 40, 3817. [20] Kryuchkov, N.P.; Khrapak, S.A.; Yurchenko, S.O.

J. , , .[21] *Chem. Phys.* **2017** *146* 134702
Geronzi, L.; Gasparotti, E.; Capellini, K.; Cella, U.; Groth, C.; Porziani, S.; Chiappa, A.; Celi, S.; Biancolini, M.E. *J. Comput. Sci.* **2021**, 51, 101327. [22] Groth, C.; Porziani, S.; Biancolini, M.E. *Fluids* **2021**, 6, 314.[23] Mokshin, A.V.; Fairushin, I.I.; Tkachenko, I.M.

Phys. , , . [24] *Rev. E* **2022** *105* 025204
Khrapak, S.; Klumov, B.; Couedel, L.; Thomas, H.

Phys. , , . [25] *Plasm.* **2016** *23* 023702
Kalman, G.J.; Golden, K.I. *Phys. Rev. A* **1990**, 41, 5516 5527– .[26] Golden, K.I.; Kalman, G.J. *Phys. Plasm.* **2000**, 7, 14–32. [27] Donk´ *J. Phys. Con-* o, Z.; *dens. Matter* **2008** *20* 413101
Kalman, G.J.; Hartmann, P. , , . [28] Fairushin, I.I.; Khrapak, S.A.; Mokshin, A.V. *Phys.* **2020** *19* 103359 *Results* ,
, . [29] Plimpton, S. *J. Comput. Phys.* **1995**, 117, 1. [30] Ott, T.; Bonitz, M.; Stanton, L.; Murillo, M.S.

Phys. , , . *Plasm.* **2014** *21* 113704