

13.04.2020

**Отчёт о работе, выполненной на оборудовании информационно-вычислительного центра НГУ в 2019 г.**

*Наименование работы:*

**«Аномальное поведение и структура модельной жидкости образуемой частицами взаимодействующими через гармонический - отталкивающий потенциал вблизи кристаллизационного перехода.»**,

*Валентин Александрович Левашов,*

**Государственное Бюджетное Учреждение Науки Конструкторско-Технологический Институт Научного Приборостроения Сибирского Отделения Российской Академии Наук (КТИ НП СО РАН)**

**Состав коллектива:**

**Левашов Валентин Александрович, Ph.D., к.ф.-м. н.,**

**Должность: Старший Научный Сотрудник**

**E-mails: [valentin.a.levashov@mail.ru](mailto:valentin.a.levashov@mail.ru), [valentin.a.levashov.work@mail.ru](mailto:valentin.a.levashov.work@mail.ru)**

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки  
КонструкторскоТехнологический Институт Научного Приборостроения  
Сибирского Отделения Российской Академии Наук (КТИ НП СО РАН)*

**Статья с результатами проделанной работы была опубликована в журнале Soft Matter. Авторская версия статьи была помещена на [www.arXiv.org](http://www.arXiv.org)**

**1) V.A. Levashov, R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev,  
Anomalous behavior and structure of a liquid of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential near the crystallization transition,  
Soft matter, v. 15, number 43, p. 8840 (2019).**

**2) [arXiv:1909.08371](https://arxiv.org/abs/1909.08371)**

## Аннотация

**Аномальное поведение и структура модельной жидкости образуемой частицами взаимодействующими через гармонический - отталкивающий потенциал вблизи кристаллизационного перехода.**

### Абстракт

Характерной чертой многих систем, таких как коллоиды, полимеры, разные био-химические и биологические системы является необычайно мягкое взаимодействие между частицами образующими систему по сравнению с типичными межатомными взаимодействиями. Макроскопические свойства таких систем, в силу мягкости взаимодействия, сильно отличаются от свойств атомарных систем и часто оказываются существенно более сложными. В частности, такие системы могут кристаллизоваться, при разных внешних условиях, в необычайно сложные кристаллические и квазикристаллические структуры. Поэтому представляет интерес также исследовать насколько разной может быть структура жидкостей из которых эти сложные кристаллические и квазикристаллические структуры образуются. В проделанной работе мы, методами молекулярной динамики, исследовали этот вопрос для модельной жидкости состоящей из частиц взаимодействующих через гармонический — отталкивающий потенциал. Эта система, как известно из предыдущих работ, при разных давлениях при охлаждении кристаллизуется в очень разные кристаллические структуры. Наши исследования показали, что при некоторых давлениях рассматриваемая жидкость ведёт себя аномальным образом. В частности, её коэффициент температурного расширения может быть отрицательным. Также объём системы в процессе кристаллизации при постоянном давлении может уменьшаться, а потенциальная энергия увеличиваться. При этих давлениях жидкость оказывается также необычайно устойчивой по отношению к кристаллизации. Для систем с таким простым потенциалом взаимодействия такое поведение ранее практически не обсуждалось. Для изучения структуры жидкости при изменении давления и температуры мы использовали парную функцию радиального распределения, ориентационные параметры порядка, а также разработанный нами метод промежуточной тройной корреляционной функции. Характерным изменением наблюдаемым в парной корреляционной функции при повышении давления является расщепление первого пика, что обусловлено появлением взаимодействия со второй координационной оболочкой, что приводит к дальнейшей перестройке структуры вообще. Из полученных результатов следует, что различные нетривиальные эффекты, которые ранее обычно связывались со сложной формой потенциалов взаимодействия, также могут наблюдаться и в системах с простыми потенциалами взаимодействия.

### Введение

Развитие новых технологий естественным образом связано с развитием новых материалов. В настоящее время, развитие технологий требует развития методов позволяющих тщательно настраивать свойства разрабатываемых материалов. Это касается как разработки новых мультикомпонентных сплавов так и разработки, например, коллоидных растворов с заданными свойствами [2,3].

Одним из актуальных вопросов касающихся разработки новых материалов является вопрос о корреляциях в структурах и свойствах кристаллов и их расплавов [2]. Понимание степени таких

корреляций может быть весьма полезным для разработки новых сплавов поскольку, при наличии такого понимания, концентрации компонент сплавов в расплавах можно менять и предсказывать свойства твёрдых сплавов не кристаллизуя расплавы. В дальнейшем, наличие таких структурных корреляций мы будем называть структурной наследственностью (СН). В настоящее время понимание СН весьма ограничено. Основной из целей проделанной работы было исследовать наличие и степень СН в модельной системе кристаллизующейся в существенно разные кристаллические структуры при разных давлениях. Для этого нами исследовались поведение и структура модельной жидкости состоящей из частиц взаимодействующих через гармонический - отталкивающий потенциал.

### **Исследуемая модель.**

С целью исследовать наличие структурной наследственности (СН), нами исследовалась структура <<мягкой>> однокомпонентной модельной жидкости при существенно разных плотностях частиц. В частности, с использованием метода молекулярной динамики, рассматривалась модельная жидкость в трёх измерениях, состоящая из частиц взаимодействующих через гармонический отталкивающий потенциал (ГОП). Из предыдущих работ известно, что рассматриваемая жидкость, при разных концентрациях частиц, кристаллизуется в существенно разные кристаллические структуры [4].

### **Результаты и обсуждение**

Часть полученных результатов была опубликована в [1] <<Soft Matter, 2019, 15, 8840>> в статье: <<**Anomalous behavior and structure of a liquid of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential near the crystallization transition**>>.

Авторы: **В.А. Левашов**, Р.Е. Рыльцев, Н.М. Щелкачёв.

В статье, в частности, было показано, что изменения в структуре твёрдой фазы, образующейся из жидкости, коррелируют с изменениями в структуре жидкости. Наиболее яркой демонстрацией наличия этих корреляций, из представленных в статье результатов, является поведение коэффициента объёмного расширения в зависимости от плотности и температуры. Так было показано, что изменения в кристаллической структуре, в зависимости от плотности, при низких температурах коррелируют с изменениями в коэффициенте объёмного расширения жидкости. Также наличие структурных корреляций между жидкой и твёрдой фазами было продемонстрировано через рассмотрение ориентационных параметров порядка (ОПП) (P. Stainhardt et. al.). Описанное поведение продемонстрировано на рисунках 1,2.

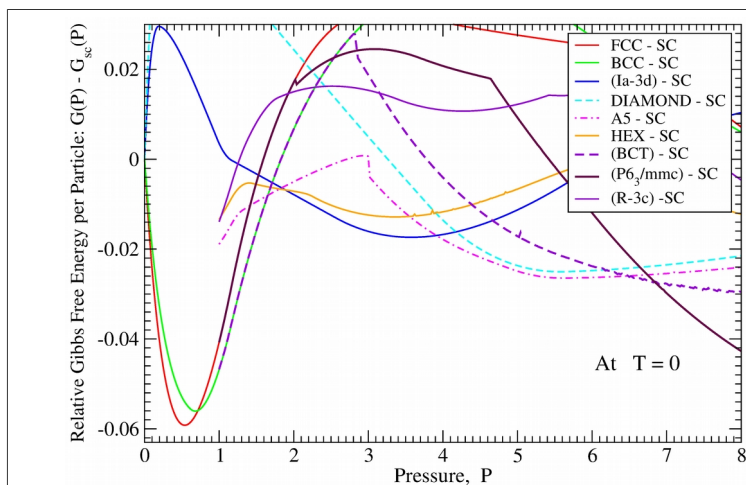


Рисунок 1.

Зависимость от давления потенциала Гиббса для некоторых идеальных кристаллических структур при нулевой температуре. Структуры были выбраны исходя из тех структур которые наблюдались в процессе кристаллизации жидкости. Обозначение FCC-SC соответствует разности между энергиями Гиббса для КГЦ и простой кубическими решётками. Кривая с наименьшим значением для данного давления соответствует наиболее стабильной структуре из рассматриваемых.

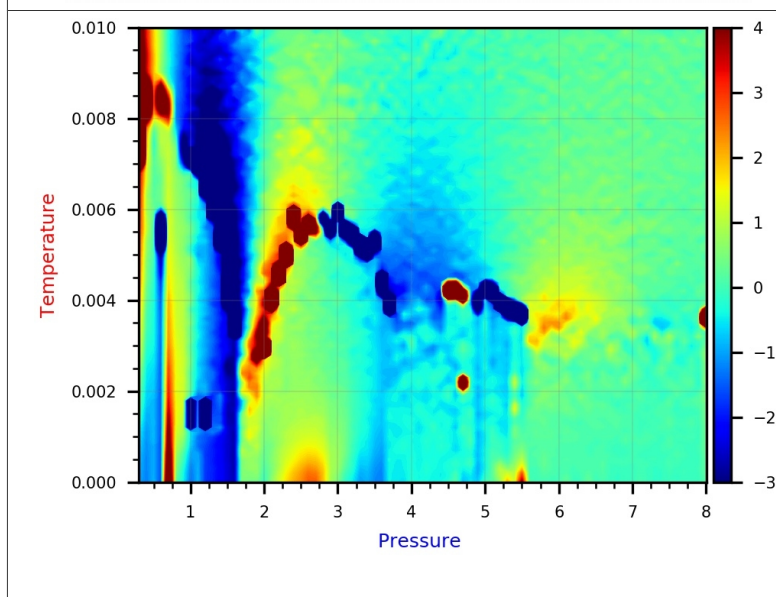


Рисунок 2.

Зависимость коэффициента объёмного расширения от давления и температуры. В жёлто - красных областях коэффициент объёмного расширения положителен, а в голубо — синих отрицателен (аномальное поведение). Особенно интенсивные цвета соответствуют кривым кристаллизации. Из рисунка следует, что при некоторых давлениях объём системы при кристаллизации увеличивается (аномальное поведение). Наличие корреляций между рисунками 1 и 2 очевидно.

Другим результатом представленным в статье было описание обнаруженного аномального поведения рассматриваемой жидкости. Так было показано, что при некоторых давлениях коэффициент температурного расширения жидкости отрицателен, т.е., было показано, что при некоторых давлениях жидкость при охлаждении расширяется. Подобные аномалии, особенно хорошо известные для воды, также наблюдались и в других модельных системах. Однако, в ранее рассматриваемых моделях, потенциалы взаимодействия между частицами, как правило, имели существенно более сложную форму нежели простой ГОП рассматриваемый нами. Также было показано, что при некоторых давлениях объём системы увеличивается в процессе кристаллизации. Это поведение также продемонстрировано на рисунке 2.

Аномальное поведение жидкостей часто связывают с существенной ролью угловых (ориентационных) взаимодействий и ориентационных корреляций в структурах жидкостей. Такие ориентационные корреляции обычно описываются с помощью ОПП [5]. Определения ОПП хорошо известны. Однако ОПП не всегда информативны в силу того, что распределения вероятностей для значений ОПП в жидкостях обычно оказываются весьма широкими. Таким образом, ОПП часто позволяют делать только некие качественные и, вообще говоря, спорные заключения о структурах жидкостей и изменениях в этих структурах. Именно такая ситуация наблюдается в рассматриваемой нами модельной жидкости, как следует из рисунков 3,4.

На рисунке 3 показаны распределения вероятностей для ориентационного параметра порядка  $Q_4$  при давлениях  $P=0.4$  и  $P=1.4$ . При давлении  $P=0.4$  структура образующаяся из жидкости при кристаллизации является слоистой. Слои состоят из чередующихся ГЦК и ГПУ кубической решёток. Этим двум структурам соответствуют два синих пика присутствующие на панелях (a,b,c). Видно, что при повышении температуры ширины пиков увеличиваются. При давлении  $P=1.4$  жидкость кристаллизуется в ОЦК решётку, которой соответствует красный пик на панелях (a,b,c). На панели (d) показаны распределения вероятностей для жидкостей при рассматриваемых давлениях. Из рисунка видно, что на всех панелях, включая (d) синие кривые расположены справа по отношению к красной кривой. Таким образом, рисунок показывает наличие сходства в распределениях между жидкой и твёрдой фазами, т.е., наличие некой структурной наследственности. Из рисунка 3 также следует, что распределения вероятностей для параметра  $Q_4$  в рассматриваемых жидкостях весьма широки.

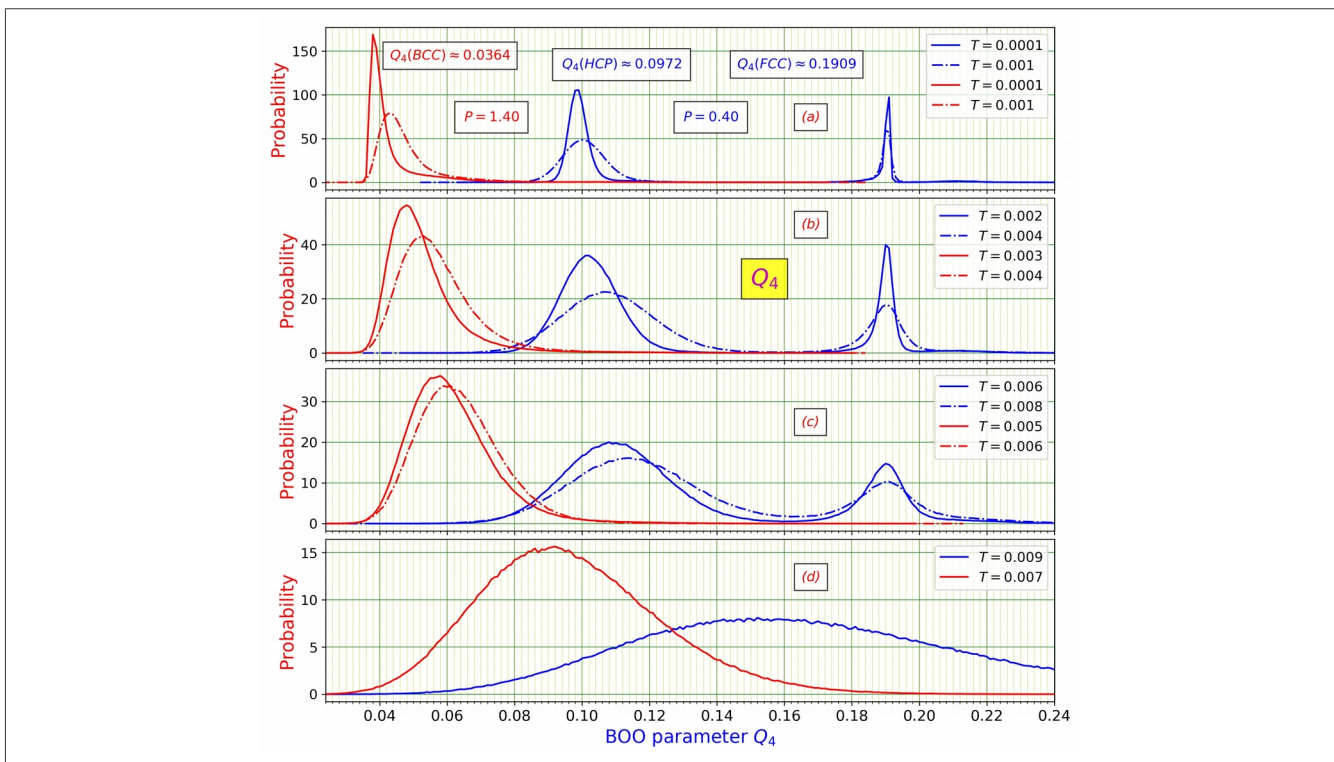


Рисунок 3.

Распределения вероятностей для ориентационного параметра порядка  $Q_4$  при давлениях  $P=0.4$  и  $P=1.4$  при разных температурах. Давление и температура измеряются в единицах соответствующих комбинаций параметров потенциала взаимодействия.

На рисунке 4 показаны распределения вероятностей для ориентационных параметров порядка  $Q_4$  и  $W_4$  при давлении  $P=1.8$  для разных температур. При давлении  $P=1.8$  рассматриваемая модельная жидкость является необычайно стабильной по отношению к кристаллизации. При этом давлении в рассматриваемой системе происходит расщепление первого пика в ПКФ на меньший под-пик и больший пик. Поэтому имеет смысл рассматривать ОПП для этих двух пиков отдельно. На рисунке сине-зелено-чёрные распределения соответствуют меньшему под-пику, а жёлто-красно-малиновые распределения большему пику. Из того, что наблюдаемые распределения сильно отличаются друг от друга можно сделать вывод о разности геометрий под-оболочек. С другой стороны, ширины распределений таковы, что достаточно трудно судить

о том насколько выраженной является геометрии этих под-оболочек. Вопрос касающейся выраженности геометрий оболочек также относится к результатам представленным на рисунке 3(d). С нашей точки зрения, ОПП являются, вообще говоря, достаточно сложными объектами. Из-за этого их интуитивное понимание затруднено. Поэтому, как нам кажется, имеет смысл также рассматривать более простые объекты, позволяющие оценивать степень угловых корреляций на более интуитивном уровне.

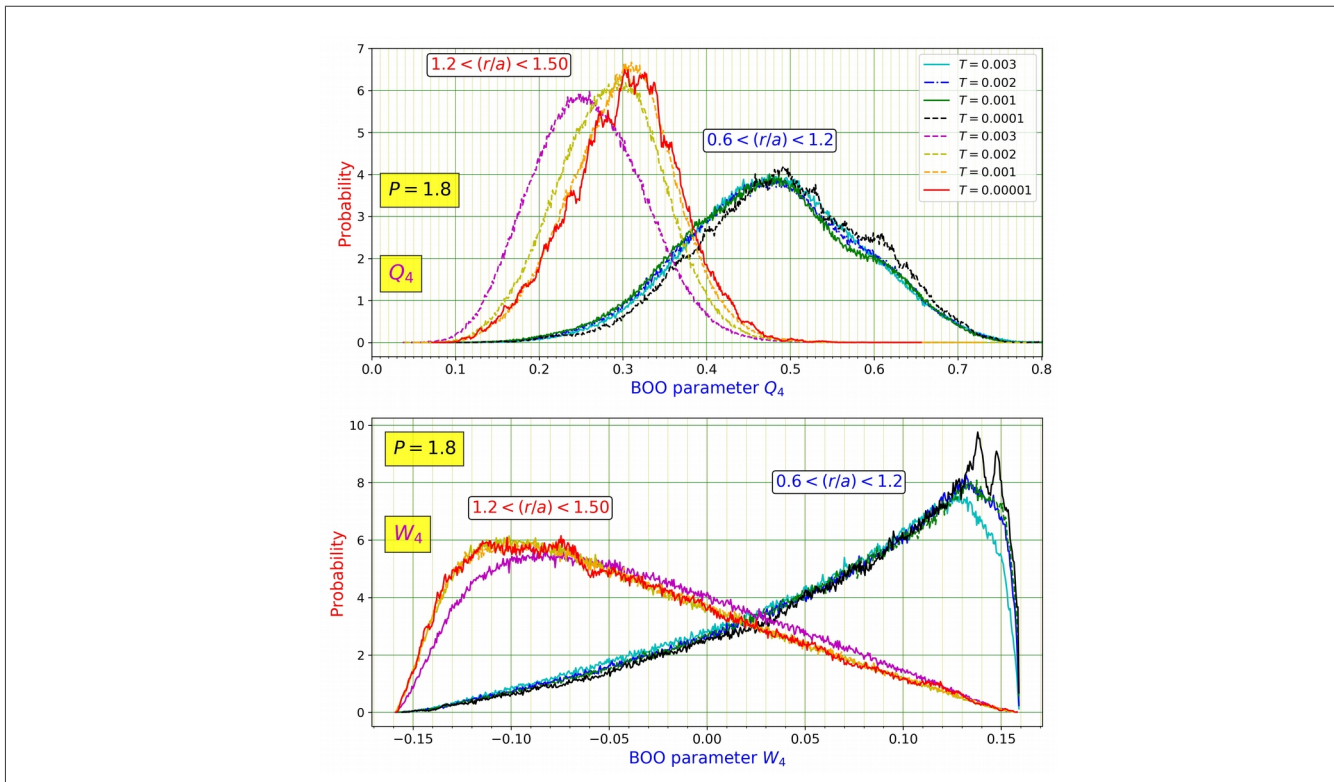


Рисунок 4.

Распределения вероятностей для ориентационных параметров порядка  $Q_4$  и  $W_4$  при давлении  $P=1.8$  для разных температур. При этом давлении в рассматриваемой системе происходит расщепление первого пика в ПКФ на меньший под-пик и больший пик. Поэтому имеет смысл рассматривать ОПП для этих двух пиков отдельно. На рисунке сине-зелено-чёрные распределения соответствуют меньшему под-пику, а жёлто-красно-малиновые распределения большему пику.

Из-за того, что распределения вероятностей для ОПП для рассматриваемой системы оказались весьма широки, нами, для более глубокого исследования «ориентационного» порядка в структуре модельной жидкости и в структурах твёрдых фаз, образующихся из жидкости, мы решили использовать подход основанный на рассмотрении трёх - частичной корреляционной функции (ТКФ), т.е., подход основанный на рассмотрении того насколько выраженной в рассматриваемой системе является геометрия того или иного треугольника частиц.

К рассмотрению ТКФ нас также привело рассмотрение парной корреляционной функции (ПКФ). Так нами было показано, что простой, но детальный анализ ПКФ жидкости позволяет указывать при каких давлениях можно ожидать изменения в кристаллической структуре образующейся из жидкости в процессе кристаллизации. Этот факт, а также наблюдение аномального поведения жидкости, обычно связываемого с ориентационными корреляциями, привели нас к рассмотрению ТКФ поскольку более традиционно рассматриваемые ОПП оказались

недостаточно информативны. На данный момент, нами частично написана статья об исследовании структурной наследственности методом экспериментально измеримой ПКФ. Более об этом ниже.

Рассмотрение полной ТКФ весьма проблематично в силу того, что эта функция зависит от трёх переменных (длин трёх сторон треугольника). Поэтому ТКФ обычно рассматривают как функцию двух переменных для некоторых особых выбранных значениях третьей переменной. Такое рассмотрение ТКФ для разных систем продемонстрировало, что рассмотрение только ПКФ может не указывать на существование неких, возможно достаточно важных, структурных корреляций.

Для исследования ТКФ нами был предложен новый подход основанный на одновременном рассмотрении ВСЕХ треугольников с двумя фиксированными длинами сторон. При таком рассмотрении производится <<суммирование>> по всем треугольникам с третьей стороной принимающей все допустимые значения. Далее мы называем предложенный метод методом Промежуточной ТКФ, т.е., П-ТКФ.

С нашей точки зрения, метод П-ТКФ позволяет визуализировать поведение ТКФ в интуитивно понятной и информативной форме. В частности, такой подход позволяет достаточно легко оценить какая структурная информация не выражена в ПКФ явно. Подход также позволяет оценить степень угловых структурных корреляций не только на расстояниях соответствующих ближайшим соседям, но и на существенно больших расстояниях. Таким образом, предложенный подход позволяет рассматривать угловые корреляции обычно не рассматриваемые в подходе основанном на рассмотрении ОПП. Как нам кажется, рассмотрение ориентационных корреляций на больших расстояниях также может быть полезно для понимания природы Point-to-Set корреляций наблюдаемых в рамках теории случайных фазовых переходов первого рода (RFOT). Наконец, было показано, что подход может быть использован для идентификации кристаллических структур.

Можно рассматривать три П-ТКФ, т.е., функции отвечающие  $(R1,R2)$ ,  $(R1,R3)$  и  $(R2,R3)$ , где  $R1$  это самая короткая сторона в треугольнике,  $R2$ -средняя и самой  $(R3)$  самая длинная. Разные колонки на рисунке соответствуют этим трём корреляционным функциям. Примеры рассчитанных П-ТКФ представлены на рисунке 5.

Статья описывающая П-ТКФ подход и результаты полученные с помощью этого подхода для рассматриваемой модельной системы была послана и рассматривалась в Phys. Rev. E.

Статья представлялась как новый метод для исследования структуры и структурных изменений в жидкости. Исходя из отзывов рецензентов, было принято решение внести в статью изменения и дополнения. Статья должна быть пере-отправлена в ближайшее время (последняя версия статьи может быть присоединена к отчёту).

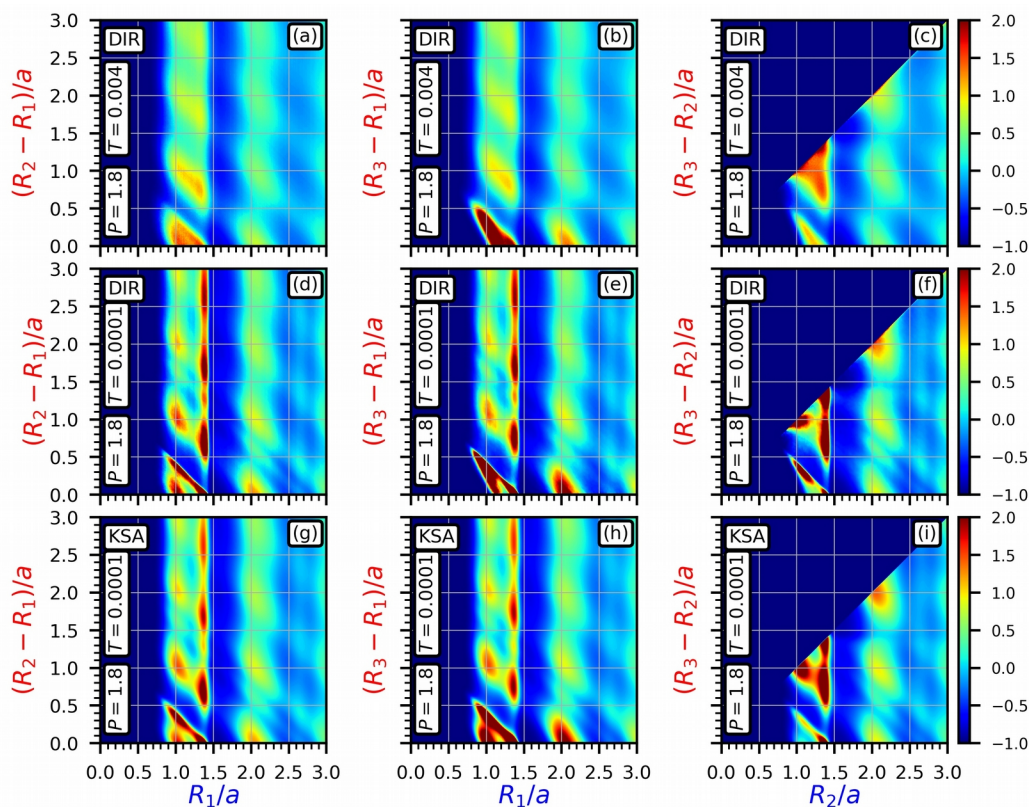


Рисунок 5.

Три П-ТКФ рассчитанные для рассматриваемой модельной системы. Сравнение первой и второй строк показывает как угловые корреляции <<развиваются>> в аморфной фазе, при понижении температуры. Данные представленные в третьей строке были рассчитаны исходя из ПКФ с использованием суперпозиционного приближения Кирквуда. Сравнение 2-ой и 3-ей строк показывает, что рассмотрение П-ТКФ может позволить увидеть структурные детали, которые не нельзя легко извлечь из ПКФ.

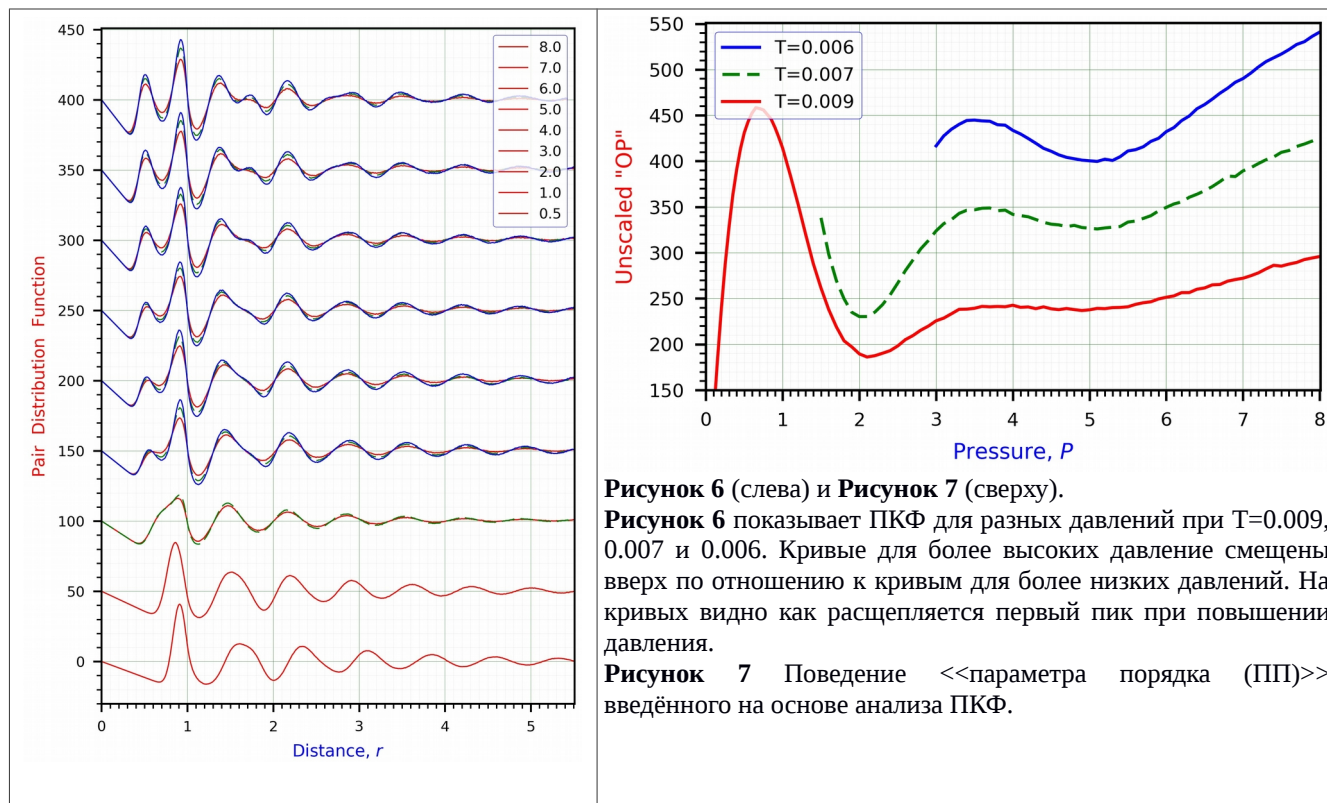
Задержка со статьей о П-ТКФ привела к задержке отправке результатов по исследованию структурной наследственности методом ПКФ. Дело в том, что в статью об исследовании структурной наследственности через анализ ПКФ, из-за аномального поведения жидкости, планировалось дополнить некоторыми результатами анализа П-ТКФ. Однако, описание предложенного метода П-ТКФ лучше представить отдельно и потом сделать ссылку на это описание. Иначе основные результаты статьи по структурной наследственности окажутся размыты описанием метода по исследованию П-ТКФ. Последнюю версию статьи по ПКФ можно присоединить к отчёту. Рисунки 6,7 представляют часть результатов полученных с ПКФ.

На рисунке 6 показано поведение ПКФ для рассматриваемой модельной жидкости. Видно, что при повышении давления происходит расщепление первого пика в ПКФ на меньший первый под-пик и второй больший пик. Это поведение расщеплённого первого пика послужило основой для анализа поведения ОПП представленных на рисунке 4.

На рисунке 7 показано поведение параметра порядка (ПП) введённого на основе анализа ПКФ представленной на рисунке 6. Возможно определить разные ПП, при этом многие из них ведут себя похожим образом. Сравнение рисунка 7 с рисунком 1 показывает, что структурные



изменения в жидкости коррелируют со структурными изменениями в твёрдой фазе, образующейся из жидкости.



**Рисунок 6** (слева) и **Рисунок 7** (сверху).

**Рисунок 6** показывает ПКФ для разных давлений при  $T=0.009$ , 0.007 и 0.006. Кривые для более высоких давлений смещены вверх по отношению к кривым для более низких давлений. На кривых видно как расщепляется первый пик при повышении давления.

**Рисунок 7** Поведение <<параметра порядка (ПП)>> введённого на основе анализа ПКФ.

## Заключение

Нами была исследована структура модельной жидкости состоящей из частиц взаимодействующих через гармонический - отталкивающий потенциал. Основной целью исследований было выяснение наличия и степени структурной наследственности (СН), т.е., сходства в структурах, между жидким и твёрдым состояниями. Рассматриваемая система была выбрана для исследований поскольку из наших предыдущих исследований, а также исследований других авторов, известно, что в этой системе возможно формирование весьма различных кристаллических структур. Рассмотрение макроскопических характеристик системы, таких как коэффициент объёмного расширения и теплоёмкость показало, что изменения в этих характеристиках, для рассматриваемой <<мягкой>> системы, немонотонны и коррелируют с изменениями в кристаллических структурах, образующихся из жидкости в процессе кристаллизации. Также, на основе рассмотрения ориентационных параметров порядка ОПП и парной корреляционной функции, было продемонстрировано наличие структурных корреляций между жидкостями и образующимися из них кристаллами на атомарном уровне. Таким образом, было продемонстрировано наличие явления СН. Для дальнейшего исследования степени структурной наследственности нами был разработан метод промежуточной тройной корреляционной функции (П-ТКФ) который позволяет исследовать наличие и развитие угловых (ориентационных) корреляций в жидкостях, аморфных материалах и кристаллах на интуитивном уровне из-за более удобного представления результатов расчёта тройной корреляционной функции.

## Список Литературы

- 1) V.A. Levashov, R.E. Ryltsev, and N.M. Chtchelkatchev,  
Anomalous behavior and structure of a liquid of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential near the crystallization transition,  
Soft Matter, **15**, 8840 (2019)
- 2) Y. Ikedaab, B. Grabowski, F. Körmannac,  
Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys:  
A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys  
Materials Characterization **147**, 464 (2019).
- 3) Matthias Karg, et. al.,  
Nanogels and Microgels: From Model Colloids to Applications,  
Recent Developments, and Future Trends,  
Langmuir **35**, 6231 (2019).
- 4) V.A. Levashov,  
Crystalline structures of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential,  
J. Chem. Phys. **147**, 114503 (2017).
- 5) P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti, Bond  
Orientational Order in Liquids and Glasses,  
Phys. Rev. B. **28**, 784 (1983).