

Отчёт В.А. Левашова о работе проделанной на кластере ИВЦ НГУ

за 2021 год

Тема:

Исследование степени локального структурного сходства между жидкостями и образующимися из них кристаллами для модельной мягкой жидкости.

TITLE: Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system☆

Состав Коллектива

1) **Левашов** Валентин Александрович, КТИНП СО РАН, с.н.с. руководитель и основной исполнитель по теме работы.

Основная идея работы, касательно наличия сходства между «родителями»-жидкостями и «детьми»-кристаллами первоначально исходила из гранта РНФ 18-12-00438 (Руководители гранта Н.М. Щелкачёв и Р.Е. Рыльцев)

2) **Рыльцев** Роман Евгеньевич, Институт Metallургии УО РАН, Уральский Федеральный Университет, Коллаборатор. Один из руководителей гранта поддержавшего исследование.

3) **Щелкачёв** Николай Михайлович, Институт Физики Высоких Давлений имени Л.Ф. Верещагина, Троицк, Москва, МФТИ. Коллаборатор. Один из руководителей гранта поддержавшего исследование.

Информация о гранте

Работа выполнена в рамках гранта **РНФ 18-12-00438**

Информация о публикации

Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system.

V.A. Levashov, R.E. Ryltsev and N.M. Chtchelkatchev,

Physica A 585 (2022) 126387

ArXiv: 2109.04073

Исследование степени локального структурного сходства между жидкостями и образующимися из них кристаллами для модельной мягкой жидкости.

В.А. Левашов, Р.Е. Рыльцев, Н.М. Щелкачѐв

Была исследована степень локального структурного сходства между жидкостями и образующимися из них кристаллами для модельной системы частиц взаимодействующих через мягкий – гармонический-отталкивающий потенциал. При различных давлениях эта система кристаллизуется в различные кристаллические структуры. Из-за этого эта модель особенно удобна для изучения локального структурного сходства между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами. В наших исследованиях мы тщательно отслеживали изменения в нормированных парной и тройных корреляционных функциях при увеличении давления для родителей-жидкостей и детей-кристаллов. Такое рассмотрение, в частности, позволяет изучить сходство в ориентационной организации соответствующих фаз. В частности, нами было продемонстрировано, что сходство в ориентационном упорядочении между жидкостями и кристаллами также присутствует на расстояниях превосходящих расстояние до вторых и третьих соседей. В настоящее время (почти) общепринято считать, что ориентационный порядок важен для понимания поведения жидкостей, переохлаждённых жидкостей и для разработки теорий которые количественно верно описывают процесс кристаллизации. Наши результаты указывают на то, что возможно предсказывать структуру кристаллов исходя из исследований структуры жидкости. Наконец, полученные результаты заново поднимают вопрос о том в какой степени понимание поведения жидкостей может быть основано на анализе поведения кристаллов.

1. Введение

Несмотря на долгую историю исследований, по-прежнему отсутствует удовлетворительный метод описания структуры жидкостей на масштабах соответствующих нескольким расстояниям между ближайшими частицами. Также нет удовлетворительного описания эволюции динамики жидкости при меняющихся внешних условиях. Поэтому исследователи по-прежнему развивают существующие и придумывают новые методы для описания локальных структур жидкостей [1-7].

Сложности связанные с нахождением удовлетворительных методов для описания структур жидкостей особенно выражены при обсуждениях структур переохлаждённых жидкостей. Например, недавний прогресс в применении методов машинного обучения для исследования структур переохлаждённых жидкостей и их динамики показывает, что существует связь между изменениями в структуре и изменениями в динамике жидкостей [8-10]. Однако, по-прежнему неясно какие изменения в структуре жидкости происходят и ответственны за изменения в динамике. В то же время, другие исследования показывают, что для понимания связи между изменениями в структуре и изменениями в динамике необходимо рассматривать ориентационные корреляции в положениях частиц, т.е., рассмотрение парных корреляций недостаточно для понимания поведения жидкостей [1-3,5,11].

Процесс кристаллизации, как показывают многочисленные недавние исследования, также во многом определяется локальными структурными флуктуациями в степени ориентационного упорядочения [12-19]. Например, было показано, что зародыши кристалла образуются в тех областях жидкости где ориентационный порядок более выражен [12-14, 16, 18, 19]. В самом

деле, увеличение кристалло-подобного ориентационного порядка в жидкости уменьшает свободную энергию границы между жидкостью и образующимся в жидкости зародышем кристалла. Также было показано, что структура зародыша кристалла может значительно изменяться по мере удаления от границы с жидкостью, а также, вообще, по мере его роста [12-14, 18, 19]. Эти изменения в структуре зародыша кристалла естественно рассматривать как локальное структурное проявление правила ступеней (стадий) Оствальда, касающегося кристаллизации веществ проявляющих полиморфизм [20-23]. Согласно этому правилу, для полиморфных материалов, первичная кристаллическая структура образующаяся из жидкости может не быть наиболее стабильной (равновесной) при данных внешних условиях. Вместо этого из жидкости первоначально будет образовываться кристаллическая структура обладающая свободной энергией наиболее близкой по своему значению к свободной энергии родительской жидкости. Недавно, роль границы между зародышем кристалла и жидкостью, в контексте правила ступеней Оствальда, обсуждалась в публикации [18]. Универсальность механизма зародышеобразования в различных системах, включая воду, следует, например, из публикаций [12-14, 18, 19].

Упомянутые результаты, касающиеся механизма зародышеобразования и роста зародыша кристалла в жидкости, провоцируют общий вопрос о степени усреднённого структурного сходства между жидкостями-родителями и кристаллами-детьми. Так, хотя хорошо известно, что структурные неоднородности в жидкостях играют важную роль в процессе кристаллизации, вопрос о средней структурной схожести между двумя фазами по-прежнему представляет интерес. Как следует из уже упомянутых публикаций, этот вопрос ранее систематически не обсуждался. Однако, в принципе, ситуация с обсуждаемым вопросом более сложная из-за большого количества относящейся к нему литературы.

Как нам представляется, первоначальное видение того, что структуры родителей-жидкостей и детей-кристаллов должны быть до определённой степени схожи исходит из уже упомянутой работы В. Оствальда [20]. Затем, ранние структурные модели жидкого состояния часто были, по-сути, моделями неупорядоченных кристаллов. Краткое перечисление таких подходов представлено в известной работе Д.Д. Бернала в которой была предложена модель плотной случайной упаковки (ПСУ) для жёстких шаров. Появление модели ПСУ приблизительно совпало по времени с интенсивным развитием методов компьютерного моделирования. В это время исследователи в основном моделировали атомарные системы с сильным отталкиванием на малых расстояниях между частицами. Для таких систем модель ПСУ, разработанная для жестких шаров, обеспечивает хорошее согласие с результатами компьютерных экспериментов. По этой причине модель ПСУ стала, по-сути, основной моделью жидкого состояния [25,26].

Также мы должны упомянуть следующее. Более чем за 15 лет до упомянутой работы Д.Д. Бернала, опубликованной в 1959 г., были выведены формально точные уравнения связывающие между собой многочастичные корреляционные функции разных порядков. Эти соотношения известны как иерархия уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ВВГКУ). Эти уравнения никак не связаны какими-либо предположениями о возможном подобии структуры жидкости структуре кристаллической кристаллической решётки. Таким образом, сдвиг в процессе развития понимания природы жидкости от видения жидкости как некоего неупорядоченного кристалла в сторону видения структуры жидкости без какой-либо привязки к кристаллическому состоянию начался заметно раньше работ Д.Д. Бернала. Этот сдвиг можно также связать с ещё более ранними работами Орнштейна и Цернике [26,33-35]. Однако, необходимо помнить, что иерархия точных ВВГКУ уравнений незамкнута, т.е., эти уравнения не могут быть решены без дополнительных неточных предположений, известных как

замыкающие соотношения (closure relations). Известное приложение ВВГКУ уравнений связано с расчётами парной корреляционной функции в предположении, что тройная корреляционная функция и потенциал взаимодействия между частицами известны. Однако, тройная корреляционная функция обычно неизвестна. Поэтому для решения ВВГКУ уравнений необходимо предположить, что неизвестные парная и тройная корреляционные функции связаны соотношением замыкания. Наиболее известным и простым соотношением замыкания является так-называемое суперпозиционное приближение Кирквуда (Kirkwood's superposition approximation -KSA). Также необходимо заметить, что парная корреляционная функция рассчитанная через ВВГКУ уравнения не содержит в себе напрямую информации об ориентационном упорядочении в жидкости, помимо информации ранее заложенной через предположенные замыкающие соотношения.

В связи с тем, что формат отчёта о проделанной работе налагает некоторые ограничения на количество цитирований литературы, мы, в дальнейшей части этого отчёта, ограничимся уже упомянутыми цитированиями. Более полный список литературы представлен в опубликованной статье, которая указана в конце этого отчёта.

Более поздние подходы основанные на рассмотрении структуры жидкости с использованием функционала плотности также привели к многочисленным результатам без каких-либо ссылок на кристаллическую фазу [27].

Таким образом, как нам представляется, ранние теории жидкости были основаны на проведении параллелей с кристаллическим и газообразными состояниями из-за того, что не было других походов для описания структур и свойств жидкостей. Затем появились альтернативные подходы. Развитие таких (более успешных) подходов привело к тому, что <<кристаллические>> подходы к жидкому состоянию почти перестали рассматриваться. При этом доминирующей точкой зрения стало видение которое, возможно утрируя, заключается в том, что жидкость это не кристалл и поэтому не нужно проводить параллели между жидким и кристаллическим состояниями. Однако ранние теории жидкости основанные на проведении параллелей с кристаллическим состоянием нельзя считать полностью провальными хотя бы потому что они позволяют, на некотором уровне, развить интуитивное понимание поведения жидкостей. Описанное развитие подходов, как нам представляется, привело к тому, что вопрос о том насколько далеко возможно и разумно проводить параллели между жидким и кристаллическим состояниями остался, по-сути, не исследованным. Однако, также необходимо заметить, что существуют сравнительно недавние попытки понять поведение жидкостей путём проведения параллелей с кристаллическим состоянием. Именно этому вопросу, с точки зрения структуры, посвящена проведённая работа.

Выше мы кратко описали историческую линию развития исследований по структуре жидкости, как мы её видим. Эта линия прогресса, как нам кажется, привела к ситуации когда, по-сути, за всё время исследований структуры жидкостей, не было сделано систематических попыток исследовать степень структурного сходства между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами. Одной из причин такой ситуации, возможно, стало то, что ранние исследования структур жидкостей были посвящены атомарным жидкостям, т.е., жидкостям с очень сильным отталкиванием на малых расстояниях между частицами. Как хорошо известно на данный момент, структура таких систем меняется, вообще говоря, незначительно при даже очень значительном увеличении давления или при уменьшении температуры.

В последние три десятилетия очень сильно вырос интерес к поведению так называемых мягких жидкостей. К мягким жидкостям относятся коллоидные жидкости, полимеры, эмульсии, мицеллы и системы мыльных пузырей. Потенциалы взаимодействия используемые для моделирования таких систем намного мягче на малых расстояниях чем потенциалы используемые для моделирования атомарных и молекулярных систем. Эти потенциалы, как в случае с полимерами, могут иметь ограниченную энергию взаимодействия даже при полном совпадении координат частиц (такие потенциалы называют ультра-мягкими). Если такие системы изучаются при высоком давлении, то может наблюдаться значительное перекрытие частиц конечных размеров. Из-за этого значительное взаимодействие возможно не только между ближайшими соседями, но и между вторыми и третьими соседями. Такое взаимодействие между более дальними соседями, даже для простейших однокомпонентных систем, приводит к формированию, в процессе кристаллизации, существенно более сложных кристаллических структур, чем структуры наблюдаемые для простых <<атомарных>> систем с сильным отталкиванием на малых расстояниях. При этом, простые мягкие системы, при разных давлениях, может кристаллизоваться в кристаллы с разной структурой. Например, мы исследуя систему частиц с гармоническим отталкиванием, при увеличении давления, наблюдали формирование по-крайней мере 6 различных кристаллических решёток. В силу этого обстоятельства, система частиц с гармоническим отталкиванием является удобным выбором для исследование вопроса о том насколько структура родителей-жидкостей схожа со структурой детей-кристаллов. Именно это исследование у было проведено в этой работе.

Некоторые авторы этой работы (PER и НМЦ) ранее обсуждали возможность предсказывать формирование квазикристаллических твердых тел исходя из формы первого расщеплённого пика в радиальной функции распределения жидкости. Недавно ими также обсуждались соотношения между структурами и свойствами для жидких металлических расплавов и формирующихся из них квазикристаллов.

В проведённой работе, мы исследовали структурное сходство между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами для мягкой системы частиц состоящей из частиц взаимодействующих через гармонический-отталкивающий потенциал. Эта система может использоваться для моделирования поведения (мыльной) пены, коллоидов, мицелл и звезда-образных полимеров. Эта и другие системы со схожими взаимодействиями ранее уже тщательно изучались.

Для рассматриваемой системы, было продемонстрировано, как мы уже упомянули выше, что она при различных давлениях кристаллизуется в различные кристаллические структуры. Поэтому эта система удобна для исследование структурного сходства между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами. В процессе увеличения давления, мы отслеживали как меняется структура жидкости с использованием парной (ПКФ) и тройной корреляционных функций (ТКФ). При этом, используя ПДФ и ТКФ, мы сравнивали структуру жидкости со структурой кристаллизирующихся из жидкости, при выбранном давлении, кристаллов. Мы продемонстрировали, что тщательно анализируя изменения в структуре жидкости можно предсказать при каком давлении произойдёт изменение в типе кристаллической решётке, которая образуется из жидкости при понижении температуры. Мы также продемонстрировали что структурное сходство между родителями-жидкост и детьми-кристаллами наблюдается не только на расстояниях соответствующих первым и вторым соседям, но и на больших расстояниях.

Помимо того, что существование структурного сходства между РЖ и ДК представляет общий интерес, это сходство также может быть использовано в некоторых ситуациях.

Например, для того чтобы решить вопрос о том какая кристаллическая структура является наиболее стабильной при данном давлении и температуре необходимо вычислить её свободную энергию Гиббса. В расчётах это делается путем трансформации взаимодействия между частицами кристалла от гармонического кристалла Эйнштейна к реальному (модельному) взаимодействию между частицами при низкой температуре с последующим <<нагревом>> кристалла с выбранным модельным взаимодействием. Эти операции, вообще говоря, достаточно затратны с точки зрения потребления компьютерных ресурсов. При этом необходимо проводить расчёты потенциала Гиббса для различных кристаллических решёток и потом сравнивать полученные результаты. При этом, на начальном этапе, необходимо решить для каких решёток необходимо проводить расчёты. Например, ситуация с публикациями показывает, что если рассматривать лишь небольшой набор возможных кристаллических решёток, то правильную кристаллическую структуру можно и не угадать. С этой точки зрения, наличие структурного сходства между РЖ и ДК может помочь, путем проведения более простых расчётов ПКФ и ТКФ. Эти более простые расчёты могут помочь отменить и не рассматривать те кристаллические решётки чьё формирование маловероятно, если ПКФ и ТКФ для жидкости известны. Оставшиеся же решётки можно уже анализировать с помощью более затратного термодинамического интегрирования для расчёта потенциала Гиббса.

В нашей предыдущей публикации, мы уже обращали внимание на то, что некоторые заключения касательно наличия структурного сходства можно сделать путём рассмотрения ориентационных параметров порядка. В этой работе, мы демонстрируем, что наличие такого сходства намного более явно выражено в ТКФ.

Отчет организован следующим образом. В разделе мы описываем используемую модель и детали моделирования. В разделах 3 и 5 мы определяем нормированные ПКФ и ТКФ, которые удобно рассматривать для изучения ориентационного порядка. В разделах 4,5,6 мы обсуждаем полученные результаты. Раздел 7 является заключением.

2. Модель и детали процесса моделирования

Частицы в рассматриваемой модели взаимодействуют через парный гармонический отталкивающий потенциал:

$$u(x) = \begin{cases} \epsilon \left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)^2, & \text{if } r < \sigma, \\ 0, & \text{if } r > \sigma. \end{cases} \quad (1)$$

В наших расчётах методом молекулярной динамики мы измеряем энергию в единицах ϵ , расстояние в единицах σ и время в единицах $\tau = (m \sigma^2 / \epsilon)^{1/2}$.

Для проведения расчётов мы использовали программу LAMMPS, чтобы создавать структуры при различных давлениях и температурах. В частности, в расчётах траекторий частиц использовались не Гамильтоновы уравнения Носе-Гувера (с использованием команд «npt» и «iso» в файле инструкций для LAMMPS).

Почти все обсуждаемые результаты были получены на системах содержащих 8000 частиц. Некоторые результаты, полученные на системах такого размера, сравнивались в данными

полученными на системах содержащих 65000 частиц. Из этих сравнений, которые мы не обсуждаем здесь, мы пришли к выводу, что в данных обсуждаемых в этой работе эффекты конечности размеров системы практически отсутствуют.

В процессе расчёта траекторий частиц, используемый шаг дискретизации по времени при температурах $T > 0.01 \epsilon$ (в расчётах постоянная Больцмана предполагается равной единице) был $\delta t = 0.001 \tau$, а при $T < 0.01 \epsilon$ шаг по времени был $\delta t = 0.010 \tau$. При $T < 0.01 \epsilon$ значение временного параметра релаксации, используемого в алгоритме Носе-Гувера было 1τ , что соответствует 100 шагам молекулярной динамики. В то же время, значение параметра релаксации используемого для установления равновесия по давлению было 10τ . Используемые значения параметров релаксации соответствуют рекомендованным.

Для создания конфигураций частиц мы сначала размещали частицы в узлах кубической гранецентрированной решётки (КГЦ) при очень малой плотности частиц $\rho = 0.04 / \sigma^3$. Затем мы «плавим» систему при высокой температуре $T = 0.015 \epsilon$. При такой плотности и температуре процессы плавления и перемешивания частиц происходят очень быстро. Также быстро достигается состояние равновесия соответствующее газу с достаточно слабым взаимодействием. Затем мы охлаждали и сжимали систему (с использованием алгоритмов LAMMPS) до давления $P = 0.020 (\epsilon / \sigma^3)$ и температуры $T = 0.010 \epsilon$. Эта температура, как показали предыдущие исследования, по-прежнему выше температур кристаллизации рассматриваемой системы при любых давлениях. Затем, при $T = 0.010 \epsilon$ мы увеличивали давление в системе от $P = 0.020 (\epsilon / \sigma^3)$ до $P = 8.000 (\epsilon / \sigma^3)$. В процессе увеличения давления, мы сохраняли файлы перезапуска для LAMMPS, т.е., мы сохраняли конфигурации и скорости частиц. Для $P < 1.000 (\epsilon / \sigma^3)$ файлы перезапуска сохранялись на каждом шаге $\Delta P = 0.050 (\epsilon / \sigma^3)$. При $P > 1.000 (\epsilon / \sigma^3)$ шаг по давлению, для сохранения конфигураций перезапуска был $\Delta P = 0.100 (\epsilon / \sigma^3)$. В дальнейшем, сохранённые конфигурации использовались как исходные конфигурации для моделирования систем при постоянном давлении при понижении температуры. При этом, в постепенном процессе охлаждения, системы приводились в равновесные состояния при выбранных температурах. Процесс установления равновесных состояний контролировался путём рассмотрения зависимости потенциальной энергии от времени, а также путём рассмотрения зависимостей среднего квадрата смещения частиц от времени. После установления равновесных условий, происходил набор конфигураций частиц в моделировании при целевых значениях давления и температуры.

Типичной скоростью охлаждения систем было 10^6 шагов молекулярной динамики на интервал температуры $\Delta T = 0.001 (\epsilon / \sigma^3)$. Для установления равновесия при каждой температуре мы обычно использовали 10^7 шагов молекулярной динамики. В этой работе, мы рассматриваем жидкости при температурах $T = 0.009$, $T = 0.007$ и $T = 0.006$. Наши методы контроля процесса релаксации показывают, что при всех температурах и давлениях, рассматриваемых в этой работе, время релаксации меньше или примерно равно 10^6 шагам молекулярной динамики. При этом типичное время уделяемое процессу релаксации было 10^7 , т.е., в 10 раз больше необходимого. При наборе конфигураций, при всех выбранных условиях, мы сохраняли от 100 до 1000 конфигураций частиц. В дальнейшем, эти сохранённые конфигурации использовались для структурного анализа.

Структурный анализ всех сохранённых конфигураций производился программами написанными автором.

3. Нормированная и ненормированная функции радиального распределения

Одной из идей выполненной работы было рассмотрение таких методов описания структуры, которые бы не сводились бы к изменениям связанным лишь с простым скалярным перенормированием всех межатомных расстояний. Такое рассмотрение позволяет отслеживать изменения в ориентационном упорядочении системы не отвлекаясь на изменения связанные с изменением средней плотности частиц. Поэтому в этой работе мы использовали соответствующим образом нормированные парные и тройные корреляционные функции. В этом разделе мы определяем парную корреляционную функцию (ПКФ).

Обычно используемая ПКФ определяется соотношениями:

$$G(r) \equiv 4 \pi r \rho_o [g(r) - 1], g(r) \equiv \frac{\rho(r)}{\rho_o}, \quad (2)$$

где ρ_o это средняя плотность частиц, связанная с неким средним расстоянием a между ближайшими частицами соотношением $\rho_o \equiv 1/a^3$. При этом $\rho(r)$ это обычная средняя радиальная плотность распределения частиц.

Далее, чтобы исследовать структурные изменения которые не могут быть приведены простому перенормированию расстояний между всеми частицами мы определяем нормированную радиальную функцию распределения:

$$G_a(r) \equiv 4 \pi \left(\frac{r}{a}\right) \left[g_a\left(\frac{r}{a}\right) - 1 \right], g_a(r) \equiv g(r). \quad (3)$$

Из определений (2) и (3) следует, что соотношение между $G_a(r/a)$ и $G(r)$ весьма простое:

$$G_a(r/a) = \left[\frac{1}{\rho_o a} \right] = a^2 G(r) \quad (4)$$

Мы уже обсуждали функцию $G_a(r/a)$ в наших предыдущих публикациях [11]. В этой работе мы используем эту функцию, чтобы показать, что изменения $G_a(r/a)$ с давлением чувствительны к изменениям в кристаллических структурах которые образуются из жидкостей в процессе кристаллизации.

Структурный параметр, который мы используем в дальнейшем при обсуждениях нормированной ПКФ, определяется следующим образом:

$$X_a \equiv \int_{\tilde{R}_{min}}^{\tilde{R}_{max}} [G_a(r/a)]^2 d\tilde{r}, \tilde{r} = r/a. \quad (5)$$

В наших рассуждениях в этой работе мы будем предполагать, что интеграл в (5) распространяется по всем расстояниям доступным нам из результатов молекулярной динамики.

Также стоит заметить, что интеграл квадрата нормированной ПДФ (НПКФ) соотносится интегралом квадрата обычной ПДФ,

$$X \equiv \int_{R_{min}}^{R_{max}} [G(r)]^2 dr, \quad (6)$$

Следующим образом:

$$X_a = \left(\frac{1}{\rho_o} \right) X.$$

Мы также должны заметить, что введённый нами параметр X_a , по своему смыслу, весьма близок к трансляционному параметру порядка T^* введённому в публикации. С нашей точки зрения, для демонстрации того, что тщательный анализ НПКФ может указывать на то при каком давлении меняется тип кристалла, образующегося из жидкости, выбор X_a или T^* для рассмотрения не имеет принципиального значения.

4. Анализ полученных данных с помощью нормированной парной корреляционной функции (НПКФ)

Ранее при исследовании методами молекулярной динамики (МД) было показано, что жидкость частиц взаимодействующих через гармонический-отталкивающий потенциал при разных исследованных давлениях кристаллизуется в шесть различных кристаллических структур. Области стабильности этих структур при нулевой температуре были исследованы путем расчёта потенциала Гиббса при разных давлениях. Результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Области стабильности наблюдавшихся структур по давлению при нулевой температуре. <i>FCC</i> - это кубическая гранецентрированная решётка. <i>BCC</i> - это кубическая объёмцентрированная решётка. <i>Ia$\bar{3}d$</i> - это высокосимметричная кубическая решётка с 16 частицами в элементарной ячейке. <i>A5</i> - это искажённая решётка алмаза. <i>BCT</i> -это объёмцентрированная тетрагональная решётка. <i>P6$_3$/mmc</i> - это структура сформированная двумя чередующимися треугольными кристаллическими плоскостями. Единицы измерения давления в таблице (ϵ/σ^3).					
0.3<P<0.7	0.7<P<1.7	1.7<P<3.9	3.9<P<6.6	6.6<P<6.9	6.9<P<8.0
<i>FCC</i>	<i>BCC</i>	<i>Ia$\bar{3}d$</i>	<i>A5</i>	<i>BCT</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>

На Рис.1 мы показываем результаты расчётов НПКФ и обычной ПДФ при выбранных давлениях и температурах. При наименьшей из рассмотренных температур, $T=0.006(\epsilon)$, жидкость, при

некоторых давлениях, весьма близка температурам кристаллизации наблюдавшимся в МД моделировании.

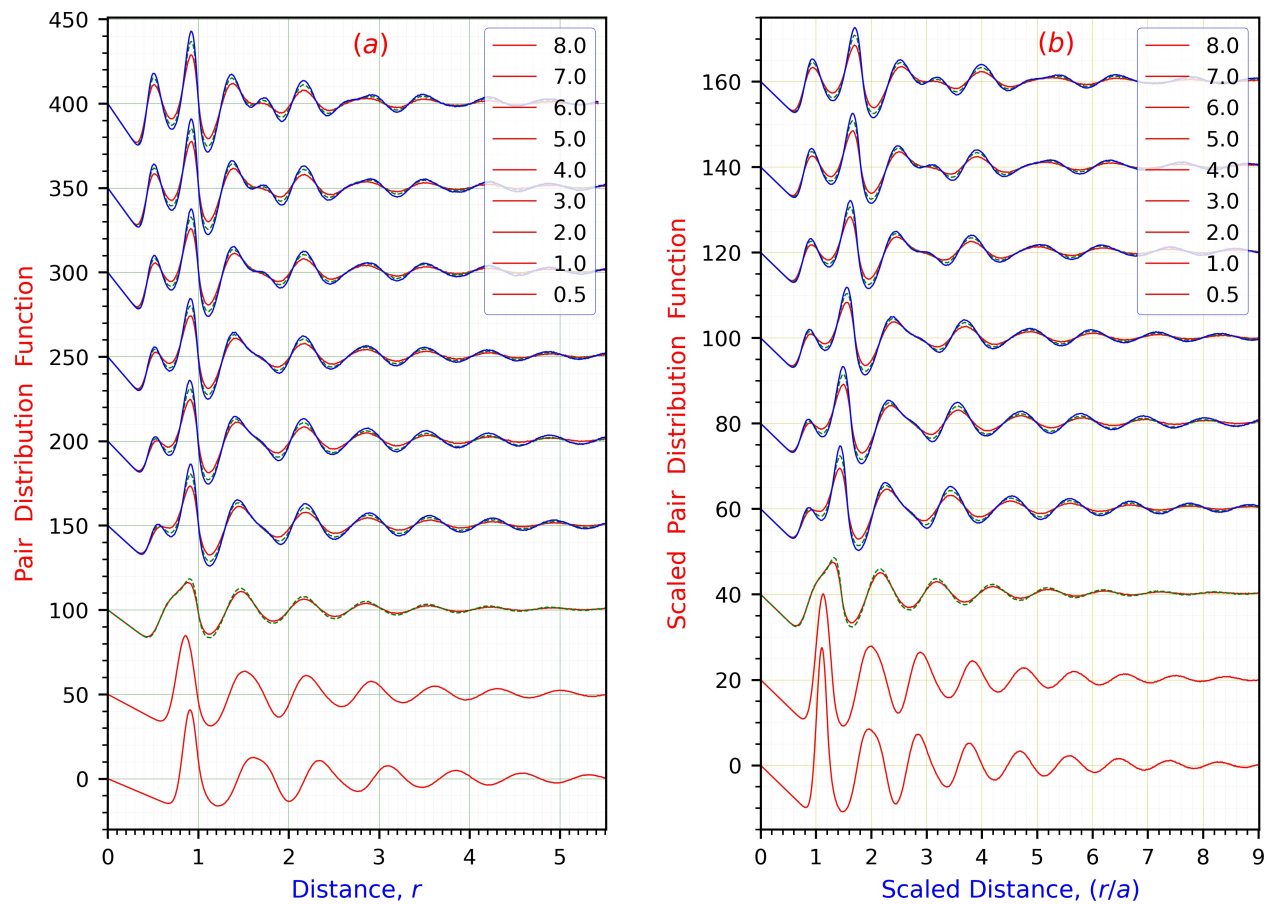


Рис. 1.

Панель (а) показывает обычную, т.е., не отнормированную ПКФ при выбранных давлениях и температурах. Красная-сплошная, зелёная-прерывистая и голубая-сплошная линии показывают результаты полученные при температурах $T=0.009(\epsilon)$, $T=0.007(\epsilon)$ и $T=0.006(\epsilon)$ соответственно. Каждая кривая соответствующая следующему более высокому давлению сдвинута по отношению к предыдущему давлению на 50 единиц вверх. Заметим, на панели (а), что для положений вторых пиков кривых для давлений $P>2.0(\epsilon/\sigma^3)$ отсутствует зависимость от давления. Панель (b) показывает кривые НПКФ рассчитанные на тех же структурах, что и кривые на панели (а). Далее, заметим что положения вторых и последующих пиков на панели (b) явно зависят от давления. Эта зависимость, по-сути, является выражением того, что плотность системы меняется при увеличении давления. Таким образом зависимость плотности системы от давления выражена в НПКФ и скрыта в ПКФ. Заметим, наконец, что было бы естественным ожидать обратного поведения, но поведение таково как мы его описали.

Система частиц взаимодействующих через гармонический-отталкивающий потенциал может демонстрировать феномен плавления кристалла при повышении давления при постоянной температуре (по-английски: re-entrant melting behavior). Такое поведения обычно не наблюдается

для систем с сильным отталкиванием между частицами на малых расстояниях (для атомарных систем). Однако оно весьма типично для мягких систем. Таким образом, для мягких систем температура плавления при более высоких давлениях может быть ниже чем температура плавления при более низких давлениях. Также для мягких систем, но не для гармонического-отталкивающего потенциала, характерен феномен слипания частиц при их возможном полном перекрытии (clustering behavior). Феномен слипания частиц не имеет отношение к описываемой работе.

На первый взгляд может показаться, что данные представленные на Рис. 1 на обоих панелях выглядят весьма схоже. Однако, не очевидные, на первый взгляд, отличия между этими двумя панелями, как нам представляется, важны. Так, заметим, что на панели (а) при давлениях $P \geq 2.0(\epsilon/\sigma^3)$ позиции второго и последующих пиков обычной ПКФ не зависят от давления. Такое поведение пиков создаёт впечатление, что плотность системы при увеличении давления от $P \geq 2.0(\epsilon/\sigma^3)$ до $P \geq 8.0(\epsilon/\sigma^3)$ не изменяется. Это впечатление, однако, совершенно ошибочно. На самом деле, в данном интервале давлений плотность системы меняется от $\rho_o \geq 3.2(1/\sigma^3)$ до $\rho_o \geq 6.5(1/\sigma^3)$. Соответственно, средняя расстояние между частицами, $a = 1/\rho_o^3$, меняется от $a = 0.68(\sigma)$ до $a = 0.54(\sigma)$, т.е. более чем на $a = 20\%$. Это изменение в плотности, с другой стороны, очень заметно на панели (b) по изменению положений второго и последующих пиков в НПКФ. По этой причине, мы считаем, что для изучения структурных изменений может быть более удобно рассматривать НПКФ, что мы и делаем в дальнейшем.

Далее, на панели (а) Рис. 2, мы показываем поведение интеграла от квадрата от НПКФ определённой выражением (5) при температурах $T = 0.009$, $T = 0.007$ и $T = 0.006$ в зависимости от давления. При этих температурах жидкость не кристаллизуется в показанных интервалах давления. В поведении показанных кривых нужно заметить, прежде всего, их немонотонное поведение в зависимости от давления. Эта немонотонное поведение более выражено при низких температурах. Также можно заметить, что различные, хотя и связанные, рассмотренные структурные характеристики, в панелях (a,b,c), все ведут себя качественно похожим образом.

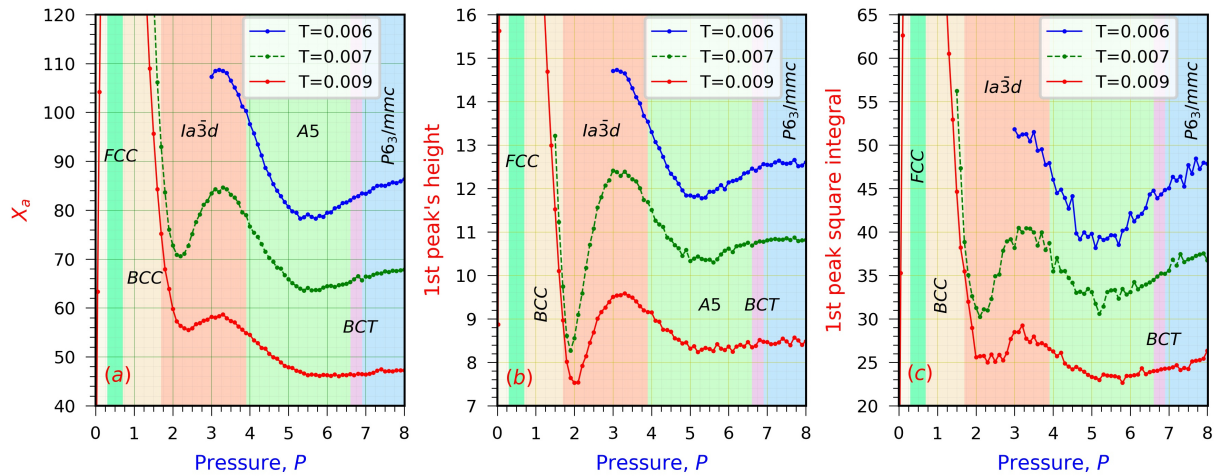


Рис. 2. Панель (а) показывает зависимости от давления интегралов X_a , рассчитанных по формуле (5) при температурах $T=0.009$, $T=0.007$ и $T=0.006$. В показанных областях давлений кристаллизация при этих температурах не наблюдалась. Области стабильности различных детей-кристаллов (различных кристаллических структур) показаны на рисунках различными цветами. Эти дети-кристаллы, формируются из жидкости при температурах ниже показанных. Панель (б) показывает как зависит от давления высота основной части первого пика в НПКФ. Панель (с) показывает как зависит от давления интеграл от квадрата НПКФ по области первого пика. Заметим, что кривые во всех трёх панелях немонотонным образом зависят от давления.

Далее, мы предлагаем, что есть определённая корреляция между результатами представленными на Рис. 2 и в Таблице 1. Это наблюдение является одним из основных результатов выполненной работы. Так, мы предлагаем, что первоначальное возрастание параметра X_a в области давлений $0.2 \leq P \leq 0.7$ (единицы измерения (ϵ/σ^3)) соответствует формированию области стабильности для FCC (КГЦ) решётки. Дальнейшее уменьшение амплитуды красной кривой в области $0.7 \leq P \leq 1.7$ коррелирует с областью стабильности BCC (КОЦ) решётки. В этом интервале давлений, согласно Рис. 2, количество структурного порядка (амплитуда красной кривой) в системе уменьшается. Заметим также, что BCC решётка менее плотно упакована чем FCC решётка. Далее, логично предположить, что плотность упаковки, в некотором смысле, отражает степень упорядочения в системе. Исходя из этого предположения, неудивительно, что уменьшение значения X_a в интервале давлений $0.7 \leq P \leq 1.7$ сопровождается переходом от более упорядоченной FCC (КГЦ) решётки к менее упорядоченной BCC (КОЦ). Далее, в области $1.7 \leq P \leq 3.2$, находятся: область дальнейшего уменьшения X_a , минимум X_a и область последующего увеличения X_a . В этой области немонотонного поведения X_a также происходит изменение в типе кристаллической решётки, от BCC к $Ia\bar{3}d$, которая кристаллизуется из жидкости при выбранном постоянном давлении. Согласно Таблице 1, $Ia\bar{3}d$ кристаллическая структура остаётся стабильной до давления $P=3.9$. Однако, согласно Рис. 2, параметр X_a уже уменьшается в интервале $3.2 \leq P \leq 3.9$. Это уменьшение X_a в жидком состоянии, отражает, как нам кажется, уменьшение в стабильности $Ia\bar{3}d$ решётки (по отношению к другим возможным решёткам). Таким образом, также логично предположить, что уменьшение X_a в интервале $3.2 \leq P \leq 3.9$ также предвещает приближающийся изменение от -решётки к решётке A5-кристаллической структуре искажённого алмаза. Решётка A5 остаётся стабильной до давления $P=6.6(\epsilon/\sigma^3)$. Вблизи давления $P=6.6(\epsilon/\sigma^3)$ мы не наблюдаем изменения в поведении X_a

жидкости. Однако, $P=6.6(\epsilon/\sigma^3)$ является уже весьма высоким давлением при котором происходит значительное перекрытие ближайших частиц. Поэтому можно предположить, что при высоких давлениях, когда ближайшие частицы сильно перекрываются, изменения в локальной структуре как детей-кристаллов, так и родителей-жидкостей, выраженные через параметр X_a , могут быть не выражены или слабо выражены.

Рис. 2 вызывает предположение, что переход от одной кристаллической решётки к другой, в детях-кристаллах, не происходит вблизи максимумов или вблизи минимумов кривых описывающих поведение X_a в зависимости от давления. Вместо этого переходы происходят между максимумами и минимумами. В итоге, можно предположить, что немонокотное поведение X_a в жидкости, в зависимости от давления, можно использовать для приблизительного предсказания того при каких давлениях происходит изменение в структурах детей-кристаллов. Случай перехода от FCC к BCC, вообще говоря, требует более детального изучения.

Мы обобщаем результаты двух предыдущих параграфов следующим образом. С нашей точки зрения, полученные результаты указывают на то, что изученные нами структуры родителей-жидкостей коррелируют до определённой степени со структурами детей-кристаллов которые формируются в процессе кристаллизации.

Наконец, мы заметим, что результаты полученные нами путём анализа НПКФ также могут быть получены путём анализа обычной ПКФ. Однако мы обсуждали здесь поведение НПКФ поскольку поведение НПКФ лучше отражает структурные изменения в жидкости, которые не приводятся к простому пере-нормированию расстояний между частицами. Тот факт, что анализы НПКФ и ПКФ приводят к одному результату указывает на то, что сделанные заключения не являются артефактом использования НПКФ.

5. Анализ структурных корреляций между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами с использованием нормированной тройной корреляционной функции

В предыдущем разделе мы описали наши, выполненные с использованием НПКФ, наблюдения корреляций между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами. Исходя из полученных результатов и ставя перед собой цель изучить наличие структурной схожести в угловых корреляциях, естественным представляется сравнить тройные корреляционные функции (ТКФ) родителей-жидкостей и детей-кристаллов.

Хотя концепция ТКФ, вообще говоря, хорошо известна [27,30,31], мы считаем удобным определить её здесь исходя из рассмотрения случайного распределения частиц в пространстве. Это случайное распределение частиц будет рассматриваться нами как пример с известными свойствами. Этот пример мы уже обсуждали в нашей предыдущей работе [11]. Там, нами было показано, что для случайного распределения частиц в трёхмерном пространстве (3D), количество треугольников с длинами сторон в интервалах:

$$(r_1, r_1+dr_1), (r_2, r_2+dr_2), (r_3, r_3+dr_3),$$

на одну среднюю частицу равно:

$$dN_i = 8\pi^2 \rho_o^2 (r_1 dr_1)(r_2 dr_2)(r_3 dr_3). \quad (8)$$

Поэтому, если распределение частиц в пространстве характеризуется ПКФ ρ_o , то разумно предположить, что соответствующее такому распределению количество треугольников на одну среднюю частицу равно:

$$dN_i = \frac{8\pi^2}{\rho_o} [\rho(r_1)\rho(r_2)\rho(r_3)](r_1 dr_1)(r_2 dr_2)(r_3 dr_3). \quad (9)$$

Выражение (9), по-сути, представляет из себя известное суперпозиционное приближение Д.Д. Кирквуда (СПК), которое обычно рассматривается как приближение нулевого порядка к истинной ТКФ жидкостей [27,79]. Хорошо известно, что КСП является весьма плохим приближением для истинной ТКФ.

Учитывая выражение (9) мы определяем ТКФ таким образом, чтобы она была равна единице для случая полностью случайного распределения частиц. Из выражения (8) следует следующее определение:

$$C_3(r_1, r_2, r_3) = \frac{dN_i}{8\pi^2 \rho_o^2 (r_1 dr_1)(r_2 dr_2)(r_3 dr_3)}. \quad (10)$$

Далее заметим, что выражение (9) может быть также переписано в терминах нормированных расстояний, $\tilde{r} \equiv r/a$:

$$\tilde{C}_3(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3) = \frac{dN_i}{8\pi^2 (\tilde{r}_1 d\tilde{r}_1)(\tilde{r}_2 d\tilde{r}_2)(\tilde{r}_3 d\tilde{r}_3)}. \quad (11)$$

Функцию $\tilde{C}_3(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3)$ мы в дальнейшем рассматриваем как нормированную тройную корреляционную функцию (НТКФ). В дальнейшем, мы всегда будем использовать НТКФ и нормированные расстояния. Поэтому, в наших дальнейших формулах, для упрощения обозначений, мы не будем писать «волны» над символами.

Иногда может быть удобно рассматривать, вместо функции равной единице для полностью случайного распределения частиц, функцию равную нулю для случайного распределения частиц, т.е., функцию:

$$C_3^o(r_1, r_2, r_3) \equiv C_3(r_1, r_2, r_3) - 1.$$

Мы также должны заметить, что определение ТКФ, которое мы используем здесь, отличается от обычно используемого определения. Часто, в качестве ТКФ, рассматривается отношение ТКФ, которую мы определили в выражении (11), к ТКФ следующей из СПК. Мы используем определение (11) поскольку, для наших целей, более удобно рассматривать в качестве эталонного распределения случайное распределение частиц, т.е., физически определённое распределение, нежели рассматривать в качестве эталона физически не существующее распределение для которого СПК верно.

В наших исследованиях НТКФ, мы пришли к выводу, что при рассмотрении НТКФ, являющейся функцией трёх аргументов, удобно рассматривать её как функцию двух аргументов, r_2 и r_3 , при фиксированном значении третьего аргумента r_1 . Несколько примеров таких НТКФ для выбранных давлений показаны на Рис. 3. Результаты в каждой колонке некоторому выбранному значению давления.

Панели (a,f,k,p) на Рис. 3 показывают НПКФ, $g(r)$, родителей-жидкостей и детей-кристаллов вблизи температур кристаллизации для выбранных давлений. При рассмотрении панелей (a,f,k,p), следует обратить внимание на то, что есть определённое сходство в позициях пиков в НПКФ родителей-жидкостей и детей-кристаллов.

Панели (b,g,l,q) на Рис. 3 показывают «срезы» НТКФ-ий для жидких состояний при тех же давлениях, что и давления в (a,f,k,p) соответственно. «Срезы» в панелях (b,g,l,q) представляют из себя НТКФ-ии для приблизительно фиксированных значений R_1 . Эти значения R_1 соответствуют позициям 1-го пика в $g(r)$ родителей-жидкости, показанных на панелях (a,f,k,p).

Неравенство треугольника определяет общую форму НТКФ-ий показанных на Рис.3. В дополнительных материалах к нашей статье мы обсуждаем эту форму более детально.

Описание Рис. 3

Рис. 3. Первая колонка показывает результаты полученные при давлении $P=0.4(\epsilon/\sigma^3)$ вблизи температуры кристаллизации. Панель (a) показывает нормированную функцию радиального распределения родителя-жидкости и ребёнка-кристалла. Панель (b) показывает «срез» НТКФ жидкости, который соответствует треугольникам с длиной одной стороны соответствующей позиции первого пика в НПКФ жидкости на панели (a). Панель (c) «срез» НТКФ ребёнка-кристалла соответствующей треугольникам с длиной одной стороны соответствующей позиции первого пика в НПКФ кристалла, показанной на панели (a). Сравнение (b) с (c) показывает наличие определённой схожести в распределениях интенсивностей на обеих панелях. Панели (d,e) показывают «срезы» НТКФ жидкого и кристаллического состояний, соответствующих треугольникам с длиной одной из сторон приблизительно равной положению максимума вторых пиков на панели (a). Данные в других колонках подобны данным в первой колонке, но эти результаты были получены при других давлениях.

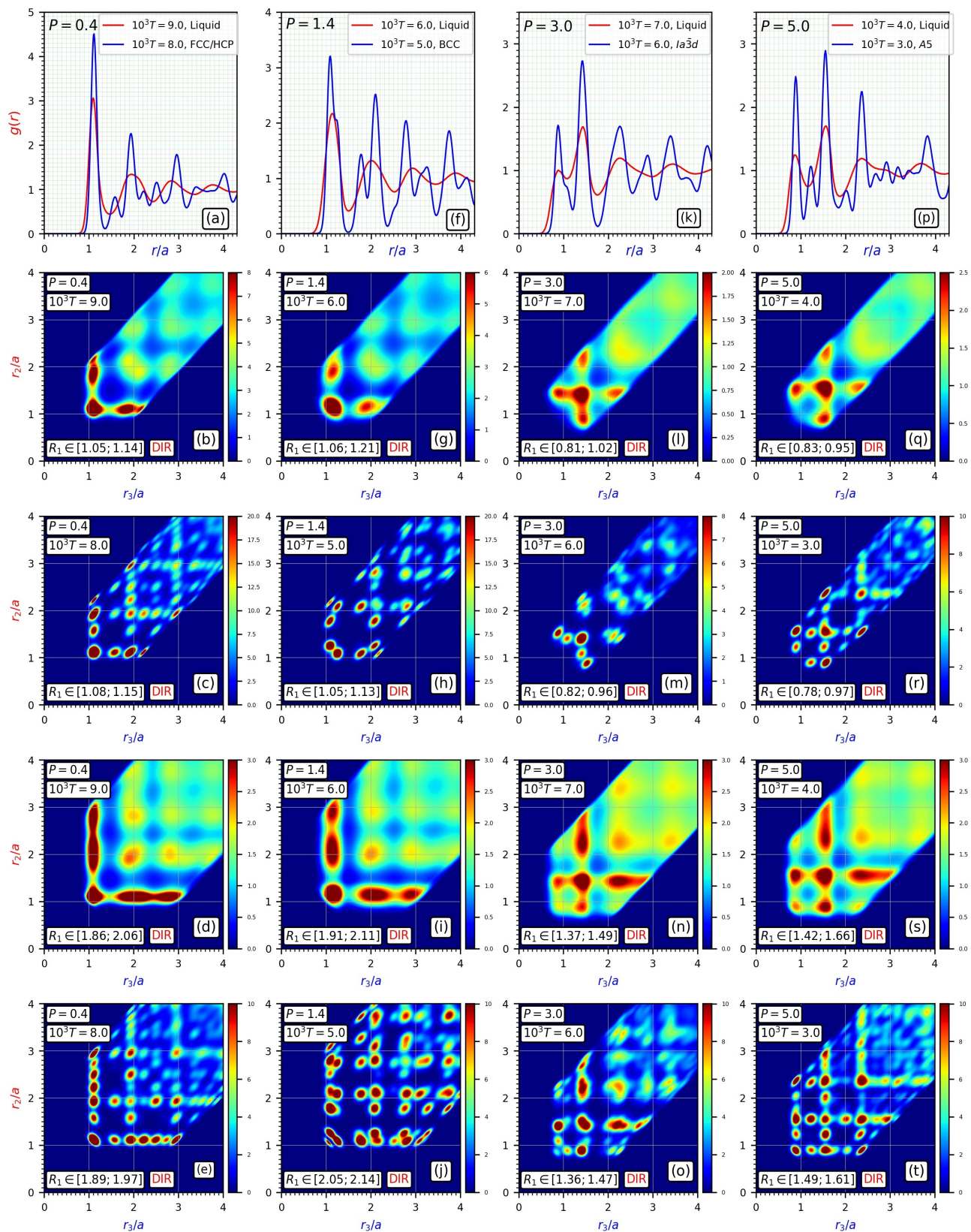


Рис. 3. Описание рисунка представлено в основном тексте.

Панели (с,h,m,r) на Рис. 3 показывают «срезы» ТКФ-ий для детей-кристаллов при тех же давлениях, что и давления в панелях (a,f,k,p) соответственно. «Срезы» ТКФ-ий в панелях (с,h,m,r) соответствуют приблизительно фиксированным значениям R_1 , которые соответствуют позициям первого пика в НПКФ $g(r)$ детей-кристаллов на панелях (a,f,k,p).

Далее, мы сравниваем панели (b,g,l,q) с панелями (с,h,m,r) соответственно. Сравнивая эти панели заметим, что есть сходство в положениях пиков на панелях (b и c), (g и h), (l и m), (q и r). Также заметим что есть определённое сходство в относительных интенсивностях пиков в соответствующих панелях. Наконец следует обратить внимание на то как меняется карта интенсивностей при изменении давления.

Далее мы сравниваем следующие пары панелей: (d,e), (i,j), (n,o), (s,t). Эти панели показывают «срезы» ТКФ-ий для родителей-жидкостей и детей-кристаллов, которые приблизительно соответствуют позициям вторых пиков в НПКФ, показанных на панелях (a,f,k,p). Снова следует обратить внимание на то, что есть определённое сходство между панелями в соответствующих парах.

Таким образом, визуальный анализ НТКФ на Рис. 3 убедительно показывает, что между структурами родителей-жидкостей и структурами детей-кристаллов есть определённое сходство. Поэтому возникает естественный вопрос: «Как измерять степень этого структурного сходства?»

Наш дальнейший численный анализ основан на предположении, что структура жидкости не должна значительно меняться в тех интервалах давлений, где из жидкости кристаллизуется одна и та же кристаллическая структура кристалла. Естественным способом измерять структурное сходство является измерение позиций пиков в НТКФ, в терминах (r_1, r_2, r_3) , а также измерение интенсивностей пиков в НТКФ. Заметим, что в этих рассуждениях мы имеем ввиду положения пиков в полной НТКФ, а не в её «срезах». Таким образом, если полная НТКФ рассчитана путём усреднения по всем частицам в системе, а также путём усреднения по многим мгновенным конфигурациям частиц, то локальные максимумы в НТКФ могут быть найдены напрямую. Например, если треугольник со сторонами (r_1, r_2, r_3) соответствует локальному максимуму в НТКФ, то тогда значение НТКФ в (r_1, r_2, r_3) должно быть больше, чем значение НТКФ в некоторой окрестности этих координат. Например в области $(r_1 \pm dr, r_2 \pm dr, r_3 \pm dr)$. В наших исследованиях, мы пришли к выводу, что выбор $dr = 0.1$ является весьма удобным для поиска максимумов.

Теперь, предположим, что мы хотим сравнить структуры жидкостей при двух различных давлениях. Если жидкости при этих двух давлениях похожи, то координаты (r_1, r_2, r_3) нескольких, соответствующих друг-другу, хорошо выраженных максимумов в НТКФ должны быть близки.

При этом, интенсивности нескольких выраженных пиков в НТКФ также должны быть примерно одинаковы. Поэтому, чтобы сравнить структуры жидкостей при двух давлениях, используя НТКФ, мы можем поступить следующим образом. Для выбранного пика в НТКФ при одном давлении, мы находим ближайший к нему пик в НТКФ рассчитанной при другом давлении.

Далее, мы определяем «расстояние» между этими двумя пиками:

$$d \equiv \sqrt{(r_1^b - r_1^a)^2 + (r_2^b - r_2^a)^2 + (r_3^b - r_3^a)^2}.$$

Мы также можем сравнить интенсивности этих двух пиков. Такой анализ может быть выполнен для нескольких выраженных пиков.

На Рис. 4,5 и в подписях к этим рисункам, мы демонстрируем применение вышеописанного анализа для двух НТКФ рассчитанных при двух давлениях и двух температурах. На Рис. 4, мы показываем поведение выбранных пиков по отношению к выбранным пикам при $P=1.0(\epsilon/\sigma^3)$ и $T=0.009(\epsilon)$. На Рис. 5, мы показываем поведение выбранных пиков по отношению к НТКФ полученной при давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$. На Рис. 5 мы показываем результаты полученные при температурах $T=0.009(\epsilon)$ и $T=0.007(\epsilon)$.

Описание Рис. 4

Рис. 4. При давлении $P=1.0(\epsilon/\sigma^3)$ и температуре $T=0.009(\epsilon)$ наиболее ярко выраженный пик соответствует треугольнику со сторонами $(r_1=1.14, r_2=1.14, r_3=1.14)$. Расстояние до этого пика от ближайшего к нему при других давлениях, как функция давления при $T=0.009(\epsilon)$ показана на панели (а). Мы видим, что в интервале давлений $P \in (0.30, 1.7)(\epsilon/\sigma^3)$ расстояние до выбранного пика с координатами $(r_1=1.14, r_2=1.14, r_3=1.14)$ меньше чем 0.1. Вообще, анализ других панелей и их сравнение с результатами представленными в Таблице 1 указывает на то, что если расстояние до выбранного пика больше чем 0.15, то тогда разумно предполагать, что структура жидкости изменилась достаточно, чтобы приводить к другому типу кристаллической решётки в процессе кристаллизации. Например, это происходит при $P=1.8(\epsilon/\sigma^3)$ в согласии с результатами показанными в Таблице 1. Случай перехода от FCC (ГЦК) решётки к ВСС (ОЦК), который происходит при $P=0.7(\epsilon/\sigma^3)$ является исключением, которое требует более тщательного анализа и, возможно, особого метода измерения, для обнаружения перехода. Панель (a2) на рисунке показывает как высота пика ближайшего к выбранному зависит от давления. Второй по интенсивности пик соответствует треугольнику со сторонами $(r_1=1.13, r_2=1.15, r_3=1.88)$. Поведение пика ближайшего к этому, в зависимости от давления показано на панелях (b1,b2). Исходя из поведения двух рассматриваемых параметров, связанных с этим пиком, мы снова приходим к заключению, что в интервале давлений $P \in (0.40, 1.8)(\epsilon/\sigma^3)$ структура жидкости значительно не меняется. Результаты для третьего по интенсивности пика, соответствующего треугольнику $(r_1=1.11, r_2=1.14, r_3=2.24)$ также поддерживают сделанное ранее заключение. Результаты для других трёх пиков, с заметно меньшими интенсивностями, также поддерживают сделанное ранее заключение, хотя и менее убедительно. Показанные кривые были получены путём усреднения по 1000 конфигураций с 8000 частиц в каждой.

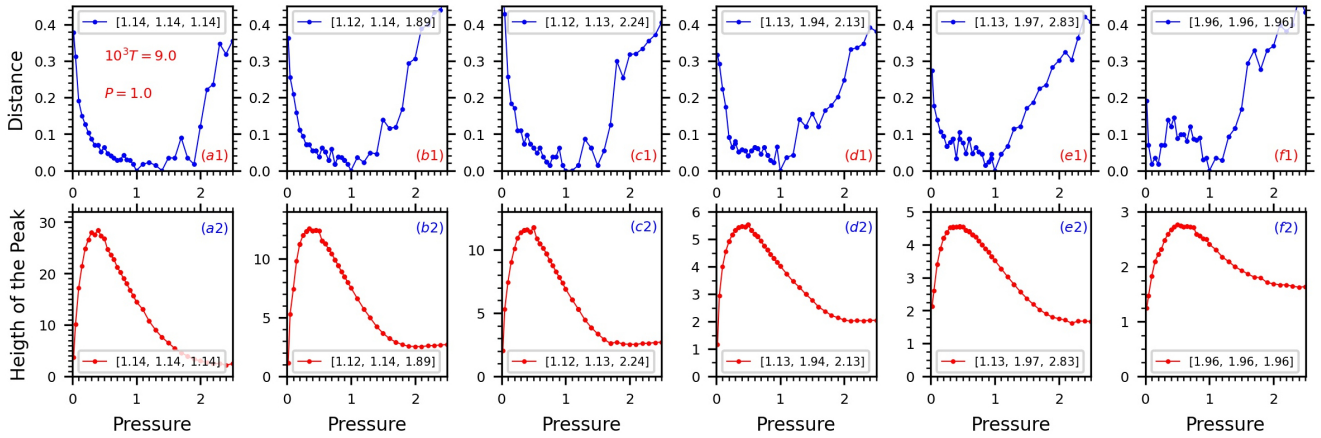


Рис. 4. Панели (a1,b1,c1,d1,e1,f1) показывают расстояние между ближайшими пиками в НТКФ в зависимости от давление. Один из рассматриваемых пар пиков был выбран при давлении $P=1.0(\epsilon/\sigma^3)$. Панели (a2,b2,c2,d2,e2,f2) показывают как интенсивность пика, ближайшего к выбранному, зависит от давления. Основной текст содержит более детальное описание рисунка.

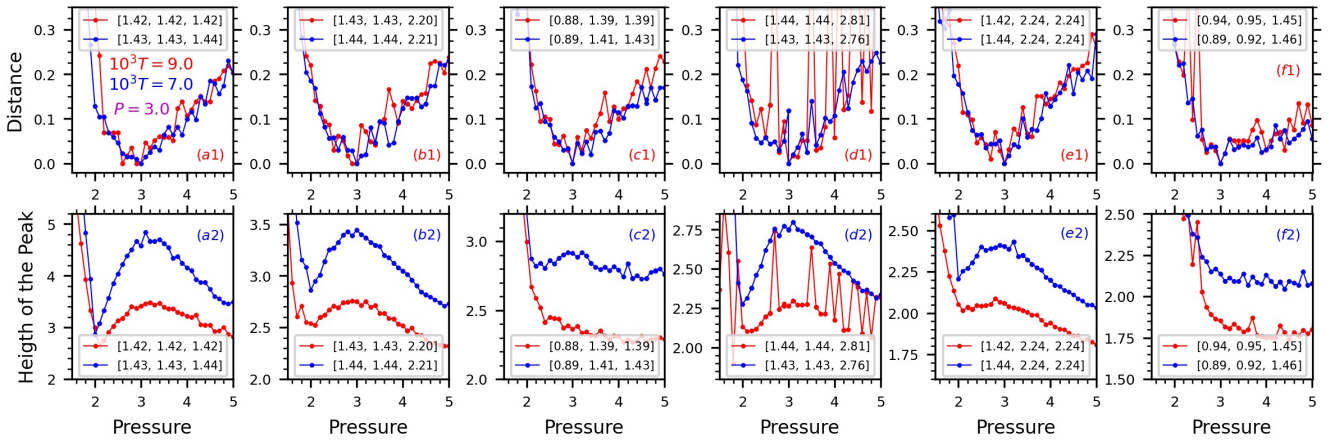


Рис. 5. По своей организации, этот рисунок полностью подобен Рис. 4. Однако, в представленных данных в качестве исходных были выбраны пики в НТКФ при давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$. Представлены результаты для температур $T=0.009(\epsilon)$ и $T=0.007(\epsilon)$. Пики представленные на рисунке были организованы в соответствии с их высотами при $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$. В области давлений $P \in (1.70, 3.9)(\epsilon/\sigma^3)$, согласно Таблице 1, жидкость кристаллизуется в $Ia\bar{3}d$ решётку. Данные представленные на рисунке указывают на то, что область давлений $P \in (2.0, 4.0)(\epsilon/\sigma^3)$ может рассматриваться как область относительной «структурной стабильности» жидкости. Большие флуктуации в данных на панелях (d1,d2), (f1,f2) при $T=0.009(\epsilon)$ являются артефактом алгоритма использованного для анализа—иногда алгоритм находит не те пики в НТКФ, если координаты нескольких пиков близки.

Также необходимо сделать следующий комментарий касательно кривых на панелях (d1,d2) и (f1,f2) на Рис. 5. Заметим, что те пики, которые упомянутые панели описывают, весьма не выражены и что в НТКФ вблизи этих пиков присутствуют другие пики. По этой причине, использовавшийся алгоритм иногда находил не выбранный нами максимум, а другой максимум близкий к выбранному. Этим недостатком алгоритма и объясняются нерегулярности кривых представленных на панелях (d1,d2) и (f1,f2).

6. Касательно вероятности кристаллизации из жидкости некой предполагаемой структуры

Важным является вопрос о возможности предсказывать какие кристаллические структуры могут образоваться из жидкости с известной структурой в процессе кристаллизации. В принципе, из-за бесконечного количества кристаллических структур, указать точно какая структура сформируется может быть невозможно. Однако может быть возможным, с некоторой степенью уверенности, указать формирование каких структур более возможно, а каких менее возможно.

Так, если несколько кристаллических решёток рассматриваются как кандидаты, то тогда легко можно рассчитать НПКФ и НТКФ для рассматриваемых решёток, предполагая, что частицы могут отклоняться от равновесных узловых позиций в решётках с некоторой вероятностью. Рассчитанные таким образом НПКФ можно затем сравнить с известными (из эксперимента) НПКФ жидкостей. Исходя из такого сравнения НПКФ-ий может быть возможно сделать качественные заключения о том на сколько вероятно формирование той или иной решётки, как следует, например, из сравнения панелей (f) и (k) на Рис. 3.

В применении к результатам компьютерного моделирования, можно также сравнит НТКФ кристаллов-кандидатов с НТКФ жидкости. Сравнение НТКФ, конечно, более сложный процесс, чем сравнение НПКФ. Одно из возможных сравнений заключается в сравнении положений наиболее интенсивных пиков в НТКФ жидкости с положениями интенсивных пиков в НТКФ кристаллов-кандидатов. Примеры такого сравнения мы представляем в Таблицах 2, 3, 4.

Так, в Таблицах 2, 3, 4, мы показываем «координаты» и интенсивности хорошо выраженных пиков в НТКФ родителей-жидкостей и детей-кристаллов. Напомним, что при давлении $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ жидкость кристаллизуется в слоистую смесь FCC (КГЦ) и HCP (ГПУ-гексагональная плотно-упакованная) решёток, а при давлениях $P=1.2(\epsilon/\sigma^3)$ и $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$ жидкость кристаллизуется в ВСС (ОЦК) и $Ia\bar{3}d$ решётки соответственно [62,73].

Таблица 2. Левая колонка показывает координаты (в круглых скобках) и высоты (в квадратных скобках) выбранных пиков в НТКФ жидкости при давлении $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ и температуре $T=0.009(\epsilon)$. При давлении $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ жидкость кристаллизуется в чередующиеся слои КГЦ и ОЦК решёток. Правая колонка показывает выбранные пики и их высоты для идеальной КГЦ решетки с Гауссовыми смещениями частиц из положения равновесия $\Delta r=r_m/20$. Пики выбранные в КГЦ решётке, специально были выбраны, чтобы приблизительно соответствовать пикам в первой колонке. Заметим, что вторая колонка не показывает все пики присутствующие в НТКФ рассчитанной на КГЦ решётке. Также заметим, что пики во второй колонке не упорядочены по высоте, как пики в первой колонке.

Жидкость при $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$	Кристалл (КГЦ и ОЦК) при $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$
(1.10, 1.11, 1.11), [27.1]	(1.11, 1.12, 1.12), [60.9]
(1.11, 1.11, 1.87), [13.2]	(1.11, 1.12, 1.95), [46.5]
(1.09, 1.10, 2.18), [11.4]	(1.11, 1.13, 2.24), [78.9]
(1.10, 1.90, 2.17), [5.60]	(1.12, 1.94, 2.24), [18.4]
(1.11, 1.96, 2.85), [4.74]	(1.11, 1.93, 2.50), [18.0]
(1.10, 2.08, 2.78), [4.70]	(1.10, 1.94, 2.73), [10.0]
(1.11, 2.81, 2.84), [4.48]	(1.10, 2.75, 2.96), [13.2]
(1.91, 1.92, 1.92), [2.94]	(1.93, 1.93, 1.93), [11.5]

Таблица 3. Левая колонка показывает координаты и высоты пиков в НТКФ жидкости при давлении $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$ и температуре $T=0.009(\epsilon)$ в порядке убывания высот пиков. При давлении $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$ жидкость кристаллизуется в ВСС (ОЦК) решётку. В других отношениях эта таблица аналогична Таблице 3.

Жидкость при давлении $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$	ВСС (ОЦК) Кристалл при $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$
(1.13, 1.13, 1.18), [7.13]	(1.08, 1.08, 1.25), [31.0]
(1.17, 1.17, 1.99), [4.13]	(1.09, 1.09, 2.18), [62.3]
(1.12, 1.14, 2.25), [3.67]	(1.25, 1.25, 2.51), [32.2]
(1.15, 2.00, 2.00), [3.05]	(1.25, 2.09, 2.09), [18.1]
(1.14, 2.08, 2.98), [2.56]	(1.08, 2.08, 2.80), [19.7]
(1.13, 2.02, 2.86), [2.48]	(1.24, 2.10, 2.74), [15.7]
(1.08, 2.02, 2.59), [2.14]	(1.09, 1.77, 2.74), [18.1]
(2.07, 2.07, 2.09), [2.07]	(2.10, 2.12, 2.12), [15.4]

Таблица 4. Левая колонка показывает координаты и высоты пиков в НТКФ жидкости при давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$ и температуре $T=0.007(\epsilon)$ в порядке убывания высот пиков. При давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$ жидкость кристаллизуется в $Ia\bar{3}d$ решётку. В других отношениях эта таблица аналогична Таблице 3.

Жидкость при давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$	ВСС (ОЦК) Кристалл при $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$
(1.43, 1.43, 1.44), [4.58]	(1.41, 1.41, 1.54), [24.2]
(1.44, 1.44, 2.21), [3.44]	(1.40, 1.40, 2.35), [21.2]
(0.89, 1.41, 1.43), [2.92]	(0.89, 1.40, 1.40), [13.6]
(1.46, 1.46, 2.87), [2.75]	(1.40, 1.53, 2.87), [18.1]
(1.43, 1.43, 2.76), [2.74]	(1.54, 1.54, 2.52), [19.7]
(1.44, 2.24, 2.24), [2.40]	(1.54, 2.35, 2.36), [15.7]
(0.89, 0.92, 1.46), [2.13]	(0.63, 0.63, 1.26), [17.8]
(0.87, 1.42, 2.28), [2.00]	(0.71, 1.40, 2.11), [11.4]
(2.26, 2.26, 2.26), [1.70]	(2.33, 2.33, 2.33), [7.21]

Из сравнения следует, что в НТКФ родителей-жидкостей и детей-кристаллов (при одном давлении) присутствуют треугольники с очень схожими геометриями. Этот момент особенно очевиден если сравнить данные для давления $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$ в Таблице 4 с данными для давлений $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ и $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$ в Таблицах 2 и 3. Например, если задаться вопросом о том насколько вероятно, что жидкость при давлении $P=3.0(\epsilon/\sigma^3)$ кристаллизуется в FCC, ВСС или в $Ia\bar{3}d$ решётки, то ответ очевиден. Конечно, то как мы анализируем данные сейчас тесно связано с интерпретацией данных сделанной при обсуждении Рис. 3.

Также стоит обсудить небольшие отличия в структурах жидкостей при давлениях $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ и $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$. Заметим, что при $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ пик в НТКФ, соответствующий наименьшим треугольникам в системе «расположен» в координатах $(r_1=1.10, r_2=1.11, r_3=1.11)$, т.е., он соответствует почти равностороннему треугольнику, что указывает на вероятность формирования FCC (КГЦ)-решётки.

С другой стороны, при давлении $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$, пик в НТКФ, соответствующий наименьшему треугольнику в системе, имеет координаты $(r_1=1.13, r_2=1.13, r_3=1.18)$. Хотя этот треугольник по-прежнему весьма близок к равностороннему, тем не менее, отличия от идеального равностороннего треугольника при давлении $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$ больше чем при давлении $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$. Логично предположить, что наблюдаемые отличия указывают, что формирование FCC решетки при $P=1.5(\epsilon/\sigma^3)$ менее вероятно чем при давлении $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$.

Другое небольшое отличие можно заметить в 4-х строчках в Таблицах 2,3. Как (спорно) следует из этих линий, данные для жидкого состояния в Таблице 2 соответствуют данным для кристаллического состояния в Таблице 3 в меньшей степени, чем данные для жидкого состояния в Таблице 3. Хотя эти отличия и малы, они тем не менее, при внимательном анализе, могут рассматриваться как указания на то формирование каких структур из жидкости более вероятно.

Вообще говоря, как следует из Рис. 3, отличия между НТКФ для жидких состояний, при давлениях $P=0.5(\epsilon/\sigma^3)$ и $P=1.4(\epsilon/\sigma^3)$ трудноуловимы и установление критерия указывающего на

то какая из двух структур будет сформирована FCC или BCC, видимо, требует введения нового параметра описывающего структуру жидкости.

7. Заключение

В этой работе мы исследовали структурное сходство между родителями-жидкостями и детьми кристаллами для однокомпонентной системы частиц взаимодействующих через парный гармонический потенциал отталкивания. Выбор рассматриваемой системы был связан с тем, что при различных давлениях, как показали предыдущие исследования, эта система образует существенно разные кристаллические структуры. Выбранная для рассмотрения система может использоваться для моделирования коллоидных растворов, мицелл, звездо-подобных полимеров и пен (например мыльных).

В наших исследованиях, мы исследовали наличие структурного сходства между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами используя нормированные функции парного и тройного распределения частиц (НПКФ и НТКФ).

Полученные результаты показывают: 1) структурное сходство между родителя-жидкостями и детьми-кристаллами без сомнения существует, 2) наличие и степень структурного сходства могут исследоваться с использованием НПКФ и НТКФ. Для этого лишь необходимо производит достаточно тщательный анализ этих корреляционных функций.

Поскольку ПКФ может быть измерена в экспериментах, можно ожидать, что некоторые из полученных результатов и идей можно проверить экспериментально.

С нашей точки зрения, наблюдения сделанные в этой работе могут быть полезны для развития новых материалов. Например, предположим, что структура некоторого расплава может изменяться дискретно, путём добавления некоторого компонента. Наши результаты указывают на то, что измеряя в процессе эксперимента ПКФ расплава, можно предсказать при каких композициях структуры детей-кристаллов, которые могут быть получены из расплава, будут стабильны и когда может происходить изменение в структуре детей-кристаллов.

Наблюдавшееся сходство между родителями-жидкостями и детьми-кристаллами также может быть использовано для принятия решения о так для каких кристаллических структур имеет смысл рассчитывать термодинамические потенциалы при исследовании фазовых переходов. Например, для исследований подобных тем, что было представлено в публикациях.

Полученные результаты также указывают на то, что может быть возможным предсказывать, до определённой степени, свойства детей-кристаллов исходя из свойств родителей-расплавов. Ультра-мягкая модель частиц, которую мы изучали в этой работе, очевидно, весьма специфична. Поэтому дальнейшие исследования необходимы для развития понимания об области применения полученных результатов и о их возможных применениях.

Результаты представленные в этой части отчёта были опубликованы в статье:

Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system.

V.A. Levashov, R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev,

Physica A 585 (2022) 126387

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378437121006609>

<https://doi.org/10.1016/j.physa.2021.126387>

8. Список Литературы

[1] C. Royall, S. Williams, The role of local structure in dynamical arrest, *Phys. Rep.* 560 (2015) 1–75.

[2] H. Tong, H. Tanaka, Revealing hidden structural order controlling both fast and slow glassy dynamics in supercooled liquids, *Phys. Rev. X* 8 (1) (2018) 011041.

[3] H. Tong, H. Tanaka, Structural order as a genuine control parameter of dynamics in simple glass formers, *Nature Commun.* 10 (1) (2019) 1–10.

[4] D. Wei, Y. J., M.-Q. Jiang, L. Dai, Y.-J. Wang, J. Dyre, I. Douglass, P. Harrowell, Assessing the utility of structure in amorphous materials, *J. Chem. Phys.* 150 (11) (2019) 114502.

[5] A. Malins, J. Eggers, C. Royall, S. Williams, H. Tanaka, Identification of long-lived clusters and their link to slow dynamics in a model glass former, *J. Chem. Phys.* 138 (12) (2013) 12A535.

[6] Z. Zhang, W. Kob, Revealing the three-dimensional structure of liquids using four-point correlation functions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 117 (25) (2020) 14032–14037.

[7] W. Lechner, C. Dellago, Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters, *J. Chem. Phys.* 129 (11) (2008) 114707.

[8] S. Schoenholz, E. Cubuk, D. Sussman, E. Kaxiras, A. Liu, A structural approach to relaxation in glassy liquids, *Nat. Phys.* 12 (5) (2016) 469.

[9] E. Boattini, S. Marín-Aguilar, S. Mitra, G. Foffi, F. Smallenburg, L. Fillion, Autonomously revealing hidden local structures in supercooled liquids, *Nature Commun.* 11 (1) (2020) 1.

[10] V. Bapst, T. Keck, A. Grabska-Barwińska, C. Donner, E. Cubuk, S. Schoenholz, A. Obika, A. Nelson, T. Back, D. Hassabis, P. Kohli, Unveiling the predictive power of static structure in glassy systems, *Nat. Phys.* 16 (4) (2020) 448.

[11] V. Levashov, R. Ryltsev, N. Chtchelkatchev, Structure of the simple harmonic-repulsive system in liquid and glassy states studied by the triple correlation function, *J. Phys. Condens. Matter* 33 (2) (2020) 025403.

- [12] T. Kawasaki, H. Tanaka, Formation of a crystal nucleus from liquid, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 (32) (2010) 14036.
- [13] J. Russo, H. Tanaka, The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids, *Sci. Rep.* 2 (1) (2012) 1–8.
- [14] J. Russo, H. Tanaka, Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters, *J. Chem. Phys.* 145 (21) (2016) 211801.
- [15] H. Fang, M. Hagan, W. Rogers, Two-step crystallization and solid–solid transitions in binary colloidal mixtures, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 117 (45) (2020) 27927–27933.
- [16] D. Ganapathi, D. Chakrabarti, A. Sood, R. Ganapathy, Structure determines where crystallization occurs in a soft colloidal glass, *Nat. Phys.* 17 (1) (2021) 114.
- [17] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation, *Chem. Soc. Rev.* 43 (7) (2014) 2348–2371.
- [18] D. James, S. Beirsto, C. Hartt, O. Zavalov, I. Saika-Voivod, R. Bowles, P. Poole, Phase transitions in fluctuations and their role in two-step nucleation, *J. Chem. Phys.* 150 (7) (2019) 074501.
- [19] F. Leoni, R. Shi, H. Tanaka, J. Russo, Crystalline clusters in mW water: Stability, growth, and grain boundaries, *J. Chem. Phys.* 151 (4) (2019) 044505.
- [20] W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, *Z. Phys. Chem.* 22U (1) (1897) 289–330.
- [21] S. Billinge, How do your crystals grow? *Nat. Phys.* 5 (1) (2009) 13–14.
- [22] P. ten Wolde, D. Frenkel, Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (9) (1999) 2191–2196.
- [23] T. Threlfall, Structural and thermodynamic explanations of Ostwald’s rule, *Org. Process Res. Dev.* 7 (6) (2003) 1017–1027.
- [24] J. Bernal, A geometrical approach to the structure of liquids, *Nature* 183 (4655) (1959) 141–147.
- [25] J. Finney, L. Woodcock, Renaissance of Bernal’s random close packing and hypercritical line in the theory of liquids, *J. Phys.: Condens. Matter* 26 (46) (2014) 463102.
- [26] J. Rowlinson, The rise and fall of lattice theories of the liquid state, *Mol. Phys.* 113 (17–18) (2015) 2393.
- [27] J.-P. Hansen, I. McDonald, *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter*, Academic Press, 2013.
- [28] N. Bogoljubov, *Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics*, Geophysics Research Directorate, AF Cambridge Research Laboratories, Air . . . , 1960.

- [29] N. Bogoliubov, Problems of a dynamical theory in statistical physics [in russian], Gostekhizdat, Moscow (1946), 1962, English Transl., North-Holland, Amsterdam.
- [30] M. Born, H. Green, A general kinetic theory of liquids I. The molecular distribution functions, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci. 188 (1946) 10.
- [31] J. Kirkwood, The statistical mechanical theory of transport processes I. General theory, J. Chem. Phys. 14 (1946) 180.
- [32] J. Yvon, La théorie statistique des fluides et l'équation d'état, vol. 203, Hermann & cie, 1935.
- [33] L. Ornstein, F. Zernike, Fortuitous density changes and opalescence at the critical point of an element, Verslag Akad. Wetenschappen 23 (1914) 582.
- [34] L. Ornstein, F. Zernike, Sec. Sci. Acad. Amsterdam 17 (1914) 793.
- [35] H. Frisch, J. Lebowitz (Eds.), The Equilibrium Theory of Classical Fluids, Benjamin, New York, 1954.