

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

за период: Ноябрь/2022-Май/2025 года.

Тема:

Исследование коллинеаций частиц в модельной жидкости и стекле Коба-Андерсона.

TITLE: Collineations of particles in the Kob-Andersen system.,

Состав Коллектива

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

Информация о гранте

Информация о публикациях

Collineations of particles in the Kob-Andersen system.,

V. A. Levashov

Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering, 630055 Novosibirsk, Russia

PHYSICAL REVIEW E 111, 035403 (2025)

Также несколько версий этой статьи могут быть найдены на ArXiv: <https://arxiv.org/abs/2209.07981>
[ArXiv:2209.07981](https://arxiv.org/abs/2209.07981),

[cond-mat.soft cond-mat.mtrl-sci](#)

[Collineations of particles in the Kob-Andersen system](#)

[Authors: V. A. Levashov](#)

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ в достижении целей работы

На кластере ИВЦ НГУ производились все «затратные» численные расчёты. В основном это «производство» структур методами молекулярной динамики и их дальнейший анализ. Моделирование структур переохлаждённых жидкостей требует значительных вычислительных ресурсов и такие расчёты практически невозможно произвести на персональных компьютерах. Анализ структур связанный с детальной обработкой большого количества данных также производился в основном на кластере ИВЦ НГУ.

Аннотация

Исследования связанные с изучением процесса стеклования по-прежнему остаются одним из наиболее актуальных направлений в области физики конденсированного состояния. Процесс стеклования заключается, в частности, в том, что вязкость переохлаждённых жидкостей, при дальнейшем охлаждении, возрастает более чем на 10 порядков в весьма узком диапазоне температур. При этом структура жидкости при переходе жидкость--стекло качественным образом не изменяется. В частности, структурные изменения, если измерять их используя рентгеновское рассеяние или, что эквивалентно, функцию радиального парного распределения носят невыраженный характер. Однако существуют многочисленные результаты указывающие на сложную связь между динамическими и структурными изменениями в жидкостях. Поэтому изучение структурной эволюции в жидкостях при охлаждении остаётся важной задачей которой по-прежнему уделяется много внимания.

В процессе изучения связи между изменениями в структурных и динамических корреляционных функциях в зависимости от температуры мы обнаружили ранее не обсуждавшиеся детально структурные черты развивающиеся в жидкостях при охлаждении. В частности, мы обнаружили, что некоторые типы частиц образуют приблизительно линейные цепочки содержащие до 10 частиц, т.е., мы обнаружили весьма нелокальный характер структурного упорядочения. Мы уделили значительное внимание изучению феномена. Такое упорядочение частиц было упомянуто Д. Д. Бернал(ом) в одной из его работ (Бакерианская лекция). Однако этот феномен никогда детально не изучался. Прделанная работая является первым детальным изучением этого структурного феномена.

В процессе работы над изучением коллинеаций нами также изучалась их возможная связь с другими структурными феноменами и подходами к описанию структур жидкостей. Нами также изучались динамические свойства коллинеаций и их возможное отношение к динамическому замедлению в переохлаждённых жидкостях при переходе жидкость-стекло.

1. ВВЕДЕНИЕ

В научной среде занимающейся изучением процесса стеклования, общепризнанным является тот факт, что структурные изменения происходящие с жидкостями в процессе их переохлаждения и приближения к температуре стеклования не являются ярко выраженными, а изменения в динамических характеристиках жидкостей являются огромными [1]. Однако, некоторые невыраженные структурные изменения явно коррелируют с переходом жидкость-стекло [2,3]. Такое поведение некоторых структурных характеристик является одной из причин того, что поиск структурных параметров, которые бы позволили объяснить динамическое замедление в жидкостях при переходе жидкость-стекло, продолжается на протяжении десятилетий [1-3].

В более ранних исследованиях, обычно, внимание уделялось развитию в жидкостях ближайшего порядка, т.е., порядка связанного с частицами (атомами, молекулами) жидкости и их ближайшими соседями [1-3]. В современных исследованиях, большое внимание уделяется изучению структурных мотивов в жидкостях на расстояниях включающих в себя вторых и более дальних соседей, т. е., изучению так-называемого порядка на средних расстояниях [2,3]. В частности, было продемонстрировано, что жидкость является структурно неоднородной не только на масштабах ближайших соседей, но и на средних расстояниях [2,3].

В связи с тем, что в жидкостях отсутствует структурная периодичность присущая кристаллам стандартные кристаллографические подходы для изучения кристаллических структур неприменимы к жидкостям [2,3]. Таким образом, парная корреляционная функция (ПКФ), которая измерима методами рентгеновского или нейтронного рассеяния, обычно является стандартными экспериментальными данными используемыми для структурного анализа [2,3]. По-сути, парная корреляционная функция является определённым образом отнормированным распределением вероятностей расстояний между парами частиц [1-3]. Таким образом, в ПКФ представлена структурная информация которая, по-сути, была усреднена по всем направлениям рассеяния. К тому-же эта структурная информация также усредняется по всем неэквивалентным окружениям различных частиц, а также по пространственным масштабам превосходящим размеры структурных неоднородностей среднего порядка. В силу этих обстоятельств, извлечение детальной структурной информации из ПКФ является трудной задачей [2,3]. В частности, обычно необходимо её тщательное моделирование. Необходимо отметить, что для атомарных систем, таких как расплавы металлов/сплавов и металлических стёкол, ПКФ является единственным прямым методом получения экспериментальной структурной информации [2,3]. Поэтому все свойства ПКФ которые являются в той или иной степени универсальными тщательно изучались и изучаются для разных экспериментальных и модельных систем [2-4].

Одной из характерных черт ПКФ является расщепление второго пика [2-7]. На под-рисунке (пРис.) (а) Рис. 3 это расщепление можно увидеть в интервале расстояний от ($r/\sigma=1.6$) до ($r/\sigma=2.25$). Подобное расщепление наблюдалось в системах твёрдых дисков и твёрдых шаров, причем, как в однокомпонентных так и бинарных [2-7]. Также такое расщепление наблюдалось в однокомпонентных и бинарных системах частиц взаимодействующих через разные парные и более сложные потенциалы [2-7]. Примерами таких систем служат модельные металлические стёкла и модельные системы коллоидных систем [2-7]. При этом, для коллоидных систем ПКФ можно рассчитать также из оптических измерений. Т.е.,

расщепление второго пика является универсальной чертой наблюдавшейся как в экспериментах по рассеянию на атомарных системах, так и в оптических измерениях на неупорядоченных системах макроскопических частиц [2-7]. Это поведение также наблюдается в многочисленных компьютерных экспериментах [2-7]. Рассмотрению геометрических конфигураций которые могут быть связаны с расщеплением второго пика было посвящено множество работ [2-7].

В частности, легко отметить три конфигурации частиц которые могут вносить вклад во второй пик в парной корреляционной функции [5, 2-7]. Первой такой конфигурацией является система двух (идеальных) тетраэдров с одной общей гранью. В этой конфигурации, расстояние между вершинами тетраэдров не лежащими на общей грани равно $a \cdot 2\sqrt{2/3} \approx a \cdot 1.63$, где a это расстояние между ближайшими соседями. Второй конфигурацией имеющей отношение к расщеплению второго пика в ПДФ является система двух равносторонних треугольников с общей стороной. В этой конфигурации, расстояние между вершинами треугольников не лежащими на общей стороне равно $a \cdot \sqrt{3} \approx a \cdot 1.73$. Третьей конфигурацией является система трёх частиц лежащих на одной прямой и, соответственно, расстояние между двумя крайними частицами равно $a \cdot 2$. На рис. 3(а) рассмотрим поведение синей кривой ПКФ. Для неё, расстояние между ближайшими соседями, т.е., положение первого пика равно $a/\sigma \approx 1.075$. Соответственно, $(a/\sigma) \cdot 1.63 \approx 1.75$, $(a/\sigma) \cdot 1.73 \approx 1.86$ и $(a/\sigma) \cdot 2 \approx 2.15$. Очевидно, что эти три расстояния весьма близки положениям трёх под-пиков второго пика синей кривой. Вопрос о том частью какого упорядочения на более больших пространственных масштабах являются рассмотренные конфигурации обсуждался во многих работах и этот вопрос по-прежнему является актуальным [2-7].

Вопрос который изучался нами на протяжении последних двух лет также имеет отношение к расщеплению второго пика в ПКФ. В частности, к третьей части расщеплённого второго пика. Мы, при изучении некоторых структурных свойств бинарной модели Коба-Андерсона, заметили, что некоторые частицы большего размера образуют приблизительно линейные цепочки частиц (приблизительно коллинеарные цепочки) [8]. Мы обнаружили, что в некоторых таких цепочках может быть до семи или восьми частиц. Примеры таких цепочек (коллинеаций) представлены на Рис. 1. При первоначальном поиске литературы, с нашей точки зрения достаточно тщательном, мы не обнаружили упоминания этого эффекта в нескольких обзорных статьях. Прямой поиск с помощью поисковиков на тему «approximately linear chains of particles» и «supercooled liquids» и «glass transition» также ничего настоящего полезного не дал. В силу этого обстоятельства мы решили два года назад изучить подобные цепочки. Забегая вперёд, мы отметим что в последствии мы нашли несколько упоминаний о таких приблизительно линейные цепочках. В частности, Д.Д. Бернал (J.D. Bernal) [9], который является одним из основоположников современных взглядов на структурную организацию жидкого состояния качественно описал такие цепочки в изучавшейся им однокомпонентной системе твёрдых шаров [10]. Это описание было представлено им в 1962/1964 г. в Бакерианской лекции связанной с присуждением ему одноименной (весьма престижной) награды за изучение структур жидкостей [10]. В частности, Бернал заметил, что появление таких цепочек согласуется с функцией углового распределения частиц представленной Г.Д. Скоттом и Д.Л. Мадером (G.D. Scott and D.L. Mader) [10]. Бернал также отметил, что такие коллинеации (collineations) могут вносить вклад в механизм диффузии [10]. Так, было предположено, что если вблизи одного из концов цепочки образуется «свободный объём», то сдвиг всей цепочки в направлении этого объёма может быть примером коллективной диффузии. Это предложение, очевидно, напоминает о впервые наблюдавшейся в 2001 году цепочко-образной диффузии [11]. Однако, проведённые нами исследования показывают, что эти два явления не связаны между собой.

Поистине удивительным является тот факт, что дальнейший поиск литературы показывает, что коллинеации частиц никогда не изучались систематически. Единственным найденным нами исследованием этого явления являются качественные наблюдения Бернала [10]. После него, этот эффект также упоминался в некоторых других статьях—всегда со ссылкой на лекцию Бернала. Однако, этот эффект никогда не изучался систематически. Таким образом, проведённая нами работа является первым систематическим изучением этого эффекта.

Выполненную нами работу условно можно разделить на две части. В первой части, мы непосредственно изучаем цепочки в бинарной модели Коба-Андерсона [4]. Существенным развитием, по сравнению с предыдущим годом, является рассмотрение вероятностной аналитической модели которая связывает ПКФ и угловую корреляционную функцию (УКФ). Угловая корреляционная функция описывает распределение вероятностей для углов образуемых, по отношению к выбранной центральной частице, двумя её ближайшими соседями. Нами было показано, что предложенная модель весьма хорошо описывает развитие коллинеаций различных длин в жидкости при понижении температуры. При этом, при применении модели, необходимо учитывать изменения с температурой в ПКФ и в УКФ. Другим важным результатом рассмотрения предложенной модели являются детали указывающие на то, что развитие некоторые черт в ПКФ и в УКФ является проявлением развития упорядочения на средних расстояниях. Другим важным результатом, является сравнение результатов полученных на конфигурациях жидкостей и на конфигурациях так-называемых врождённых (inherent) структур.

Смысл врождённые структур можно качественно продемонстрировать, проведя параллель с кристаллами [1]. В классическом кристалле, при ненулевой температуре, атомы колеблются вблизи своих положений равновесия. Врождённой структурой в данном случае является идеальный кристалл с неподвижными атомами в узлах идеальной кристаллической решётки. Модельный врождённый кристалл можно получить из реального модельного кристалла с колеблющимися атомами, например, методом наискорейшего спуска или методом сопряжённых градиентов. В сильно переохлаждённых жидкостях частицы также колеблются вблизи временных положений равновесия. При этом, частицы могут совершать тысячи полных колебаний до того как временные положение равновесия существенным образом изменятся. При переходе жидкость-стекло временные положения равновесия становятся почти постоянными. Если применить к положениям частиц в жидкости, например, метод наискорейшего спуска то получившаяся структура будет соответствовать некому локальному минимуму на потенциальной поверхности задаваемой координатами всех частиц [1].

Обычно, при рассмотрении врождённый структур, предполагается, что процесс перехода от обычных (родительских) структур к врожденным проявляет некие замаскированные колебаниями структурные свойства [1]. Результаты полученные нами указывают на то, что в процессе перехода некий порядок образовавшихся в обычной жидкости может разрушаться. Этот результат, с нашей точки зрения, весьма важен поскольку он указывает на то, что рассмотрение врождённых структур может не быть настолько полезным как это часто предполагается.

Во второй части нашей работы, мы изучали существование возможных связей между нашими результатами и другими исследованными ранее подходами к структурам переохлаждённых жидкостей [11-13].

В частности, мы рассмотрели возможную связь между:

- 1) Коллинеациями и дисклинационными линиями рассматриваемыми в подходах Франка и Каспера, а также в подходе основанном на рассмотрении геометрических фрустраций (нарушений) [12].

- 2) Коллинеациями и некоторыми кластерами частиц изучавшимися в подходе основанном на топологической классификации кластеров [13].
- 3) Коллинеациями и частицами который участвуют в цепочкообразном процессе диффузии [11].

Во всех трёх рассмотренных случаях, мы не нашли связи между коллинеациями и другими рассмотренными нами объектами.

В этом отчёте мы опишем результаты первой части выполненной работы.

2. ИЗУЧАВШАЯСЯ МОДЕЛЬ ЧАСТИЦ

В нашей работе мы моделировали бинарную систему частиц Коба-Андерсона [4]. Эта модель очень широко используется при исследованиях переохлаждённых жидкостей и перехода жидкость—стекло [1,4,11,13]. Модель Коба-Андерсона состоит из частиц большего и меньшего размера в соотношении 4:1. В модели потенциалы взаимодействия между частицами это модифицированные потенциалы Леннарда-Джонса. Потенциалы модифицированы так, чтобы энергии и силы взаимодействия между парами частиц становились равными нулю на конечном расстоянии.

Явная форма использовавшегося потенциала Коба-Андерсона следующая:

$$U_{ab}(r) = 4 \epsilon_{ab} [\phi_{ab}^{LJ}(r) + \phi_{ab}^D(r) + C_{ab}], \text{ если } r < r_{abc},$$

$$U_{ab}(r) = 0, \text{ если } r > r_{abc}$$

где

$$\phi_{ab}^{LJ}(r) = \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r} \right)^6,$$

$$\phi_{ab}^D(r) = \left[6 \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}} \right)^6 \right] \left(\frac{r}{r_{abc}} \right)^2,$$

$$C_{ab} = \left[7 \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}} \right)^{12} - 4 \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}} \right)^6 \right].$$

В приведённых выше уравнениях индексы (a) и (b) обозначают типы взаимодействующих частиц. Константа r_{abc} соответствует расстоянию обрезания потенциала для частиц типов (a) и (b) . Часть потенциала $\phi_{ab}^{LJ}(r)$ соответствует не модифицированному потенциалу Леннарда-Джонса. Часть $\phi_{ab}^D(r)$ обращает в ноль производную $U_{ab}(r)$ при $r = r_{abc}$. Константа C_{ab} обращает в ноль $U_{ab}(r)$ при $r = r_{abc}$.

В модели Коба-Андерсона, $\sigma = \sigma_{aa} = 1 \sigma$, $\sigma_{ab} = 0.8 \sigma$ и $\sigma_{bb} = 0.88 \sigma$, $\epsilon = \epsilon_{aa} = 1 \epsilon$, $\epsilon_{ab} = 1.5 \epsilon$, $\epsilon_{bb} = 0.5 \epsilon$. Массы частиц обоих типов одинаковы $m_a = m_b = m$. Расстояния обрезания $r_{abc} = 2.5 \sigma_{ab}$. Общая количественная плотность частиц в модели $\rho = N/V = (1.2)$.

3. ДЕТАЛИ МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

Для получения структур для анализа была применена методика обычно используемая при применении методов молекулярной динамики (МД). Моделирование структур осуществлялось в каноническом ансамбле, т.е., при постоянных NVT , где N , V и T количество частиц в системе, объём системы и температура соответственно [8].

Единицей измерения длины, σ , была выбрана длина σ_{aa} из определения потенциалов взаимодействия, где индекс (a) соответствует большим частицам. Единицей измерения энергии был выбран параметр $\epsilon = \epsilon_{aa}$. Единицей измерения времени параметр $\tau = \sqrt{m \sigma / \epsilon}$. Такие определения единиц измерений были использованы для обеих систем.

В нашем моделировании мы использовали программу по молекулярной динамике LAMMPS [14].

Первоначально рассматриваемые системы были приготовлены как простые кубические решётки с чередующимися плоскостями заполненными только частицами типа (a) или частицами типа (b) . В модели Коба-Андерсона на четыре плоскости частиц типа (a) приходилась одна плоскость частиц типа (b) . Далее частицам были случайным образом присвоены скорости в соответствии с распределением Максвелла. В дальнейшем в моделировании был использован термостат Нозе-Гувера. Далее система была расплавлена и перемешана при высокой температуре, когда диффузия протекает очень быстро [8].

В дальнейшем этапы охлаждения, релаксации и набора данных проводились обычным образом. Больше деталей о методике набора данных можно найти в [8]. Существенной деталью используемой в данной работе было то, что мы, для модели Коба-Андерсона, для надёжного набора данных, моделировали 10 эквивалентных систем содержащих по 8000 частиц каждая. Также мы моделировали 6 эквивалентных систем содержащих по 64000 частиц каждая для выяснения роли конечных размеров исследуемых систем.

Для структурного анализа конфигураций нами использовались написанные нами программы, а также общедоступные программы разработанные в других группах исследователей [13,15].

4. НАБЛЮДЕНИЕ КОЛЛИНЕАЦИЙ

Мы определяем коллинеацию $C(L, \alpha)$ как совокупность L частиц где каждая частица внутри коллинеации имеет два соседа и угол между двумя связями от выбранной частицы до её двух соседей в цепочке больше $(180^\circ - \alpha)$. Заметим, что согласно выбранному определению все частицы входящие в коллинеации типа $C(7, 10^\circ)$ также являются участниками коллинеаций $C(7, 15^\circ)$, а также участниками коллинеаций $C(6, 10^\circ)$.

Первые две строчки на Рис. 6 показывают мгновенные фотографии системы Коба-Андерсона состоящей из 8000 частиц. При этом, показаны только большие частицы формирующие коллинеации типа $C(7, 15^\circ)$.

Из сравнения фотографий соответствующих разным температурам видно, что существует тенденция увеличения количества частиц участвующих в коллинеациях при понижении

температуры. Последняя строчка на Рис. 6 демонстрирует статистический анализ количества частиц участвующих в коллинеациях. Например, Рис. 6(a) показывает распределение вероятностей для нахождения определённого количества частиц участвующих в коллинеациях $C(6,15^\circ)$. На практике, вместо числа частиц показана какая часть от всех больших частиц участвует в коллинеациях. Рис. 6(b,c) подобны Рис. 6(a), но они для цепочек типа $C(6,20^\circ)$ и $C(7,20^\circ)$.

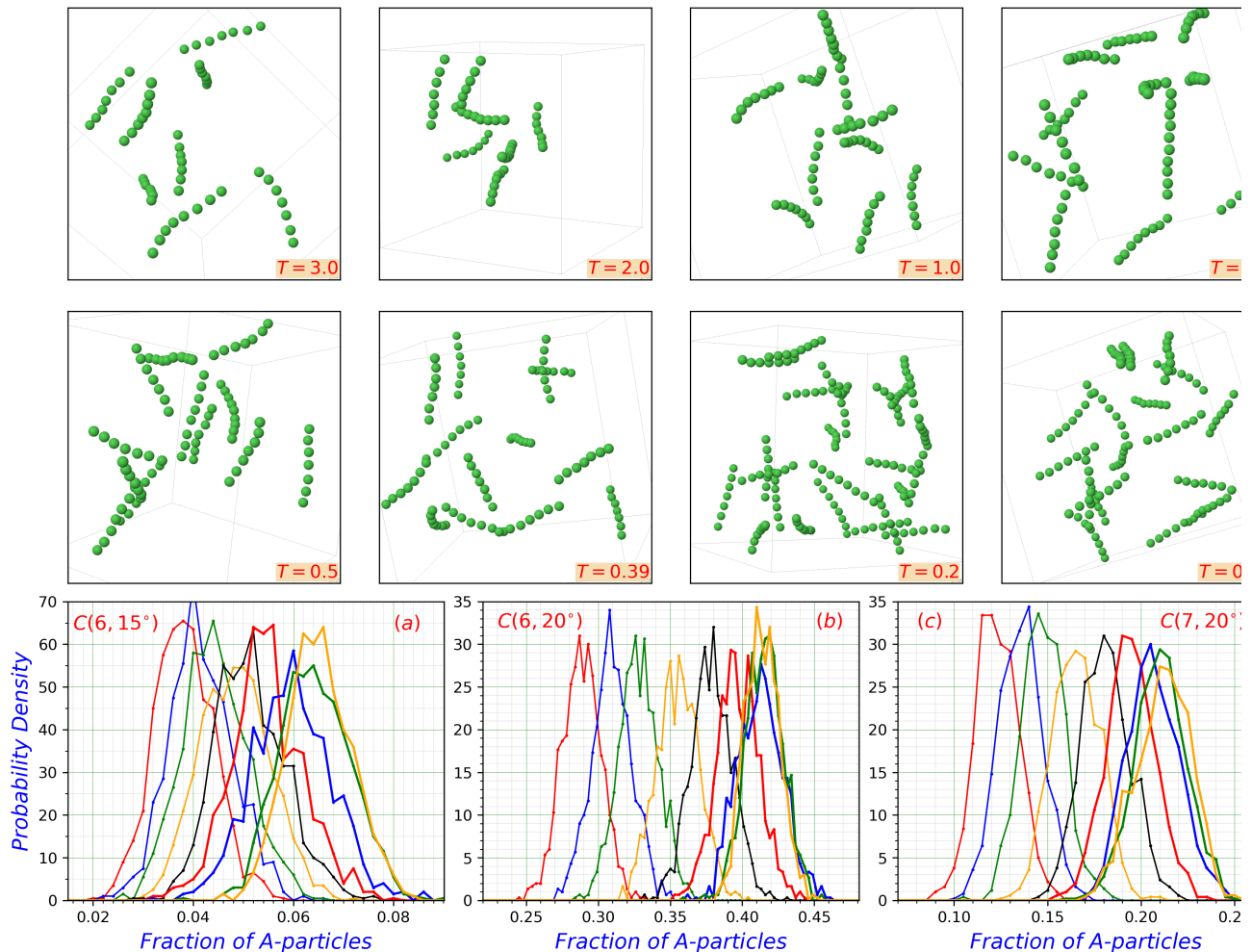


Рис. 1. Первая и вторая строчки показывают мгновенные конфигурационные снимки системы. При этом на снимках показаны только частицы образующие коллинеации. Из снимков следует, что при уменьшении температуры коллинеаций становится больше. В третьей строчке показаны вероятности того, что в мгновенной конфигурации во всех коллинеациях содержится определённая часть всех частиц системы. Части (a), (b), (c) соответствуют коллинеациям $C(6,15^\circ)$, $C(6,20^\circ)$, $C(7,20^\circ)$ соответственно, как указано на рисунке. Разные кривые вероятностей в частях (a), (b), (c) соответствуют разным температурам. Температуры в направлении слева направо следующие (в единицах ϵ): 3.0, 2.0, 1.5, 1.0, 0.7, 0.5, 0.39, 0.20, 0.05. Видно, что при уменьшении температуры кривые смещаются направо, т.е., количество частиц участвующих в коллинеациях всех типов увеличивается.

Рис. 2 содержит результаты дальнейшего статистического анализа касательно количества частиц участвующих в коллинеациях разных типов. В каждой отдельной строчке содержатся результаты для коллинеаций с фиксированным количеством частиц. Разные столбцы соответствуют разным предельным углам для коллинеаций. Три красные кривые на каждом под-рисунке (пР-ке) соответствуют результатам полученным на системах с ненулевыми

температурами—так называемых родительских (parent) структурах. Так средние красные кривые показывают как среднее количество частиц участвующих в коллинеациях зависит от температуры. Две другие красные кривые (сверху и снизу от среднего значения) показывают среднее значение плюс/минус сигма среднего значения.

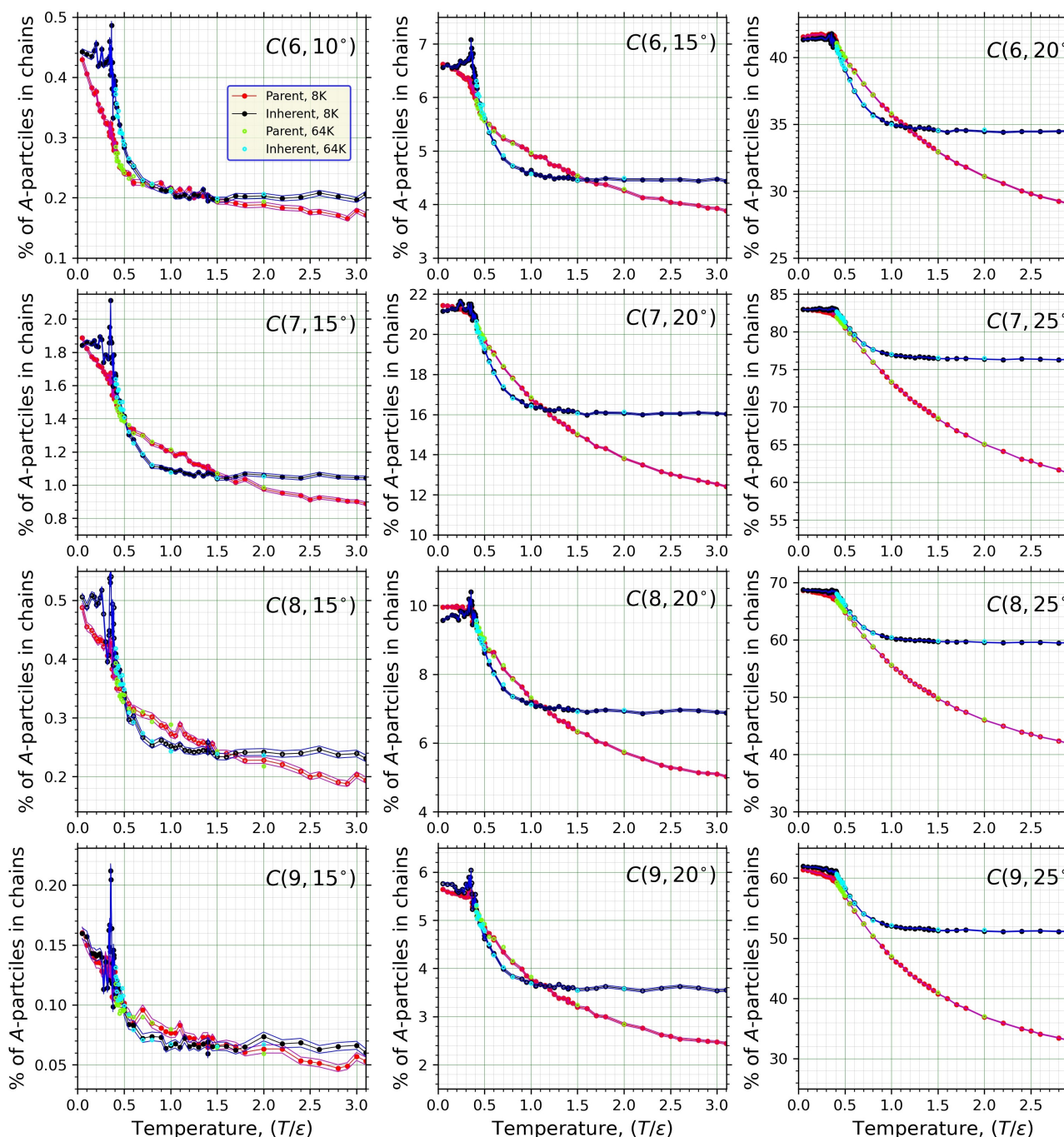


Рис.2. Зависимости среднего количества частиц участвующих в цепочках различных типов от температуры. На осях ординат показаны фракции больших частиц участвующих в цепочках по отношению к полному количеству больших частиц. Красные кривые показывают результаты полученные на «реальных» (родительских) структурах, а синие на «врождённых» (inherent) структурах (BC). Основные кривые были получены на системе содержащей 8000 частиц. Светло-зелёные точки и светло-голубые точки были получены на системе содержащей 64000 частиц. Заметим, что из рисунка следует, что температура при которой структура жидкости (или уже стекла) перестаёт изменяться на доступных нам временах релаксации равна примерно $T \approx 0.39 \epsilon$.

Из результатов видно, что средние значения количества частиц участвующих в коллинеациях увеличиваются при понижении температуры. Так для цепочек типа $C(6,15^\circ)$ фракция, f , частиц участвующих в цепочках увеличивается от $f \sim 3.8\%$ до $f \sim 6.8\%$. Для коллинеаций типа $C(6,20^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 28\%$ до $f \sim 42\%$. Для коллинеаций типа $C(7,15^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 0.9\%$ до $f \sim 1.9\%$. Наконец, для коллинеаций типа $C(7,20^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 12.5\%$ до $f \sim 21.0\%$.

Нужно отметить, что кривые описывающие количество частиц участвующих в коллинеациях в зависимости от температуры не демонстрируют особенностей вблизи температуры $T=1.0 \epsilon$, т.е., вблизи температуры где начинается развиваться динамическая неоднородность и где динамика существенным образом замедляется [1].

Синие кривые на Рис. 2 показывают результаты полученные на врождённых структурах (ВС). Из полученных результатов следует, что при $T > 1.0 \epsilon$ количество частиц участвующих в коллинеациях различных типов во ВС остаётся практически постоянным. С другой стороны, при понижении температуры ниже $T=1.0 \epsilon$ количество частиц участвующих в коллинеациях начинает возрастать при дальнейшем понижении температуры. Эти результаты подобны результатам полученным для зависимости от температуры потенциальной энергии врождённых структур [1]. Они указывают на то, что при понижении температуры ниже $T=1.0 \epsilon$ в жидкости начинают происходить сложные релаксационные процессы как структурные, так и динамические [1]. Образование коллинеаций частиц, видимо, является одним из таких процессов.

5. АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ПАРНОГО (ПКФ) И УГЛОВОГО (УКФ) РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

В следующей секции, мы представим модель связывающую функции радиального и углового распределений (ПКФ и УКФ) с количеством частиц в коллинеациях. Для того, чтобы оценить роль входящих в эту модель параметров необходимо достаточно детально проанализировать поведения ПКФ и УКФ и то как они эволюционируют с температурой.

Простым определением ПКФ является следующее [2-7]:

$$g_{AA}(r) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\langle \left\langle \frac{dN(r, r+\Delta)}{4\pi r^2 \Delta} \right\rangle \right\rangle_i,$$

где $dN(r, r+\Delta)$ это количество частиц в интервале расстояний от r до $r+\Delta$ по отношению к выбранной частице i . При этом, по всем частицам i в системе проводится усреднение. Если распределение частиц в системе однородно, то $g_{AA}(r) = \rho_0$, где ρ_0 это средняя плотность частиц.

Простым определением УКФ является следующее [10]:

$$\phi_{AA}(\omega) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left\langle \left\langle \frac{dN(\omega, \omega+\Delta)}{\Delta} \right\rangle \right\rangle_i,$$

где $\omega = (1/2)[1 - \cos(\theta)]$ и θ угол образуемый выбранной центральной частицей i и двумя её ближайшими соседями. Усреднение производится по всем соседям частицы i и также по всем

частицам i . Выбор ω в качестве аргумента УКФ связан с тем, что при таком выборе одинаковым интервалам ω соответствуют одинаковые площади на поверхности сферы определяемой ближайшими соседям в предположении симметричного распределения по азимутальному углу [10]. Легко показать, что если общее количество ближайших соседей для всех частиц равно N_c и эти соседи равномерно (однородно) распределены по поверхности сферы, то значение УКФ равно N_c и не зависит от ω . В дальнейшем мы будем рассматривать УКФ отнормированную на N_c . В этом случае, при однородном распределении ближайших соседей по поверхности сферы УКФ равна единице.

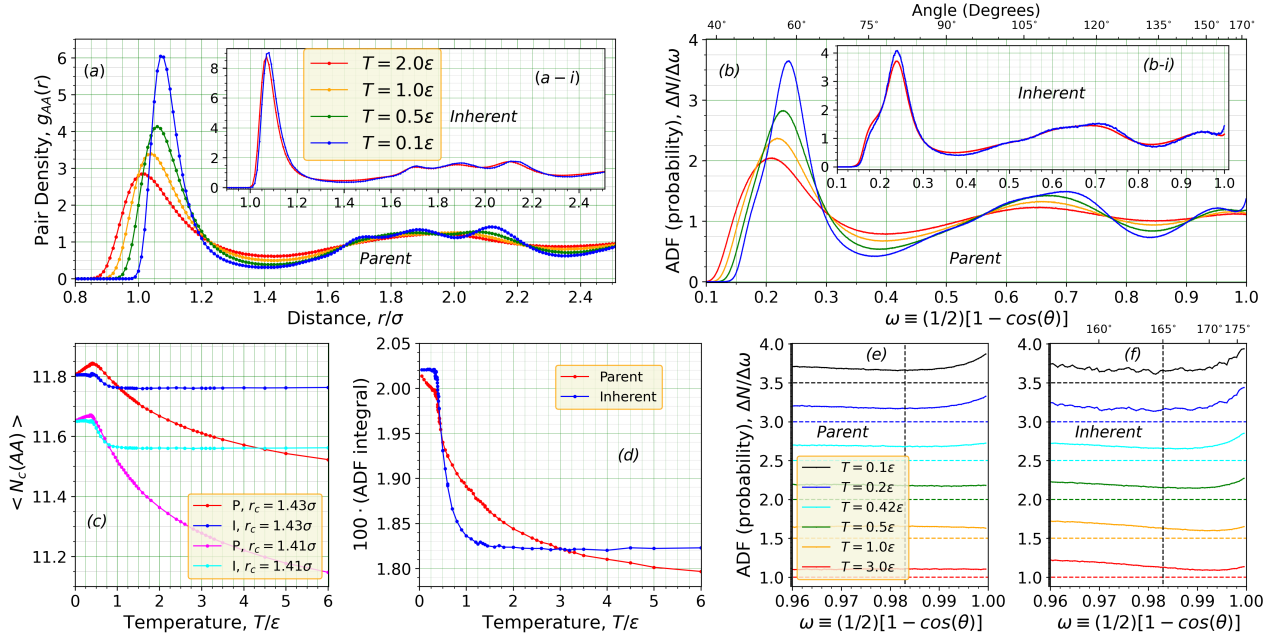


Рис. 3. (a) Парциальная ПКФ учитывающая только большие частицы в системе, $g_{AA}(r)$, при температурах показанных на внутреннем подрисунке, (a-i), на подрисунке (a). На основном подрисунке (пРис.) (a) показана ПКФ-я рассчитанная на переохлаждённой жидкости. На пРис.(a-i) показаны ПКФ-ии рассчитанные на врождённых структурах полученных из структур переохлаждённой жидкости. Заметим, что первый минимум в ПКФ-ии определяющий ближайших соседей расположен на расстоянии $(r/\sigma)=1.43$. (b) УКФ при тех же температурах, что и на пРис.(a). На внутреннем пРис. (b-i) показаны УКФ-ии рассчитанные на тах же врождённых структурах, что были использованы для расчётов ПКФ на пРис. на (a-i). Мы заинтересованы в поведении УКФ при $\omega=1$, т.е., при $\theta=180^\circ$. На пРис. (e) и (f) показаны УКФ вблизи $\omega=1$ для родительских и врождённых структур соответственно. На пРис. (e) и (f) каждая кривая соответствующая следующей более низкой температуре сдвинута вверх на 0.5 по отношению к кривой соответствующей предыдущей более высокой температуре. Горизонтальные прерывистые прямые соответствуют гипотетическим однородным распределениям $N_c=1$ по поверхности сферы. На пРис. (c), показана зависимость среднего парциального координационного числа от температуры. Две кривые на пРис.(c) соответствуют двум немного различающимся расстояниям отсечения, r_c . В обозначениях на пРис.(c) буквы «Р» и «I» соответствуют родительским (Parent) и врождённым (Inherent) структурам. Кривая на пРис. (d) показывает как интеграл от УКФ по области $\omega \in [0.983, 1]$ зависит от температуры. На пРис(d), показаны значения этого интеграла умноженного на 100. Показаны результаты для родительских и врождённых структур.

На пРис.3(а) показана парциальная ПКФ которая рассчитывается при рассмотрении только пар частиц типа «А». Первый минимум в ПКФ расположен примерно на расстоянии $r_c = 1.43 \sigma$. Это расстояние было выбрано в качестве границы отсечения в интеграле для расчёта $\bar{N}_c$. На п.Рис.3(а-і) показаны ПКФ рассчитанные на врождённых структурах.

В модели которую мы будем использовать для связи ПКФ, УКФ и количества частиц в коллинеациях предполагается, что количество ближайших соседей у всех частиц типа «А» (частиц большего размера) одинаково и равно $\bar{N}_c$. Мы также будем предполагать, что $\bar{N}_c$ зависит от температуры, как показано на пРис. 3(с), т. е. $\bar{N}_c$ соответствует интегралу от ПКФ по области первого пика ПКФ до первого минимума.

При рассмотрении модели, мы также будем предполагать, что УКФ для ближайших соседей также известна и что она также зависит от температуры. На пРис. 3(б) представлены несколько парциальных УКФ («ААА») при нескольких выбранных температурах. На внутреннем пРис.3(б-і), представлены результаты полученные на врождённых структурах. Показанные УКФ отнормированны на единицу.

В дальнейшем нас будут интересовать те коллинеации в которых все углы θ между связями формирующими коллинеации находятся в интервале $\theta \in [180^\circ - 15^\circ; 180^\circ]$. Этот интервал приблизительно соответствует интервалу $\omega \in [0.983; 1.0]$. На пРис.3(е,ф) показаны УКФ рассчитанные на родительских и врождённых структурах на большем масштабе который включает в себя указанный интервал ω . Этот интервал находится справа по отношению к вертикальным прерывистым линиям на пРис.-ах.

Обратим внимание на интересное и важное свойство показанных кривых в упомянутом интервале. Так, на пРис.3(е,ф) все кривые полученные из структур жидкости находятся выше горизонтальных линий соответствующих случаю однородного распределения частиц по поверхности сферы. Также заметим, что и для кривых полученных из родительских структур и для кривых полученных из врождённых структур расстояние между кривыми рассчитанными из структур и горизонтальными линиями увеличивается при понижении температуры.

Наиболее интересная черта в парциальной УКФ (ПУКФ) развивается когда жидкость при охлаждении превращается в стекло (это происходит приблизительно при $T/\epsilon \approx 0.4$).

В частности, в стекле происходит четко выраженное увеличение ПУКФ при приближении ω к единице, т.е., в интервале $(0.994 < \omega < 1.0)$. В ПУКФ рассчитанной на врождённых структурах это увеличение заметно для всех температур. Однако во врожденный структурах полученных из жидких структур при более низких температурах это увеличение больше. Особенно большое увеличение заметно на тех структурах которые были получены уже из «стеклянных» конфигураций.

Описанное в предыдущем параграфе поведение ПУКФ, как нам представляется, связано с тем, что быстрый переход от родительских структур ко врождённым в процессе мгновенного охлаждения не улавливает процессы сложной организации которые происходят с жидкостью в процессе медленного охлаждения. Описанное увеличение ПУКФ при приближении ω к единице вызывает два вопроса:

1) Должно ли это увеличение рассматриваться как характерная структурная черта «стеклянного» состояния? Очевидно, что увеличение УКФ при $\theta \approx 180^\circ$ имеет прямое отношение к развитию расщепления второго пика в ПКФ. В частности к тому, что расщепления пика наиболее выражено в «стеклянном» состоянии.

2) Является ли происхождение этого эффекта локальным или нелокальным.

Мы обсудим эти вопросы в контексте Рис. 4.

Далее, мы вводим следующий параметр необходимый для нашей модели. Мы определяем среднюю вероятность того, что для выбранной центральной частицы типа «А» и одного из её соседей типа «А» существует ещё один ближайших сосед типа «А» который расположен приблизительно в противоположном направлении от первого соседа. Т.е., мы вводим вероятность трёхчастичной коллинеации. Эта вероятность равна:

$$p_3 = (\bar{N}_c - 1) p_\omega = (\bar{N}_c - 1) \int_{\omega=0.983}^1 f_{PADF}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где $f_{PADF}(\omega)$ это угловая корреляционная функция. Значение $\omega=0.983$ соответствует углу $(180^\circ - 15^\circ)$. В выражении (1) мы использовали $(\bar{N}_c - 1)$ вместо $\bar{N}_c$ поскольку мы рассматриваем вероятность для второго соседа при уже выбранном первом соседе. Обозначение p_3 было использовано поскольку мы рассматриваем трёх-частичную коллинеацию.

На пРис. 3(с) показаны температурные зависимости интеграла из выражения (1) для родительских и врождённых структур. Из кривой соответствующей врождённым состояниям следует, что поведение этого «структурного» интеграла улавливает существование температуры T_x отмечающей переход к режиму где явно проявляются свойства потенциального ландшафта. Обычно при рассмотрении влияния потенциально ландшафта предполагается, что структурные изменения происходящие при T_x неясны [1]. Однако, в данном случае мы видим проявление этой температуры в чисто-структурной характеристике, что является необычным результатом.

Ещё одна необычная черта в поведении ПУКФ присутствует в интервале температур $0.5 < T < 3.0$. В этом интервале, ПУКФ рассчитанная на родительских структурах расположена выше кривой рассчитанной на врождённых структурах. Это поведения снова указывает на то, что некоторое структурное упорядочение присутствующее в жидкости разрушается при мгновенном охлаждении приводящем к врождённым структурам.

На пРис. 3(с) показана зависимость от температуры парциального координационного числа частиц типа «А» по отношению к выбранной центральной частице типа «А». Показаны две кривые отвечающие немного разным значениям расстояния отсечения. Представленные кривые были получены путём интегрирования кривых на пРис.3(а) и подобных им кривых при других температурах. Вызывает интерес тот факт, что кривая соответствующая родительским кривым явно указывает на температуру перехода жидкость-стекло, а кривая соответствующая врожденным структурам также демонстрирует существование температуры T_x [1].

6. МОДЕЛЬ СВЯЗЫВАЮЩАЯ УВЕЛИЧЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЧАСТИЦ В КОЛЛИНЕАЦИЯХ С ИЗМЕНЕНИЯМИ В ПАРНОЙ И УГЛОВОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИЯХ.

При обсуждении коллинеаций, наиболее естественный вопрос который можно задать касается количества частиц в коллинеациях определённого типа. Ответ на этот вопрос содержится в Рис.1,2. Однако, для того чтобы понять природу таких коллинеаций лучше задать несколько иной вопрос. В частности, лучше спросить какова вероятность того, что случайным образом выбранная частица типа «А» находится в начале (или в конце или в определенном положении) в цепочке определённого типа. Для определённости будем говорить о начале цепочки. Такая формулировка вопроса делает ответ практически очевидным:

$$W(L, \alpha) = \bar{N}_c \cdot [(\bar{N}_c - 1) p_\omega]^{L-2}, \quad (2)$$

где $W(L, \alpha)$ это, по определению, вероятность того, что выбранная частица находится в начале цепочки с количеством частиц L . При этом, углы между всеми связями в цепочке больше чем $180^\circ - \alpha$. Заметим, что в цепочке с L частицами количество углов равно $(L-2)$. Далее, $\bar{N}_c$ это координационное число выбранной частицы (в рассматриваемой модели оно одно для всех частиц типа «А») и одновременно это количество направлений в которых коллинеация начинающаяся на выбранной частице может быть направлена. Выбор этого направления, т.е., одной из соседних частиц, уже определяет направление коллинеации. Мы предполагаем, что вероятность того, что угол формируемый связью между второй и третьей частицами со связью между второй и первой частицами имеет «правильное» значение равна, согласно выражению (1), $(\bar{N}_c - 1) p_\omega$. Далее, мы предполагаем независимость вероятностей для углов. Так мы полагаем, что вероятность того, что угол формируемый связью между третьей и второй частицами со связью между третьей и четвёртой частицами также имеет «правильное» значение также равна $(\bar{N}_c - 1) p_\omega$. Если мы предположим, что вероятность того, что все углы в цепочки имеют «правильные» значения это произведение вероятностей для каждого угла в отдельности, то мы получим $[(\bar{N}_c - 1) p_\omega]^{L-2}$. С учётом того, что количество возможных направлений коллинеаций равно $\bar{N}_c$, мы получаем выражение (2).

Необходимо отметить, что $W(L, \alpha)$ может быть больше единицы. В этом случае, $W(L, \alpha)$ это, по-сути, количество коллинеаций рассматриваемого типа которые начинаются на средней частице.

На рис.-ах 4(b,c,d,e,f) представлены температурные зависимости $W(L, \alpha)$ для коллинеаций с количеством частиц $L=3,4,5,6,7$ и для угла $\alpha=15^\circ$. На рис. 4(b,c,d,e,f) красные кривые показывают результаты численно (прямо) рассчитанные на родительских структурах. Оранжевые кривые показывают результаты рассчитанные согласно формулам (1,2) исходя из ПКФ и УКФ. При этих расчетах температурная зависимость возникает из-за того, что $\bar{N}_c$ и p_ω зависят от температуры согласно кривым представленным на рис. 2(c,d). Далее, синие кривые на рис. 4(b,c,d,e,f) показывают результаты рассчитанные прямо на врождённых структурах, а чёрные кривые показывают результаты полученные из ПКФ и УКФ рассчитанных на врождённых структурах согласно формулам (1,2).

Заметим, что на рис. 4(b) $W(L, \alpha)$ for $L=3$ and $\alpha=15^\circ$ больше 2-х. Поэтому на рис. 4(a), для родительских структур, показано распределение вероятностей для «А»-частиц иметь определённое количество начинающихся на них коллинеаций типа $W(3, 15^\circ)$. Этот результат был получен из прямого анализа структур.

В выражении (2), в квадратных скобках, находится выражение $(N_c - 1) p_\omega$. Как мы уже упомянули выше, $(N_c - 1)$ использовалось в (2) вместо N_c поскольку, при построении трёх-частичной коллинеации, один из ближайших соседей центральной частицы уже выбран. Однако, представляет интерес развить интуитивное понимание того насколько существен выбор $(N_c - 1)$ вместо N_c для конечного результата, т. е., для оранжевых и черных кривых на рис. 4(b,c,d,e,f). На рис.4(d) представлены результаты изучения этого вопроса. Так, На рис.4(d) также представлены кривые где вместо выражения $(N_c - 1) p_\omega$ в (2) были использованы выражения $(N_c - 0.8) p_\omega$, $(N_c - 0.7) p_\omega$, $(N_c - 0.5) p_\omega$. Эти кривые помечены как $(PM - 0.8) p_\omega$, $(PM - 0.7) p_\omega$, $(PM - 0.5) p_\omega$. Обозначение PM происходит от (Parent Model). Из представленных кривых следует, что они весьма чувствительны к выбору $(N_c - 1) p_\omega$ вместо N_c .

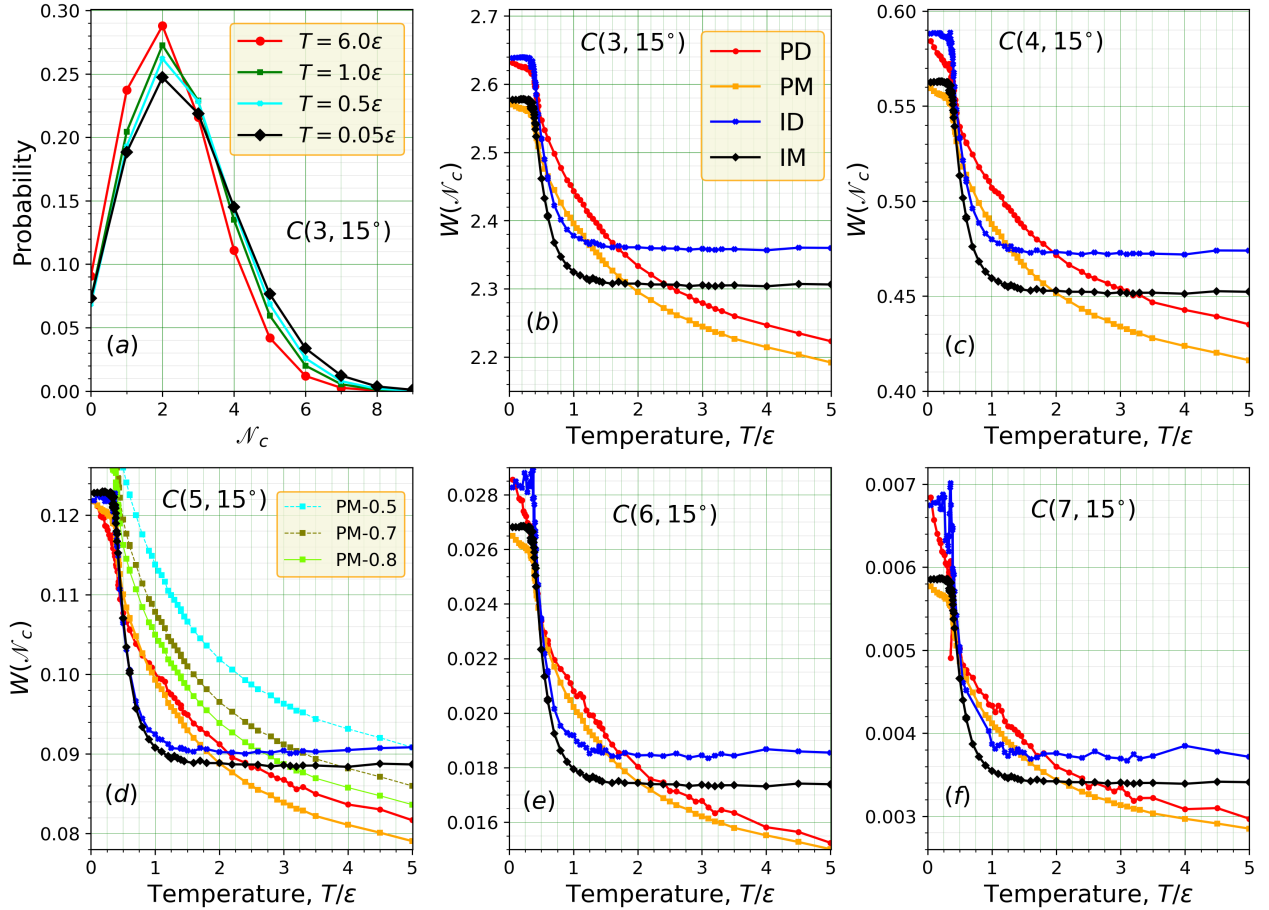


Рис. 4(b,c,d,e,f). Вероятности того, что случайно выбранная частица типа «А» находится в начале коллинеации определённого типа. На рис.-ах результаты прямых расчётов показаны вместе с результатами модельных вычислений по формулам (1,2) на основе рассчитанных ПКФ и УКФ. Надписи на рисунке обозначают PD (Parent Direct) -на основе прямого расчёта на родительских структурах. PM (Parent Model) -на основе модельных вычислений исходящих из ПКФ и УКФ рассчитанных на родительских структурах. Аналогичные обозначения ID (Inherent Direct) и IM (Inherent Model) имеем для результатов полученных на врождённых структурах. Эти обозначения имеют отношение к результатам представленным на рис.4(b,c,d,e,f). На рис.4(d), обозначение PM-0.5 соответствует модельной кривой описывающей родительские структуры. При этом, в вычислении по формуле (2) вместо $N_c - 1$ было использовано выражение $N_c - 0.5$. На рис.4(a) показано распределение вероятностей для случайно выбранной частицы находится в начале некоторого числа коллинеаций (это число указано на абсциссе).

7. ДРУГИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КАСАЮЩИЕСЯ КОЛЛИНЕАЦИЙ

В 2023-2025 гг. нами также были предприняты существенные усилия для выяснения наличия связи между коллинеациями и другими элементами структур которые рассматривались ранее. Как мы уже написали во введении, коллинеации ранее систематически не изучались.

В частности, нами рассматривались возможные связи с подходом к описанию структур жидкости через геометрические фрустрации (нарушения) [12,15]. Геометрическими фрустрациями/нарушениями (ГФ) в этом подходе являются дисклинационные линии. В ГФ-

подходе предполагается, что основным структурным мотивом в жидкости являются икосаэдры и тетраэдры [12,15]. Одним из результатов рассмотрения в рамках этого подхода является вывод о том, что пары атомов являющихся ближайшими соседями должны (в основном) иметь 5 общих ближайших соседей. Другим выводом этого подхода является заключение о том, что не должно существовать частиц у которых есть только одна связь с 6-ю или 4-мя общими соседями. Такие связи, в ТФ-подходе связываются с дисклинационными линиями [12,15].

Мы не будем здесь детально описывать полученные результаты. С нашей точки зрения, они указывают на то, что подход основанный на рассмотрении икосаэдров может быть не применим к рассматриваемой нами модели Коба-Андерсона [13]. В любом случае, в результате проведённых нами рассмотрений мы изучили локальные окружения частиц формирующих коллинеации, а также окружения связей входящих в линейные цепочки. Полученные результаты говорят о том, что существуют систематические, но незначительные отличия в окружении частиц формирующих цепочки от окружений средних частиц. Для более детального выяснения возможной связи коллинеаций с дисклинационными линиями необходимо рассмотреть коллинеации и дисклинации в системе частиц для которой икосаэдры являются локальной структурой с минимальной энергией.

Мы также изучили связь между коллинеациями и локальными кластерами на основе подхода называемого методом топологической классификацией кластеров (ТКК) [13]. В частности, в рамках этого подхода было показано, что одной из структур с минимальной локальной энергией является квадратная двухвершинная антипризма, т.е., система из шести частиц с квадратом в основании и двумя вершинами по обе стороны от этого квадрата [13]. Это, очевидно, структура которая сильно отличается от тетраэдра. Поэтому мы и написали выше, касательно ГФ-подхода, что неочевидно, что стандартные результаты этого подхода применимы к системе Коба-Андерсона. Наши исследования связи между коллинеациями и некоторыми кластерами частиц рассматриваемыми в рамках ТКК-подхода не выявили связи между этими геометрическими структурами.

Наконец, мы исследовали связь между коллинеациями и теми наиболее мобильными частицами для которых процесс диффузии протекает цепочкообразным образом. В переохлаждённых жидкостях такие частицы составляют примерно 2.5% от общего числа частиц. Наличие связи между этими двумя группами также не было выявлено [11].

В процессе выяснения наличия связи между коллинеациями, ТКК-кластерами и частицами которые перемещаются цепочкообразным образом мы выяснили, что статистически частицы составляющие коллинеации немного медленнее среднего.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами был изучен феномен образования коллинеаций в модельной системе Коба-Андерсона. Видимо, это первое систематическое изучение этого феномена. Феномена о котором впервые сообщил Д.Д. Бернал в своей Бакерианской лекции в 1962 г.

Основным результатом является предложенная модель связывающая количество коллинеаций с парной (ПКФ) и угловой (УКФ) корреляционными функциями и демонстрация того, что модель весьма хорошо описывает коллинеации.

Зависимость от температуры количества частиц в коллинеациях указывает на то, что коллинеации являются частью сложного структурного порядка развивающегося при охлаждении в переохлаждённых жидкостях и стёклах.

Изучение вопроса о связи коллинеаций с другими, ранее изучавшимися, структурными и динамическими явлениями указывает на то, что коллинеации, вероятно, являются независимым феноменом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] P.G. Debenedetti and F.H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410:259, (2001).
- [2] C.P. Royall and S.R. Williams. The role of local structure in dynamical arrest. *Phys. Rep.*, 560:1, (2015).
- [3] H. Tanaka, H. Tong, R. Shi and J. Russo. Revealing key structural features hidden in liquids and glasses. *Nat. Rev. Phys.* 1: 333, (2019).
- [4] W. Kob and H.C. Andersen. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function. *Phys. Rev. E*, 51:4626, (1995).
- [5] J.L. Finney. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 319:479, (1970).
- [6] S.P. Pan, J.Y. Qin, W.M. Wang, and T.K. Gu. Origin of splitting of the second peak in the pair-distribution function for metallic glasses. *Phys. Rev. B*, 84:092201, (2011).
- [7] V.P. Voloshin and Yu. I. Naberukhin. On the origin of the splitting of the second maximum in the radial distribution function of amorphous solids. *J. Struct. Chem.*, 38:62, (1997).
- [8] V. A. Levashov, Concerning the formation of chains of particles in the Kob-Andersen (4:1) and Wahnström (1:1) model liquids on cooling and supercooling. *ArXiv:2209.07981* (2022).
- [9] Джон Десмонд Бернал (J.D. Bernal): http://hrono.ru/biograf/bio_b/bernaldd.php
- [10] J.D. Bernal. The Bakerian lecture, 1962. The structure of liquids. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 280:299, (1964).
- [11] C. Donati, J.F. Douglas, W. Kob, S.J. Plimpton, P.H. Poole, and S.C. Glotzer. Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2338, (1998).
- [12] D.R. Nelson. Order, frustration, and defects in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28:5515, (1983).
- [13] A. Malins, J. Eggers, H. Tanaka, and C.P. Royall. Lifetimes and lengthscales of structural motifs in a model glassformer. *Faraday Discuss.*, 167:405, (2013).
- [14] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comp. Phys.*, 117:1, (1995).
- [15] P.M. Derlet. Correlated disorder in a model binary glass through a local SU(2) bonding topology. *Phys. Rev. Mater.*, 4:125601, (2020).

