DOI: 10.17725/rensit.2020.12.161

Переход в стекло в двумерной системе с потенциалом с отрицательной кривизной

Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н.

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, http://www.hppi.troitsk.ru/
Троицк, Москва 108840, Российская Федерация

E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, ryzhov@hppi.troitsk.ru

Поступила 01.03.2020, рецензирована 10.03.2020, принята 16 03.2020

Аннотация: **В работе изучается фазовая диаграмма двумерной системы с потенциалом с отрицательной кривизной. В предыдущих работах было установлено, что фазовая диаграмма этой системы содержит несколько различных упорядоченных фаз (треугольные кристаллы с низкой и высокой плотностью, квадратный кристалл и додекагональный квазикристалл). Однако, на фазовой диаграмме остался участок, структура которого не была идентифицирована. В данной работе мы изучаем структурные и динамические свойства системы в этой области температур и давлений и показываем, что в этой области система претерпевает переход в стекло. Основываясь на вычислениях коэффициента диффузии, мы вычисляем температуру перехода в стекло и наносим ее на фазовую диаграмму.**

Ключевые слова: **двумерная система с потенциалом с отрицательной кривизной, фазовая диаграмма, упорядоченные фазы, переход в стекло**

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.20.Ne

Благодарности. Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», http://ckp.nrcki.ru". Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 19-12-00092).

Для цитирования: Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н. Переход в стекло в двумерной системе с потенциалом с отрицательной кривизной. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):161-166; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.161.

Glass transition in a two-dimensional core-softened system

Yuri D. Fomin, Elena N. Tsiok, Valentin N. Ryzhov

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of RAS, http://www.hppi.troitsk.ru/
Troitsk, Moscow 108840, Russian Federation

E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, ryzhov@hppi.troitsk.ru

Received March 01, 2020; reviewed March 10, 2020; accepted March 16, 2020

Abstract. **In the present paper we study a phase diagram of a model core-softened system in two dimensions. Previous studies of this system shown that the phase diagram of this system contains several ordered phases (low and high-density triangular phases, square phase and dodecagonal quasicrystal). However, there is a region of (P,T) parameters where the structure has not been identified. In the present paper we study the structure and dynamical properties of the system in this region and show that it experiences glass transition. Basing on the temperature dependence of the diffusion coefficient we estimate the glass transition temperature and place it on the phase diagram.**

Keywords: **two-dimensional core-softened system, phase diagram, ordered phases, glass transition**

PACS numbers: 61.20.Gy, 61.20.Ne

Acknowledgments. The work was performed using the equipment of the collective use center "Complex for modeling and data processing of mega-class research facilities of the Research Center" Kurchatov Institute", http://ckp.nrcki.ru". The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 19-12- 00092).

For citation: Yuri D. Fomin, Elena N. Tsiok, Valentin N. Ryzhov. Glass transition in a two-dimensional core-softened system. *RENSIT,* 2020, 12(1):161-166; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.161.

Содержание

1. **Введение (162)**
2. **Система и методы (163)**
3. **Результаты (163)**
4. **Выводы (165)**

Литература (166)

1. ВВЕДЕНИЕ

Переход в стекло является одной из наиболее трудных задач физики конденсированного состояния. Несмотря на более чем вековую историю изучения этого вопроса мы до сих пор далеки от понимания природы перехода жидкостей в стекло. Одна из трудностей, возникающих при изучении стеклообразующих жидкостей, связана с тем, что, как правило, сами эти жидкости являются весьма сложными [1]. Так, в экспериментальных работах по изучению перехода в стекло чаще всего исследуются органические жидкости (молекулярные вещества), сплавы металлов (металлические стекла), жидкости, образующие сетчатые структуры (network forming liquids) и т.д. Из приведенных примеров видно, что все это достаточно сложные системы. Принципиально важным является тот факт, что в большинстве случаев переход в стекло наблюдается в многокомпонентных системах. В тоже время однокомпонентные системы большей частью достаточно легко кристаллизуются, что не позволяет наблюдать в них переход в стекло. Однако переход в стекло был найден в ряде однокомпонентных систем методами компьютерного моделирования [2-4]. Это особенно важно ввиду большей простоты однокомпонентных систем по сравнению с многокомпонентными, что позволяет выявить некие общие свойства стеклообразующих жидкостей, которые будут важны для понимания наиболее общих закономерностей перехода в стекло.

При рассмотрении двумерных (2D) систем ситуация усложняется еще больше. Дело в том, что в двумерных системах имеют место так называемые «долгоживущие хвосты» автокорреляционной функции скорости, благодаря которым коэффициент диффузии остается конечным даже при очень низких температурах [5]. Поэтому двумерные системы гораздо меньше склонны к переходу в стекло, чем трехмерные [6]. Тем не менее, в некоторых 2D системах так же было обнаружено формирование стекла [7-9].

В работах [7-9] изучалась система с потенциалом Леннарда-Джонса с добавлением гауссовой ступеньки (Lennard-Jones-Gauss system (LJG)). Благодаря наличию ступеньки система относится к семейству так называемых потенциалов с отрицательной кривизной. Поведение этой системы в трехмерном пространстве было изучено в большом количестве публикаций [10-14], однако ее фазовая диаграмма до сих пор не известна. В большинстве публикаций обсуждаются свойства жидкости с потенциалом LJG [10-14]. В трехмерном случае эта жидкость демонстрирует очень сложное поведение с большим количеством аномальных свойств, наблюдаемых в воде, например, аномалией плотности [13], диффузии [14], структурной аномалией [13] и нестандартным поведением вязкости [10, 11]. Изменяя параметры потенциала в системе LJG можно стабилизировать двумерные и трехмерные квазикристаллические фазы [15, 16]. Кроме того, в работе [17] было показано, что эта система может быть легко переведена в стекло.

Как уже указывалось, система LJG относится к классу систем с потенциалами с отрицательной кривизной (в англоязычной литературе используется так же термин «core-softened systems»). Известно, что системы с потенциалами с отрицательной кривизной характеризуются сложным поведением [18]. Более того, их поведение сильно зависит не только от функционального вида потенциала взаимодействия, но и от параметров потенциала: даже небольшие изменения в параметрах взаимодействия могут привести к очень существенному изменению поведения системы. В наших предыдущих работах была предложена система с потенциалом с отрицательной кривизной, которую было предложено называть системой с потенциалом с отталкивающим плечом (Repulsive Shoulder System (RSS)). Потенциал взаимодействия частиц в этой системе задается выражением

$$U(r)/\varepsilon = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + 0.5(1-\tanh(k(r-\sigma_1))).$$

Параметры ε и σ задают масштабы энергии и длины в системе, и ниже будут использоваться, как единица энергии и длины соответственно: $U' = U/\varepsilon$, $l' = l/\sigma$. Так как будут использоваться только эти безразмерные единицы, то «штрихи» будут опускаться. Параметр k в нашей работе выбран равным 10.0. Параметр σ_1 определяет ширину отталкивательной ступеньки. На **рис. 1** показан вид потенциала RSS для $\sigma_1 = 1.35$.

Поведение системы RSS было подробно изучено в ряде работ, как в трехмерном [3, 19-22], так и в двумерном [23-27] случаях. Было показано, что для потенциала с $\sigma_1 = 1.35$ фазовая диаграмма трехмерной системы оказывается чрезвычайно сложной, так как в ней наблюдается большое количество кристаллических фаз. Кроме того, при этих параметрах в системе был обнаружен переход в стекло [3, 4]. При этом небольшое изменение ширины ступеньки до $\sigma_1 = 1.37$ приводит к тому, что вместо стекла в системе появляется фаза додекагонального квазикристалла [28,29]. Кроме того, в этой системе были обнаружены многочисленные водоподобные аномальные свойства в жидкой фазе, которые также оказались чрезвычайно чувствительны к параметрам потенциала [20-22].

В работах [23-27] было произведено изучение фазовой диаграммы двумерной RSS системы с $\sigma_1 = 1.35$. Было показано, что на фазовой диаграмме этой системы наблюдается три кристаллические фазы: треугольный кристалл с низкой плотностью, квадратный кристалл и треугольный кристалл с высокой плотностью. Кроме того, между квадратным и треугольным кристаллом с высокой плотностью возникает область устойчивого додекагонального квазикристалла [27]. В тоже время структура системы в области фазовой диаграммы между треугольным кристаллом с низкой плотностью и квадратным кристаллом идентифицирована не была.

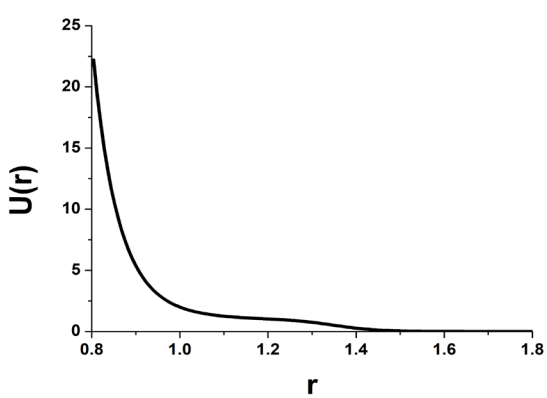

Рис. 1. *Потенциал системы RSS с $\sigma_1 = 1.35$.*

В настоящей работе методами компьютерного моделирования мы изучаем поведение двумерной системы RSS в области фазовой диаграммы между треугольной фазой с низкой плотностью и квадратным кристаллом. Мы показываем, что за время нашего моделирования в системе не образуется упорядоченной фазы, то есть кристалла или квазикристалла. В то же время, при уменьшении температуры динамика системы становится чрезвычайно медленной. На этом основании мы делаем вывод, что система претерпевает переход в стекло.

2. СИСТЕМА И МЕТОДЫ

В настоящей работе мы моделируем двумерную систему из 20000 частиц в прямоугольной коробке с периодическими граничными условиями, стороны которой относятся, как $L_x/L_y = 3^{1/2}/2$. Система моделируется в каноническом NVT-ансамбле (постоянное число частиц N, объем V и температура T). Шаг по времени равен $dt = 0.001$. Сначала система моделируется $5\cdot10^7$ шагов для термализации. Потом моделирование продолжается еще $2\cdot10^7$ шагов для вычисления свойств системы. На этом этапе моделирование производится в микроканоническом NVE-ансамбле (вместо фиксированной температуры фиксируется внутренняя энергия E).

В моделировании вычисляется уравнение состояния системы и ее внутренняя энергия. Структурные свойства системы описываются радиальными функциями распределения и дифракционными картинами. Для описания динамических характеристик системы вычисляется среднеквадратичное смещение, по которому методом Эйнштейна определяется коэффициент диффузии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Начнем изучение поведения системы с уравнений состояния. На **рис. 2** показаны уравнения состояния вдоль ряда изотерм (панель *a*) и изохоры $\rho = 0.7$ (панель *b*). Видно, что на изотермах системы возникают две области, в которых поведение системы изменяется: при плотности порядка 0.6 и плотности порядка 0.77.

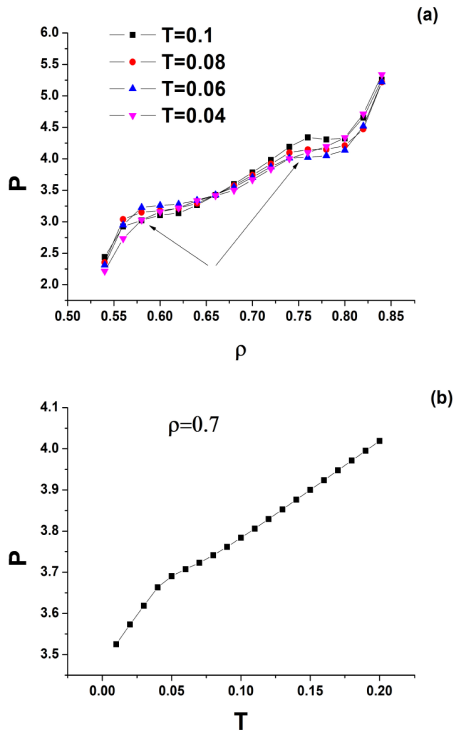

Рис. 2 *Уравнения состояния системы (a) вдоль ряда изотерм и (b) вдоль изохоры* $\rho = 0.7$. *Стрелками на панели (a) показаны особенности, связанные с плавлением треугольного и квадратного кристаллов.*

Причина этих изменений была описана в наших предыдущих публикациях: первая область соответствует плавлению треугольного кристалла, а вторая – переходу жидкости в квадратный кристалл. В тоже время из поведения изохоры видно, что при температуре порядка $T = 0.06$ на уравнении состояния появляется перегиб. Таким образом, при охлаждении жидкости также наблюдается некая трансформация, природа которой до сих пор не была установлена. Из этого можно заключить, что в промежутке между треугольным и квадратным кристаллами при низких температурах наблюдается какая-то фаза, структура которой до сих пор не расшифрована. Именно установление природы этой фазы и является целью данной статьи.

Для того, чтобы описать структурные изменения в системе мы вычисляем радиальные функции распределения (РФР). На **рис. 3***a* показаны РФР системы при плотностях от тех, которые соответствуют треугольному кристаллу, до тех, которые соответствуют квадратному при низкой температуре $T = 0.001$. РФР кристаллических фаз представляют собой набор чрезвычайно узких высоких

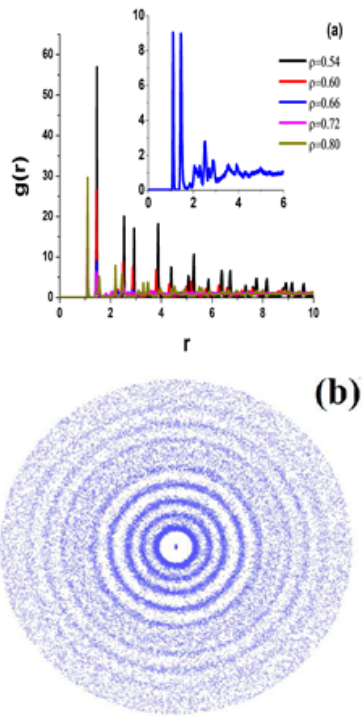

Рис. 3. (*a*) *Радиальные функции распределения системы при* $T = 0.001$ *и ряде плотностей.* (*b*) *Дифракционная картина системы при* $T = 0.001$ *и* $\rho = 0.66$.

пиков, что соответствует кристаллам при низкой температуре. В тоже время, РФР при промежуточных плотностях выглядят качественно по-другому. Здесь наблюдаются два относительно высоких пика (хотя и существенно ниже, чем у кристаллических фаз). При этом при увеличении расстояния РФР принимает вид, характерный для жидкости. Из этих наблюдений можно сделать вывод, что в системе наблюдается достаточно сильное локальное упорядочение, но не квазидальний порядок, характерный для двумерных кристаллов. Полученные выводы подтверждаются вычисленными дифракционными картинами (рис. 3*b*), которые также соответствуют неупорядоченному состоянию.

Полученные структурные данные позволяют предположить, что при понижении температуры система претерпевает переход в стекло. Для того, чтобы проверить это, были произведены вычисления динамических свойств системы. Мы вычисляли среднеквадратичное смещение частиц. Результаты вычислений при $\rho = 0.7$ и разных температурах показаны на **рис. 4**. Видно, что при высоких температурах среднеквадратичные смещения частиц имеют вид, характерный

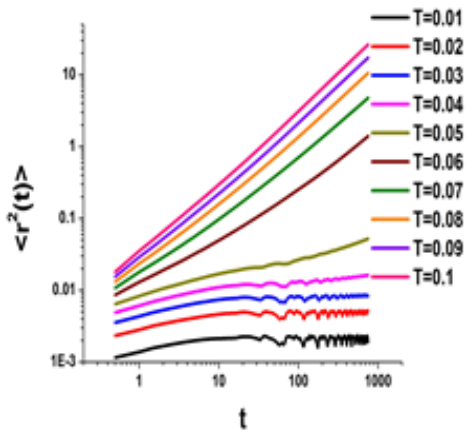

Рис. 4. *Среднеквадратичное смещение частиц при плотности* $\rho = 0.7$ *и ряде температур.*

для жидкости. В тоже время при понижении температуры кривые «выходят на полку», то есть диффузия в системе пропадает. Отсутствие дальнего порядка в совокупности с чрезвычайно низким коэффициентом диффузии позволяет утверждать, что система действительно перешла в стекло.

Для того, чтобы оценить температуру перехода в стекло, мы вычисляем коэффициент диффузии и аппроксимируем полученные результаты законом Фогеля-Фульхера-Таммана (ФФТ):

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0}\exp\left(\frac{A}{T - T_g}\right),$$

где T_g – температура перехода в стекло, а A и D_0 – подгоночные коэффициенты. На **рис. 5***ab* показаны рассчитанные коэффициенты диффузии и их аппроксимация законом ФФТ. Из полученных результатов получается, что $T_g = 0.0328$.

Таким образом, мы получаем, что в области между треугольным кристаллом с низкой плотностью и квадратным кристаллом система претерпевает переход в стекло. Полученный результат позволяет закрыть щель с неизвестной фазой на фазовой диаграмме, полученной в предыдущих работах. Уточненная фазовая диаграмма показана на **рис. 6**.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе было произведено изучение структурных и динамических свойств системы с потенциалом с отрицательной кривизной в двумерном пространстве. Изучение фазовой

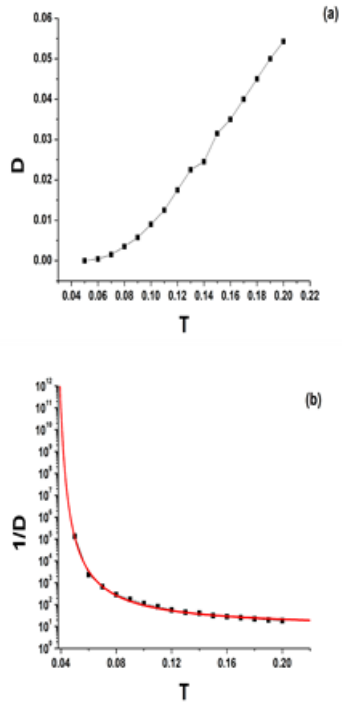

Рис. 5. *(a) Коэффициент диффузии системы при* $\rho = 0.7$ *и ряде температур. (b) Обратный коэффициент диффузии (символы) и их аппроксимация законом ФФТ (линия).*

диаграммы этой системы в предыдущих работах не позволило идентифицировать фазу между треугольным кристаллом с низкой плотностью и квадратным кристаллом. Проведенный в данной

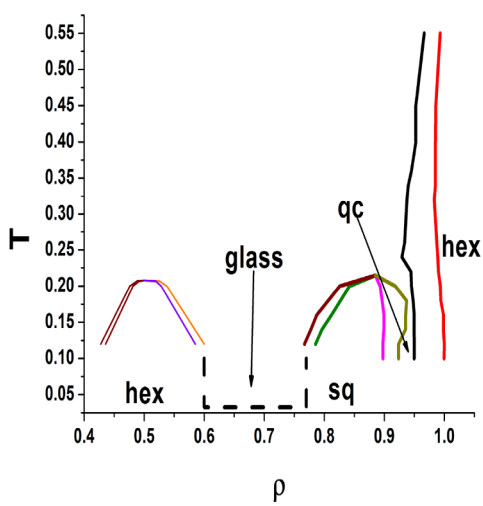

Рис. 6. *Фазовая диаграмма двумерной системы RSS с* $\sigma_1 = 1.35$. *Сплошными линиями показаны линии плавления в изотропную жидкость и линии перехода между различными кристаллическими фазами: hex – треугольная фаза, sq – квадратная фаза, qs – квазикристалл. Пунктирной линией схематически обозначена область перехода системы в стекло (glass) при охлаждении.*

работе анализ показывает, что в этой области параметров система претерпевает переход в стекло.

ЛИТЕРАТУРА

1. Binder K, Kob W. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics.* World Scientific Publishing Company, 2005.
2. Dzugutov M. *Phys. Rev. A*, 1992, 46:R2984-2987.
3. Fomin YuD, Gribova NV, Ryzhov VN, Stishov SM, Frenkel D. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129:064512.
4. Ryltsev RE, Chtchelkatchev NM, Ryzhov VN. *Phys. Rev. Lett.,* 2013, 110:025701.
5. Hansen JP, McDonald IR. *Theory of Simple Liquids*, 2013, Elsevier.
6. Flenner E, Szamel G. *Nature Comm.*, 2015, 6:7392.
7. Mizuguchi T, Odagaki T. *Cent. Eur. J. Phys.*, 2009, 7(3):479-482.
8. Mizuguchi T, Odagaki T, Umezaki M, Koumyou T, Matsui J. *AIP Conference Proceedings*, 2008, 982, 234.
9. Thi Nhu Tranh D, Van Hng V, Thi Thu Hanh T. *Mater. Research Express,* 2008, 5:015205.
10. Fomin YuD, Ryzhov VN. *Physics Letters A,* 2013, 377:14691473.
11. Egorov SA. *J. Chem. Phys.*, 2008, 128:174503.
12. Zhou S, Solana JR. *Mol. Phys.*, 2017, 116:491-506.
13. de Oliveira AB, Barbosa MC, Netz PA. *Physica A*, 2007, 386:744-747.
14. Netz PA, Raymundi JF, Camera AS, Barbosa MC. *Physica A*, 2004, 342:4853.
15. Engel M, Trebin H-R. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98:225505.
16. Engel M, Trebin H-R. *Philosophical Magazine,* 2008, 88:1959-1965.
17. Vo Van Hoang, Odagaki T. *Solid State Communications*, 2010, 150:19711975.
18. Ryzhov VN, Tareyeva EE, Fomin YuD, Tsiok EN. *Phys. Usp.*, 2019, DOI: 10.3367/UFNe.2018.04.038417.
19. Gribova NV, Fomin YuD, Frenkel D, Ryzhov VN. *Phys. Rev. E*, 2009, 79:051202.
20. Fomin YuD, Ryzhov VN, Gribova NV. *Phys. Rev. E*, 2010, 81:061201.
21. Fomin YuD, Tsiok EN, Ryzhov VN. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135:124512.
22. Fomin YuD, Tsiok EN, Ryzhov VN. *Eur. Phys. J. Special Topics,* 2013, 216:165173.
23. Dudalov DE, Fomin YuD, Tsiok EN, Ryzhov VN. *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, 510: 012016.
24. Dudalov DE, Tsiok EN, Fomin YuD, Ryzhov VN. *J. Chem. Phys.*, 2014, 141:18C522.
25. Tsiok EN, Dudalov DE, Fomin YuD, Ryzhov VN. *Phys. Rev. E*, 2015, 92:032110.
26. Dudalov DE, Fomin YuD, Tsiok EN, Ryzhov VN. *Soft Matter*, 2014, 10:4966.
27. Kryuchkov NP, Yurchenko SO, Fomin YuD, Tsiok EN, Ryzhov VN. *Soft Matter,* 2018, 14:2152-2162.
28. Ryltsev R, Klumov B, Chtchelkatchev N. *Soft Matter*, 2015, 11:6991.
29. Fomin YuD. *Physics and Chemistry of Liquids,* 2019, DOI: 10.1080/00319104.2019.1698043.
30. Ryzhov VN, Tareyeva EE, Fomin YuD, Tsiok EN. *Physics-Uspekhi,* 2017, 60:857. DOI: 10.3367/UFNe.2017.06.038161.
31. http://lammps.sandia.gov/

Фомин Юрий Дмитриевич
д.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Росиия
fomin314@mail.ru

Циок Елена Николаевна
к.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Росиия
ena314@mail.ru

Рыжов Валентин Николаевич
д.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Росиия
ryzhov@hppi.troitsk.ru.