Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Особенность типа “ласточкин хвост” и переход стекло–стекло в системе коллапсирующих твердых сфер, *ТМФ*, 2011, том 167, номер 2, 284–294

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6640>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.95.254.165

26 апреля 2023 г., 15:05:46

© 2011 г. В. Н. Рыжов*, Е. Е. Тареева*, Ю. Д. Фомин*

ОСОБЕННОСТЬ ТИПА “ЛАСТОЧКИН ХВОСТ” И ПЕРЕХОД СТЕКЛО–СТЕКЛО В СИСТЕМЕ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ ТВЕРДЫХ СФЕР

В приближении связанных мод рассмотрен переход в стекло в системе коллапсирующих твердых сфер (система с потенциалом твердых сфер, к которому добавлена отталкивающая ступенька). Предложено приближение для структурного фактора системы, с помощью которого построена фазовая диаграмма перехода в стекло. Показано существование максимума на кривой жидкость–стекло, соответствующее возвратному переходу в стекло в данной системе. В рамках предложенной модели рассмотрены бифуркации решений уравнений, описывающих переход в стекло, и показано существование бифуркаций типа “ласточкин хвост”, соответствующих переходу стекло–стекло.

Ключевые слова: теория связанных мод, переход жидкость–стекло, переход стекло–стекло.

В последние два десятилетия опубликовано большое количество работ, посвященных переходу жидкость–стекло. Это и результаты реальных экспериментов, и компьютерное моделирование, и теоретические подходы, основанные на аналогиях с хорошо развитой равновесной статистической механикой спиновых стекол, и динамические подходы. В то же время можно с определенностью сказать, что на сегодняшний день единственной последовательной теорией, описывающей детали перехода в стекло переохлажденных жидкостей, является так называемая теория связанных мод (ТСМ) (см., например, первую работу [1], а также обзор [2] и подробное изложение в недавней монографии [3]).

В рамках этой теории динамика системы описывается в терминах автокорреляционной функции флуктуаций плотности $\Phi_q(t) = \langle \rho_q(t) \rho_{-q}(0) \rangle / \langle \rho_q(0) \rho_{-q}(0) \rangle$, хорошо известной в теории жидкостей (см., например, книгу [4]). Здесь $\rho_q(t)$ – фурье-образ плотности системы. Автокорреляционная функция удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 \Phi_q(t)}{\partial t^2} + \nu_q \frac{\partial \Phi_q(t)}{\partial t} + \Omega_q^2 \Phi_q(t) + \Omega_q^2 \int_0^t dt' m_q(t-t') \frac{\partial \Phi_q(t')}{\partial t'} = 0, \quad (1)$$

*Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Московская обл., Россия.
E-mail: etare@ms2.inr.ac.ru

где ν_q – белый шум, Ω_q – характеристическая частота. Функция памяти $m_q(t)$ имеет вид

$$m_q(t) = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} V_{\vec{q},\vec{k}} \Phi_{\vec{k}}(t) \Phi_{\vec{q}-\vec{k}}(t). \quad (2)$$

Потенциал взаимодействия частиц системы включен в вершинную функцию

$$V_{q,k} = \frac{\rho S_{\vec{q}} S_{\vec{k}} S_{\vec{q}-\vec{k}} [\vec{q} \vec{k} c_k + \vec{q} (\vec{q} - \vec{k}) c_{\vec{q}-\vec{k}}]^2}{q^4} \quad (3)$$

через статический структурный фактор жидкости S_q и прямую корреляционную функцию c_q [4]. Эти две величины связаны соотношением

$$S_q = \frac{1}{1 - \rho c_q}. \quad (4)$$

Поведение решения уравнения (1) при больших временах определяет релаксационные процессы в системе [1]–[3]. При $t \rightarrow \infty$ из него получается алгебраическое уравнение для предельной корреляционной функции $f_q = \Phi_q(\infty)$:

$$\frac{f_q}{1 - f_q} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} V_{\vec{q},\vec{k}} f_{\vec{k}} f_{\vec{q}-\vec{k}}. \quad (5)$$

Уравнение (5) всегда имеет тривиальное решение $f_q = 0$, соответствующее жидкой фазе. Как было показано в работе [1] на конкретном примере, уравнение (5) также может иметь ненулевое решение, $f_q > 0$, соответствующее неэргодической стекольной фазе. При этом в точке перехода f_q изменяется скачком от нуля до некоторого значения f_q^c . Таким образом, f_q может рассматриваться в качестве параметра порядка или параметра неэргодичности для перехода жидкость–стекло [2].

ТСМ впервые была применена к описанию перехода в стекло в системе с потенциалом твердых сфер в работе [1], а затем к широкому кругу различных систем. Ее применимость подтверждена экспериментально (см. работы [2], [3], [5]). Вместе с тем в последнее время появились работы, в которых обсуждается и возможность описания перехода стекло–стекло для некоторых потенциалов в рамках ТСМ: в этом случае существующее стекло, характеризуемое параметром неэргодичности f_q^1 , скачком превращается в другое стекло с параметром неэргодичности f_q^2 . Подобный переход был предсказан для систем с потенциалом, состоящим из твердого ядра и очень узкой и глубокой притягивающей ямы в работах [6]–[9]. В этом случае первое стекло определяется отталкиванием, как для системы твердых сфер, тогда как второе стекольное состояние определяется притяжением. Конкуренция между этими двумя состояниями и определяет переход стекло–стекло. Линия перехода между стеклами плавно продолжает линию перехода жидкость–стекло в стекольную область и заканчивается в точке бифуркации третьего порядка.

В настоящей работе мы рассматриваем систему, в которой притягивающая яма заменена на отталкивающую ступеньку. Подобная система, называемая системой коллапсирующих твердых сфер, рассматривалась ранее в ряде наших с соавторами работ [10]–[16]. Было показано, что в системе наблюдается целый ряд необычных явлений, включая максимумы на кривой плавления и структурные переходы в

Рис. 1. Общий вид потенциала коллапсирующих твердых сфер при $\sigma = 1.5$ и $\epsilon = 1.0$.

твердой фазе. Кроме того, в системе со сглаженной версией потенциала были обнаружены термодинамические аномалии, подобные наблюдаемым в воде. Потенциал рассматриваемой системы имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d, \\ \epsilon, & d < r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (6)$$

где d – диаметр твердого ядра, σ и ϵ – диаметр и высота отталкивающей ступеньки. Потенциал представлен на рис. 1.

В качестве входных величин в уравнениях ТСМ используются статический структурный фактор и связанная с ним прямая корреляционная функция. Для прямой корреляционной функции мы используем приближение, в котором она в соответствии с уравнением (6) представлена в виде трех частей:

$$C_{\text{RPA}}(r) = \begin{cases} C^{\text{HS}}(r), & r \leq d, \\ -\frac{\epsilon}{k_{\text{B}}T}, & d < r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (7)$$

Здесь $C^{\text{HS}}(r)$ – прямая корреляционная функция системы твердых сфер, вычисленная в приближении Перкуса–Йевики [4]. Заметим, что приближение (7) хорошо работает в пределе больших плотностей и высоких температур, однако можно предположить, что по крайней мере качественно оно может быть использовано для

Рис. 2. Статический структурный фактор, вычисленный при $\sigma = 1.5$ и $T' = 0.58$ с помощью уравнений (4) и (7) для различных значений плотности: сплошная линия – $\eta = 0.3$, штриховая линия – $\eta = 0.15$, штрих-пунктирная линия – $\eta = 0.5$.

описания поведения системы во всей области изменения параметров. На рис. 2 представлено поведение статического структурного фактора, вычисленного с помощью уравнения (4), для приведенной температуры $T' = k_B T / \epsilon = 0.58$ при трех значениях приведенной плотности $\eta = (\pi/6)\rho d^3$. Видно, что при увеличении плотности происходит уменьшение первого пика, соответствующего диаметру отталкивающей ступеньки, и увеличение второго пика, определяемого твердым ядром.

Из рис. 2 видно также, что структурный фактор может быть грубо аппроксимирован следующим образом:

$$S_{\text{RPA}}(q) \approx 1 + A\delta(q - k_1) + B\delta(q - k_2), \quad (8)$$

где k_1 и k_2 – положения первого и второго максимумов структурного фактора. Параметры A и B определяются площадью под соответствующим максимумом. При подстановке аппроксимации (8) в уравнение (5) получаем приближенную систему уравнений для параметров неэргодичности $f(k_1)$ и $f(k_2)$:

$$\begin{aligned} \frac{f(k_1)}{1 - f(k_1)} &= \frac{S(k_1)k_1}{8\pi^2\rho} \left(Af(k_1) + \frac{k_2}{k_1} Bf(k_2) \right)^2, \\ \frac{f(k_2)}{1 - f(k_2)} &= \frac{S(k_2)k_2^2}{8\pi^2 k_1 \rho} \left(Af(k_1) + \frac{k_2}{k_1} Bf(k_2) \right)^2. \end{aligned} \quad (9)$$

На рис. 3 приведены зависимости температуры перехода в стекло для четырех значений ширины ступеньки $\sigma = 1.12, 1.3, 1.5, 1.6$, полученные из решения приближенных уравнений (9), а также итерационного решения уравнения (5). Видно, что при достаточно малых значениях плотности оба решения совпадают, а расхождения

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от приведенной плотности для различных значений σ . Сплошные линии – решения уравнений (9), отдельные значки – решения уравнения (5): $\sigma = 1.12$ – значки Δ ; $\sigma = 1.3$ – кривая 1, $\diamond$; $\sigma = 1.5$ – кривая 2, $\bullet$; $\sigma = 1.6$ – кривая 3, $\circ$. Штриховая линия соответствует переходу в стекло для системы твердых сфер.

Рис. 4. Факторы неэргодичности $f(k_1)$ (кривая 1) и $f(k_2)$ (кривая 2) как функции приведенной плотности ($\sigma = 1.5$).

возникают при увеличении плотности. Характерной чертой полученных решений является наличие областей возвратного перехода в стекло, когда при увеличении плотности система сначала претерпевает переход в неэргодическую фазу (стекло), затем стекло переходит в жидкость, а после этого система снова стеклует. Аналогичное поведение наблюдается при уменьшении температуры (последовательность

переходов стекло–жидкость–стекло). Объяснение подобного поведения следует из того, что система может рассматриваться как состоящая из смеси твердых сфер диаметров d и σ . На рис. 4 представлено поведение факторов неэргодичности $f(k_1)$ и $f(k_2)$ как функций плотности. Видно, что при малых плотностях имеется стекло, состоящее из частиц большего диаметра σ , в то время как при высоких плотностях превалирует стекло твердых сфер диаметра d .

С учетом указанного существования двух видов локальной структуры стекол возникает вопрос о возможности существования перехода стекло–стекло между этими состояниями. Действительно, анализ уравнений (9) показывает, что для этой системы имеется точка сингулярности четвертого порядка A_4 . Такой сингулярности соответствует разделение пространства трех коэффициентов (т. е. в конечном итоге пространства переменных: плотность, температура и приведенная характеристика потенциала) на три части (соответствующие трем фазам – жидкости и двум стеклам) фигурой, называемой “ласточкин хвост” [17], [18].

Перейдем теперь непосредственно к задаче нахождения точек бифуркации уравнений (9). Для удобства перепишем систему в виде

$$\begin{aligned}\frac{f_1}{1-f_1} &= (af_1 + bf_2)^2 [= F_1], \\ \frac{f_2}{1-f_2} &= x(af_1 + bf_2)^2 [= F_2],\end{aligned}\tag{10}$$

где

$$x = \frac{S(k_2)}{S(k_1)} \frac{k_2^2}{k_1^2},\tag{11}$$

$$a = A \frac{S(k_1)k_1}{8\pi^2\rho},\tag{12}$$

$$b = B \frac{S(k_1)k_2}{8\pi^2\rho}.\tag{13}$$

Следуя работе [19], определим матрицу A_{qk} :

$$\begin{aligned}A_{11} &= (1 - f_1^c)^2 F'_{1,1}, \\ A_{12} &= (1 - f_1^c)(1 - f_2^c) F'_{1,2}, \\ A_{21} &= (1 - f_1^c)(1 - f_2^c) F'_{2,1}, \\ A_{22} &= (1 - f_2^c)^2 F'_{2,2}.\end{aligned}\tag{14}$$

Здесь $F'_{1,1} = 2ay$, $F'_{1,2} = 2by$, $F'_{2,1} = 2axy$, $F'_{2,2} = 2bxy$. Заметим, что детерминант $\det A_{q,k} = 0$, откуда следует, что детерминант $\det[\delta_{qk} - A_{q,k}]$, определяющий точки бифуркации нашей системы, имеет собственные значения $\lambda_1 > 0$ и $\lambda_2 = 0$, причем λ_1 невырожденно (что следует также из теоремы Фробениуса). Это означает, что все точки, которые мы найдем, будут удовлетворять условию $\lambda_1 = E_c = 1$, так что среди них не будет дискриминированных этим уравнением.

Собственное значение $\lambda_1 = A_{11} + A_{22}$ и условие бифуркации может быть записано следующим образом:

$$(1 - f_1^c)^2 2ay + (1 - f_2^c)^2 2bxy = 1.$$

Положим далее

$$y = af_1 + bf_2. \quad (15)$$

Уравнения (10) могут быть переписаны с использованием соотношений (14):

$$f_1 = \frac{y^2}{1+y^2}, \quad f_2 = \frac{xy^2}{1+xy^2}, \quad (16)$$

откуда получаем уравнение для y :

$$y = \frac{ay^2}{1+y^2} + \frac{bxy^2}{1+xy^2}. \quad (17)$$

Дифференцируя его по y , получаем

$$1 = \frac{2ay}{(1+y^2)^2} + \frac{2bxy}{(1+xy^2)^2}. \quad (18)$$

Это уравнение совпадает с условием бифуркации $E_c = 1$ при учете того, что

$$1 - f_1 = \frac{1}{1+y^2}, \quad 1 - f_2 = \frac{1}{1+xy^2}.$$

Нетрудно видеть, что наша задача эквивалентна нахождению точек бифуркации для функционала $\tilde{\Psi}(y, a, b, x) = y\Psi(y, a, b, x)$, где

$$\Psi(y, a, b, x) = ay(1+xy^2) + bxy(1+y^2) - (1+y^2)(1+xy^2). \quad (19)$$

Для уравнения $\tilde{\Psi}(y) = 0$ точка $y = 0$ является решением, а для уравнения $\tilde{\Psi}'_y = 0$ не является. Таким образом, мы имеем при всех значениях параметров тривиальное решение $f_1 = 0$, $f_2 = 0$, соответствующее жидкой (эргодической) фазе, которое не является точкой бифуркации. Теперь нахождение других (неэргодических) фаз системы сводится к изучению поведения функционала (19).

Искомые решения y (определяющие параметры неэргодичности исходной задачи) уравнения $\Psi(y, a, b, x) = 0$ меняют свой характер при переходе через границы, определяемые условиями бифуркации. Эти условия задают в пространстве переменных a , b , x фигуру, называемую “ласточкин хвост”. Заметим, что переменные a , b , x аналитически связаны с коэффициентами канонической формы полинома четвертой степени (по y), стоящего в правой части (19), с одной стороны, и с физическими переменными исходной задачи (с помощью формул (11)–(13)), с другой.

Поверхности, состоящие из особенностей типа A_2 и составляющие ласточкин хвост, разделяют трехмерное пространство на три части. В одной (искривленная пирамида) уравнение $\Psi(y, a, b, x) = 0$ имеет четыре действительных решения, в прилегающей к ней части – два решения, а в оставшейся – ни одного [17], [18]. Заметим, что нас интересуют из этих решений лишь положительные.

Поверхности, состоящие из точек бифуркации второго порядка A_2 , определяются уравнениями

$$\Psi(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi'_y(y, a, b, x) = 0. \quad (20)$$

Эти поверхности пересекаются по линиям, состоящим из точек бифуркации третьего порядка A_3 :

$$\Psi(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi'_y(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi''_y(y, a, b, x) = 0. \quad (21)$$

Наконец, точка бифуркации четвертого порядка A_4 может быть получена из уравнений

$$\Psi(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi'_y(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi''_y(y, a, b, x) = 0, \quad \Psi'''_y(y, a, b, x) = 0. \quad (22)$$

При этом $\Psi'''_y(y, a, b, x) \neq 0$.

Явные выражения для производных имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi'_y(y, a, b, x) &= a(1 + 3xy^2) + bx(1 + 3y^2) - 2y(1 + x + 2xy^2), \\ \Psi''_y(y, a, b, x) &= 6xy(a + b) - 2 - 2x - 12xy^2, \\ \Psi'''_y(y, a, b, x) &= 6x(a + b) - 24xy, \\ \Psi''''_y(y, a, b, x) &= -24x. \end{aligned}$$

Поскольку уравнения (20) (т. е. уравнения (17), (18)) являются линейными относительно переменных a и b , удобно разрешить их и придать условию (20) вид

$$\begin{aligned} a &= \frac{(1 - xy^2)(1 + y^2)^2}{2y^3(1 - x)}, \\ b &= -\frac{(1 - y^2)(1 + xy^2)^2}{2xy^3(1 - x)}. \end{aligned} \quad (23)$$

Подставляя далее эти соотношения в выражения для $\Psi''_y(y, a, b, x)$ и $\Psi'''_y(y, a, b, x)$, получаем, что условия (21) и (22) эквивалентны обращению в нуль величин μ_2 и μ_3 соответственно, где

$$\mu_2 = -6 + 2y^2(1 + x) - 6xy^4, \quad (24)$$

$$\mu_3 = -1 + (1 + x)y^2 - 5xy^4. \quad (25)$$

На рис. 5–7 представлены сечения ласточкиного хвоста плоскостями $x = 0.002$, $x = 0.02$ и $x = 0.0294$ соответственно. Линии дают значения параметров a и b , для которых существуют решения уравнений бифуркации (23) для фиксированных значений x – точки особенностей типа A_2 . Линии заканчиваются точками бифуркаций типа A_3 , в которых в добавление к уравнениям (23) выполняется условие $\mu_2 = 0$. На рис. 5, 6 показаны линии перехода стекло–стекло, заканчивающиеся в точках типа A_3 . При увеличении x ласточкин хвост уменьшается и превращается в точку бифуркации типа A_4 , которая получается в результате решения системы уравнений $\mu_2 = 0$ и $\mu_3 = 0$. Точке соответствуют значения параметров $x = 0.0294373$, $a = 1.4142136$, $b = 8.24264$ (см. рис. 7). При этих значениях параметров переход стекло–стекло исчезает. Следует отметить, что реальную фазовую диаграмму с переходом стекло–стекло можно построить исходя из фазовых диаграмм в координатах (a, b, x) с учетом микроскопических выражений для этих параметров (11)–(13).

Таким образом, можно заключить, что проведенный анализ бифуркаций решений системы (9), полученной в результате довольно грубой аппроксимации (8) структурного фактора системы коллапсирующих твердых сфер, явился еще одним подтверждением существования перехода стекло–стекло в этой системе. Связанный с особенностью типа A_4 ласточкин хвост делит пространство рассматриваемых переменных на три части. Внутри искривленной пирамиды находится одна фаза стекла,

Рис. 5. Сечение ласточкиного хвоста плоскостью $x = 0.002$. Рис. 6. Сечение ласточкиного хвоста плоскостью $x = 0.02$.

в прилегающей к ней области – второе стекло, а третью область (куда попадают, например, точки $x = 0.002$, $b < 40$ и $a < 2$) занимает жидкость с единственным решением $y = 0$, удовлетворяющим уравнению $\tilde{\Psi} = 0$. В нашей картине первое стекло как бы погружено во второе и соприкасается с жидкостью не по поверхности, а лишь по линии на фазовой диаграмме.

Рис. 7. Сечение ласточкиного хвоста плоскостью $x = 0.0294$. Точка сингулярности типа A_4 .

Благодарности. Работа поддержана РФФИ (гранты № 11-02-00341, 10-02-00700), а также федеральной целевой программой “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (контракты № 02.740.11.5160, 02.740.11.0432).

Список литературы

- [1] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjolander, *J. Phys. C*, **17**:33 (1984), 5915–5934.
- [2] W. Götze, L. Sjogren, *Rep. Progr. Phys.*, **55**:3 (1992), 241–376.
- [3] W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: A Mode-Coupling Theory*, Internat. Ser. Monogr. Phys., **143**, Oxford Univ. Press, Oxford, 2009.
- [4] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1990.
- [5] P. Shankar Das, *Rev. Modern Phys.*, **76**:3 (2004), 785–851.
- [6] L. Fabbian, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia, F. Thiery, *Phys. Rev. E*, **59**:2 (1999), R1347–R1350, arXiv:cond-mat/9805392; Erratum: **60**:2, 2430.
- [7] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann, E. Zaccarelli, *Phys. Rev. E*, **63**:1 (2000), 011401, 17 pp., arXiv:cond-mat/0008358.
- [8] E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, F. Sciortino, P. Tartaglia, *Phys. Rev. E*, **63**:3 (2001), 031501, 11 pp., arXiv:cond-mat/0011066.
- [9] F. Sciortino, *Nature Materials*, **1**:3 (2002), 145–146.
- [10] V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, *Phys. Rev. E*, **67**:1 (2003), R010201, 4 pp.
- [11] V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, *ЖЭТФ*, **122**:4(10) (2002), 820–823.
- [12] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, *Phys. Rev. E*, **74**:4 (2006), 041201, 7 pp., arXiv:cond-mat/0512640.
- [13] Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, *Defect and Diffusion Forum*, **277** (2008), 155–160.
- [14] Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **129**:6 (2008), 064512, 6 pp., arXiv:0711.4490.

- [15] N. V. Gribova, Yu. D. Fomin, D. Frenkel, V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E*, **79**:5 (2009), 051202, 6 pp., arXiv:0812.4922.
- [16] Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, N. V. Gribova, *Phys. Rev. E*, **81**:6 (2010), 061201, 12 pp., arXiv:1001.0111.
- [17] В. И. Арнольд, *Теория катастроф*, Едиториал УРСС, М., 2009.
- [18] В. И. Арнольд, *Особенности каустик и волновых фронтов*, МЦНМО, М., 2009.
- [19] W. Götze, M. Sperl, *Phys. Rev. E*, **66**:1 (2002), 011405, 17 pp., arXiv:cond-mat/0205289.

Поступила в редакцию 15.11.2010