Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. В. Мокшин, А. В. Чванова, Р. М. Хуснутдинов, Приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении. Динамика частиц в переохлажденных жидкостях и стеклах, *ТМФ*, 2012, том 171, номер 1, 135–149

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6914>

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: 52.90.164.192

26 апреля 2023 г., 03:53:00

© 2012 г. А. В. Мокшин*, А. В. Чванова*, Р. М. Хуснутдинов*

ПРИБЛИЖЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОД В ДРОБНО-СТЕПЕННОМ ОБОБЩЕНИИ. ДИНАМИКА ЧАСТИЦ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ И СТЕКЛАХ

Описание динамики частиц в переохлажденных жидкостях выполнено в рамках приближения взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, где кинетические интегро-дифференциальные уравнения выводятся точно из уравнений движения динамических переменных с помощью техники проекционных операторов. Показано, что при наличии разделенных временных масштабов в динамике частиц и при учете нелинейного взаимодействия стохастической силы с модой, характеризующей трансляционное движение, решение уравнений корректно воспроизводит особенности одночастичной динамики переохлажденных жидкостей и стекол. Сравнение с данными моделирования атомарной динамики металлического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ демонстрирует хорошее согласие во всей рассматриваемой области значений температур, соответствующей фазе переохлажденной жидкости и стекольной фазе.

Ключевые слова: пространственно-временные корреляции, витрификация, неэргодичность, приближение взаимодействующих мод, неупорядоченные системы, проекционные операторы, интегро-дифференциальные уравнения.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование релаксационных процессов в переохлажденных жидкостях и аморфных (стекольных) материалах весьма удобно выполнять в терминах пространственно-временных корреляционных функций от переменных, характеризующих движение частиц [1]. Концепция корреляционных функций оказывается здесь вполне адекватной, так как не только позволяет учитывать коллективные эффекты [2]–[4], но и дает возможность непосредственно интерпретировать результаты экспериментов по рассеянию нейтронов, света и рентгеновских лучей, диэлектрической спектроскопии и ядерно-магнитному резонансу [5], [6]. Так, например, динамический структурный фактор, который определяется спектральной плотностью временной корреляционной функции массовой плотности, можно также найти из опытов по

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.
E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

рассеянию и путем компьютерного моделирования динамики частиц [7]–[9]. Коэффициенты переноса (диффузии, вязкости, теплопроводности и т. д.) согласно интегральным соотношениям Кубо–Грина определяются через временные корреляционные функции от соответствующих потоковых переменных¹⁾ [1], [7], [10].

Хотя в случае жидкостей релаксация временных автокорреляционных функций как функций от координат, характеризующих взаимное расположение частиц, от локальной массовой плотности и от локальных параметров порядка (ориентационного порядка, тетраэдричности) происходит в соответствии с зависимостью, практически совпадающей с экспоненциальной, вблизи перехода в стекольную фазу их поведение становится более сложным: в релаксации наблюдаются два отчетливо выраженных этапа [11], [12]. После начальной быстро протекающей релаксации (так называемой β -релаксации) во временной автокорреляционной функции появляется плато, на котором она убывает незначительно. Затем следует второй релаксационный этап (α -релаксация), где корреляционная функция полностью затухает до нуля. Ширина промежуточной области между α - и β -релаксациями, т. е. ширина плато, значительно увеличивается с уменьшением температуры. В случае, когда временной масштаб α -релаксации на несколько порядков превосходит время наблюдения, что является типичным для стекольных систем ($T < T_g$, где T_g – температура стеклования), временная корреляционная функция не затухает, а становится почти постоянной при некотором значении $f \neq 0$, что свидетельствует о переходе в неэргодическую фазу. При этом в зависимости от типа корреляционной функции параметр f связан либо с фактором Дебая–Уоллера, либо с фактором Лэмба–Мёссбауэра.

На сегодняшний день весьма результативными при описании динамики переохлажденных жидкостей вблизи температуры стеклования, а также при интерпретации экспериментальных данных по рассеянию и результатов квантового/классического моделирования молекулярной/атомарной динамики оказываются подходы, реализуемые в рамках приближения взаимодействующих мод и основанные на рассмотрении взаимодействия динамических переменных, которые характеризуются различными временными релаксационными масштабами (см. работы [11], [12], а также [13]–[16]).

В настоящей работе для описания микроскопической динамики в переохлажденных жидкостях применяется приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, что позволяет рассчитать функции некогерентного рассеяния и охарактеризовать переход системы в неэргодическую фазу. Работа построена следующим образом. В разделе 2 приводятся основные соотношения, включая определения статических корреляций динамических переменных. В разделе 3 с помощью техники проекционных операторов выводятся интегро-дифференциальные уравнения для временных корреляционных функций. Поиск решения уравнений выполняется в рамках приближения взаимодействующих мод. Описание перехода системы в неэргодическую фазу в соответствии с представленным подходом приводится в разделе 4. И, наконец, сопоставление теоретических результатов с данными моделирования атомарной динамики металлического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ в окрестности перехода в стекольную фазу представлено в разделе 5.

¹⁾В настоящей работе во временной зависимости рассматриваются лишь автокорреляции.

2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Рассмотрим систему из N одинаковых частиц, заключенных в объеме V . Положения и скорости частиц задаются векторами $\vec{r}_s = \{r_s^x, r_s^y, r_s^z\}$ и $\vec{v}_s = \{v_s^x, v_s^y, v_s^z\}$. Тогда положение отдельной частицы в произвольный фиксированный момент времени t может характеризоваться величиной $\rho_s(\vec{r}, t) = \delta[\vec{r} - \vec{r}_s(t)]$, автокорреляционная функция которой

$$G_s(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{N} \int \rho_s(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rho_s(\vec{r}', 0) d\vec{r}' \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \delta(\vec{r} - [\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)]) \right\rangle$$

связана с плотностью вероятности $W(r, t)$ перемещения частицы за время t на расстояние $r = |\vec{r}|$ от исходного положения при $t = 0$: $W(r, t) = 4\pi r^2 G_s(r, t)$ [1]. Определяя пространственные моменты функции $G_s(\vec{r}, t)$ как

$$r_s^{(n)} = \int r^n G_s(\vec{r}, t) d\vec{r},$$

можно убедиться, что нулевой момент

$$r_s^{(0)} = \int G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1$$

представляет собой условие нормировки. Второй пространственный момент

$$r_s^{(2)}(t) = \int r^2 G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = \langle [\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)]^2 \rangle$$

связан со среднеквадратичным смещением частицы и характеризует диффузионный процесс: $\lim_{t \rightarrow \infty} r_s^{(2)}(t) = 6Dt$, где D – коэффициент диффузии.

Выберем в качестве исходной динамической переменной пространственные фурье-компоненты функции $\rho_s(\vec{r}, t)$:

$$\rho_k^s(t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s(t)}. \quad (1)$$

Их временная корреляционная функция

$$F_s(k, t) = \langle e^{i\vec{k}(\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))} \rangle \quad (2)$$

представляет собой так называемую промежуточную функцию рассеяния и удовлетворяет условиям ($k = |\vec{k}|$ – волновое число)

$$F_s(k, t)|_{t=0} = 1, \quad |F_s(k, t)| \leq 1, \quad \left. \frac{dF_s(k, t)}{dt} \right|_{t=0} = 0. \quad (3)$$

На основе ρ_k^s с помощью процедуры ортогонализации Грама–Шмидта получаем набор динамических переменных

$$\mathbf{A}_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \rho_k^s \\ \frac{\partial \rho_k^s}{\partial t} \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Omega_1^2(k) \right) \rho_k^s \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Матрица статических корреляций переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}$ определяется как

$$\|\langle A_k^{(l)*} A_k^n \rangle\|_{l,n=1,2,3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_1^2(k) & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k) \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где нулевые значения недиагональных элементов связаны с ортогональностью переменных $\mathbf{A}_k^{(l)}$, $l = 1, 2, 3$. Рассмотрим выражения для двух последних диагональных элементов матрицы (5). Из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho_{\vec{k}}^s}{\partial t} = i \vec{k} \vec{v}_s \rho_{\vec{k}}^s,$$

решением которого является функция (1), получаем $\langle |\partial \rho_{\vec{k}}^s / \partial t|^2 \rangle = (v_s k)^2$ и

$$\Omega_1^2(k) = \frac{k_B T}{m} k^2. \quad (6)$$

Видно, что $\Omega_1^2(k)$ представляет собой квадрат частоты, характеризующей тепловое движение частицы. Учитывая, что

$$\left\langle \left| \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Omega_1^2(k) \right) \rho_{\vec{k}}^s \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \frac{\partial^2 \rho_{\vec{k}}^s}{\partial t^2} \right|^2 \right\rangle - \Omega_1^4(k), \quad \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} = \frac{\vec{f}_s}{m},$$

где $\vec{f}_s$ – сила, действующая на частицу массы m через влияние ее ближайшего окружения, и полагая, что скорости частиц подчинены распределению Максвелла, находим выражение для последнего диагонального элемента матрицы (5):

$$\Omega_2^2(k) = 2\Omega_1^2(k) + \frac{\langle |\vec{f}_s|^2 \rangle}{(m v_s)^2} + O(k^2), \quad (7)$$

где $\Omega_E^2 = \frac{\langle |\vec{f}_s|^2 \rangle}{(m v_s)^2}$ есть квадрат частоты Эйнштейна, характеризующей колебательную динамику выбранной частицы в случае, когда положения окружающих частиц фиксированы [12]. Используя теорему Ивона

$$\left\langle \vec{f}_s \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} \right\rangle = -k_B T \langle \{ \vec{f}_s, \vec{v}_s \} \rangle,$$

получаем $\langle |\vec{f}_s|^2 \rangle = k_B T \langle \nabla^2 u(\vec{r}_s) \rangle$. Здесь $\{ \cdot, \cdot \}$ – скобки Пуассона, $u(\vec{r}_s)$ – потенциал парного межчастичного взаимодействия. Тогда выражение (7) принимает вид

$$\Omega_2^2(k) = \frac{2k_B T}{m} k^2 + \frac{\langle \nabla^2 u(\vec{r}_s) \rangle}{3m} + O(k^2).$$

Разлагая в ряд Тейлора выражение (2), получаем поведение функции $F_s(k, t)$ при малых временах в следующем виде:

$$F_s(k, t) = 1 - \Omega_1^2(k) \frac{t^2}{2!} + \Omega_1^2(k) (\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)) \frac{t^4}{4!} + O(t^6).$$

3. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВРЕМЕННЫХ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Сопоставим переменным (4) набор линейных проекционных операторов [17]–[19]

$$\Pi_l = \frac{A_{\vec{k}}^{(l)} \langle A_{\vec{k}}^{(l)*} \rangle}{\langle |A_{\vec{k}}^{(l)}|^2 \rangle}, \quad \mathcal{P}_l = 1 - \Pi_l,$$

имеющих следующие свойства:

$$\Pi_l \Pi_n = \delta_{ln} \Pi_l, \quad \mathcal{P}_l \mathcal{P}_n = \delta_{ln} \mathcal{P}_l, \quad \Pi_l \mathcal{P}_l = \mathcal{P}_l \Pi_l = 0,$$

где δ_{ln} – символ Кронекера. Эволюция переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}$ по времени задается уравнениями движения

$$\mathbf{A}_{\vec{k}}(t) = e^{i\hat{\mathcal{L}}t} \mathbf{A}_{\vec{k}}(0), \quad \hat{\mathcal{L}}_l = \mathcal{P}_{l-1} \mathcal{P}_{l-2} \dots \mathcal{P}_1 \hat{\mathcal{L}}, \quad \hat{\mathcal{L}}_0 = \hat{\mathcal{L}} = -i \frac{\partial}{\partial t},$$

где $\hat{\mathcal{L}}$ – самосопряженный оператор Лиувилля. Временные автокорреляционные функции переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}$ зададим в виде

$$M_{l-1}(k, t) = \frac{\langle A_{\vec{k}}^{(l)*} e^{i\hat{\mathcal{L}}t} A_{\vec{k}}^{(l)} \rangle}{\langle |A_{\vec{k}}^{(l)}|^2 \rangle}, \quad F_s(k, t) = M_0(k, t).$$

Рассмотрим динамическую переменную $A_{\vec{k}}^{(1)} = \rho_{\vec{k}}^s$. Используя известное операторное тождество [19], представим оператор эволюции $e^{i\hat{\mathcal{L}}t}$ в следующем виде:

$$e^{i\hat{\mathcal{L}}t} = e^{i(1-\Pi)\hat{\mathcal{L}}t} + i \int_0^t e^{i\hat{\mathcal{L}}(t-\tau)} \Pi \hat{\mathcal{L}} e^{i(1-\Pi)\hat{\mathcal{L}}\tau} d\tau. \quad (8)$$

Справедливость этого соотношения можно проверить с помощью преобразования Лапласа. Действуя справа на тождество (8) оператором $(1 - \Pi) \hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s$, с учетом свойства ортогональности $\langle \rho_{\vec{k}}^s \hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s \rangle = 0$ получаем

$$\frac{d\rho_{\vec{k}}^s(t)}{dt} = - \int_0^t \rho_{\vec{k}}^s(t-\tau) \frac{\langle [\hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(0)]^* \hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(\tau) \rangle}{\langle |\rho_{\vec{k}}^s(0)|^2 \rangle} d\tau + i \hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(t). \quad (9)$$

Действуя оператором $\frac{\langle \rho_{\vec{k}}^{s*} \rangle}{\langle |\rho_{\vec{k}}^s|^2 \rangle}$ на уравнение (9), получаем кинетическое интегро-дифференциальное уравнение

$$\frac{dF_s(k, t)}{dt} = -\Omega_1^2(k) \int_0^t F_s(k, t-\tau) M_1(k, \tau) d\tau, \quad (10)$$

где

$$M_1(k, t) = \frac{\langle [\hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(0)]^* \hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(t) \rangle}{\langle |\hat{\mathcal{L}} \rho_{\vec{k}}^s(0)|^2 \rangle}$$

есть временная корреляционная функция потоковой переменной $A_k^{(2)} = \partial \rho_k^s / \partial t$. Аналогичным образом, повторяя шаги (8)–(10) для переменной $A_k^{(2)}$, получаем следующее уравнение:

$$\frac{dM_1(k, t)}{dt} = -\Omega_2^2(k) \int_0^t M_1(k, t - \tau) M_2(k, \tau) d\tau, \quad (11)$$

где

$$M_2(k, t) = \frac{\langle [A_k^{(3)}(0)]^* A_k^{(3)}(t) \rangle}{\langle |A_k^{(3)}(0)|^2 \rangle}$$

есть временная корреляционная функция переменной $A_k^{(3)} = (\partial^2 / \partial t^2 - \Omega_1^2(k)) \rho_k^s$. Дифференцируя (10) с учетом (11), получаем уравнение

$$\frac{d^2 F_s(k, t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k, t) + \Omega_2^2(k) \int_0^t M_2(k, t - \tau) \frac{dF_s(k, \tau)}{d\tau} d\tau = 0, \quad (12)$$

где частотные параметры $\Omega_1^2(k)$ и $\Omega_2^2(k)$ определяются выражениями (6) и (7) соответственно. Соотношение (12) представляет собой уравнение затухающего гармонического осциллятора относительно функции $F_s(k, t)$ с частотами $\Omega_1^2(k)$ и $\Omega_2^2(k)$ и неизвестной функцией $M_2(k, t)$.

Используя равенство (5) и пренебрегая кросс-корреляционными вкладами [20], получаем выражение для $M_2(k, t)$:

$$\begin{aligned} M_2(k, t) &= \frac{\langle [A_k^{(3)}(0)]^* A_k^{(3)}(t) \rangle}{\langle |A_k^{(3)}(0)|^2 \rangle} = \\ &= \frac{1}{\Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k)} \left\langle \left(\frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right)^* e^{i\hat{\mathcal{L}}_3 t} \left(\frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right) \right\rangle + \frac{\Omega_1^2(k)}{\Omega_2^2(k)} \langle (\rho_k^s)^* e^{i\hat{\mathcal{L}}_3 t} \rho_k^s \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Отсюда видно, что первое слагаемое в правой части в точности соответствует временной корреляционной функции стохастической силы, действующей на частицу через ее окружение, в то время как второе слагаемое представляет собой непосредственно корреляционную функцию $F_s(k, t)$. Предположим, что динамика стохастической силы имеет четко выраженные и разделенные временные масштабы, один из которых связан с быстрыми эффектами соударения частиц и характеризуется частотным параметром $\nu(k)$, а другой определяется медленной структурной релаксацией, что является типичным для неупорядоченных конденсированных сред (переохлажденные жидкости, стекла, гели). При этом стохастическая сила оказывает влияние на медленную динамику переменной ρ_k^s через нелинейное межмодовое взаимодействие, которое можно оценить, используя проекционный оператор вида

$$\bar{\Pi} = \frac{(\rho_k^s)^p \langle [(\rho_k^s)^p]^* \rangle}{\langle |\rho_k^s|^{2p} \rangle},$$

где показатель $p > 1$ и может принимать дробные значения. В результате

$$\begin{aligned}\bar{\Pi} \frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} &= (\rho_k^s)^p \frac{1}{\langle |\rho_k^s|^{2p} \rangle} \left\langle [(\rho_k^s)^p]^* \frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right\rangle, \\ \frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \bar{\Pi} &= \frac{1}{\langle |\rho_k^s|^{2p} \rangle} \left\langle \left[\frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right]^* (\rho_k^s)^p \right\rangle [(\rho_k^s)^p]^*.\end{aligned}$$

Тогда, учитывая соотношение $\partial^2 \rho_k^s / \partial t^2 \rightarrow \bar{\Pi} \partial^2 \rho_k^s / \partial t^2$ и используя факторизацию средних $\langle (\mathcal{A}^*)^p e^{i\hat{\mathcal{L}}_3 t} \mathcal{A}^p \rangle \simeq \langle \mathcal{A}^* e^{i\hat{\mathcal{L}} t} \mathcal{A} \rangle^p$, находим

$$\left\langle \left(\frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right)^* e^{i\hat{\mathcal{L}}_3 t} \left(\frac{\partial^2 \rho_k^s}{\partial t^2} \right) \right\rangle \propto F_s(k, t)^p,$$

что позволяет переписать выражение (13) в виде

$$\Omega_2^2(k) M_2(k, t) = \nu(k) \delta(t) + \Omega_1^2(k) [v_1 F_s(k, t) + v_2 F_s(k, t)^p], \quad (14)$$

где $v_1 \geq 0$, $v_2 \geq 0$ задают веса соответствующих вкладов и $v_1 + v_2 \neq 0$. Полное выражение для функции $M_2(k, t)$ с учетом выражения (7) и свойства аддитивности потенциала парного взаимодействия имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}M_2(k, t) &= \left(\frac{2k_B T}{m} k^2 + \frac{\rho}{24\pi^3 m} \iint \nabla^2 u(r) [S(k) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k} d\vec{r} \right)^{-1} \times \\ &\times \left(\nu(k) \delta(t) + \frac{k_B T}{m} k^2 (v_1 F_s(k, t) + v_2 F_s(k, t)^p) \right),\end{aligned}$$

где $\rho = N/V$ – численная плотность (концентрация), $S(k)$ – статический структурный фактор. Тогда из (12) с учетом (14) получаем уравнение

$$\begin{aligned}\frac{d^2 F_s(k, t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k, t) + \nu(k) \frac{dF_s(k, t)}{dt} + \\ + \Omega_1^2(k) \int_0^t (v_1 F_s(k, t - \tau) + v_2 F_s(k, t - \tau)^p) \frac{dF_s(k, \tau)}{d\tau} d\tau = 0,\end{aligned} \quad (15)$$

которое может быть решено относительно корреляционной функции $F_s(k, t)$.

Уравнение (15) позволяет получить целый спектр решений, описывающих релаксационное поведение корреляционной функции $F_s(k, t)$. Конкретный вид решения определяется частотными параметрами $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$, $\nu(k)$ и структурными характеристиками v_1 , v_2 , p . При этом возможные решения уравнения (15) содержат в себе как известные модели, получаемые в рамках традиционного приближения взаимодействующих мод, так и малоизвестные модели, описывающие микроскопические особенности неупорядоченных конденсированных систем (см. приложение А), а также новые модели, соответствующие дробным значениям параметра p .

При $p = 2$ уравнение (15) в точности соответствует модели, которая воспроизводит кинетику *идеализированного* перехода системы из фазы переохлажденной жидкости в стекольное состояние (см. также приложение Б), а в частном случае $p = 3$

уравнение (15), где $F_s(k, t)$ представляет собой автокоррелятор спиновых операторов, согласуется с моделью, описывающей особенности кинетики *идеализированного* спин-стекольного перехода.

Переход переохлажденной жидкости в стекольную фазу является кинетическим, и параметр стеклования – критическая температура T_g (или критическая плотность ρ_g) – определяется в большей мере скоростью охлаждения (скоростью сжатия) системы, в то время как межчастичное взаимодействие обуславливает устойчивость стекольной фазы [11]. Определение критической температуры T_g (критической плотности ρ_g) связано с поведением автокорреляционной функции $F_s(k, t)$, а также функции $M_2(k, t)$ при больших временах, которое может быть оценено с помощью параметра неэргодичности.

4. ПАРАМЕТР НЕЭРГОДИЧНОСТИ

Пусть система характеризуется переходом в неэргодическую фазу. Такой переход удобно оценивать параметром неэргодичности

$$f = \lim_{t \rightarrow \infty} F_s(k, t). \quad (16)$$

Для эргодической фазы (что соответствует жидкости с температурой $T > T_g$) имеем $f = 0$; для неэргодической стекольной фазы при температуре $T < T_g$ получаем $0 < f < 1$, и это указывает на отсутствие затухания во времени корреляционной функции $F_s(k, t)$. При $T = T_g$ параметр f начинает принимать значения, отличные от нуля. Для лаплас-образа функции $F_s(k, t)$

$$\tilde{F}_s(k, s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} F_s(k, \tau) d\tau$$

выражению (16) соответствует предел

$$\lim_{s \rightarrow 0} \tilde{F}_s(k, s) = \int_0^\infty f e^{-st} dt = \frac{f}{s}.$$

Применяя преобразование Лапласа к (12), с учетом (16) найдем низкочастотную асимптотику функции $\tilde{M}_2(k, s)$:

$$\lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{M}_2(k, s) = \frac{f}{1 - f}.$$

С другой стороны, из уравнения (14) следует, что

$$\lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{M}_2(k, s) = v_1 f + v_2 f^p.$$

Объединяя два последних равенства, получаем соотношение

$$v_2 f^{p-1} (1 - f) + v_1 (1 - f) - 1 = 0, \quad (17)$$

показывающее, что переход из эргодической ($f = 0$) в неэргодическую ($0 < f < 1$) фазу определяется значениями параметров p , v_1 и v_2 . Так, в предельном случае получаем

$$\lim_{p \rightarrow 1} f = 1 - \frac{1}{v_1 + v_2},$$

где должно выполняться условие $v_1 + v_2 \geq 1$. При $p = 2$ из (17) находим выражение

$$f = \frac{1}{2v_2} (v_2 - v_1 \pm \sqrt{(v_1 - v_2)^2 - 4v_2(1 - v_1)}), \quad (18)$$

которое описывает витрификацию в соответствии с модифицированной моделью Левгезера [11]. При $p = 3$ получаем кубическое уравнение, описывающее спин-стекольный переход [11]²⁾,

$$f^3 - f^2 + \frac{v_1}{v_2}f + \frac{1 - v_1}{v_2} = 0 \quad (19)$$

с корнями

$$f_1 = A + B + \frac{1}{3}, \quad f_{2,3} = -\frac{A+B}{2} \pm i\frac{A-B}{2}\sqrt{3} + \frac{1}{3},$$

где

$$A = \sqrt[3]{-\frac{g}{2} + \sqrt{G}}, \quad B = \sqrt[3]{-\frac{g}{2} - \sqrt{G}}, \quad G = \left(\frac{h}{3}\right)^3 + \left(\frac{g}{2}\right)^2, \\ h = \frac{v_1}{v_2} - \frac{1}{3}, \quad g = \frac{1}{v_2} - \frac{2v_1}{3v_2} - \frac{2}{27}.$$

5. СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТОМАРНОЙ ДИНАМИКИ

Сопоставим результаты, полученные в рамках предложенного подхода, с данными моделирования атомарной динамики металлического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ в окрестности перехода в стекольную фазу. Рассмотренная нами система состояла из $N = 4000$ атомов, находящихся в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами моделировалось с помощью многочастичного потенциала межчастичного взаимодействия CD-EAM [21]

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \left[F_{\alpha_i}(\varrho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{\alpha_i, \beta_j}(r_{ij}) \right], \quad \alpha, \beta \in \{\text{Fe}, \text{Cr}\},$$

где F_{α} – многочастичная функция для атома типа α и $V_{\alpha, \beta}$ – парный потенциал межчастичного взаимодействия между атомами. Полная электронная плотность i -го атома определяется как $\varrho_i = \sum_{j \neq i} \varrho_{\alpha_j}(r_{ij})$. Моделирование динамики выполнялось в изотермически-изобарическом ансамбле (NpT) при нулевом давлении. Интегрирование уравнений движений атомов было выполнено с помощью алгоритма интегрирования Верле в скоростной форме с временным шагом $\Delta\tau = 10^{-15}$ сек. Для сохранения системы в состоянии термодинамического равновесия был использован термостат и баростат Берендсена с параметром взаимодействия 10^{-14} сек [22]. Из жидкого состояния при температуре $T = 3000$ К система была охлаждена до температур (ниже температуры плавления T_m), соответствующих фазе переохлажденной жидкости и стекольной фазе. Скорость охлаждения составляла $dT/dt = 10^{13}$ К/сек, что позволило избежать кристаллизации системы [23]. После охлаждения система уравнивалась на временном интервале $10^5 \Delta\tau$. Вычисление динамических

²⁾В этом случае f соответствует параметру Эдвардса–Андерсона [11].

характеристик и усреднение равновесных структурных и динамических свойств осуществлялось на интервале $10^6 \Delta\tau$.

Для сравнения теории с результатами моделирования запишем уравнение (15) в дискретном виде

$$z_n + \Omega_1^2(k)x_n + \nu(k)y_n + \tau\Omega_1^2(k) \sum_{i=0}^n (v_1x_i + v_2x_i^p)y_{n-i} = 0,$$

$$y_{n+1} = \tau z_n + y_n, \quad x_{n+2} = \tau y_{n+1} + x_n,$$

где $x = F_s(k, t)$. Последовательно решая данную систему уравнений с начальными условиями $x_0 = 1$, $y_0 = 0$, которые соответствуют (3), находим $F_s(k, t)$. Значения параметров, использованные в расчетах, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры, использованные при теоретическом описании некогерентной функции рассеяния для атомов железа и хрома: частотные параметры $\Omega_1^2 = \alpha k_B T k^2 / m$ (в единицах 10^{26} сек^{-2}) и ν (в единицах 10^{13} сек^{-1}), где $\alpha = 1.41$, $k = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$, а также весовые параметры v_1 и v_2 и показатель p .

	Fe					Cr				
$T(K)$	$\bar{\Omega}_1^2(k)$	ν	v_1	v_2	p	$\bar{\Omega}_1^2(k)$	ν	v_1	v_2	p
3000	4.28	4.50	0.48	0.0	—	4.59	5.3	0.48	0.0	—
2000	2.85	3.20	0.90	0.6	1.20	3.06	5.0	0.90	0.6	1.2
1500	2.14	3.20	0.60	1.0	1.25	2.29	4.0	1.90	1.0	2.0
1200	1.71	2.85	1.50	1.0	1.90	1.83	3.0	2.50	2.0	2.0
1000	1.42	2.30	2.10	1.75	2.05	1.53	2.5	4.60	2.0	2.0
500	0.71	1.30	6.50	3.20	2.10	0.76	3.0	11.0	2.0	1.8
100	0.14	2.30	24.0	12.0	1.80	0.15	4.0	33.0	15.0	1.5

Величина $\Omega_1^2(k) = k_B T k^2 / m$ рассчитывалась точно; m – масса атома, температура $T \in [100, 3000] \text{ K}$, волновое число $k = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$, где $2\pi/k$ отвечает области главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$; значение $\tau = 10^{-15} \text{ сек}$ соответствовало шагу интегрирования уравнений движений в моделировании атомарной динамики, $\nu(k) \simeq [\alpha \langle \nabla^2 u_\alpha(\vec{r}_s) \rangle / 3m]^{1/2}$; параметры p , v_1 и v_2 подбирались на основе сопоставления теории и результатов моделирования. Эффективное влияние на одночастичную динамику отдельной компоненты сплава учитывалось с помощью поправочного коэффициента α в характеристической частоте, $\bar{\Omega}_1^2(k) = \alpha \Omega_1^2(k)$ (см., например, статью [24]), где α определялось из сопоставления с поведением корреляционной функции при малых временах,

$$\alpha = 2 \frac{1 - F_s(k, t)}{\Omega_1^2(k) t^2}, \quad \Omega_1^2(k) t^2 \ll 1.$$

На рис. 1 и 2 приведены временные зависимости парциальных (для атомов Fe и Cr) функций некогерентного рассеяния, найденные в результате моделирования при значении волнового числа $k = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$ и различных температурах, в сравнении

Рис. 1. Зависимость парциальной некогерентной функции рассеяния от времени при различных значениях температуры для атомов железа; волновое число $k = 3.09 \text{ \AA}^{-1}$. Сплошной линией представлены результаты теоретических расчетов, маркерами – данные компьютерного моделирования атомарной динамики.

Рис. 2. Та же зависимость, что и на рис. 1, для атомов хрома.

с теоретическими результатами. Видно, что теория точно воспроизводит результаты моделирования при всех рассмотренных температурах. При этом с приближением к переходу в стекольную фазу теория в полном соответствии с результатами моделирования позволяет воспроизвести возникновение в некогерентной функции рассеяния двухступенчатой релаксации. Из рисунков видно, что плато в функции $F_s^\alpha(k, t)$, $\alpha \in \{\text{Fe}, \text{Cr}\}$, появляется при температуре $T \approx 1500 \text{ K}$. При дальнейшем охлаждении наблюдается переход в неэргодическую стекольную фазу при температуре $500 \text{ K} < T_g < 1000 \text{ K}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Рассмотрим решение уравнения (15) для одной из самых простых моделей, соответствующей $p = 1$ и $v_1 + v_2 = 1$. В этом случае уравнение (15) принимает вид

$$\frac{d^2 F_s(k, t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k, t) + \nu(k) \frac{dF_s(k, t)}{dt} + \Omega_1^2(k) \int_0^t F_s(k, t - \tau) \frac{dF_s(k, \tau)}{d\tau} d\tau = 0.$$

Действуя на уравнение оператором преобразования Лапласа, получаем квадратное уравнение

$$s\Omega_1^2(k)\tilde{F}_s(k, s)^2 + (s^2 + s\nu)\tilde{F}_s(k, s) - (s + \nu) = 0,$$

решением которого является

$$\tilde{F}_s(k, s) = \frac{-[s^2 + s\nu(k)] \pm \sqrt{[s^2 + s\nu(k)]^2 + 4[s + \nu(k)]s\Omega_1^2(k)}}{2s\Omega_1^2(k)}. \quad (\text{A.1})$$

Временная область, ограниченная величиной $1/\Omega_1(k)$, может быть охарактеризована параметром малости $\xi = 4\Omega_1^2(k)/[s^2 + s\nu(k)]$. Разлагая подкоренное выражение в (A.1) с учетом условия $|\xi| \ll 1$,

$$\sqrt{1 + \xi} = 1 + \frac{\xi}{2} - \frac{\xi^2}{8} + O(\xi^3),$$

получаем

$$\tilde{F}_s(k, s) = \frac{1}{s} - \frac{\Omega_1^2(k)}{s^2[s + \nu(k)]}.$$

Применяя обратное преобразование Лапласа к последнему выражению, с учетом (6) находим

$$F_s(k, t) = 1 + \frac{(v_s k)^2}{\nu(k)^2} (1 - e^{-\nu(k)t}) - \frac{(v_s k)^2 t}{\nu(k)}. \quad (\text{A.2})$$

Релаксационное поведение данного вида может быть справедливым лишь на коротких временных масштабах, при $\tau \ll 1/v_s k$.

В случае $\nu(k) = 0$ выражение (A.1) принимает вид

$$\tilde{F}_s(k, s) = \frac{-s \pm \sqrt{s^2 + 4\Omega_1^2(k)}}{2\Omega_1^2(k)}.$$

С помощью обратного преобразования Лапласа находим точный вид временной корреляционной функции в этом случае:

$$F_s(k, t) = \frac{1}{v_s k t} J_1(2v_s k t). \quad (\text{A.3})$$

Такое релаксационное поведение в точности соответствует модели, предложенной в работах [4], [20].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Релаксационная функция системы вблизи температуры стеклования T_g характеризуется наличием в окрестности плато $F_s(k, t) = f$, $t \in [t_1, t_2]$, участков, где временная зависимость задается следующими функциями:

$$F_s(t) = f + h \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-a}, \quad F_s(t) = f - h \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^b, \quad (\text{B.1})$$

где $F_s(t) = F_s(k, t)$, k фиксировано, $0 < a, b < 1$ и τ_0 – релаксационный масштаб. Первое из двух равенств в (B.1) называют критическим законом, а второе известно как релаксация фон Швейдлера. Покажем, что асимптотические решения, получающиеся в рамках приближений взаимодействующих мод, соответствуют (B.1).

Рассмотрим частный случай $p = 2$, $\nu(k) = 0$ и $v_1 = 0$. Уравнение (15) в этом случае принимает вид

$$\frac{d^2 F_s(t)}{dt^2} + \Omega_1^2 F_s(t) + \Omega_1^2 v_2 \int_0^t F_s(t - \tau)^2 \frac{dF_s(\tau)}{d\tau} d\tau = 0.$$

Применяя к этому уравнению преобразование Лапласа, получаем

$$\frac{\tilde{F}_s(s)}{1 - s\tilde{F}_s(s)} = \frac{s}{\Omega_1^2} + v_2 \text{LT}[F_s(t)^2], \quad (\text{B.2})$$

где $\text{LT}[\cdot]$ обозначает лаплас-образ.

Для рассматриваемой временной области функцию $F_s(t)$ можно представить в виде $F_s(t) = f + g(t)$, которому соответствует лаплас-образ

$$\tilde{F}_s(s) = \frac{f}{s} + \tilde{g}(s).$$

Подставляя это выражение в (B.2) и разлагая правую часть равенства (B.2) в ряд по малому параметру $\varepsilon = s\tilde{g}(s)$,

$$\frac{f + \varepsilon}{1 - f - \varepsilon} = \frac{f}{1 - f} + \frac{\varepsilon}{(1 - f - \varepsilon)^2} + \frac{\varepsilon^2}{(1 - f - \varepsilon)^3} + O(\varepsilon^3),$$

получаем

$$\frac{f}{1 - f} - v_2 f^2 - v_2 s \text{LT}[g(t)^2] + \frac{s\tilde{g}(s)^2}{(1 - f)^3} = 0.$$

С учетом (17) данное уравнение принимает вид

$$s\tilde{g}(s)^2 = v_2(1 - f)^3 \text{LT}[g(t)^2]. \quad (\text{B.3})$$

Видно, что его решениями могут являться функции вида $g(t) = a_0 t^{-a}$ и/или $\tilde{g}(s) = a_0 \Gamma(1-a)s^{a-1}$, где $\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция. Тогда из (Б.3) получаем

$$\frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = v_2(1-f)^3. \quad (\text{Б.4})$$

В случае $g(t) = -b_0 t^b$ и $\tilde{g}(s) = -b_0 \Gamma(b+1)s^{1-b}$ находим

$$\frac{\Gamma^2(b+1)}{\Gamma(2b+1)} = v_2(1-f)^3. \quad (\text{Б.5})$$

Выражения (Б.4) и (Б.5) связывают параметр взаимодействия v_2 и параметр неэргодичности f с показателями a и b .

Благодарности. Авторы признательны С. Ф. Тимашеву (НИФХИ им. Л. Я. Карпова) и В. В. Учайкину (Ульяновский государственный университет) за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ–НЦНИ (грант № 09-02-91053-НЦНИ_а).

Список литературы

- [1] N. H. March, *Liquid Metals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990.
- [2] A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.*, **95**:1 (2005), 200601, 4 pp., arXiv: cond-mat/0511308.
- [3] M. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **49**:15 (1982), 1072–1075.
- [4] M. H. Lee, *Phys. Rev. E*, **62**:2 (2000), 1769–1772.
- [5] И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, М., 1982.
- [6] Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёнке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, т. 2, Физматлит, М., 2002.
- [7] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 2006.
- [8] R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, V. Yu. Shurygin, *Phys. Rev. E*, **64**:5 (2001), 057101, 4 pp.; *Письма в ЖЭТФ*, **76**:3 (2002), 181–184; R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, *Phys. Rev. E*, **68**:5 (2003), 051201, 5 pp., arXiv: cond-mat/0401314; *J. Chem. Phys.*, **121**:15 (2004), 7341–7346, arXiv: cond-mat/0506636.
- [9] А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, Р. М. Хуснутдинов, П. Ханги, *ЖЭТФ*, **130**:6 (2006), 974–983.
- [10] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**:6 (1957), 570–568.
- [11] W. Götze, “Aspects of structural glass transitions”, *Liquids, Freezing, and the Glass Transition*, eds. J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justen, North-Holland, Amsterdam, 1991, 287–503.
- [12] W. Götze, *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids*, Oxford Univ. Press, Oxford, 2009.
- [13] А. А. Владимиров, Д. Иле, Н. М. Плакида, *ТМФ*, **145**:2 (2005), 240–255.
- [14] Ю. А. Церковников, *ТМФ*, **154**:1 (2008), 197–206.
- [15] Н. Р. Хуснутдинов, Р. М. Юльметьев, *ТМФ*, **105**:2 (1995), 292–310.
- [16] Б. Б. Маркив, И. П. Омелян, М. В. Токарчук, *ТМФ*, **154**:1 (2008), 91–101.
- [17] R. Zwanzig, *Phys. Rev.*, **124**:4 (1961), 983–992.
- [18] H. Mori, *Prog. Theor. Phys.*, **33**:3 (1965), 423–455; **34**:3 (1965), 399–416.
- [19] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press, Oxford, 2004.
- [20] В. Ю. Шурыгин, Р. М. Юльметьев, *ТМФ*, **83**:2 (1990), 222–235.

- [21] A. Stukowski, B. Sadigh, P. Erhart, A. Caro, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **17**:7 (2009), 075005, 13 pp.
- [22] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**:8 (1984), 3684–3690.
- [23] A. V. Mokshin, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. E*, **82**:2 (2010), 021505, 8 pp., arXiv:1009.5775.
- [24] N. Anento, L. E. González, D. J. González, Y. Chushak, A. Baumketner, *Phys. Rev. E*, **70**:4 (2002), 041201, 15 pp., arXiv:cond-mat/0404649.

Поступила в редакцию 16.05.2011,
после доработки 14.07.2011