

На правах рукописи

**Юрий Дмитриевич Фомин**

**Фазовая диаграмма системы "коллапсирующих" твердых сфер.**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Троицк - 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина РАН

Научный руководитель      Доктор физико-математических наук  
Рыжов Валентин Николаевич

Официальные оппоненты:    Доктор физико-математических наук  
член-корреспондент РАН  
Максимов Евгений Григорьевич

Кандидат физико-математических наук  
Ляпин Александр Геннадиевич

Ведущая организация:        Учреждение Российской академии наук  
Институт спектроскопии РАН, г. Троицк

Защита состоится 07.12.2009 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при Учреждении Российской академии наук Институте физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина РАН (142190, г.Троицк, Московской обл., Калужское шоссе, стр. 14).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФВД РАН.

Автореферат разослан 06.11.2009 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 002.097.01  
кандидат физико-математических наук

Валянская Т.В.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Фазовые переходы - важное и интересное явление, проявляющееся на разных уровнях организации материи, начиная от ранних стадий формирования Вселенной и кончая биологическими объектами. Начиная с работ Ван-дер-Ваальса, Вейса и Ландау, большое внимание в статистической физике уделяется теоретическому описанию фазовых переходов. Кроме того, явления фазовых переходов активно исследовались экспериментально (см. [1, 2, 3] для подробного обзора экспериментальных данных и теоретических моделей). В настоящее время лучше всего изучены переходы в случае, когда имеется хорошо определенный параметр порядка: переходы между различными кристаллическими фазами, магнитные, сверхпроводящие переходы и т.д. При этом ввиду сложности реальных систем важную роль в исследовании фазовых переходов играет изучение неких модельных систем, которые с одной стороны просты для исследования, а с другой - демонстрируют свойства, подобные наблюдаемым в эксперименте. Простейшей модельной системой является система твердых сфер. Эта система характеризуется потенциалом взаимодействия частиц, равным нулю при расстояниях больше диаметра сфер и бесконечно большим при меньших расстояниях. Несмотря на столь простой потенциал, эта система демонстрирует наличие фазового перехода, соответствующего упорядочению центров масс частиц; этот переход можно назвать кристаллизацией системы [4]. Эта система допускает как приближенное аналитическое вычисление ее термодинамических функций, так и их численный расчет. Это придает ей особое значение для изучения фазовых переходов. Другим существенным свойством, объясняющим значимость модели твердых сфер, является важность отталкивательных сил в определении поведения системы многих тел при высоких давлениях. Так, многие системы частиц при высоких давлениях ведут себя очень близко к твердым сферам (см., например, [5], где показывается близость структурных свойств твердых сфер и жидких металлов).

Однако модель твердых сфер не может объяснить возникновение перехода газ - жидкость: для этого перехода необходимо наличие притягивающих сил между частицами. Простейшим обобщением твердых сфер, позволяющим наблюдать переход между жидкостью и ее паром, является потенциал квадратной ямы (square well potential), который получается добавлением к

потенциалу твердых сфер области с отрицательной энергией:  $U(r) = -\varepsilon$ ,  $\varepsilon > 0$  при  $d < r < \sigma$ , где  $d$  - диаметр сфер, а  $\sigma - d$  - ширина притягивающей ямы.

Были предложены и многие другие потенциалы, демонстрирующие те или иные свойства. Наиболее известным из них является потенциал Леннарда-Джонса, предложенный для описания свойств жидкого аргона. Этот потенциал позволяет вполне удовлетворительно описать свойства жидкого аргона и построить его фазовую диаграмму [6, 7].

Возникает естественный вопрос: возможны ли фазовые переходы в топологически неупорядоченных средах - жидкостях и стеклах? Несмотря на большие усилия в этом направлении [8], природа возможных фазовых переходов в жидкостях и стеклах до сих пор до конца не выяснена. В то время как основанное на экспериментах феноменологическое описание неэргодических аморфных фаз значительно продвинулось вперед, прогресс в первопринципном статистикомеханическом описании плотных переохлажденных жидкостей и стекол происходил гораздо медленнее. В последнее время появились многочисленные экспериментальные доказательства существования переходов типа "жидкость - жидкость", а также переходов между различными аморфными фазами (полиаморфизм) в большом количестве различных веществ, включая воду, Si, I, Se, S, C, P,  $SiO_2$  и т.д. (см., напр., [9]). Обычно переход наблюдается в глубоко переохлажденной области и поэтому сложен для экспериментального изучения. Кроме того, вещества, в которых был обнаружен фазовый переход, характеризуются сложным анизотропным взаимодействием частиц, что усложняет теоретическое изучение проблемы. Поэтому особое значение приобретает изучение некоторых простых моделей, содержащих основные черты реальных систем. Однако даже при исследовании подобных моделей возникают существенные сложности в их теоретическом описании. Поэтому наряду с теоретическими и экспериментальными методами возникает необходимость в некотором третьем методе - компьютерном моделировании которое в последнее время приобрело огромное значение [10, 11, 12].

В настоящее время системы твердых сфер и системы с потенциалом Леннарда-Джонса хорошо изучены и часто используются в качестве реперных систем при изучении других потенциалов. Однако они не могут описать некоторые более сложные явления, как, например, переход жидкость - жидкость или изоструктурные переходы в кристаллах. Для описания этих явлений были предложены так называемые потенциалы с отрицательной

кривизной в области отталкивания. Различные варианты потенциалов с отрицательной кривизной активно изучались многими авторами. Было показано, что они позволяют качественно описать многие эффекты в поведении реальных систем, такие как, например, возникновение максимумов на кривой плавления и изоструктурные переходы в цезии и церию, аномальное поведение воды и некоторых других веществ и т.д. Однако до сих пор остается множество невыясненных вопросов: какие кристаллические фазы возникают в подобных системах и как области устойчивости этих фаз изменяется с изменением параметров и формы потенциала, возможен ли переход жидкость - жидкость, лежащий в стабильной области фазовой диаграммы, могут ли системы с потенциалом отрицательной кривизной в области отталкивания стекловаться, или же они самопроизвольно кристаллизуются и т.д. Решение этих вопросов представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиций технологии. Именно поэтому решение этих вопросов и явилось отправным пунктом для проведения исследований, представленных в данной работе.

**Целью работы** является изучение поведения систем с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания. Основное внимание в представленной диссертации сконцентрировано на *системе коллапсирующих сфер*<sup>1</sup>, качественное поведение которой рассматривалось ранее С.М. Стишовым в работах [15, 16]<sup>2</sup>. В нашей работе произведено детальное изучение фазовых диаграмм и кривых стеклования для ряда таких систем, обнаружено наличие в этих системах термодинамических аномалий. Для объяснения наблюдаемых явлений предложена модель квазибинарной смеси, основанная на сравнении поведения систем с отрицательной кривизной потенциала в области отталкивания с поведением бинарных смесей.

**Основными задачами** исследования являлись:

1. Создание компьютерных программ для вычисления энергии, уравнения состояния, свободной энергии, структурных свойств и динамических корреляционных функций простых жидкостей.
2. Построение фазовой диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер<sup>3</sup> при различных параметрах потенциала.
3. Изучение свойств жидкой фазы сглаженных коллапсирующих сфер,

---

<sup>1</sup>Точное определение этой системы дается ниже.

<sup>2</sup>Именно в этих работах С.М. Стишовым было предложено называть указанную систему коллапсирующими сферами. Здесь и далее мы также используем этот термин.

<sup>3</sup>Определение системы сглаженных коллапсирующих сфер приведено ниже (формула 5)

определение кривой стеклования и исследование термодинамических аномалий в системе.

4. Построение фазовых диаграмм систем коллапсирующих сфер и коллапсирующих сфер с добавлением притягивающей ямы при различных значениях параметров потенциала методами термодинамической теории возмущений (обобщенной теории Ван дер Ваальса).

5. Вычисление транспортных коэффициентов простых жидкостей при высоких давлениях. Проверка соотношения Стокса - Эйнштейна. Построение кривых постоянной вязкости простых жидкостей.

#### **Научная новизна работы:**

1. В работе был введен потенциал сглаженных коллапсирующих сфер, входящий в группу потенциалов с отрицательной кривизной в области отталкивания и позволяющий изучать многие общие свойства таких потенциалов.

2. Были впервые рассчитаны точные фазовые диаграммы для системы с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания (сглаженных коллапсирующих сфер), включающие последовательность кристаллических фаз и линии плавления<sup>4</sup>. Детально изучена зависимость фазовых диаграмм от параметров потенциала.

3. Было показано существование перехода в стекло в системе сглаженных коллапсирующих сфер и рассчитаны кривые стеклования. Важность этих результатов заключается в том, что изучаемая система является практически единственным примером однокомпонентной системы, демонстрирующий переход в стекло.

4. Показано существование термодинамических аномалий в системе сглаженных коллапсирующих сфер и изучена зависимость аномалий от параметров потенциала.

5. Обнаружен возвратный переход между хрупким и сильным стеклами в системе сглаженных коллапсирующих сфер. Показана связь между этим

---

<sup>4</sup>Следует отметить, что некоторые авторы уже публиковали "фазовые диаграммы" систем с отрицательной кривизной. Однако во всех известных нам работах границы фаз определялись с помощью моделирования системы при постоянных объеме или давлении и температуре из поведения структурных и динамических свойств системы. В литературе такой метод иногда называют "нагревом до плавления" (heat until it melts), так как обычно моделирование начинают с изучения кристалла при низких температурах, после чего температура увеличивается вплоть до той, при которой он расплавится. Ввиду принципиальных ограничений компьютерного моделирования этот метод может давать существенную ошибку в определении линий фазового перехода. Другим недостатком известных нам работ является то, что в них рассматривалась только одна кристаллическая фаза - ГЦК.

переходом и аномалией диффузии.

6. Методами теории возмущений были изучены фазовые диаграммы системы коллапсирующих сфер с добавлением притяжения для широкого диапазона параметров потенциала. Показана периодичность в возникновении перехода жидкость - жидкость и с увеличением отталкивательной ступеньки.

7. Произведено изучение транспортных свойств простых жидкостей при высоких давлениях. Впервые в моделировании показано немонотонное поведение вязкости, что дало основание пересмотреть связь между вязкостью и переходом в стекло.

**Достоверность** полученных результатов определялась путем сравнения с другими работами по данной тематике: теоретическими расчетами, данными из компьютерного моделирования и экспериментальными данными.

**Практическая ценность работы.** В работе показана сложность фазовых диаграмм систем с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания. Полученные диаграммы аналогичны фазовым диаграммам многих простых веществ в экстремальных условиях, что дает основания полагать, что введенный в работе потенциал сглаженных коллапсирующих сфер является эффективной аппроксимацией ряда межчастичных потенциалов при высоких давлениях. Показана связь между шириной отталкивательной ступеньки и наличием в системе аномального поведения. Изучение поведения транспортных коэффициентов при высоких давлениях дало возможность уточнить связь между вязкостью системы и переходом в стекло.

Результаты работы важны для физики фазовых переходов и высоких давлений и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных фазовых диаграмм полимеров, коллоидных систем и металлов.

**Личный вклад соискателя.** Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

**Аппробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Gordon Research Conference for High Pressure Research (University of New England, USA, 2006), IX Международная Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Туапсе, 22-30 сентября, 2006), STATPHYS 23, the 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP) (9-13 июля 2007, Генуя, Италия), 7th Liquid Matter Conference (27 июня - 1 июля 2008, Лунд, Швеция), The 22nd General Conference of the Condensed Matter

Division of the European Physical Society (25 - 29 августа 2008, Рим, Италия), 51-я научная конференция МФТИ (28 - 30 ноября 2008, Долгопрудный), 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (30 августа - 5 сентября 2009, Рим, Италия). Работа также докладывалась на семинарах в ИФВД РАН.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 4 статьи и 13 тезисов докладов на конференциях, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, основной части, выводов и списка литературы. Основная часть подразделяется на две части. Первая часть представляет литературный обзор (главы 2 - 9), в котором рассматриваются некоторые принципиальные факты теории фазовых переходов и переохлажденных жидкостей, описываются применявшиеся в работе методы (методы компьютерного моделирования и термодинамическая теория возмущений), а так же приводится обзор публикаций по свойствам систем с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания. Вторая часть диссертации посвящена описанию полученных результатов (главы 10 - 14).

Объем диссертации составляет 169 страниц. Библиография включает список, состоящий из 223 работ.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы и сформулированы основные цели исследования.

**Первая часть** диссертации посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертации. **Во второй главе** кратко описываются основные положения теории фазовых переходов первого рода, вводятся некоторые наиболее распространенные модельные системы: системы твердых и мягких сфер и Леннарда-Джонса и описываются некоторые типичные экспериментальные данные: кривые плавления аргона, фазовая диаграмма висмута и некоторых других веществ. В этой же главе (пункт 2.7.5) вводится понятие *потенциалов с отрицательной кривизной в области отталкивания*, являющееся центральным в представленной диссертации. Простейшим примером таких потенциалов является потенциал отталкивательной ступеньки, предложенный в работах [13, 14]

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ \varepsilon, & d < r \leq \sigma_1 \\ 0, & r > \sigma_1 \end{cases} . \quad (1)$$

**В третьей главе** обсуждается теория переохлажденных жидкостей и стекол. В главе вводятся основные понятия теории стекол: закон Аррениуса, закон Фогеля - Фульхера, сильные (strong) и хрупкие (fragile) жидкости, температура стеклования и др. Подробно обсуждается вид динамических корреляционных функций в жидкостях и стеклах: в то время как в обычных жидкостях корреляционные функции быстро спадают до нуля, в переохлажденных жидкостях и стеклах возникает "плато", где значение корреляционной функции практически не меняется со временем. Это явление объясняется так называемым "эффектом клетки" ("cage effect"), который заключается в том, что частица находится в некоторой "клетке" из своих ближайших соседей, а следовательно не может существенно изменить свое состояние. Только на сравнительно больших временах частица может выйти из "клетки", и корреляционные функции переохлажденной жидкости спадают до нуля. Обсуждаются поведение энтропии переохлажденной жидкости и зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения жидкости.

**Четвертая глава** посвящена описанию методов компьютерного моделирования, применявшихся в работе: методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Так как одной из основных задач диссертации являлось построение фазовых диаграмм, то подробно описаны методы вычисления свободных энергий для жидкой и кристаллической фаз. Поскольку вычисление свободных энергий сводится к расчету разности между свободной энергией интересующей нас системы и некоторой реперной системы, то эти методы называются *методами термодинамического интегрирования*. Естественным выбором реперной системы для жидкой фазы является идеальный газ, который можно представить как жидкость в пределе нулевой плотности. Тогда свободная энергия жидкости получается интегрированием уравнения состояния вдоль изотермы:

$$\frac{F(\rho) - F_{id}(\rho)}{Nk_B T} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\rho \frac{P(\rho') - \rho' k_B T}{\rho'^2} d\rho'. \quad (2)$$

Этот путь однако не применим для кристаллической фазы. При вычислении свободной энергии кристалла интегрирование производится от гармонического

Эйнштейновского кристалла. Для этого вводится вспомогательный потенциал, зависящий от параметра  $\lambda$  ( $0 < \lambda < 1$ ):

$$U(r, \lambda) = \lambda U(r) + (1 - \lambda) \sum_{i=1}^N \alpha (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2, \quad (3)$$

где  $N$  - число частиц в системе,  $\vec{r}_i$  - радиус-вектор  $i$ -ой частицы, а  $\vec{r}_{i,0}$  - положение  $i$ -ого узла решетки и  $\alpha$  - жесткость пружины гармонического кристалла.

После этого, используя соотношение  $\langle \frac{\partial F}{\partial \lambda} \rangle = \langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \rangle$ , где  $U$  - внутренняя энергия системы, получаем:

$$F = F_{Ein} + \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \sum_{i=1}^N \alpha_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 - [U(\vec{r}^N) - U_0(\vec{r}^N)] \rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (4)$$

Далее в работе описываются методы вычисления транспортных коэффициентов, основанные на формулах Кубо и Эйнштейна.

Последним в представленной главе описывается метод параллельного моделирования нескольких систем (Parallel Tempering), применяемый для систем со сложным энергетическим рельефом. Ввиду наличия многих локальных минимумов в энергетическом рельефе системы, она может "застрять" в одном из них, и тогда наблюдаемые свойства будут относиться только к этому минимуму, а не к реальному равновесному состоянию системы. В методе параллельного моделирования несколько систем одновременно эволюционируют при различных температурах, после чего происходит обмен температурами. Это позволяет избежать эффекта застревания в локальных минимумах: при высоких температурах система легко выходит из них, тогда как при низких все время будет падать в разные минимумы ввиду различных начальных условий.

**В пятой главе** описываются методы термодинамической теории возмущений. Эта теория позволяет вычислять свободные энергии как жидкой, так и кристаллической фазы. Она основана на сведении системы к твердым сферам эффективного диаметра, зависящего от плотности и температуры, после чего структура изучаемой системы аппроксимируется структурой эффективных твердых сфер. В главе описываются методы вычисления поправок к свободной энергии и аналитические аппроксимации радиальных функций распределения твердых сфер, необходимые для вычислений.

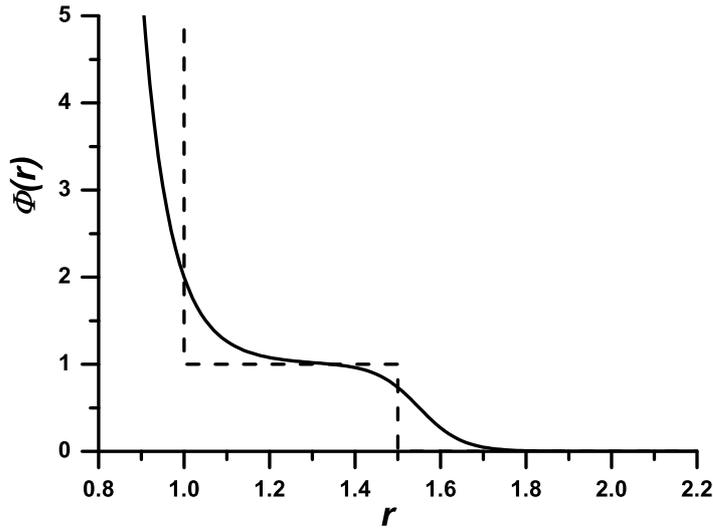


Рис. 1: Потенциал системы коллапсирующих сфер (пунктиром) и его гладкая аппроксимация.

**Шестая глава** дает обзор работ по фазовым диаграммам систем с потенциалами с отрицательной кривизной, опубликованных в литературе. В этой главе также вводится потенциал *сглаженных коллапсирующих сфер*, играющий центральную роль в данной диссертации (рис. 1):

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \frac{1}{2} \cdot [1 - \tanh(10\{r - \sigma_1\})]. \quad (5)$$

В этой главе приводится качественный анализ фазовых диаграмм системы коллапсирующих сфер, предложенный С.М. Стишовым [15, 16], из которого видно, что эта система может демонстрировать сложное фазовое поведение, сильно зависящее от ширины ступеньки (рис. 2). Вспомним, что кривая плавления твердых сфер представляет из себя прямую линию в координатах  $P - T$ , которая может быть записана в виде

$$T = c\sigma^3 P, \quad (6)$$

где  $\sigma$  - диаметр твердых сфер, а  $c \approx 12$  - константа. В пределе низких температур и плотностей система будет вести себя, как система твердых сфер с большим диаметром ( $\sigma'$  на рис.2), тогда как при высоких температурах и

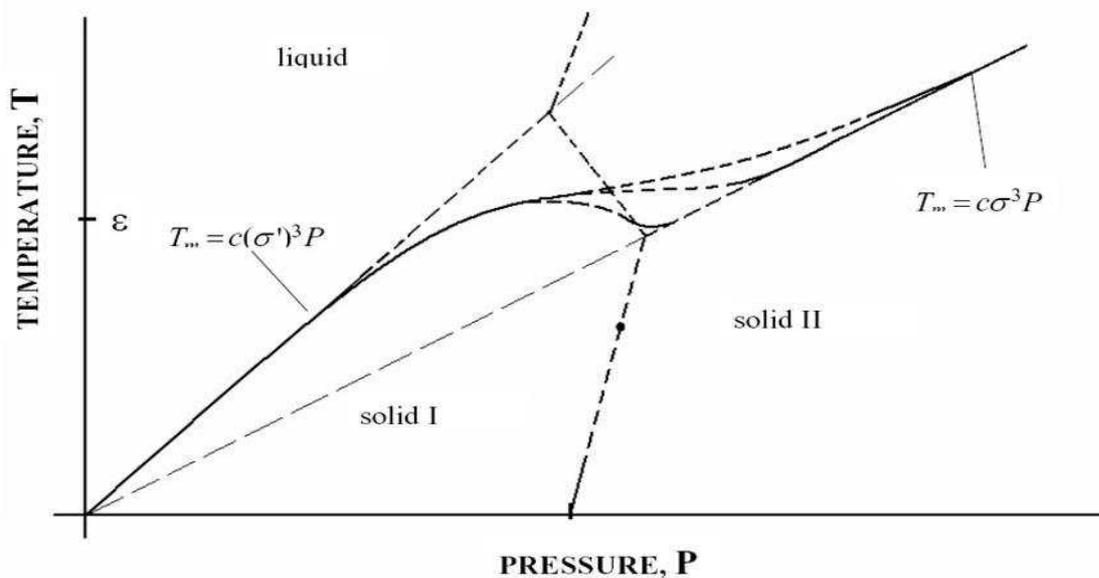


Рис. 2: Качественное рассмотрение фазовой диаграммы коллапсирующих сфер. Отметим, что на этом рисунке  $\sigma$  соответствует  $d$  в наших обозначениях, а  $\sigma'$  -  $\sigma_1$

низких плотностях - как твердые сфер с малым диаметром ( $\sigma$  на рис.2). Это означает, что кривая плавления системы коллапсирующих сфер представляет из себя две прямые, соответствующие пределам высоких и низких температур, которые каким-то образом соединены между собой при температурах порядка  $\epsilon$ . Именно вид этого "соединения" и приводит к нетривиальному поведению фазовой диаграммы. Так, как следует из рис.2, в зависимости от соотношения диаметров  $\sigma$  и  $\sigma_1$  на фазовой диаграмме могут появиться изоструктурный переход с критической точкой или без, переход жидкость - жидкость и максимум на кривой плавления.

Приведенный в главе обзор литературы также показывает сложность поведения систем с отрицательной кривизной в области отталкивания, показанную различными авторами во многих публикациях.

**Седьмая глава** посвящена описанию термодинамических аномалий в системах с отрицательной кривизной. При этом можно выделить два типа систем: системы типа потенциала Яглы (Jagla potential, рис.3) и типа ступеньки (коллапсирующие сферы, рис. 1). Согласно опубликованным в литературе данным, в первом случае аномалии наблюдаются, тогда как во втором наличие аномального поведения до сих пор находится под вопросом. Так, в работе [19] было обнаружено наличие термодинамических аномалий в двумерной системе коллапсирующих сфер. В трехмерном

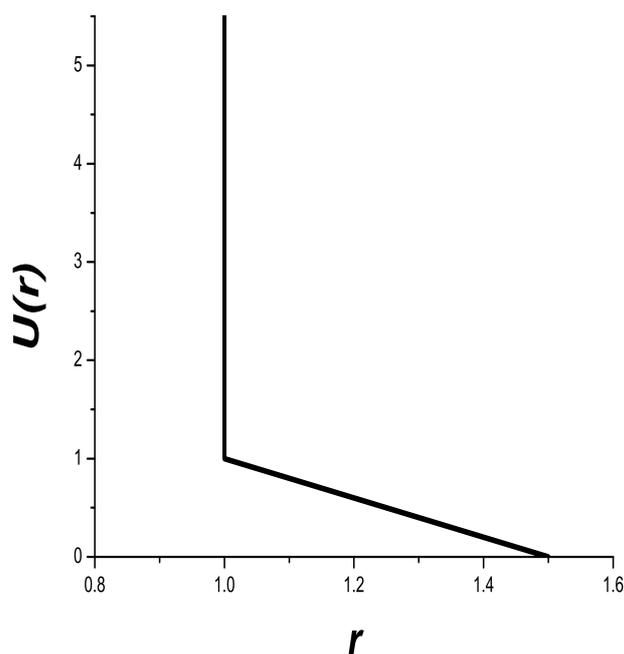


Рис. 3: Потенциал Яглы.

случае, согласно результатам цитируемой работы, аномалий нет. Такое поведение авторы связывают с наличием в двумерных системах флуктуаций, существенно превышающих по величине флуктуации в трехмерных системах. Однако отсутствие аномального поведения в системе коллапсирующих сфер оспаривается в публикации [20]. В этой работе предлагается "деформация" потенциала, непрерывным образом переводящая его из потенциала Яглы в потенциал отталкивательной ступеньки. Авторы изучали положение областей аномального поведения и соотносили его с кривыми плавления системы. Согласно их результатам, при переходе потенциала от потенциала Яглы к потенциалу коллапсирующих сфер область устойчивости кристалла увеличивается, а область аномального поведения уходит в метастабильную часть фазовой диаграммы.

В **восьмой главе** приводится обзор опубликованных работ по проблеме перехода жидкость - жидкость в системах с отрицательной кривизной в области отталкивания. Будучи обнаружен экспериментально в фосфоре и некоторых других веществах, переход жидкость - жидкость сначала связывался со сложной структурой межчастичного взаимодействия. Однако

в работе [21] было предложено, что переход жидкость - жидкость может возникать и в изотропных потенциалах при наличии отрицательной кривизны в области отталкивания. В этой и других публикациях изучалась система с потенциалом, состоящим из твердого ядра, отталкивающей ступеньки и притягивающей ямы. Согласно полученным результатам, переход жидкость - жидкость существует при некоторых параметрах потенциала. Стоит однако отметить, что во всех известных нам работах, этот переход лежал в метастабильной области. Поэтому вопрос о возможности перехода жидкость - жидкость в системе с твердым ядром, отталкивательной ступенькой и притягивающей ямой в стабильной области фазовой диаграммы оставался под вопросом.

В **девятой главе** обсуждаются транспортные свойства простых жидкостей. Основное внимание уделено системе мягких сфер, так как эта система с одной стороны достаточно проста для моделирования и даже точных теоретических предсказаний, а с другой - демонстрирует многие наиболее существенные свойства более реалистичных систем. В главе обсуждаются диффузия и вязкость мягких сфер в аппроксимации Энскога, их связь с избыточной энтропией, скейлинговые соотношения и выполнение соотношения Стокса - Эйнштейна в простых жидкостях.

**Вторая часть** диссертации описывает проделанную соискателем работу и представляет полученные результаты. В **десятой главе** описываются фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер для ряда параметров потенциала (рис. 4 (а) - (d)). В соответствии с качественной картиной (см. рис. 2) показано, что для  $\sigma_1 \geq 1.35$  фазовые диаграммы состоят из двух ГЦК фаз, разделенных последовательностью кристаллических фаз с неплотной упаковкой. Однако вид этой промежуточной последовательности фаз существенным образом зависит от ширины отталкивательной ступеньки  $\sigma_1$ . При этом в случаях  $\sigma_1 = 1.35, 1.55$  и  $1.8$  существуют области фазовой диаграммы, в которых не было обнаружено устойчивой кристаллической фазы. Это может быть объяснено двумя причинами: 1) устойчивая кристаллическая фаза имеет сложную структуру, и не была учтена в нашем исследовании, 2) с другой стороны, т.к. потенциал системы содержит две характерных длины -  $d$  и  $\sigma_1$ , то возможно возникновение устойчивых аморфных структур, подобных стеклованию бинарных смесей.

Дальнейшее обсуждение влияния наличия двух характерных длин в потенциале приводится в **одиннадцатой главе**. Здесь приведены

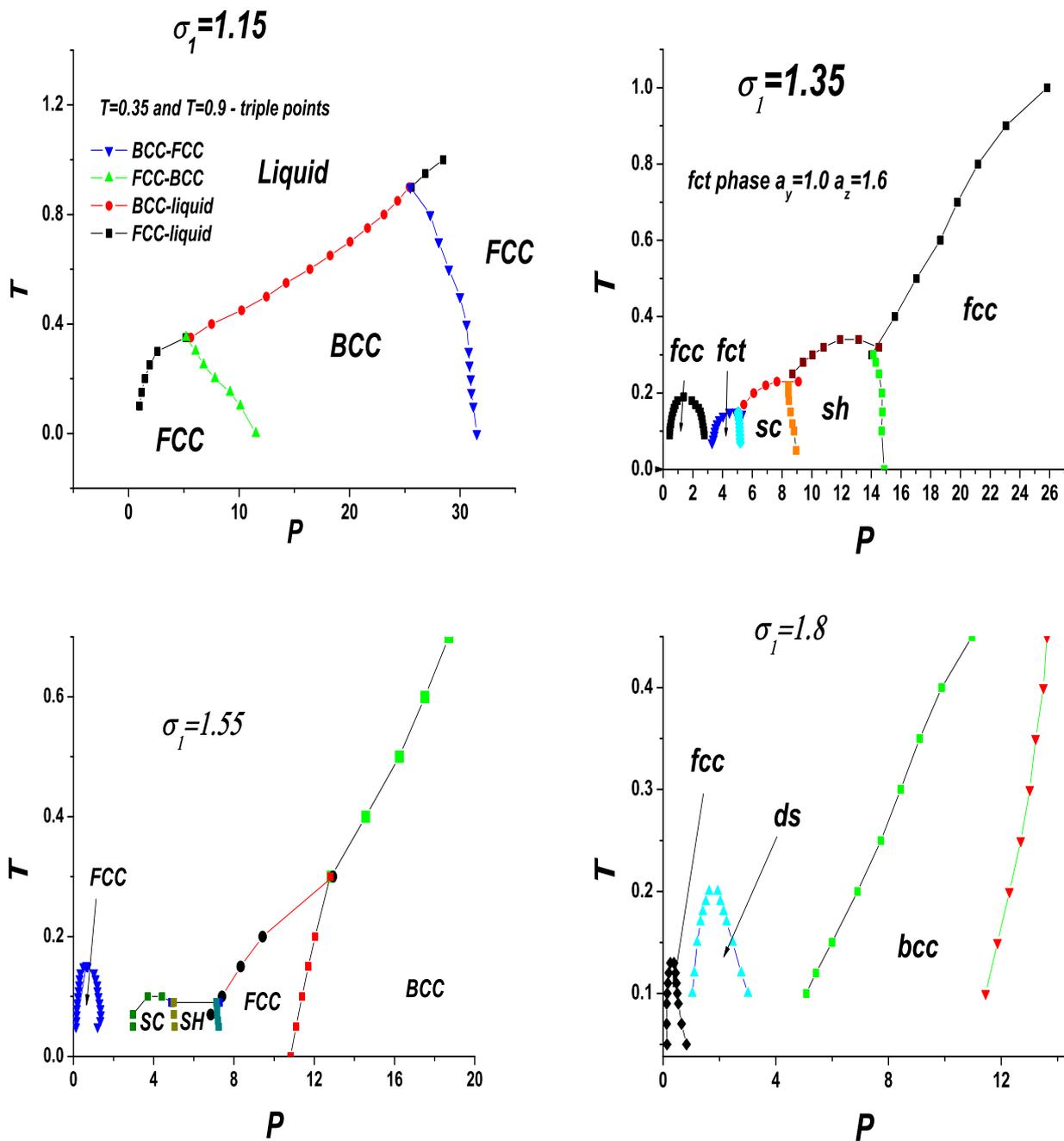


Рис. 4: Фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в координатах  $P - T$

результаты по изучению свойств жидкой фазы системы сглаженных коллапсирующих сфер. Полученные результаты можно качественно объяснить следующим образом <sup>5</sup>: так как рассматриваемый потенциал является чисто отталкивательным, то энергетически выгодно, если ни ядра потенциалов, ни их отталкивательные ступеньки не перекрываются. Это соответствует расположению частиц на расстоянии ширины ступеньки (рис. 5 (а) при плотности  $\rho = 0.35$ ). Однако при увеличении плотности (давления) частицы проникают через мягкое ядро, т.е. возникает перекрытие отталкивательных ступенек. Поскольку это перекрытие энергетически невыгодно, то в кристаллической области возникает последовательность структур с низкой координацией: гранцентрированная тетрагональная (координационное число 4), простая кубическая (6), простая гексагональная (8), и только после этого ГЦК с высокой плотностью. Аналогично, в жидкости возникают структуры с низким координационным числом. При этом расстояние между ближайшими соседями падает с величины диаметра ступеньки  $\sigma_1$  до значения диаметра "твердого" ядра  $d$ . Из рис. 5 (а), (b) и (с) видно, что пик радиальной функции распределения, соответствующий этому расстоянию, возникает при плотности  $\rho \approx 0.4$  и постоянно увеличивается с увеличением плотности. При этом число ближайших соседей линейно возрастает с возрастанием плотности (рис. 6).

Особый интерес представляют описанные в одиннадцатой главе кривые стеклования системы сглаженных коллапсирующих сфер с  $\sigma_1 = 1.35$  и  $\sigma_1 = 1.55$ , представленные на рис. 7. Для определения этих кривых измерялась температурная зависимость диффузии вдоль изохоры для ряда плотностей. Согласно предсказаниям *теории связанных мод* (Mode Coupling Theory), эта зависимость должна выражаться формулой  $D = a(T - T_0)^\gamma$ , где  $T_0$  - температура стеклования. Другое выражение для температуры стеклования получается при применении закона Фогеля - Фульхера (Vogel - Fulcher):  $\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} e^{A/(T-T_{VF})}$ . Обычно теория связанных мод дает несколько завышенное значение температуры перехода в стекло, тогда как уравнение Фогеля - Фульхера - заниженное, поэтому необходимо вычислять точки перехода обоими методами. Из рис. 7 видно, что кривые стеклования подобно кривым плавления имеют максимум и демонстрируют возвратный переход в жидкую фазу. Подобное поведение в системах с чисто отталкивательным потенциалом

---

<sup>5</sup>Для иллюстрации описанного объяснения мы используем потенциал с  $\sigma_1 = 1.35$ . Случаи с  $\sigma_1 = 1.55$  и  $\sigma_1 = 1.8$  качественно аналогичны.

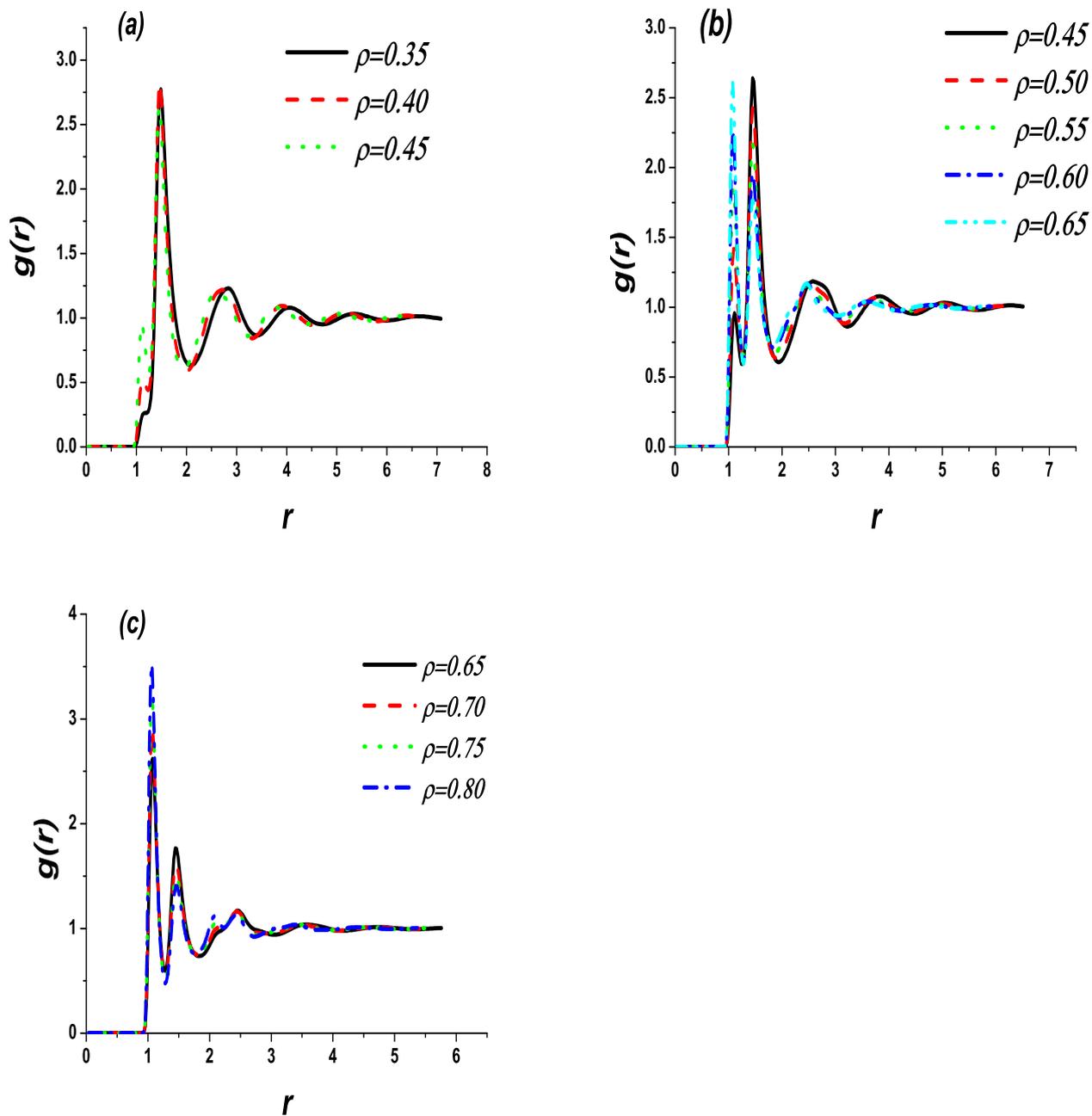


Рис. 5: Радиальные функции распределения для ступеньки  $\sigma_1 = 1.35$  при температуре  $T = 0.22$ . (a)  $\rho = 0.35$ , штриховая - 0.4, пунктирная - 0.45; (b) сплошная - 0.45, штриховая - 0.5, пунктирная - 0.55, штрих-пунктирная - 0.6, штрих- два пунктира - 0.65; (c) сплошная - 0.65, штриховая - 0.7, пунктирная - 0.75, штрих-пунктирная - 0.8.

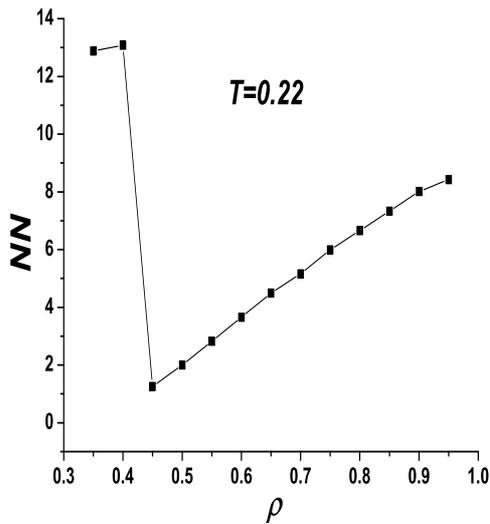


Рис. 6: Число ближайших соседей как функция плотности для жидкости сглаженных коллапсирующих сфер с параметром  $\sigma_1 = 1.35$  при температуре  $T = 0.22$ .

обнаружено впервые.

**Двенадцатая глава** посвящена описанию термодинамических аномалий в системе сглаженных коллапсирующих сфер. В нашей работе изучались аномалии плотности и диффузии. Было обнаружено, что аномалии появляются при значении ступеньки  $\sigma_1 = 1.35$ . Однако при увеличении ступеньки до  $\sigma_1 = 1.55$  аномальная область сужается, а при  $\sigma_1 = 1.8$  исчезает, переходя под кривую плавления. Напомним, что существование аномального поведения в системе коллапсирующих сфер до сих пор остается под вопросом (см. описание главы семь в настоящем автореферате). Это делает полученные нами результаты существенными для разрешения указанной проблемы. На рис. 8 (а) - (d) приведены полученные в нашей работе результаты. Из этого рисунка видно, что в случае с  $\sigma_1 = 1.15$  аномалий нет. Они появляются при  $\sigma_1 = 1.35$ , однако при  $\sigma_1 = 1.55$  область аномального поведения сужается, а при  $\sigma_1 = 1.8$  - исчезает.

Особенно важным является обнаружение перехода между сильным и хрупким стеклами (strong to fragile transition) в системах с шириной ступеньки  $\sigma_1 = 1.35$  и  $\sigma_1 = 1.55$ . Для обнаружения этого перехода вычислялся так называемый параметр хрупкости, определяемый соотношением:

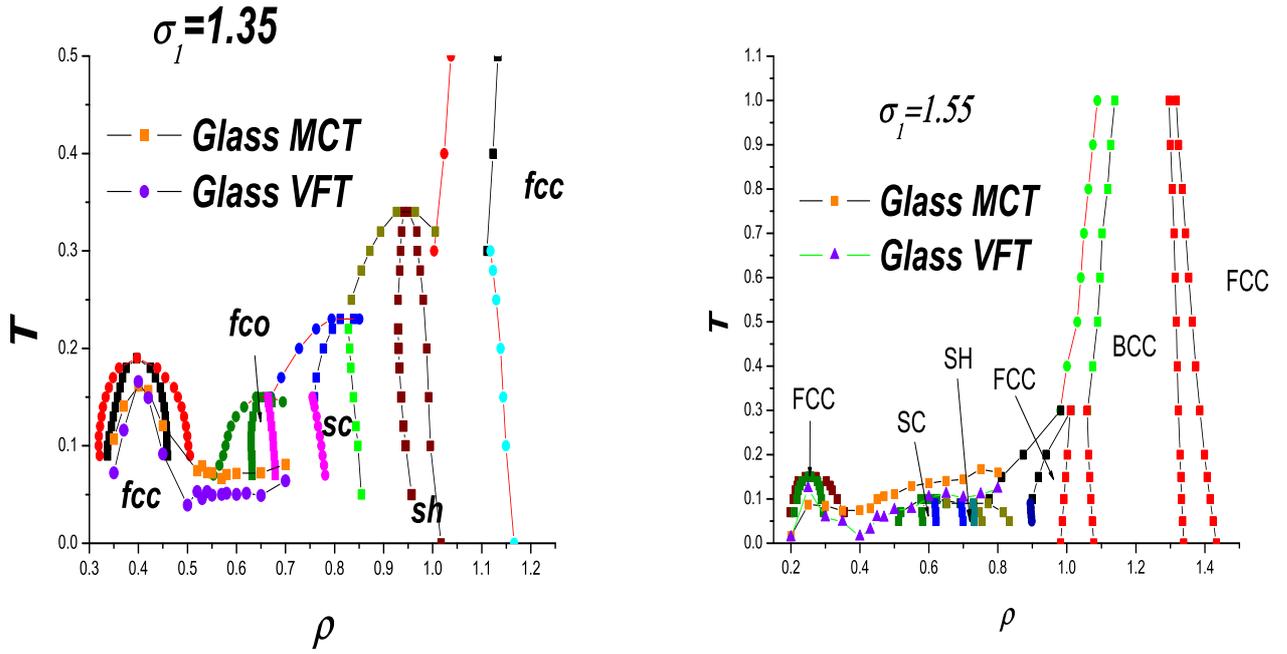


Рис. 7: Вид кривой перехода в стекло и положение этой кривой на фазовой диаграмме для систем со ступеньками  $\sigma = 1.35$  и  $\sigma = 1.55$ .

$$m = \frac{d \ln\left(\frac{D}{D_0}\right)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)}, \quad (7)$$

где  $T_g$  - температура стеклования, а  $D_0$  - коэффициент диффузии при  $T = T_g$ . Графики зависимости параметра хрупкости  $m$  вдоль кривой стеклования приведены на рис. 9 (а) и (б). Из этих графиков видно, что при малых и больших плотностях образующееся в системе стекло является хрупким, тогда как при плотностях, соответствующих области аномалии диффузии, происходит переход в сильное стекло. Таким образом, устанавливается связь между аномальным поведением системы и типом образующегося в ней стекла. Напомним, что сильные стекла обычно образуются в жидкостях с тетрагональной локальной структурой. В случае системы сглаженных коллапсирующих сфер координационное число существенно зависит от плотности. При этом область существования сильного стекла соответствует региону, в котором координационное число равно четырем, что соответствует предшествующим результатам для сильных стекол.

В **тринадцатой** главе приведено обширное исследование перехода

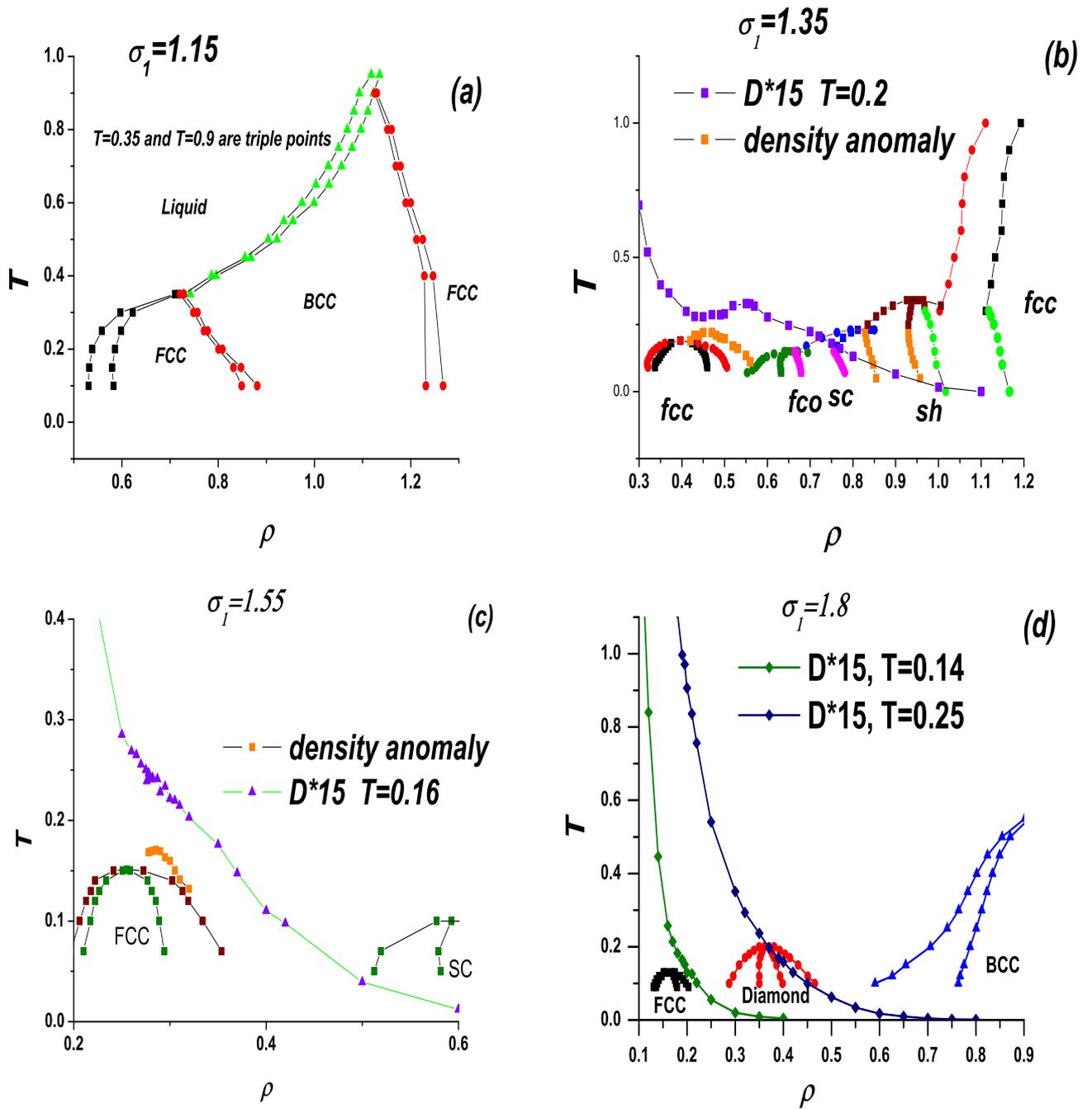


Рис. 8: Положение точек аномального поведения на фазовой диаграмме. (a) -  $\sigma_1 = 1.15$  (аномалий нет), (b) -  $\sigma_1 = 1.35$ , (c) -  $\sigma_1 = 1.55$  и (d) -  $\sigma_1 = 1.8$ .

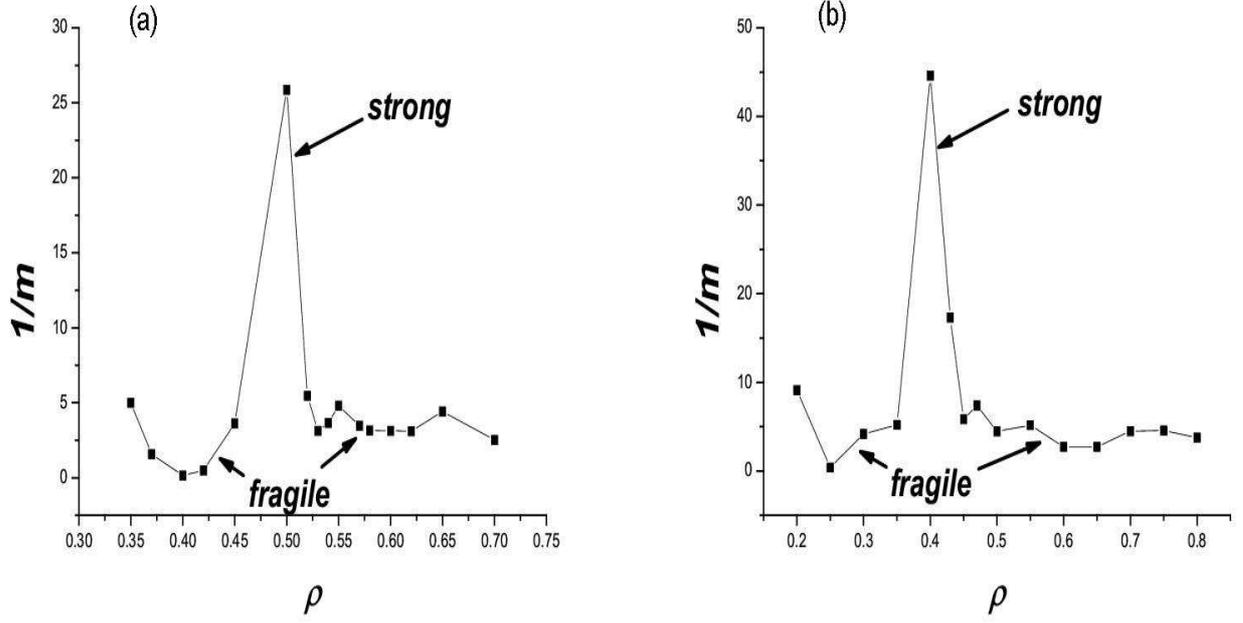


Рис. 9: Переход между сильным и хрупкими стеклами в системе сглаженных коллапсирующих сфер. (a) -  $\sigma_1 = 1.35$ , (b) -  $\sigma_1 = 1.55$ .

жидкость - жидкость в системе коллапсирующих сфер с притяжением (формула 8) методами *термодинамической теории возмущений*, описанными в главе 5.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ \varepsilon_1, & d < r \leq \sigma_1 \\ -\varepsilon_2, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2. \end{cases} \quad (8)$$

Несмотря на то, что переход жидкость - жидкость в этой системе уже активно обсуждался в литературе, до сих пор не было ясно, можно ли подобрать параметры потенциала таким образом, чтобы этот переход лежал в стабильной области фазовой диаграммы. В представленной работе мы варьировали в широком диапазоне все возможные параметры потенциала: глубину притягивающей ямы, соотношение ширины отталкивающей ступеньки и притягивающей ямы и длину ступеньки при фиксированной ширине ямы. Во всех этих случаях вычислялись кривые перехода жидкость - жидкость и кривые плавления ГЦК кристалла. Было показано, что при всех рассмотренных параметрах потенциала переход

жидкость - жидкость метастабилна, а учитывая большой спектр изучавшихся параметров, можно сделать вывод, что этот переход метастабилна для любого потенциала подобного вида.

**Четырнадцатая глава** посвящена изучению транспортных свойств простых жидкостей. Нашей задачей было изучение кинетических коэффициентов в широком диапазоне давлений и температур. В частности, нас интересовало поведение вязкости и коэффициента диффузии вдоль кривой плавления. По этой причине большая часть вычислений производилась для системы мягких сфер, кривая плавления которой может быть определена посредством скейлинговых соотношений при любой температуре. В нашей работе было проверено выполнение скейлинговых формул для термодинамических параметров и кинетических коэффициентов вдоль кривой плавления. Показано хорошее совпадение результатов скейлинга с моделированием. Было показано, что если за характерный размер частиц принять их баркеровский диаметр, то с хорошей точностью выполняется соотношение Стокса - Эйнштейна. В работе [22] было выдвинуто предположение о немонотонном поведении вязкости при движении вдоль изохоры. Результаты нашего моделирования подтвердили это утверждение.

До сих пор не существует единого мнения о форме кривых постоянной вязкости жидкости. В большинстве работ утверждается, что вязкость постоянна вдоль кривой плавления. Однако в других публикациях считается, что вязкость сохраняется вдоль изохор. В работе [23], основываясь на экспериментальных данных, выдвигается предположение, что кривые постоянной вязкости лежат между кривыми вязкости на линии плавления и на изохорах. Это предположение также подтверждается результатами нашего моделирования.

В **заключении** перечислены

### **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ**

1. Впервые методами компьютерного моделирования были построены точные фазовые диаграммы для системы с отрицательной кривизной в области отталкивания и изучена их зависимость от параметров потенциала. При этом были обнаружены экзотические фазовые явления: максимум на кривой плавления, возвратное плавление, полиморфизм.

2. Впервые были вычислены кривые стеклования системы с чисто отталкивательным потенциалом. Обнаружен эффект возвратного плавления

стекла.

3. Были обнаружены термодинамические аномалии в системе сглаженных коллапсирующих сфер. Показано существование аномалий плотности и диффузии в системах с шириной ступеньки  $\sigma_1 = 1.35$  и  $1.55$  и их исчезновение при  $\sigma_1 = 1.8$ .

4. Впервые обнаружено существование перехода между сильным и хрупким стеклами в системе с чисто отталкивательным потенциалом. Показана связь между этим переходом и термодинамическими аномалиями в системе.

5. В рамках термодинамической теории возмущений рассмотрено поведение перехода жидкость - жидкость в системе с твердым ядром, отталкивательной ступенькой и притягивающей ямой для широкого спектра параметров. Показано, что переход жидкость - жидкость в этой системе является метастабильным по отношению к кристаллизации системы в широком диапазоне параметров потенциала.

6. Произведены вычисления транспортных коэффициентов простых систем при высоких давлениях и температурах. На примере системы мягких сфер и системы с потенциалом Леннарда-Джонса показано, что вязкость вдоль изохоры ведет себя немонотонно как функция температуры. Было показано выполнение скейлинговых соотношений для транспортных коэффициентов мягких сфер вдоль кривой плавления. Проверено выполнение соотношения Стокса - Эйнштейна и показано, что оно выполняется при учете изменения эффективного диаметра частиц с температурой.

7. Были вычислены кривые постоянной вязкости системы мягких сфер. Показано, что наклон этих кривых больше, чем у кривой вязкости вдоль плавления, но меньше, чем у кривой вязкости вдоль изохор, что соответствует экспериментальным данным для аргона и ртути.

# Литература

- [1] С.М. Стишов, УФН, **96** (11), 467 (1968)
- [2] С.М. Стишов, УФН, **114** (9), 3 (1974)
- [3] С.М. Стишов, УФН, **154** (9), 93 (1988)
- [4] Р. Балеску "Равновесная и Неравновесная Статистическая Механика", том 1, Мир, 1978
- [5] N. W. Ashcroft, J. Lekner, Phys. Rev. **145**, 83 (1966)
- [6] L. Verlet J.J Weis, Phys. Rev. **5**, 2 (1972)
- [7] Г.Н.Саркисов "Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем", УФН (1999) Том **169** №6
- [8] V. V. Brazhkin. S. V. Buldyrev, V. N. Ryzhov, and H. E. Stanley [eds], "New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances"[Proc. NATO Advanced Research Workshop, Volga River] (Kluwer, Dordrecht, 2002).
- [9] V.V. Brazhkin and A.G. Lyapin, J.Physics: Condensed Matter **15**, 6059 (2003)
- [10] D. Frenkel, B. Smit "Understanding Molecular Simulation"Academic Press (2002)
- [11] . M.P.Allen, D.J.Tildesley "Computer simulations of liquids", Clarendon Press, Oxford (1991)
- [12] D.C.Rapaport "The Art of Molecular Dynamics Simulation"Cambridge University Press (1995)
- [13] D.A. Young and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **38**, 1213(1977)

- [14] D.A. Young and B.J. Alder, Chem. Phys. **70**, 473 (1979).
- [15] S.M. Stishov, Phil.Mag. B **82**, 1287 (2002)
- [16] С.М. Стишов, ЖЭТФ **122**, **76** (2002)
- [17] V. N. Ryzhov and S. M. Stishov, Phys. Rev. E **67**, 010201(R) (2003)
- [18] N. W. Ashcroft and J. Lekner, Phys. Rev. **145**, 83 (1966)
- [19] Nigel B. Wilding, James E. Magee, Phys. Rev. **66**, 031509 (2002)
- [20] A. B. de Oliveira, P. A. Netz and M. C. Barbosa Europhys. Letters **85**, 36001 (2009)
- [21] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S.V. Buldyrev and H.E. Stanley, Letters to Nature, **409**, 692 (2001)
- [22] Ya. Rosenfeld, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5415 (1999)
- [23] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, УФН, **170** 535 (2000)

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В  
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

**Статьи**

1. Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, E.E. Tareeva. "Generalized van der Waals theory of liquid-liquid phase transitions", Phys. Rev. E **74**, 041201 (2006)
2. Yu.D. Fomin, N.V. Gribova and V.N. Ryzhov. "Complex Phase Behavior of Systems with Negative Curvature Potentials", Defect and Diffusion Forum, **227**, 155 (2008)
3. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, and Daan Frenkel "Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions", J. Chem. Phys. **129**, 064512 (2008)
4. N. V. Gribova, Yu. D. Fomin, Daan Frenkel, V. N. Ryzhov, "Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-step potential system", Phys. Rev. E **79**, 051202 (2009).

**Тезисы конференций**

1. Yu.D. Fomin, N.V. Gribova, V.N. Ryzhov, and S.M. Stishov. Phase diagrams for repulsive step potentials in three dimensions (2006 Gordon Research Conference for High Pressure Research, abstract).
2. Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, and S.M. Stishov. Liquid - liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory (2006 Gordon Research Conference for High Pressure Research, abstract).
3. Ю.Д. Фомин, В.Н. Рыжов, "Переход жидкость - жидкость: обобщенная теория ван дер Ваальса", IX Международная Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Сентябрь 22-30, 2006 )(Сочи)
4. Ю.Д. Фомин, Н.В. Грибова, В.Н. Рыжов, "Фазовая диаграмма системы с потенциалом сглаженных коллапсирующих сфер в трех измерениях", IX Международная Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" (Сентябрь 22-30, 2006 )(Сочи)
5. Yu.D. Fomin and V.N. Ryzhov. Liquid-liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory. STATPHYS 23, the 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP).

6. Yu.D. Fomin and D. Frenkel and N.V. Gribova and V.N. Ryzhov. Phase boundaries in a three-dimensional system of particles with a repulsive-shoulder interaction. STATPHYS 23, the 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP).
7. Yu.D. Fomin, D. Frenkel, N.V. Gribova and V.N. Ryzhov Quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interactions (7th Liquid Matter Conference 2008, Lund, Sweden)
8. Yu.D. Fomin, N.V. Gribova and V.N. Ryzhov Phase diagram and anomalous behavior of the repulsive step potential system (7th Liquid Matter Conference 2008, Lund, Sweden)
9. Yu.D. Fomin Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System, (The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Rome 2008)
10. V.N. Ryzhov , Yu.D. Fomin and N.V. Gribova. Phase diagram, anomalous behavior and quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interaction. (The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Rome 2008)
11. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, K. Yu. Kirsanova. Phase Diagram of Collapsing Hard Spheres: melting lines, glass transition and quasi-binary mixture model. (51-th Scientific Conference of Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Moscow 2008).
12. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov and E. E. Tareeva, Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System, The International Bogolyubov Conference Problems of Theoretical and Mathematical Physics, Moscow - Dubna, 2009.
13. Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, Thermodynamic anomalies and reentrant glass transition in the repulsive step potential system (6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rome 2009).