



**Оргкомитет XI Конференции молодых
ученых «Проблемы физики твердого
тела и высоких давлений» благодарит
за поддержку:**

**Министерство образования и науки РФ:
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 02.741.12.2175**

РФФИ Грант № 10-02-06820

Фонд «Династия»



Аномальное поведение и переход в стекло в системах с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания

В.Н.Рыжов,
Н.В.Грибова, Е.Е. Тареева, Ю.Д.Фомин,
Е.Н. Циок

Институт физики высоких давлений РАН

Содержание

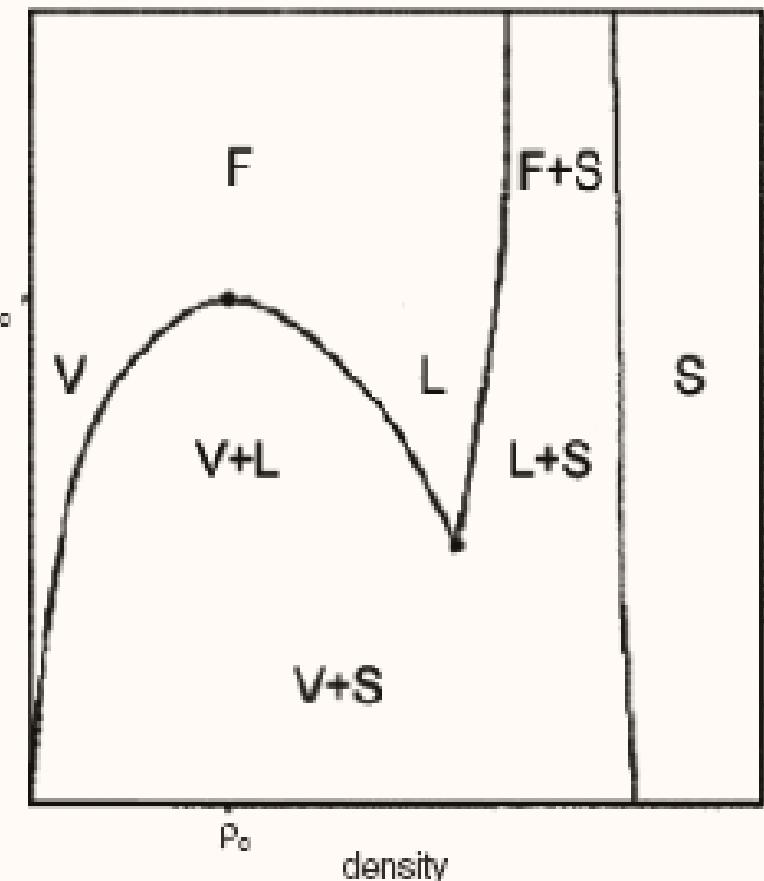
1. Введение
2. Притяжение
3. Отталкивание
4. Аномальные жидкости
5. Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания
6. Выводы

Введение

“Идеальная жидкость” –
система с потенциалом
Леннарда-Джонса –

$$u(r) = 4\epsilon \left(\frac{1}{r^12} - \frac{1}{r^6} \right)$$

Отталкивающая и
притягивающая часть
потенциала ведут к
криSTALLизации и
конденсации



Введение

Парный потенциал

$$U = \sum_{i < j}^N u(r_{ij})$$

Потенциал твердых сфер:
криSTALLизация .

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ 0, & r > d \end{cases}$$

Параметры кристаллизации:

где $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3$

$$\eta_l \approx 0.494$$

$$\eta_s \approx 0.545$$

$$\eta_{ml} \approx 0.64$$

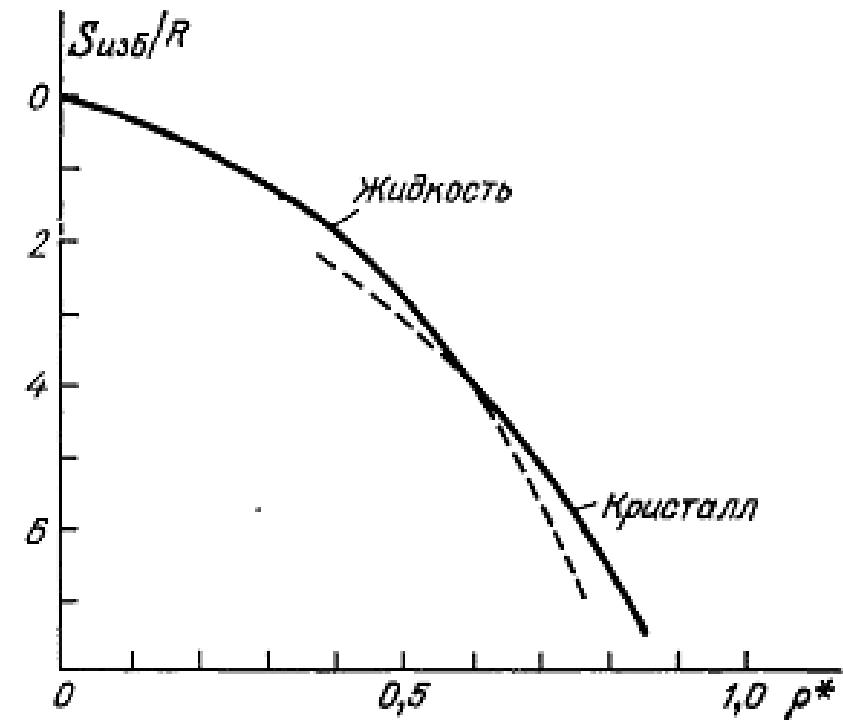
$$\eta_{cp} \approx 0.74$$

Введение

Переход в системе твердых сфер – энтропийный переход.

Свободная энергия
системы твердых сфер

$$F = (3/2)Nk_B T - TS$$



Притяжение

Существование жидкой фазы на фазовой диаграмме кардинальным образом зависит от вида притягивающей части потенциала: изменение глубины притягивающей части не меняет качественного вида фазовой диаграммы, однако изменение ширины притягивающей части может привести к кардинальному изменению фазовой диаграммы!

Примеры: межфуллеренный потенциал, **soft-matter** (коллоидные системы, полимеры, биологические объекты, etc).

Притяжение

C_{60} - C_{60} взаимодействие –
потенциал Girifalco (L.A.
Girifalco, J. Phys. Chem. **96**,
858 (1992))

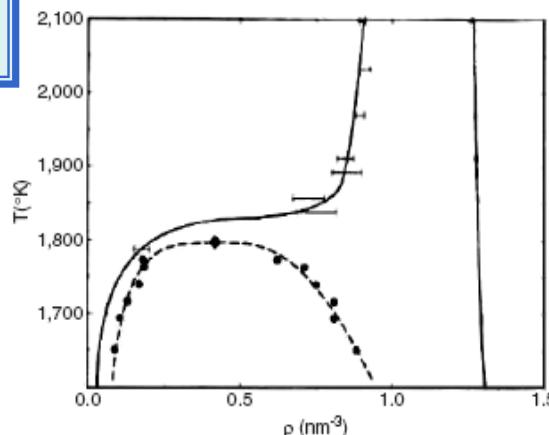
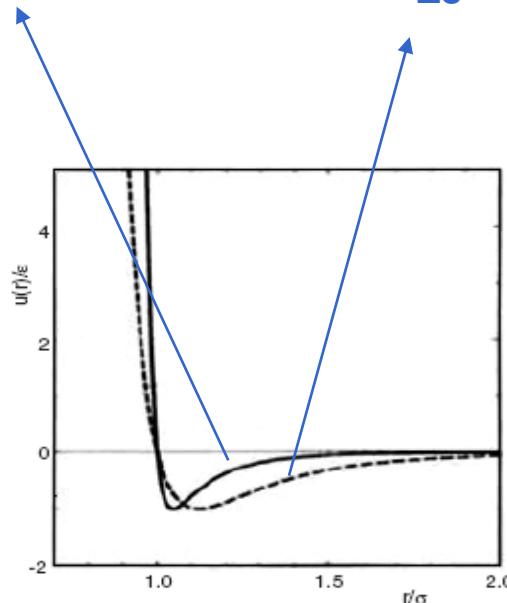
$$\phi = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right]$$

где $s=r/2a$

(D.Frenkel et al, Nature **365**,
425 (1993))

Girifalco

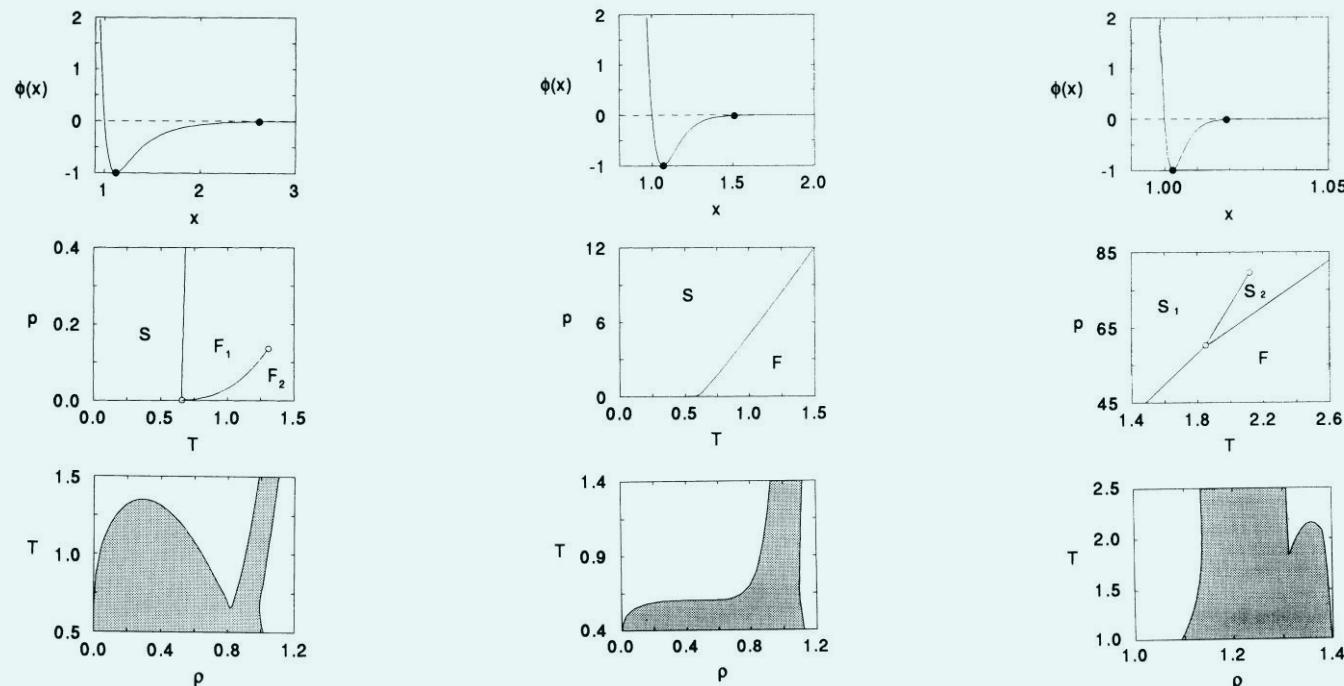
LJ



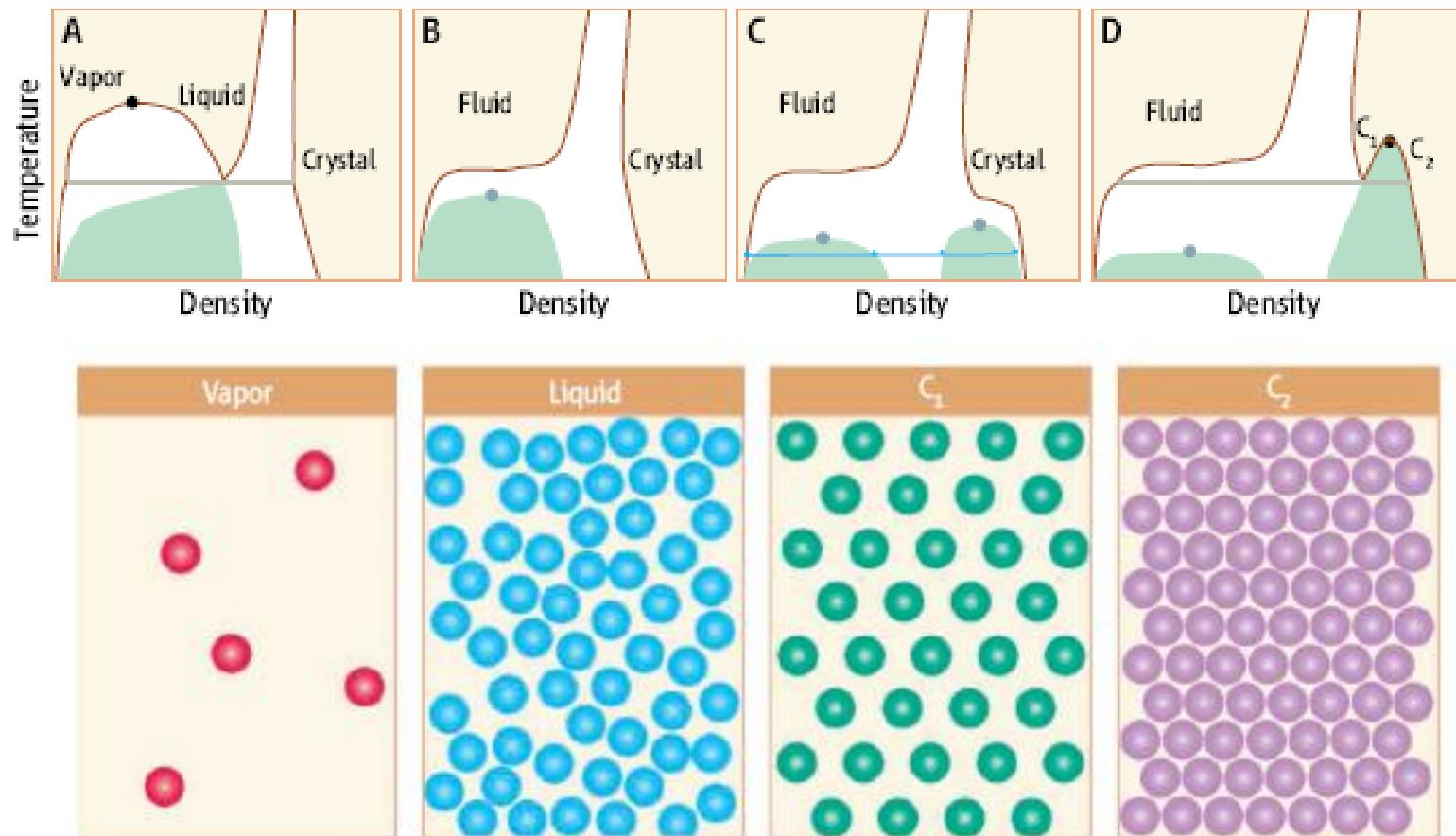
Притяжение

- Двойной потенциал Юкавы (M. Baus et al, Phys. Rev. Lett. 73, 752 (1994)):

$$u(r) = \varepsilon \phi(r), \quad \phi(x) = \frac{C}{x} (e^{-a(x-1)} - e^{-b(x-1)})$$



Обобщающая фазовая диаграмма (Daan Frenkel, Science 314, 768 (2006))



Притяжение

- Вывод: жидкая фаза устойчива, если ширина притягивающей части потенциала порядка 20-30% от общего радиуса потенциала.

Отталкивание

Отталкивание – «мягкие сферы» (R.Agrawal and D.A.Kofke, Phys. Rev. Lett. 74, 122 (1995))

криSTALLизация:

$$u(r) = \varepsilon(\sigma / r)^n$$

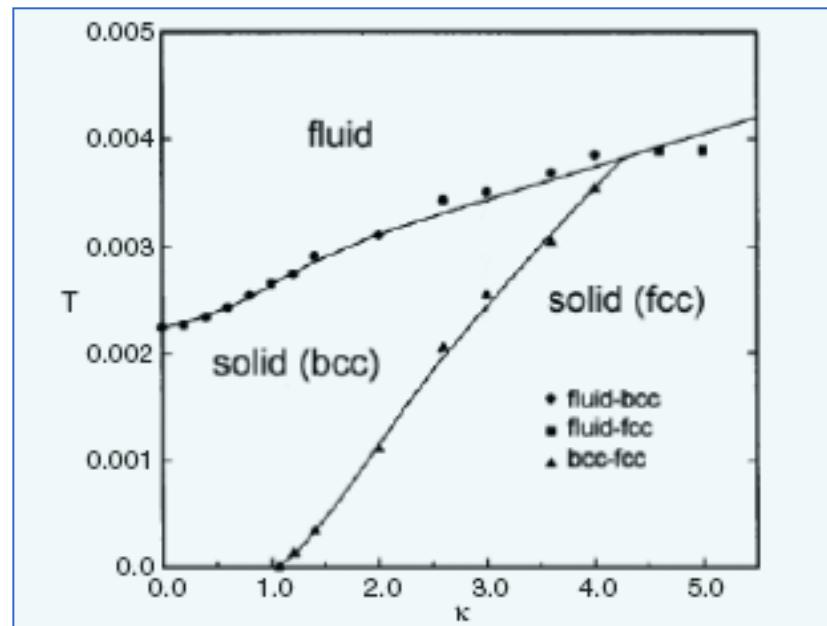
$n > 6.25$ – FCC Lattice

$n < 6.25$ – BCC Lattice

Отталкивание

Yukawa potential (E.J.Meijer and D.Frenkel, J. Chem. Phys. **94**, 2269 (1991); S.Hamaguchi et al, J. Chem. Phys. **105**, 7641 (1996), Phys. Rev. E **56**, 4671 (1997)):

$$u(r) = \varepsilon \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

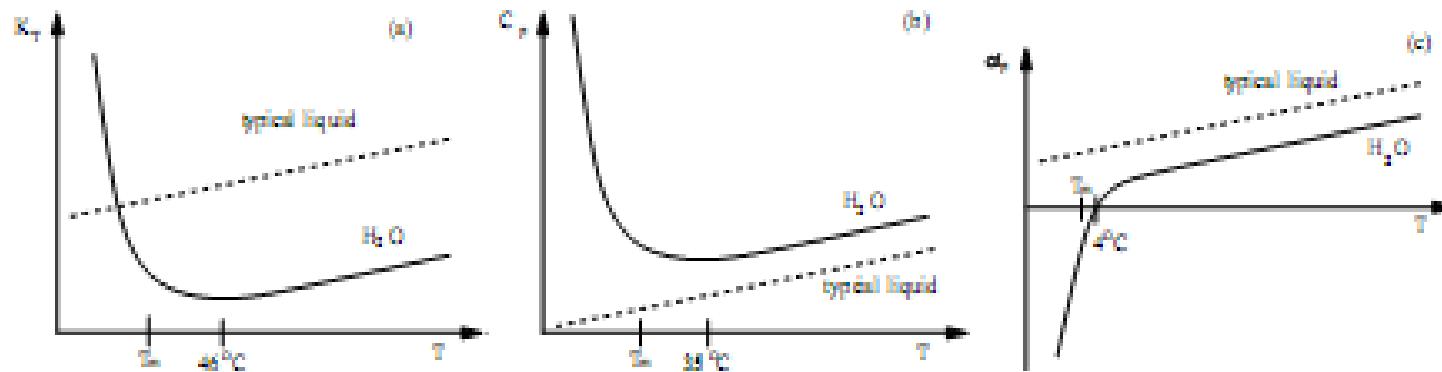


Аномальные жидкости

Вода – более 70 аномалий!

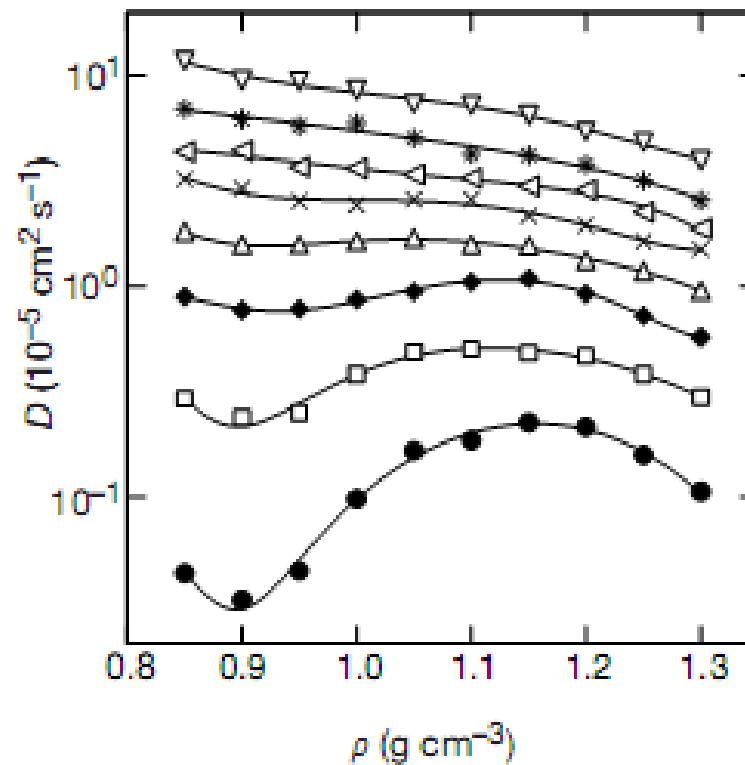
(<http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>)

- a). Изотермическая сжимаемость
- b). Теплоемкость при постоянном давлении
- c). Коэффициент теплового расширения (Ga, Bi, Te, S, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, SiO₂, P, Se, Ce, Cs, Rb, Co, Ge, Ge₁₅Te₈₅, SiO₂, S, BeF₂)



Аномальные жидкости

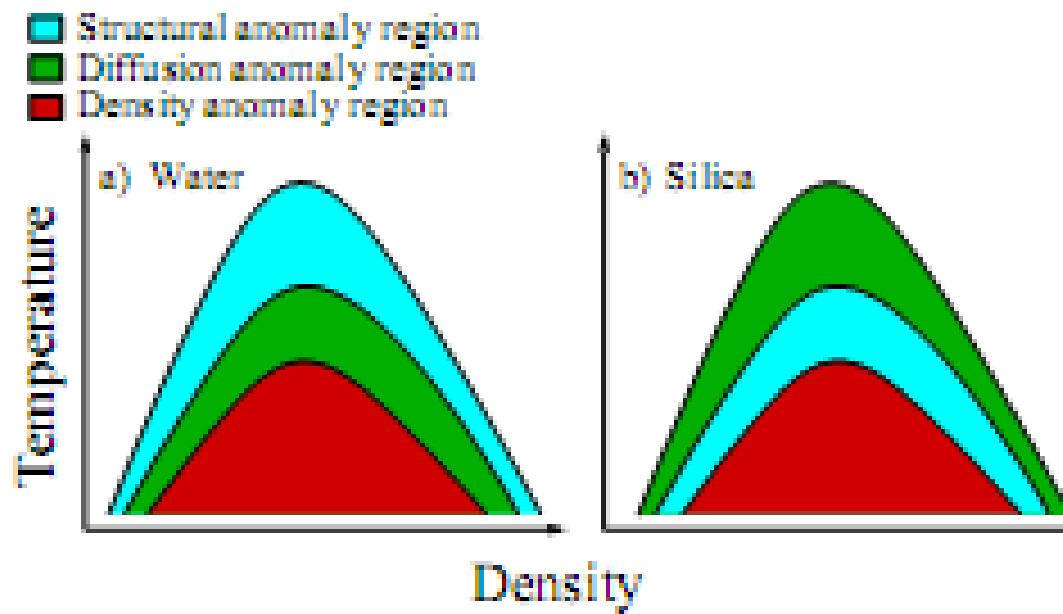
d). Аномалия диффузии (Jeffrey R. Errington & Pablo G. Debenedetti, Nature 409, 318 (2001)).



Аномальные жидкости

е). Структурная аномалия.

Иерархия аномалий.



Аномальные жидкости

f). Полиморфизм, полиаморфизм, переход жидкость-жидкость:

High density liquid (HDL) and low density liquid (LDL) (P.H.Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature (London)* 360, 324 (1992)).

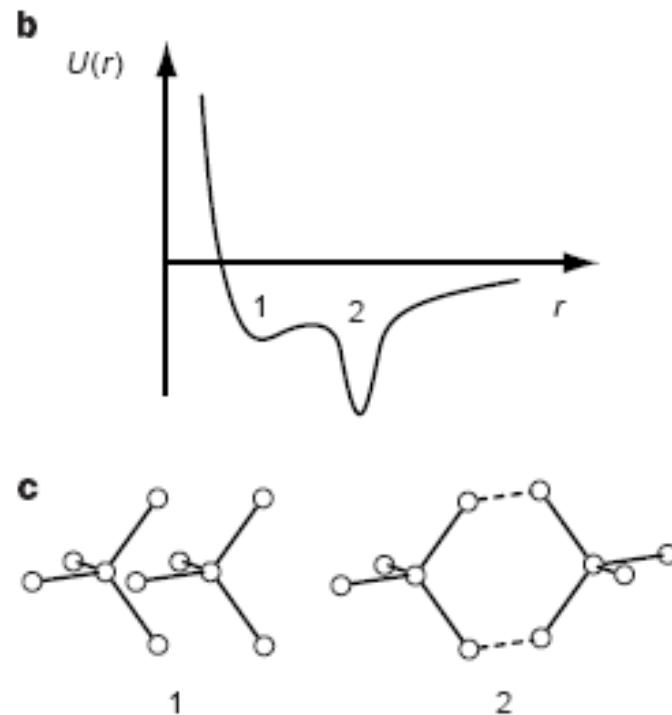
High density amorphous (HDA) and a low density amorphous (LDA) (O. Mishima, L. Calvert, and E. Whalley, *Nature (London)* 314, 76(1985)).

Very HDA (VHDA) (T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, and A. Hallbrucker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 5355 (2001)).

LL phase transition: P (Y. Katayama et. al. , *Nature (London)* 403,170 (2000); (Y. Katayama et. al. , *Science* 306, 848(2004)), **Se** (V. V. Brazhkin, E .L. Gromnistkaya, O. V. Stalgorova, and A. G. Lyapin, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7, 1129 (1998)).

Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания (примеры)

- Эффективный потенциал для воды: (O.Mishima and H.E. Stanley, *Nature* 396, 329 (1998))



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания (примеры)

- Эффективные потенциалы для металлов

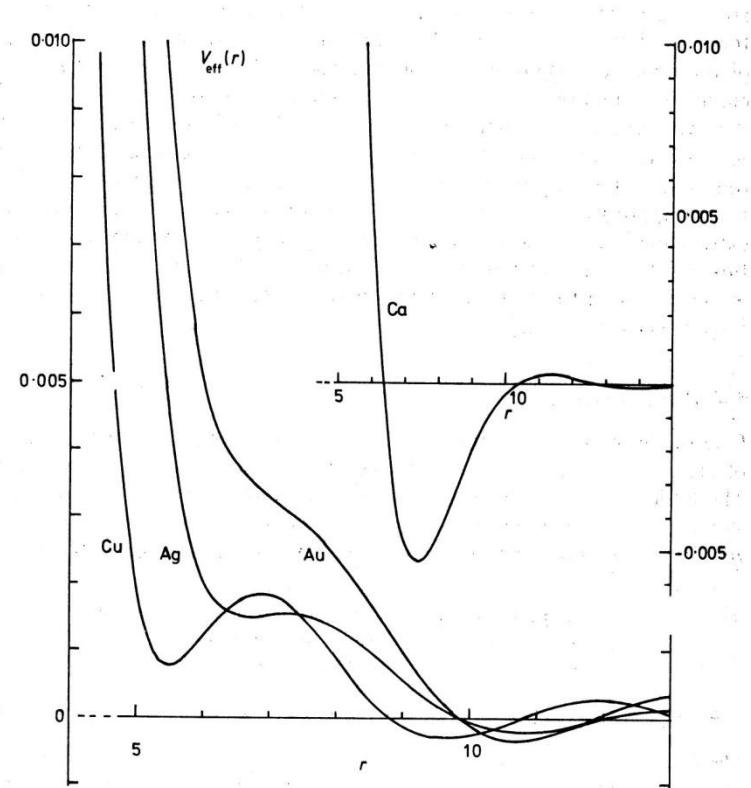
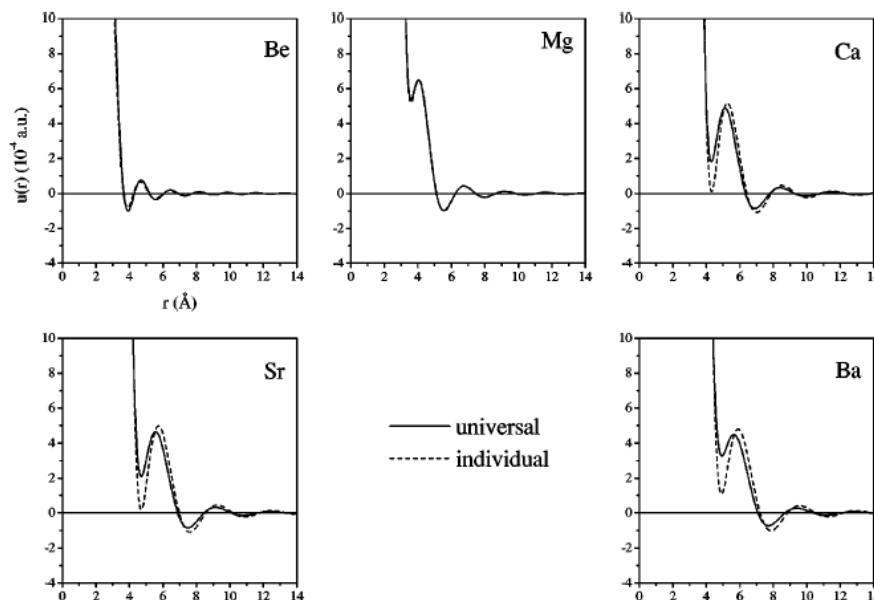


Figure 1. The effective interionic potential $V_{\text{eff}}(r)$ for solid copper, silver, gold and calcium. All quantities are in atomic units.

Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

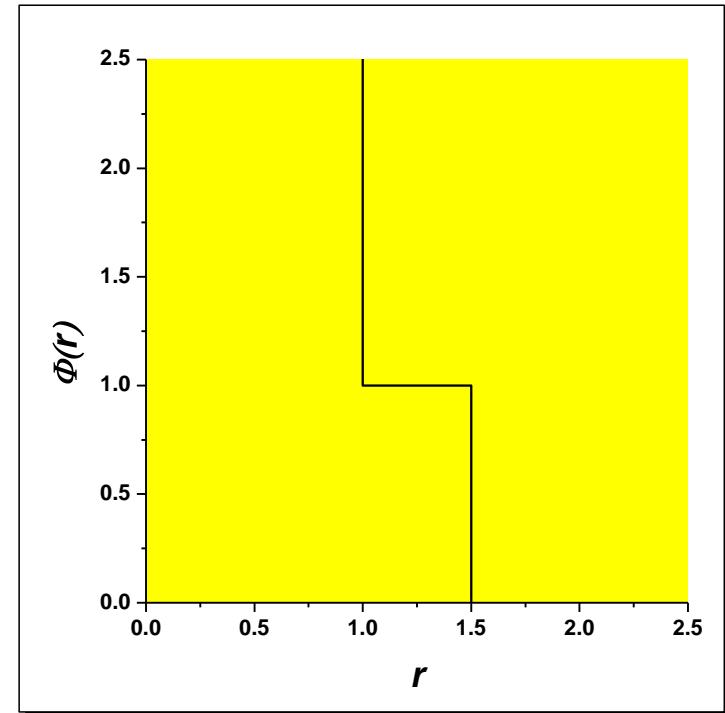
- «Коллапсирующие твердые сферы» (D.A.Young and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett. **38**, 1233 (1977), S. M. Stishov, Phil. Mag. B **82**, 1287 (2002))

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

d – диаметр твердой сферы

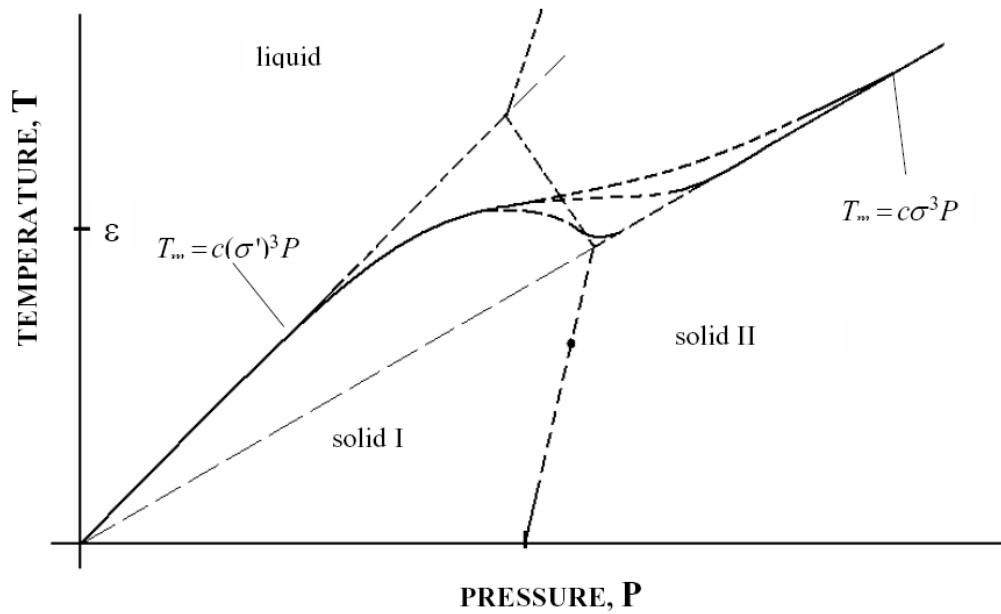
σ – ширина ступеньки

ε – высота ступеньки



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

- Схематическая фазовая диаграмма коллапсирующих твердых сфер (S. M. Stishov, Phil. Mag. B **82**, 1287 (2002)).



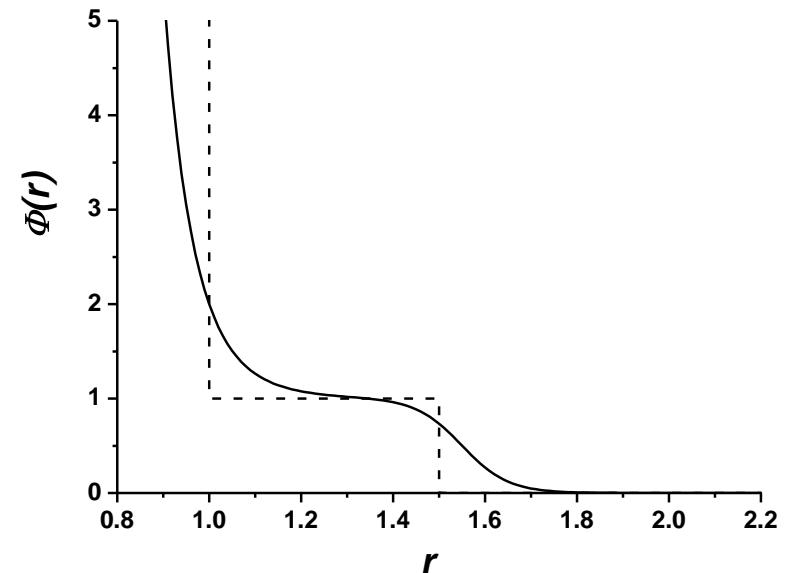
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

- Компьютерное моделирование (Yu. D. Fomin, Daan Frenkel, N.V.Gribova, V.N.Ryzhov, S.M. Stishov, Journal of Chemical Physics 129, 064512 (2008)); N.V. Gribova, Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, Daan Frenkel, Phys. Rev. E 79, 051202 (2009); Yu.D. Fomin, N.V. Gribova, V.N. Ryzhov, Phys. Rev. E 81, 061201 (2010)).

Сглаженный потенциал

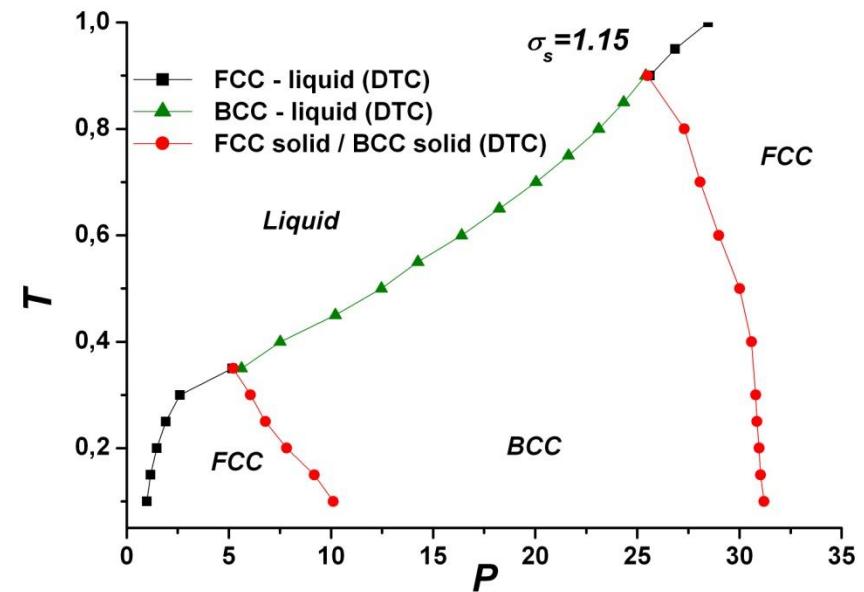
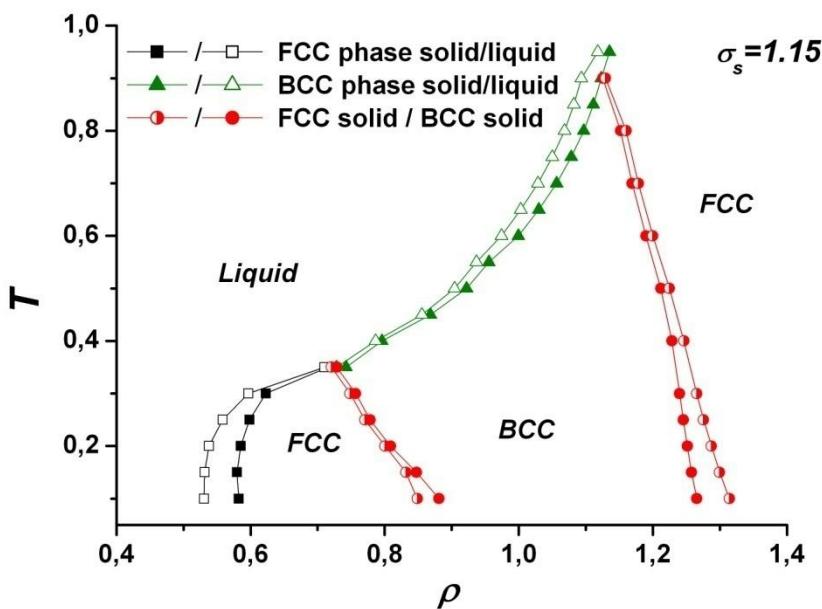
$$\Phi(r) = \left(\frac{d}{r}\right)^n + \frac{1}{2}\varepsilon (1 - \tanh(k_0(r - \sigma_s)))$$

здесь $n=14$, $k=10$ $\sigma=1.15, 1.35, 1.55, 1.8$



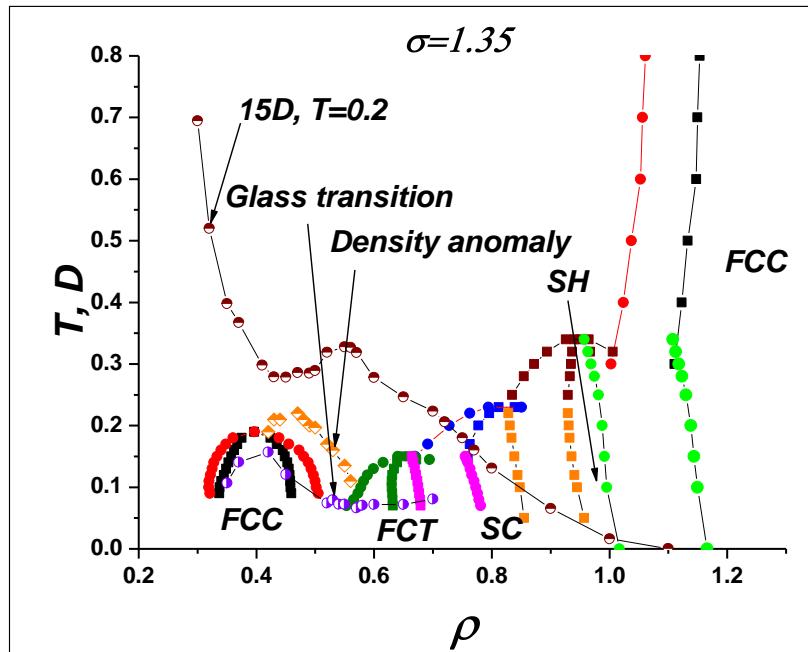
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Phase diagrams in 3 D ($\sigma = 1.15$):



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

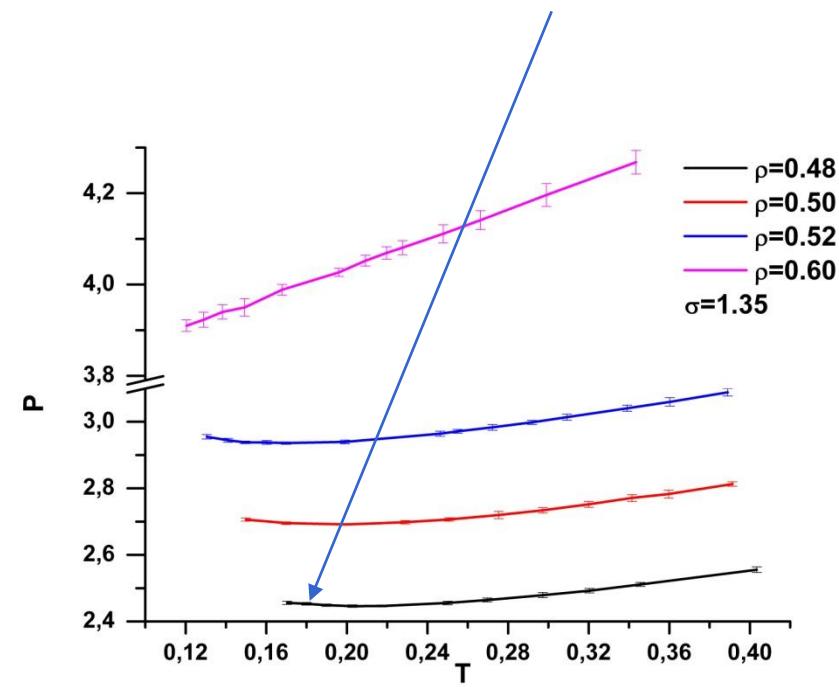
Phase diagram for $\sigma = 1.35$ with diffusion and structural anomalies and glass transition line.



$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_P}{\kappa_T}$$

$$\kappa_T > 0$$

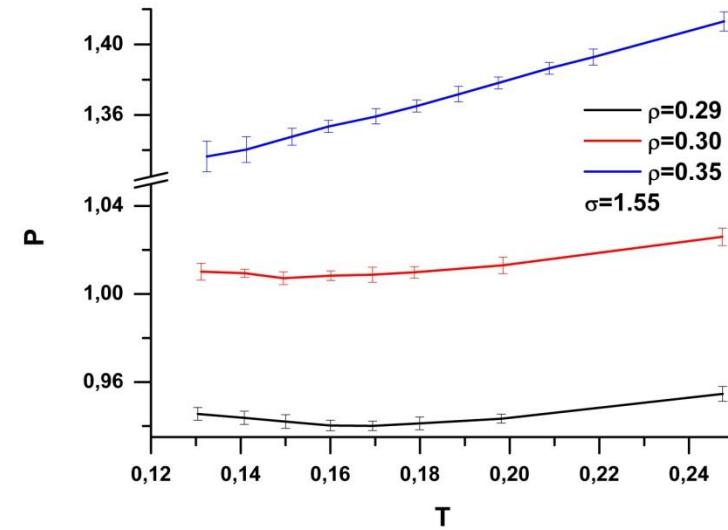
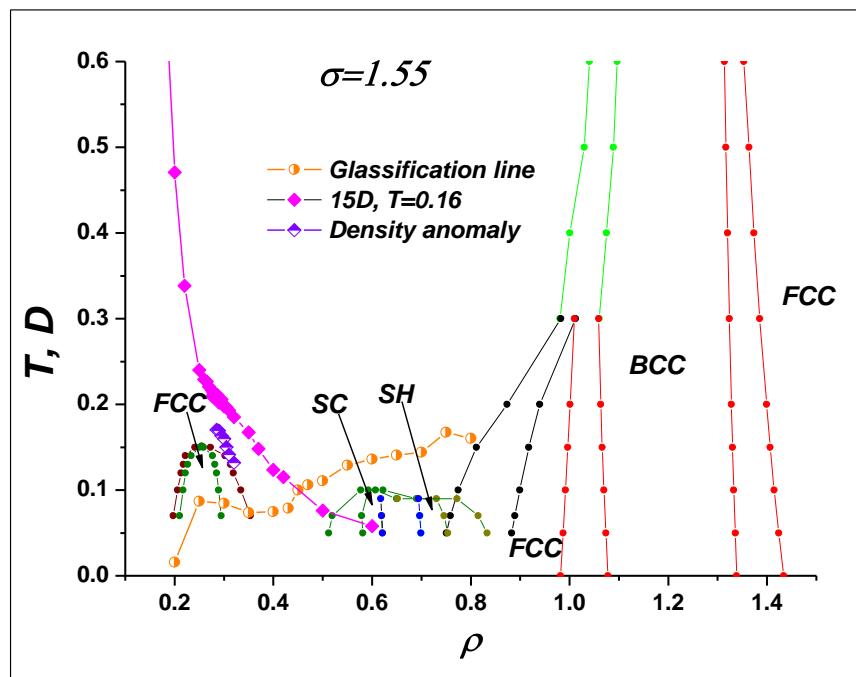
$$\alpha_P < 0$$



Minima on isochores

Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

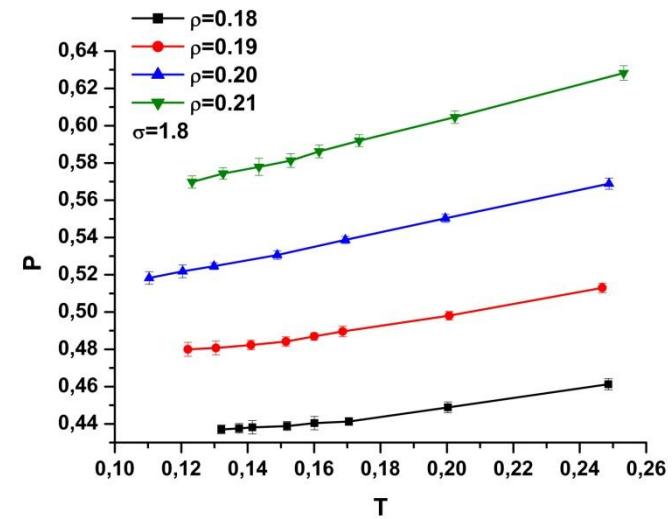
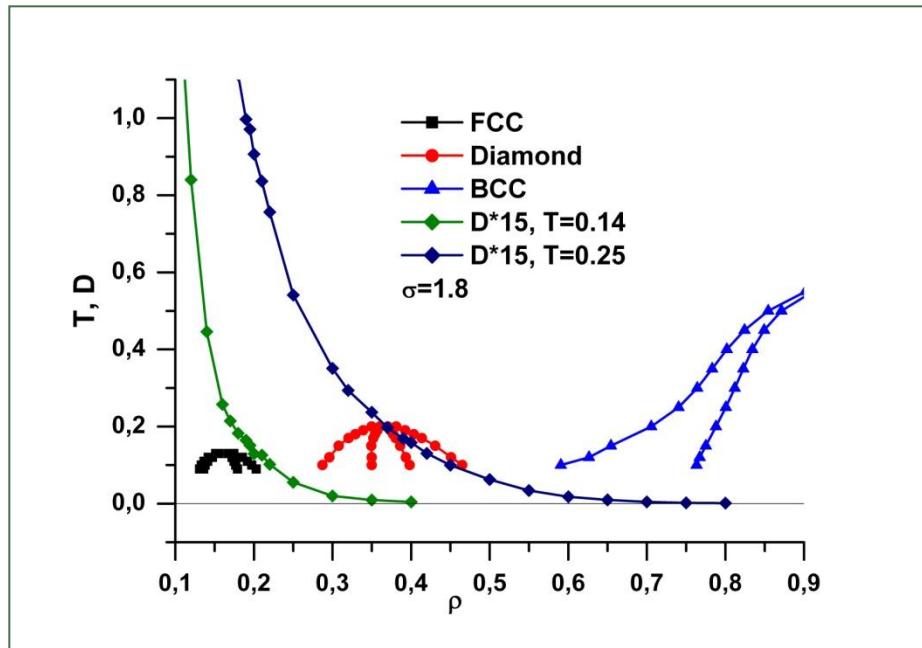
Phase diagram for $\sigma = 1.55$ with diffusion and structural anomalies and glass transition line.



Minima on isochores

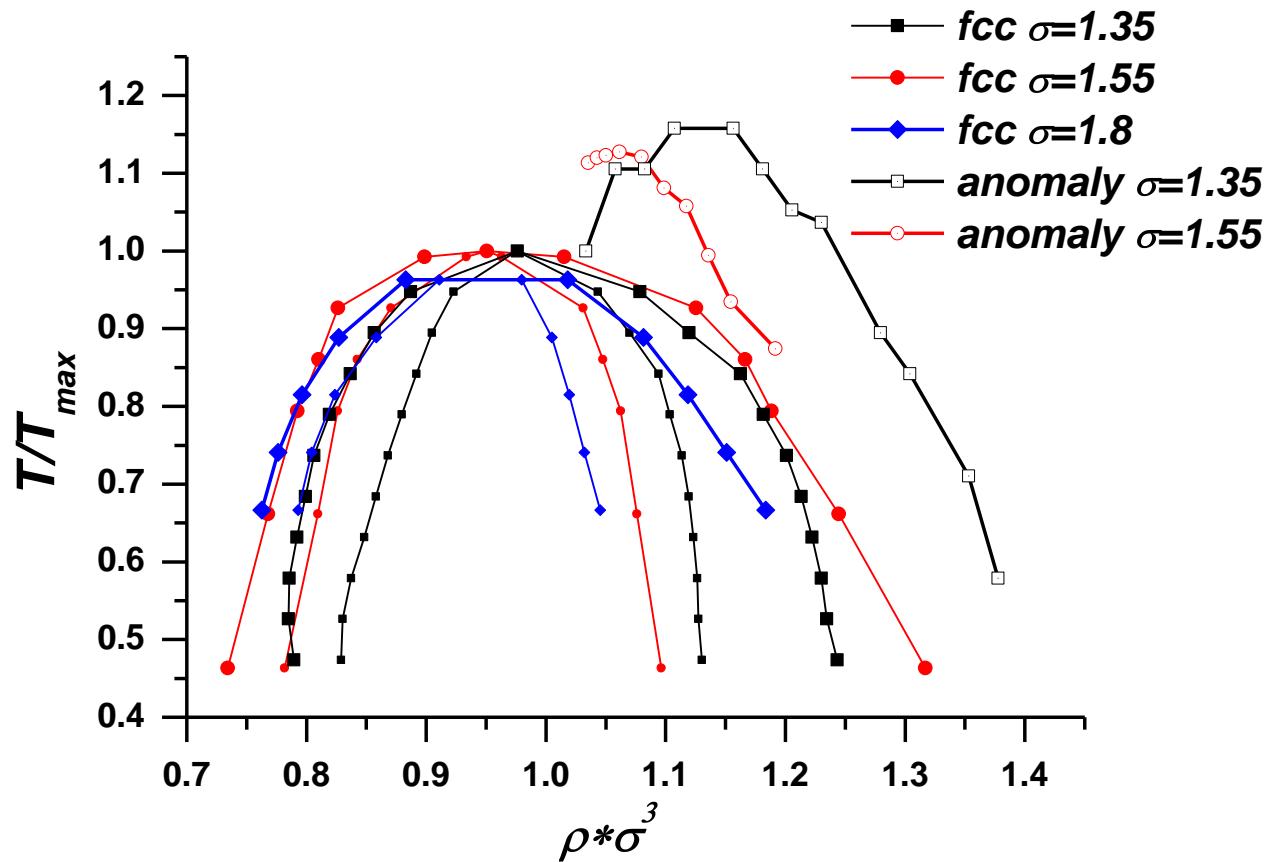
Repulsive step potential - computer simulations

Phase diagram for $\sigma = 1.8$, no anomalies



No minima on isochores!!!

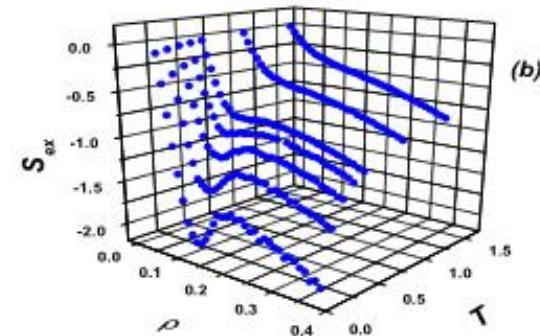
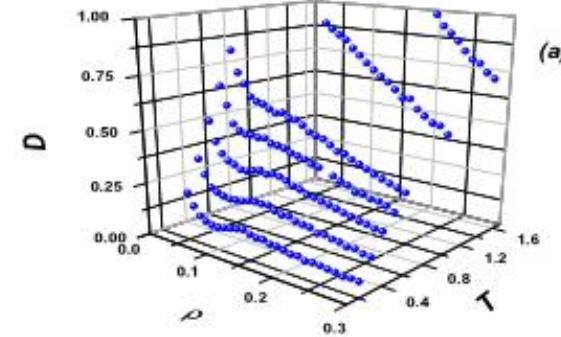
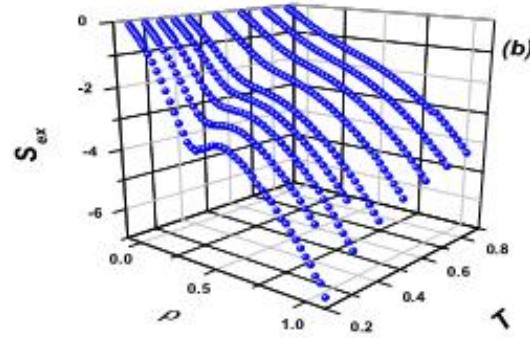
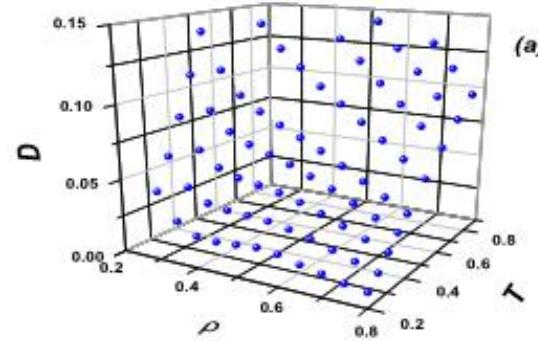
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

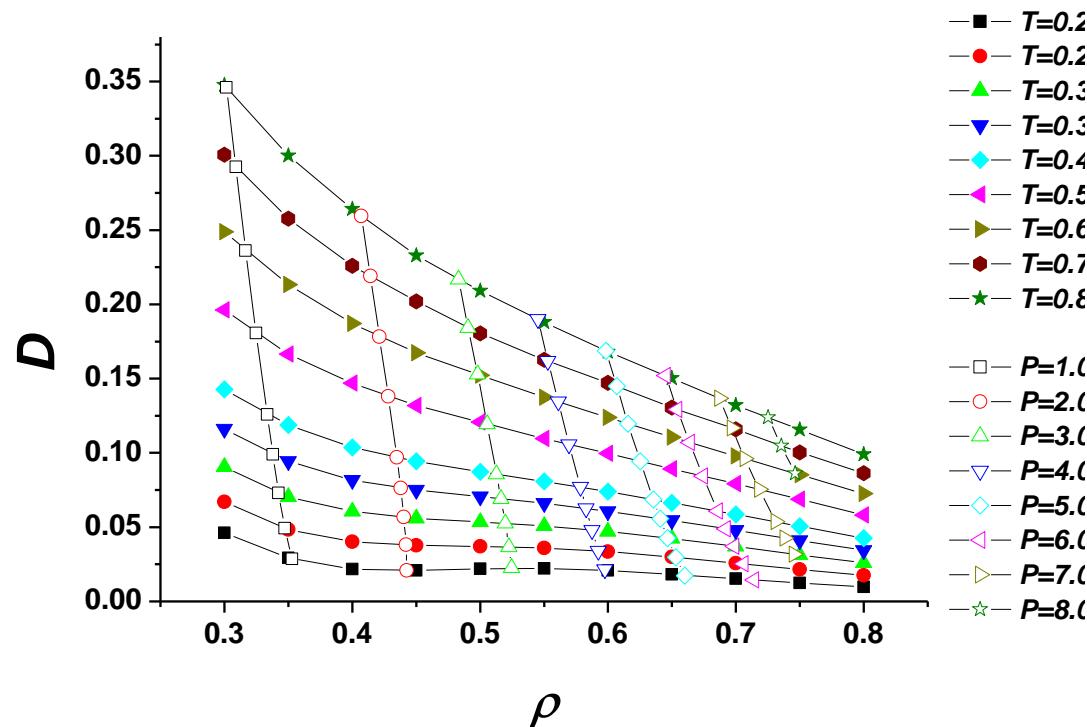
Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{1.4} + \frac{1}{2}\epsilon \cdot [1 - \tanh(k_0(r - \sigma_1))] \quad U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{1.2} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + a\epsilon \cdot \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$



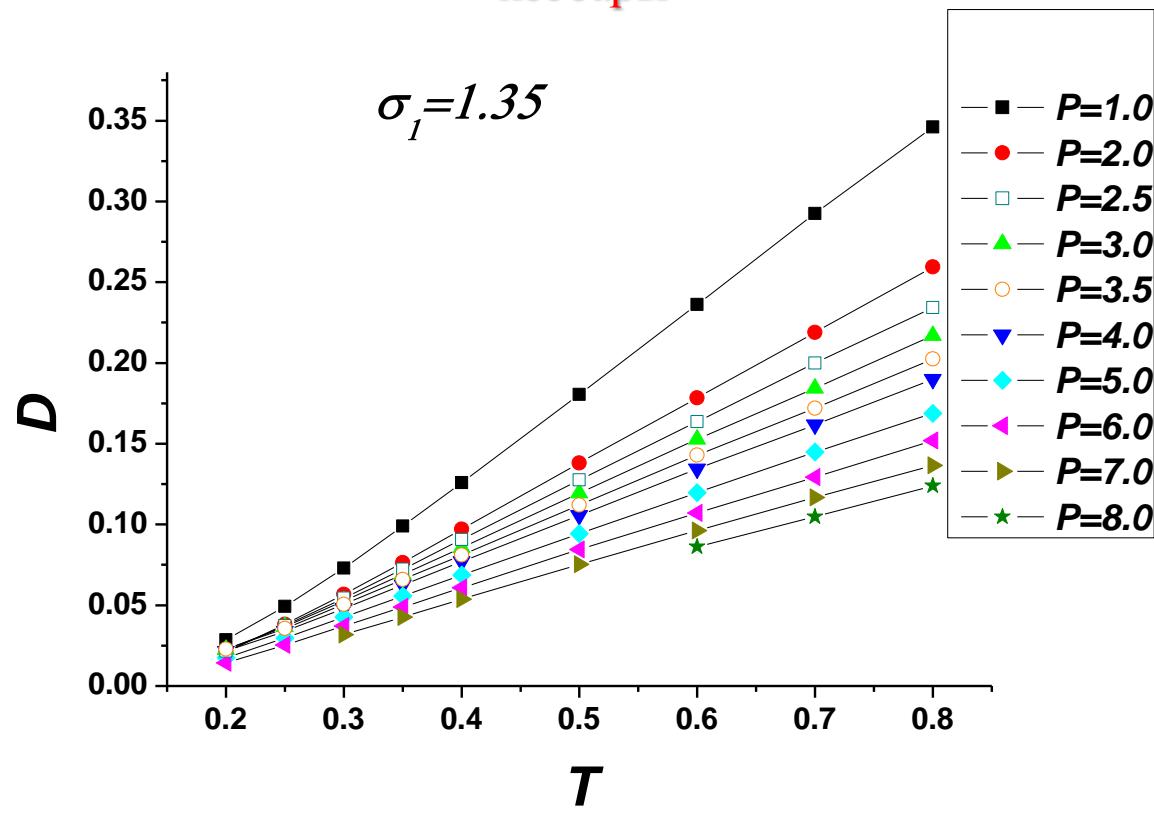
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных: изобары



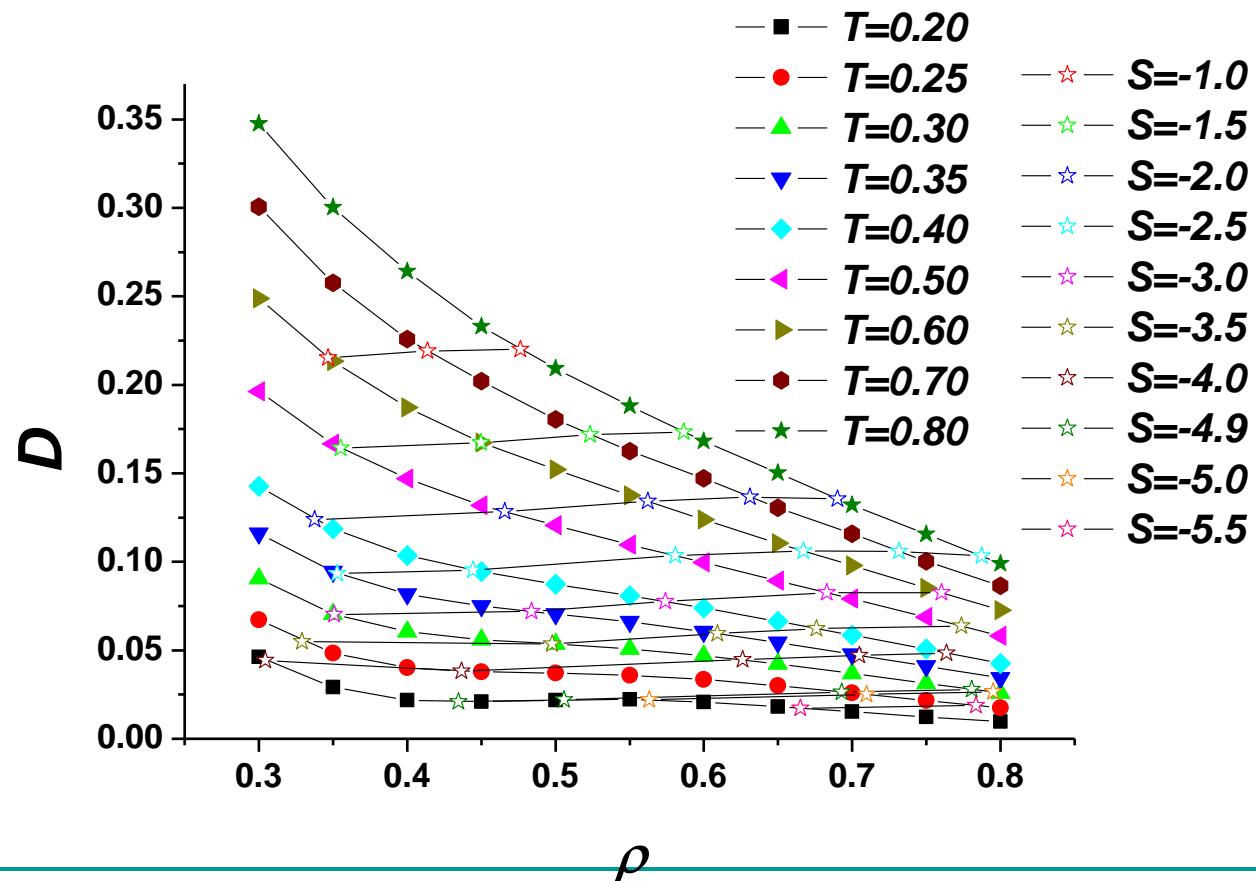
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных:
изобары



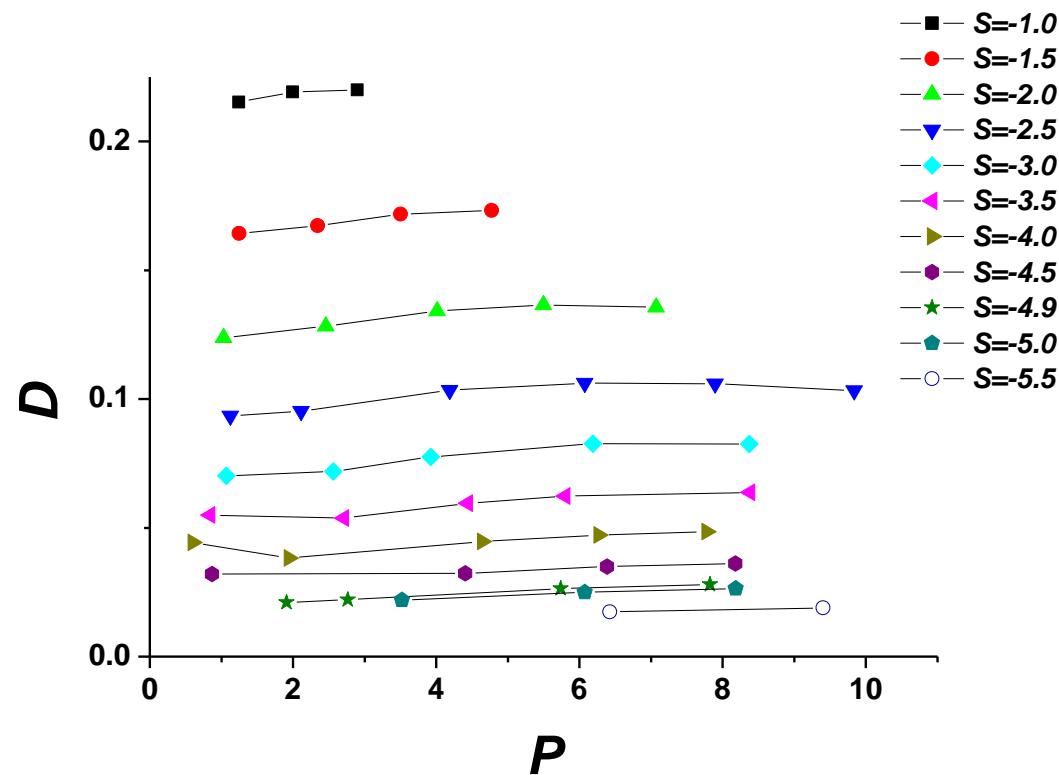
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных:
адиабаты



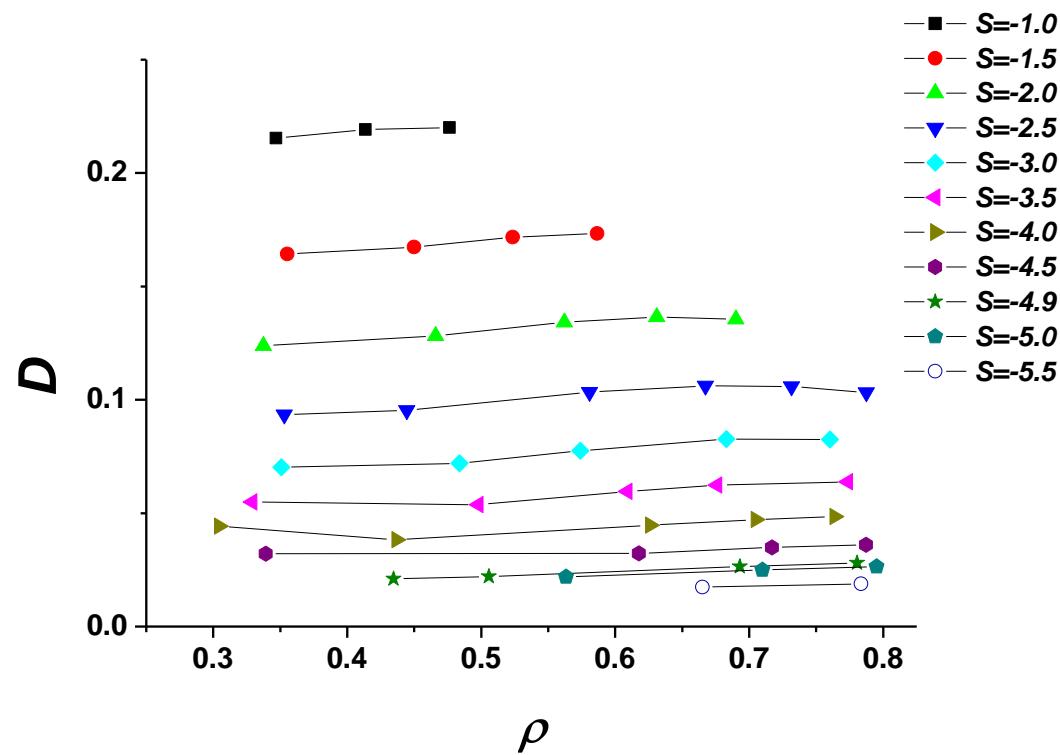
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных:
адиабаты



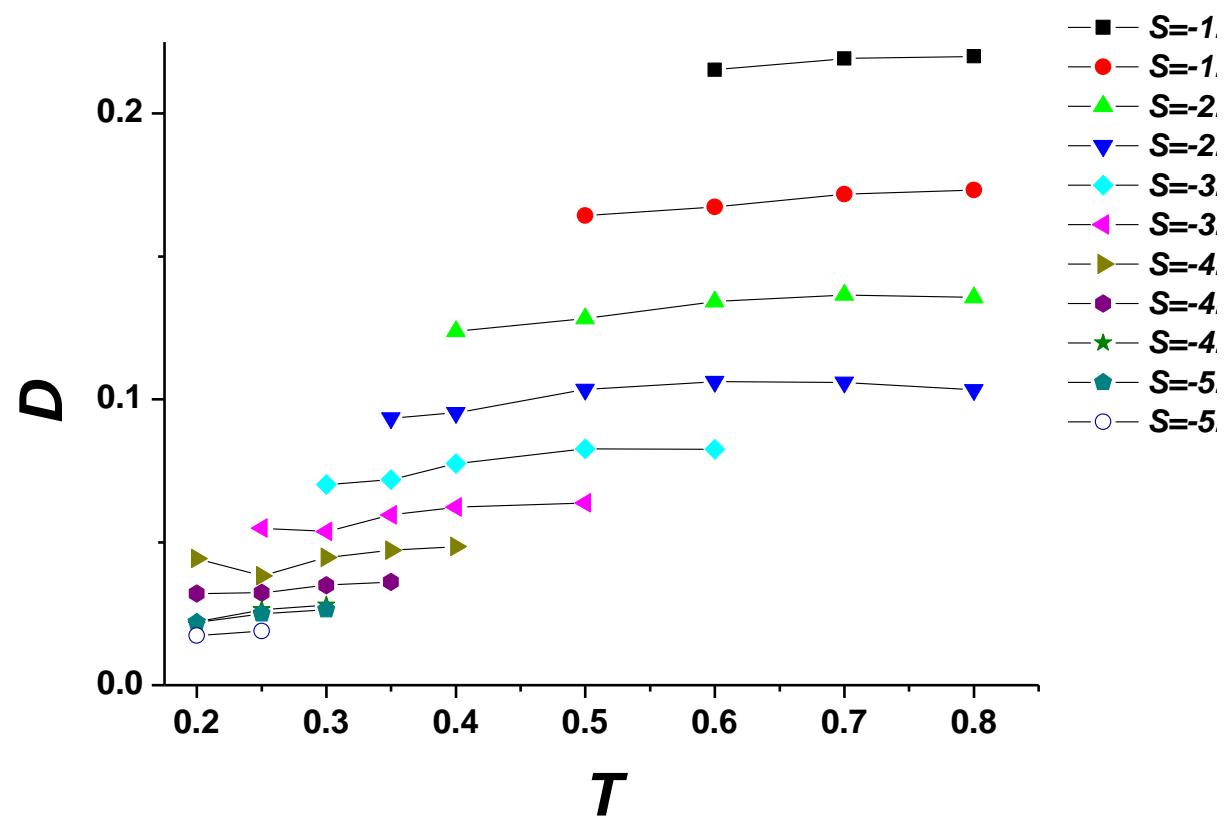
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных:
адиабаты



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных: адиабаты



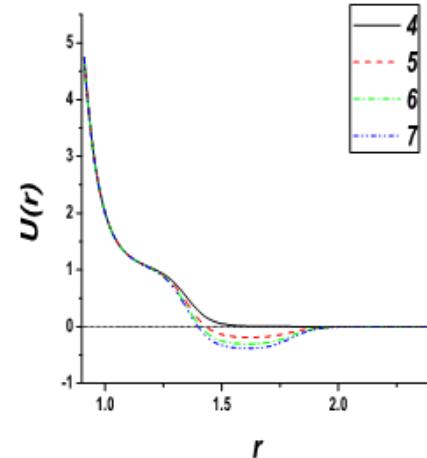
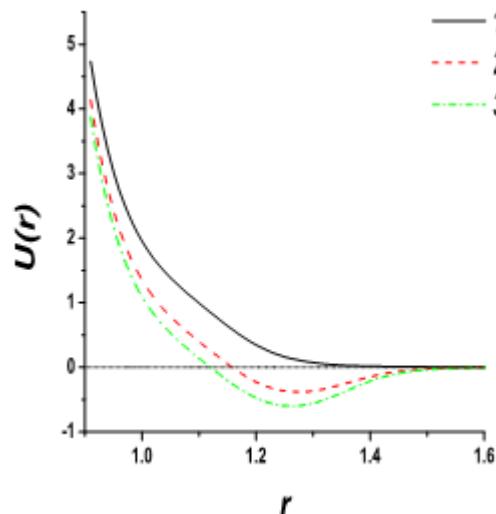
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Зависимость аномалий от траектории в пространстве ТД переменных: аномалия диффузии существует вдоль изотерм и адиабат, но отсутствует вдоль изохор и изобар!

Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

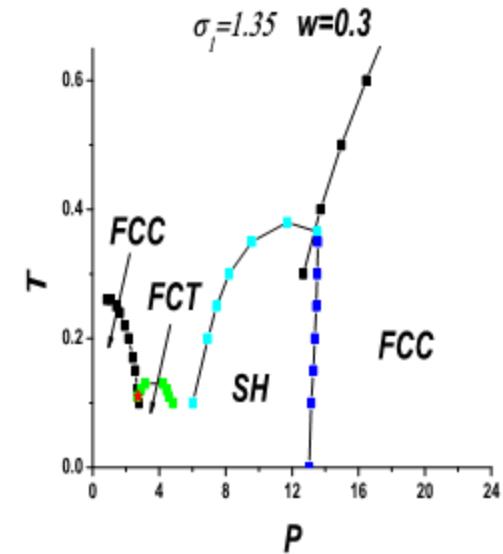
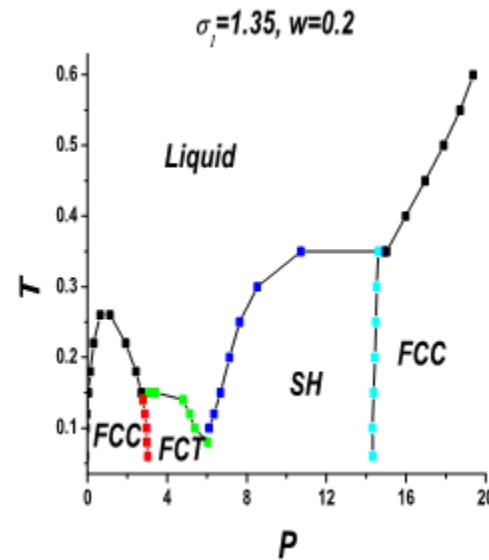
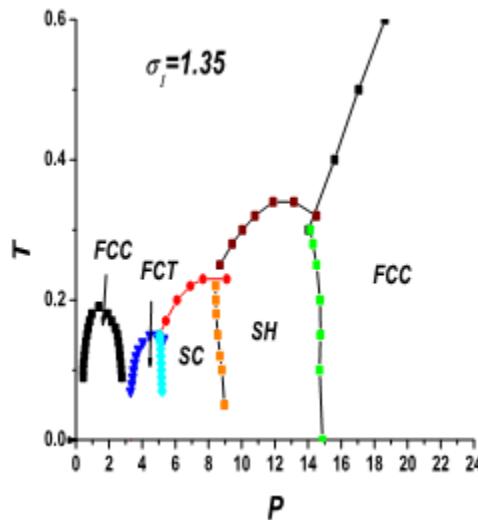
Влияние притяжения $U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \lambda_0 - \lambda_1 \tanh(k_1(r - \sigma_1)) + \lambda_2 \tanh(k_2(r - \sigma_2))$.

number	σ_1	σ_2	λ_0	λ_1	λ_2	well depth
1	1.15	0	0.5	0.50	0	0
2	1.15	1.35	0.2	0.5	0.3	0.4
3	1.15	1.35	0.07	0.5	0.43	0.60
4	1.35	0	0.5	0.5	0	0
5	1.35	1.80	0.5	0.60	0.10	0.20
6	1.35	1.80	0.5	0.66	0.16	0.30
7	1.35	1.80	0.5	0.7	0.20	0.4



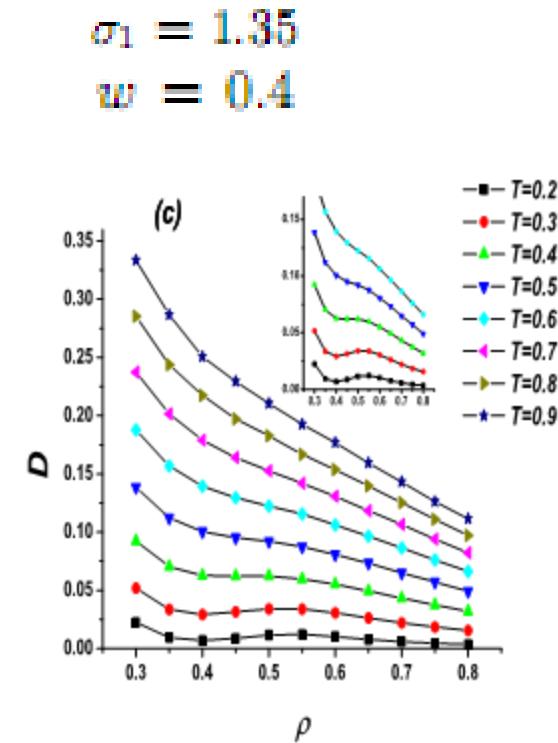
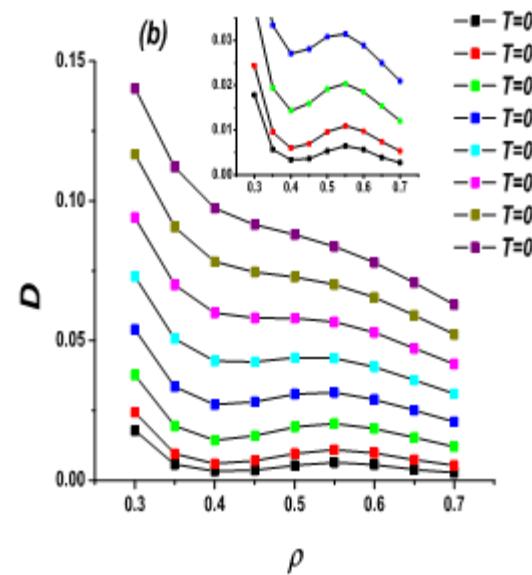
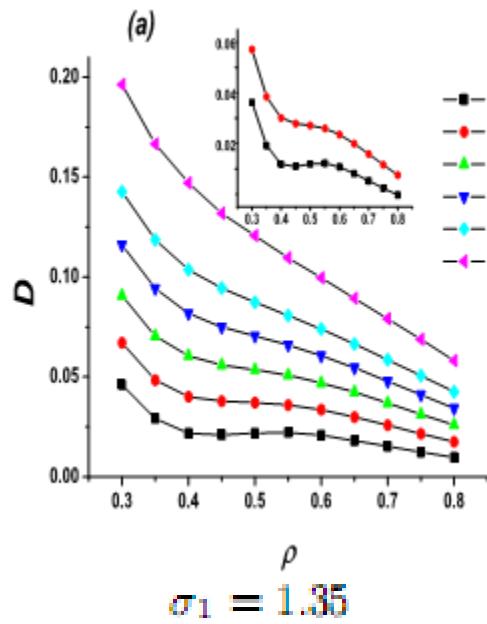
Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Влияние притяжения – эволюция фазовой диаграммы с увеличением глубины притягивающей ямы



Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания

Влияние притяжения – эволюция аномалии диффузии с увеличением глубины притягивающей ямы



Переход в стекло – приближение связанных мод (Mode-Coupling Approximation (U. Bengtzelius, W. Gotze, and A. Sjolander, J. Phys. C 17, 5917 (1984); W. Gotze and L. Sjorgen, Rep. Prog. Phys. 55, 241 (1992)).

- $H(\{x_i\}, \{p_i\}) = \sum_n \frac{1}{2m} p_n^2 + V(\{x_i\}), \quad V(\{x_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(x_i - x_j).$
 $x_i(t) = e^{i\mathcal{L}t} x_i \quad , \quad p_i(t) = e^{i\mathcal{L}t} p_i$.

Микроскопическая плотность $\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_n \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n(t))$

Медленная переменная $\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}_n(t)} = e^{i\mathcal{L}t} \rho(\mathbf{q})$

Переход в стекло – приближение связанных мод (Mode-Coupling Approximation)

- Normalized correlator $\Phi(\mathbf{q}, t) = S(\mathbf{q}, t)/S(\mathbf{q})$

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, t)^* \rho(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{N} \langle \rho^*(\mathbf{q}) e^{-i\mathcal{L}t} \rho(\mathbf{q}) \rangle$$

The exact Zwanzig-Mori equation

$$\ddot{\Phi}(\mathbf{q}, t) + \Omega_q^2 \Phi(\mathbf{q}, t) + \int_0^t dt' M(\mathbf{q}, t - t') \dot{\Phi}(\mathbf{q}, t') = 0$$

$$M(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \frac{m}{k_B T} \frac{1}{q^2} \langle \ddot{\rho}(\mathbf{q})^* Q e^{-iQ\mathcal{L}Qt} Q \ddot{\rho}(\mathbf{q}) \rangle \quad \Omega_q = \left(\frac{k_B T}{m} \frac{q^2}{S(\mathbf{q})} \right)^{1/2}.$$

Glass transition - Mode Coupling Theory (MCT))

U. Bengtzelius, W. Gotze, and A. Sjolander, J. Phys. C **17**, 5917 (1984); W. Gotze and L. Sjorgen, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).

Equation for density-density correlation function $\phi_q(t) = \frac{\langle \rho_{\vec{q}}^*(t) \rho_{\vec{q}} \rangle}{\langle |\rho_{\vec{q}}|^2 \rangle}$

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \nu_q \dot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \int_0^t m_q(t-t') \dot{\phi}_q(t') dt' = 0$$

Mode coupling memory functional $m_q(f) = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} V_{\vec{q}, \vec{k}} f_{\vec{k}} f_{|\vec{q}-\vec{k}|}$

$$V_{\vec{q}, \vec{k}} \equiv S_q S_{\vec{k}} S_{|\vec{q}-\vec{k}|} \frac{\rho}{q^4} \left[\vec{q} \cdot \vec{k} c_k + \vec{q} \cdot (\vec{q} - \vec{k}) c_{|\vec{q}-\vec{k}|} \right]^2 \quad \Omega_q = \frac{q^2 k_B T}{m S(q)}$$

Structure factor $S_q = 1/(1 - \rho c_q)$

$$\nu_q = \nu_1 q^2$$

Glass transition - Mode Coupling Theory (MCT))

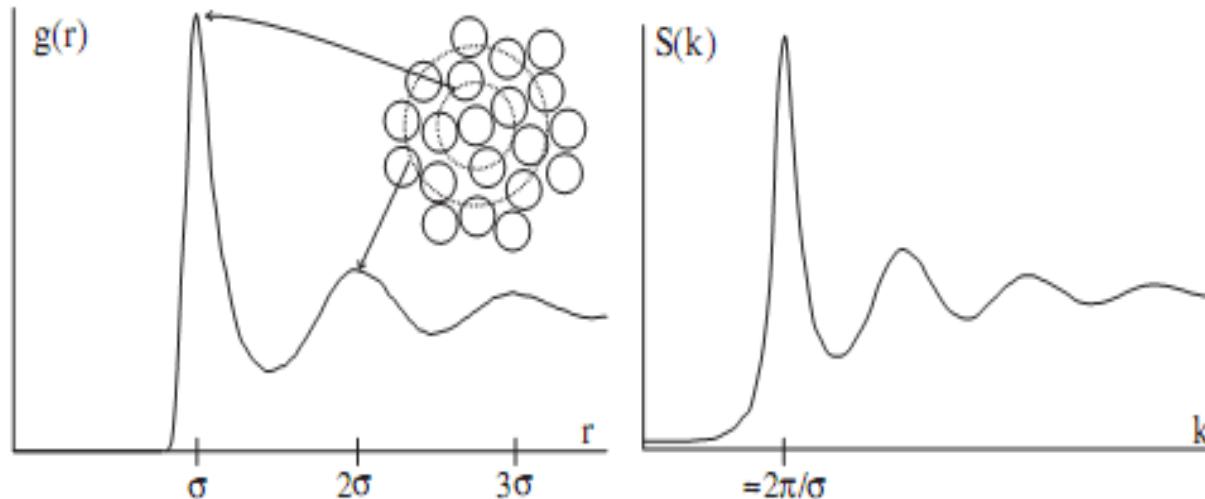
In the long-time limit the non-ergodicity factor (glass order parameter) has the form:

$$f_q = \frac{\langle \rho_q^*(0) \rho_q(\infty) \rangle}{\langle |\rho_q(0)|^2 \rangle}$$

The MCT equation in the static limit gives rise to the bifurcation relation:

$$\frac{f_q}{1 - f_q} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} V(\mathbf{q}, \mathbf{k}) f_k f_{|\mathbf{q}-\mathbf{k}|}$$

Переход в стекло – приближение связанных мод (Mode-Coupling Approximation)



Уравнение Орнштейна-Цернике

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}'$$
$$h(r) = g(r) - 1$$

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho_0 \hat{h}(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 - \rho_0 \hat{c}(\mathbf{k})}$$

Переход в стекло – приближение связанных мод (Mode-Coupling Approximation)

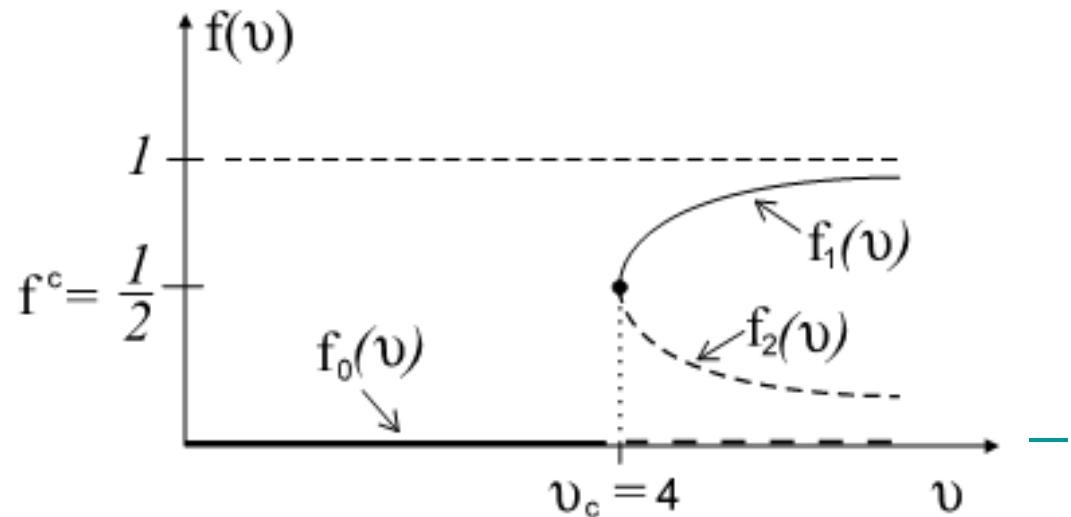
- Схематическая модель

$$\frac{1}{1-f} = vf^2$$

$$S(q) = 1 + A\delta(q - q_0)$$

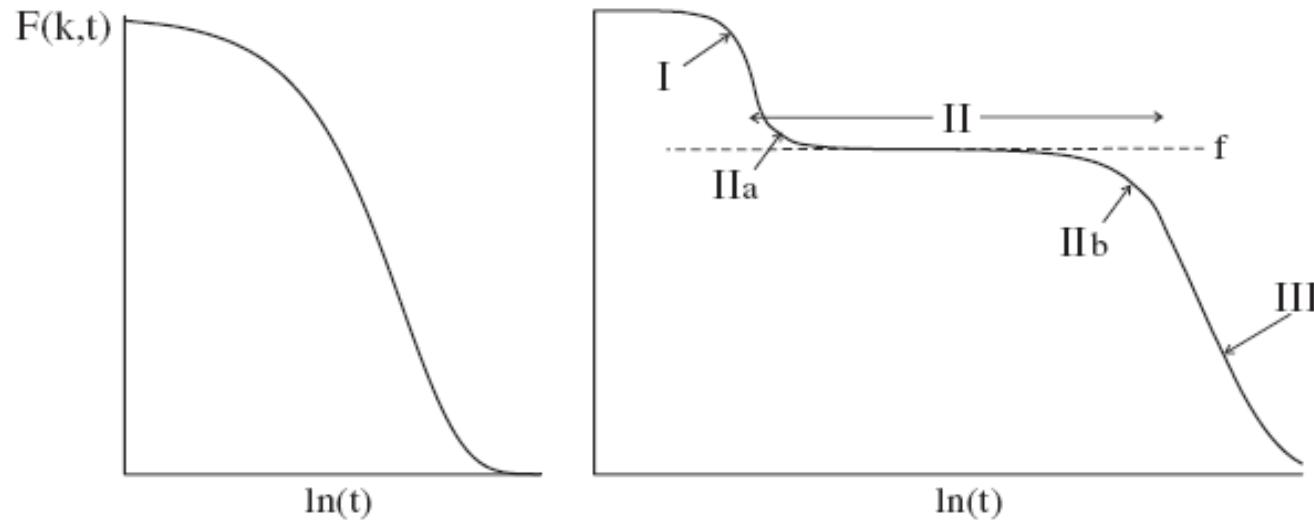
$$\nu = \frac{q_0 A^2}{8\pi^2 \rho} S(q_0)$$

$$f(v) = \begin{cases} 0 & , \quad v < v_c \\ \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - v_c/v} \right] & , \quad v \geq v_c \end{cases}$$



Glass transition – Mode Coupling Approximation (MCT)

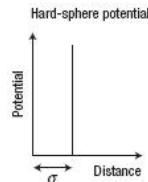
$$F(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{-k}(0) \rho_k(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-ik \cdot r_i(0)} e^{ik \cdot r_j(t)} \rangle$$



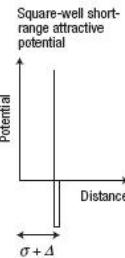
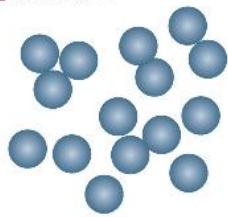
$$\overset{\cdot}{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \overset{\cdot}{r}^2(t) \rangle / 6t. \quad D, 1/\tau_\alpha \propto (T - T_c)^\gamma \quad \gamma \geq 1.75$$

Переход стекло-стекло в приближении связанных мод (F. SCIORTINO, Nature Materials, 1, 145 (2002))

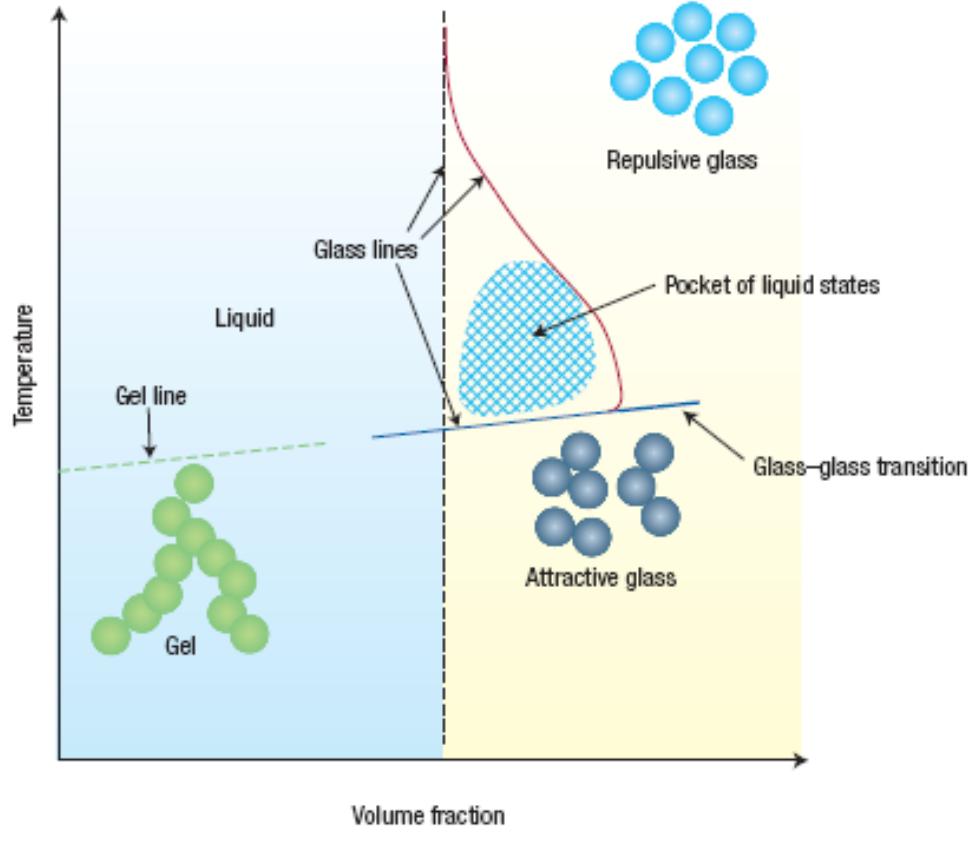
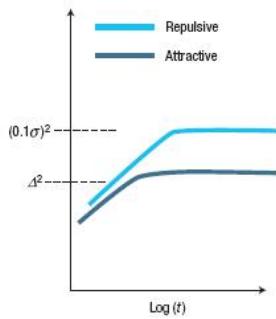
a Hard-sphere (repulsive) glass



b Attractive glass

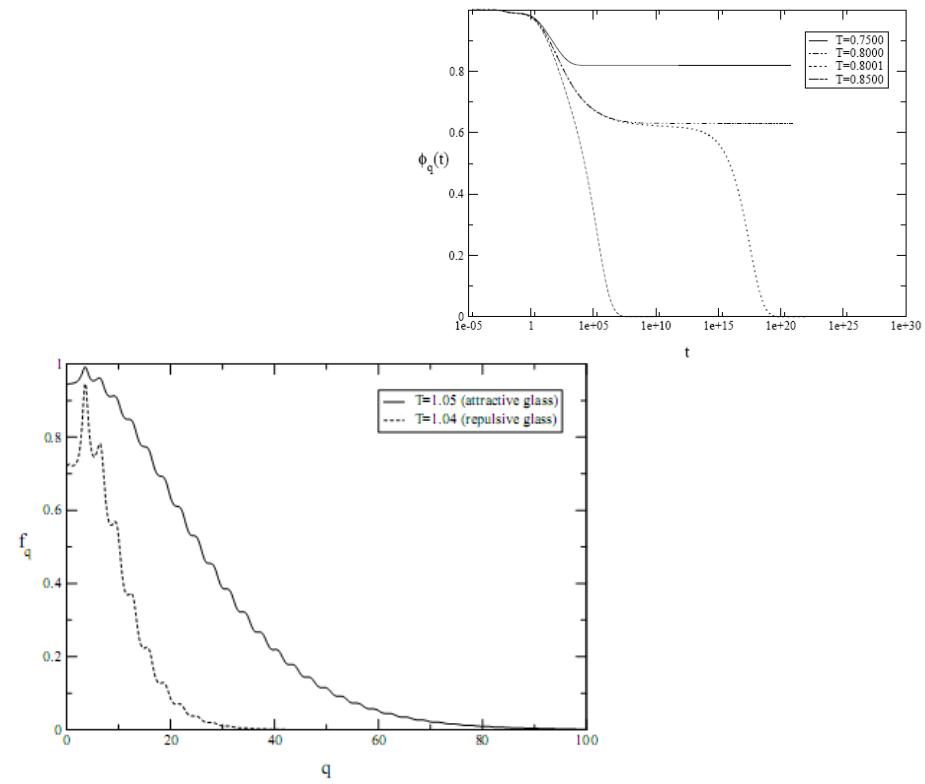
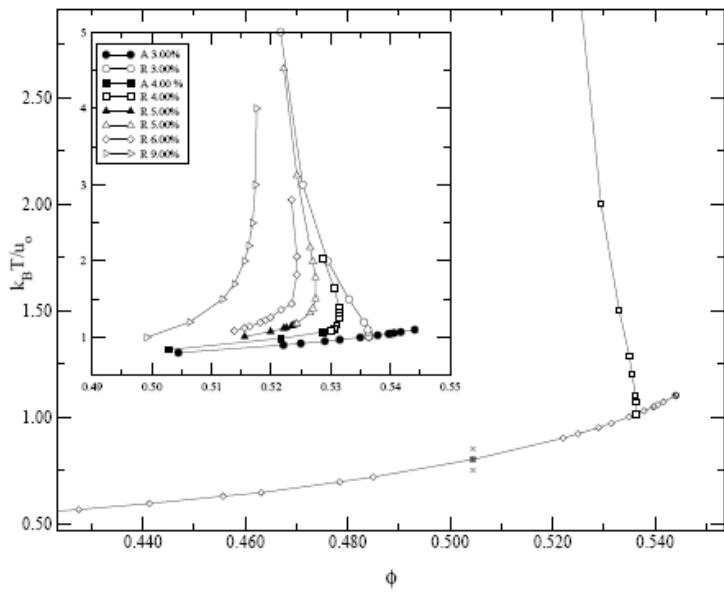


c Mean squared displacement



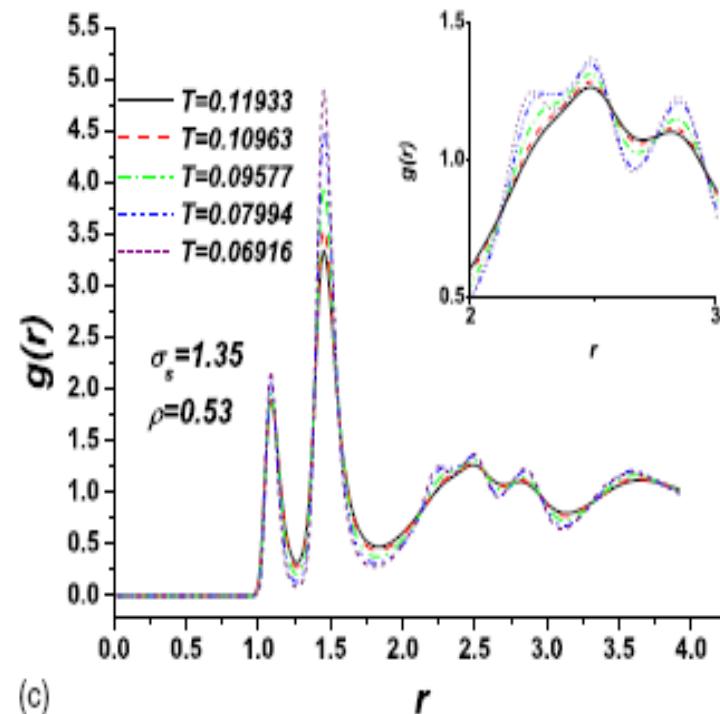
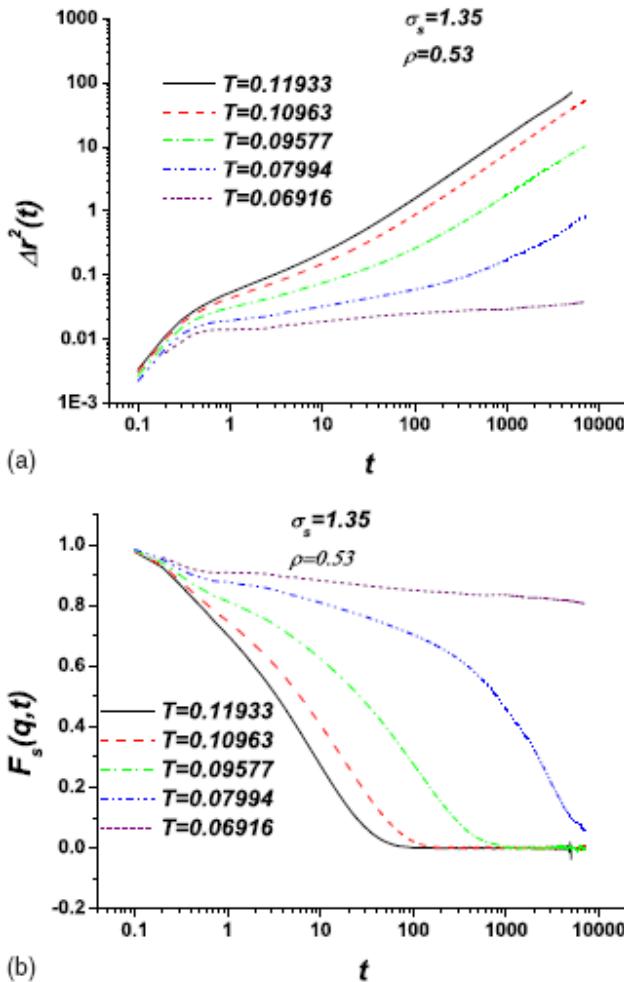
Переход стекло-стекло в приближении связанных мод

(K. Dawson et al., Phys. Rev. E 63, 011401 (2001); E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, F. Sciortino, P. Tartaglia, Phys. Rev. E 63, 031501 (2001); L. Fabbian, W. Go tze, F. Sciortino, P. Tartaglia, F.Thiery, Phys. Rev. E 59, R1347 (1999).)



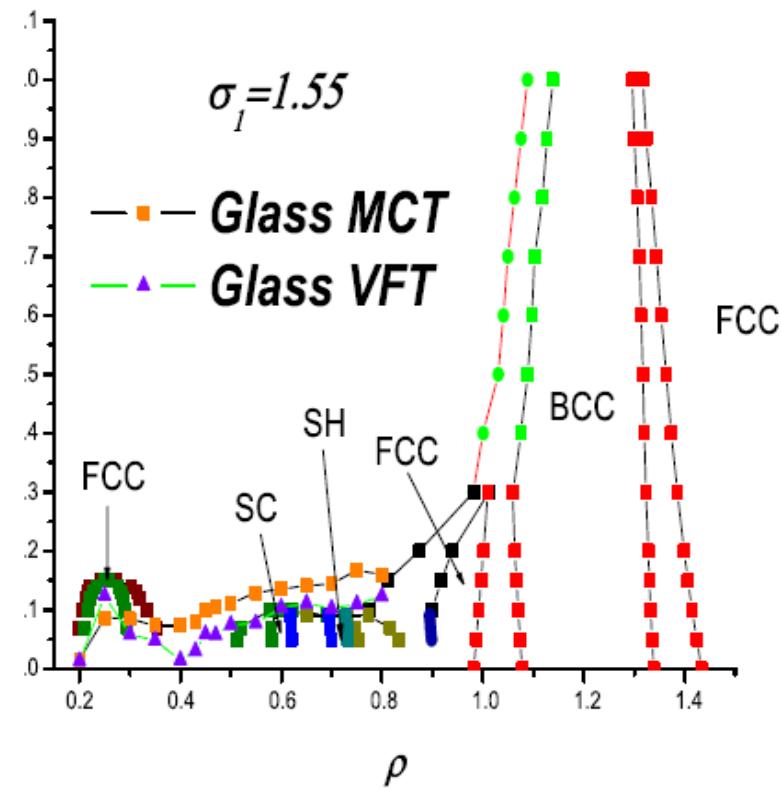
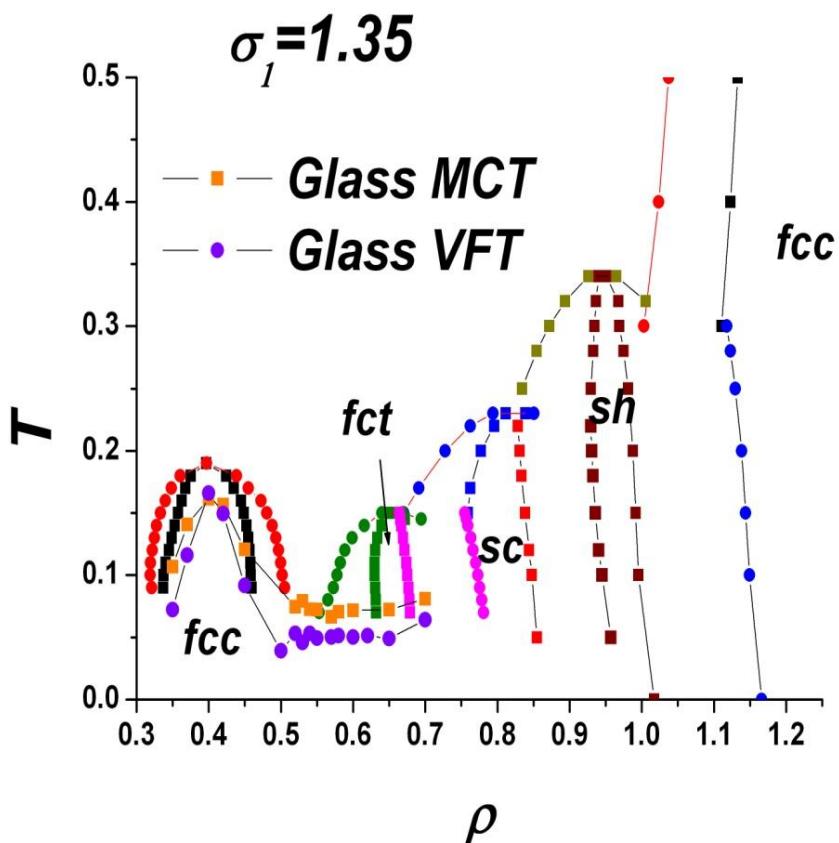
Glass transition – computer simulations

$\sigma = 1.35$



$$T_c = 0.079; \gamma = 2.29$$

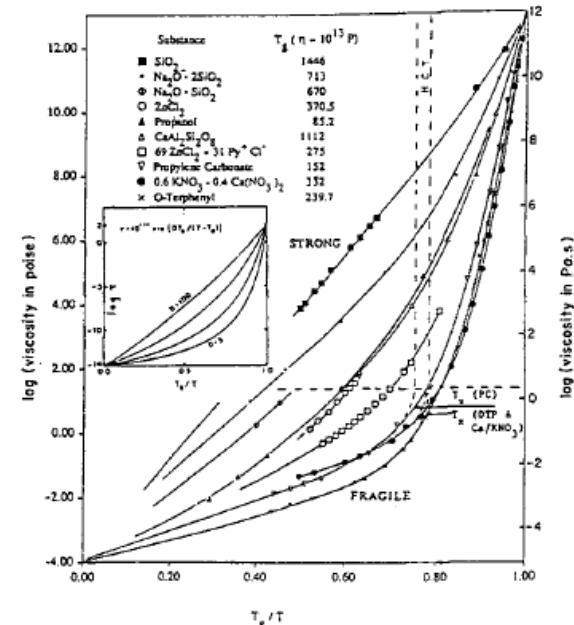
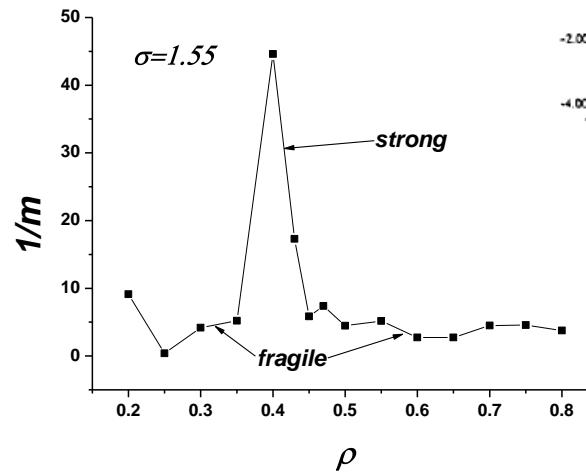
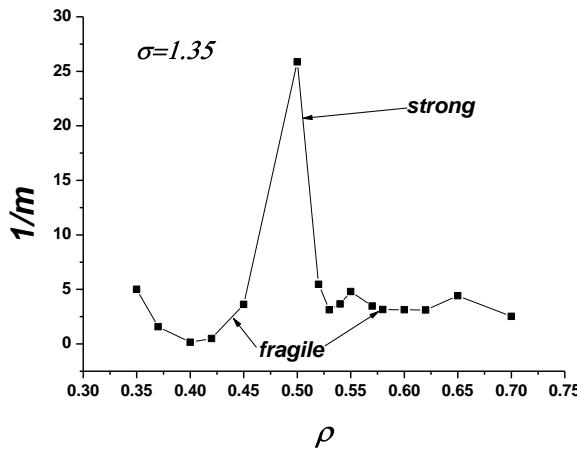
Glass transition – computer simulations



Repulsive step potential – strong-fragile transition

Fragility index m

$$m \propto \left. \frac{d(\log(D_0 / D))}{d(T_g / T)} \right|_{T_g}$$



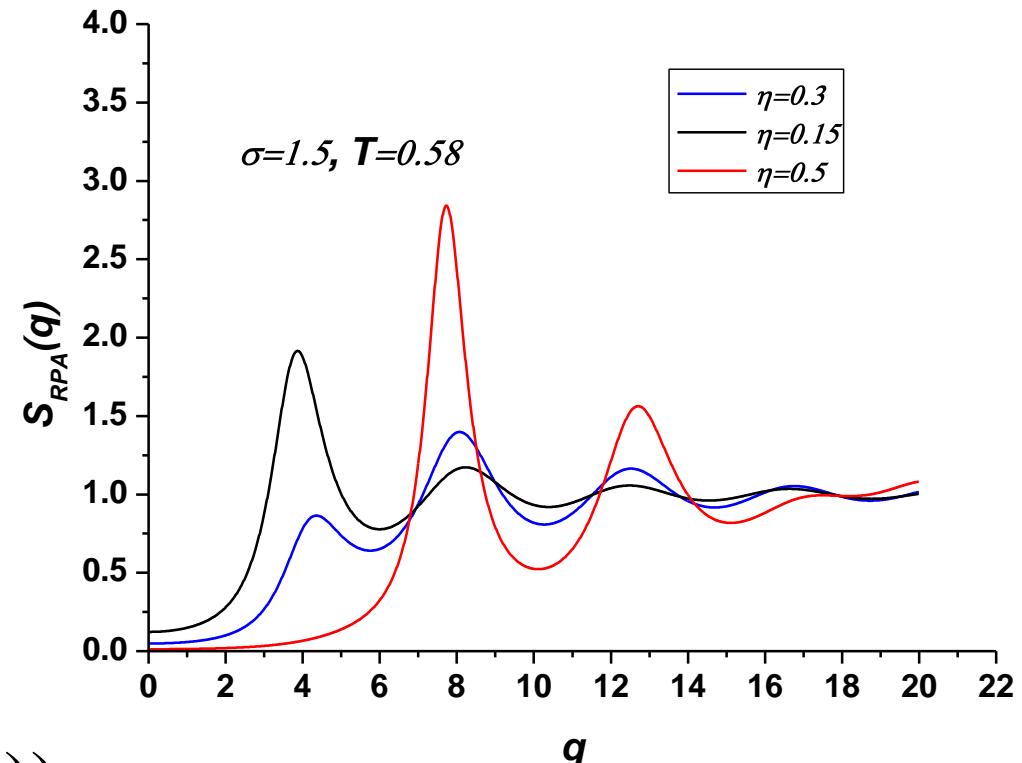
Glass transition in the repulsive step system (MCT)

Approximation for the direct correlation function

$$C_{RPA}(r) = \begin{cases} C_{HS}(r), & r \leq \sigma \\ -\beta u, & \sigma < r \leq \sigma_1 \\ 0, & r > \sigma_1 \end{cases}$$

Structure factor

$$S_{RPA}(q) = 1 / (1 - \rho C_{RPA}(q))$$



Glass transition in the repulsive step system (MCT)

Two-peak approximation - generalization of the minimal model
(U. Bengtzelius, W. Gotze, and A. Sjolander, J. Phys. C **17**, 5917 (1984)).

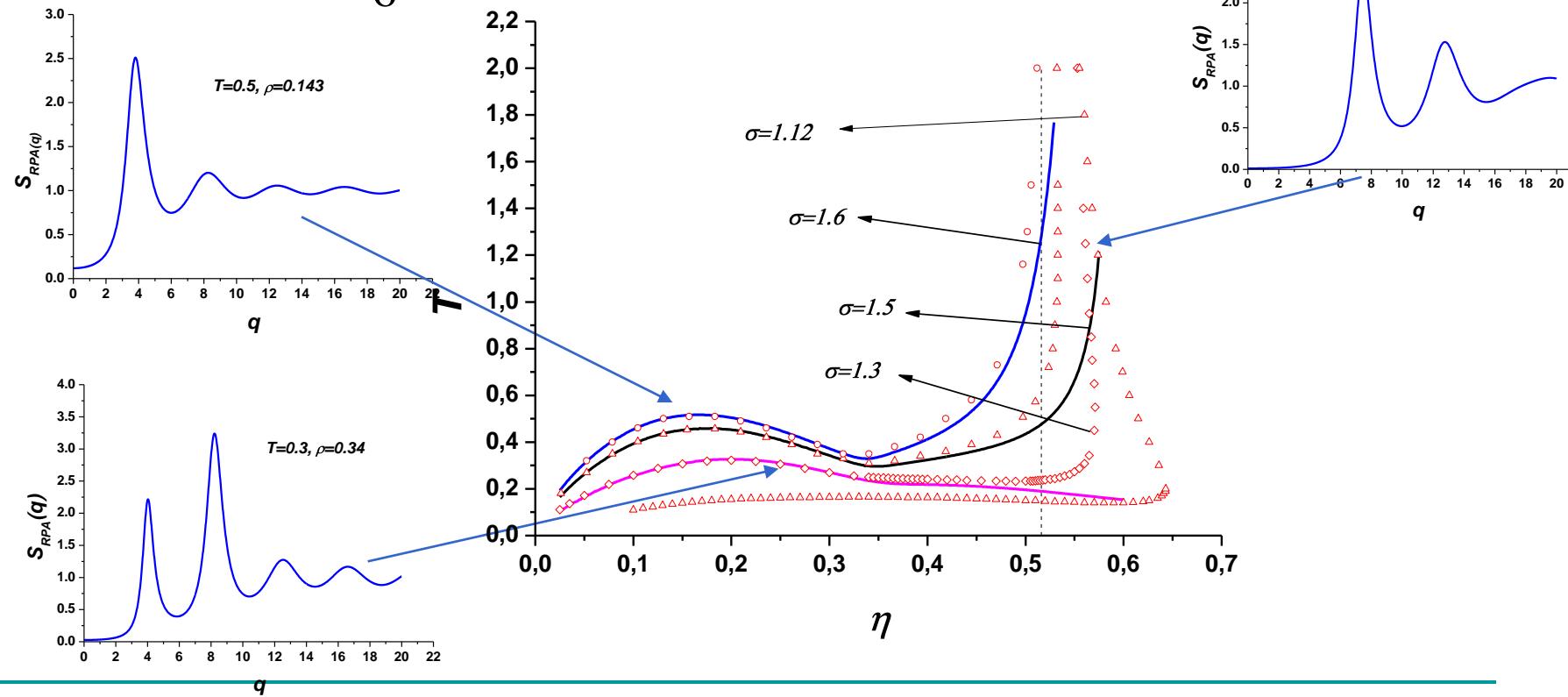
$$S_{RPA}(q) \approx 1 + A\delta(q - k_1) + B\delta(q - k_2)$$

$$\frac{f(k_1)}{1 - f(k_1)} = \frac{S(k_1)k_1}{8\pi^2\rho} \left(Af(k_1) + \frac{k_2}{k_1} Bf(k_2) \right)^2$$

$$\frac{f(k_2)}{1 - f(k_2)} = \frac{S(k_2)k_2^2}{8\pi^2 k_1 \rho} \left(Af(k_1) + \frac{k_2}{k_1} Bf(k_2) \right)^2$$

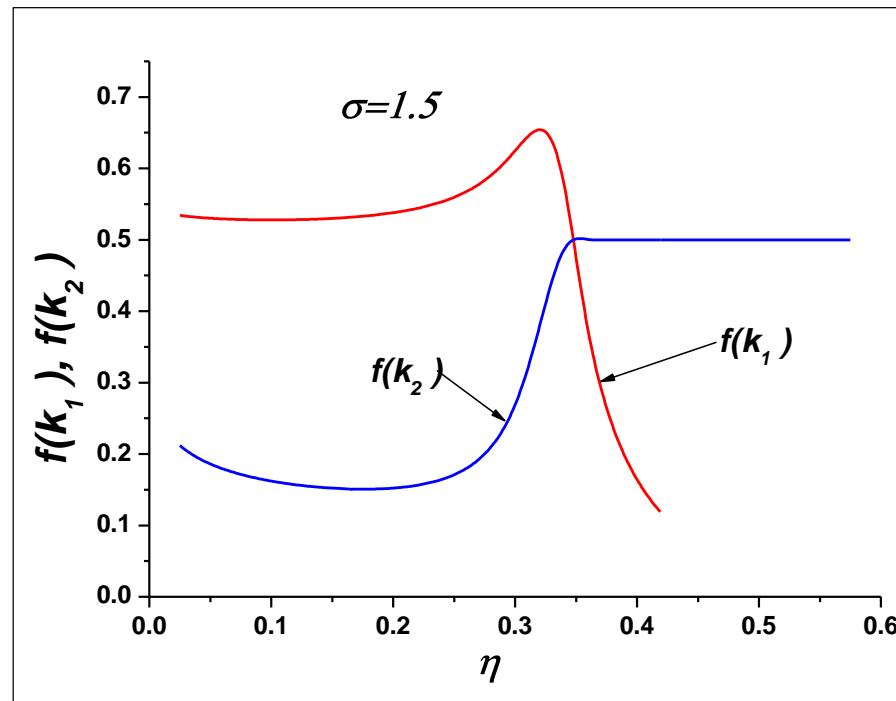
Glass transition in the repulsive step system (MCT)

MCT glass transition temperature as a function of packing fraction $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3$



Glass transition in the repulsive step system (MCT)

MCT glass transition order parameters $f(k_1)$ and $f(k_2)$ as functions of packing fraction $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d^3$



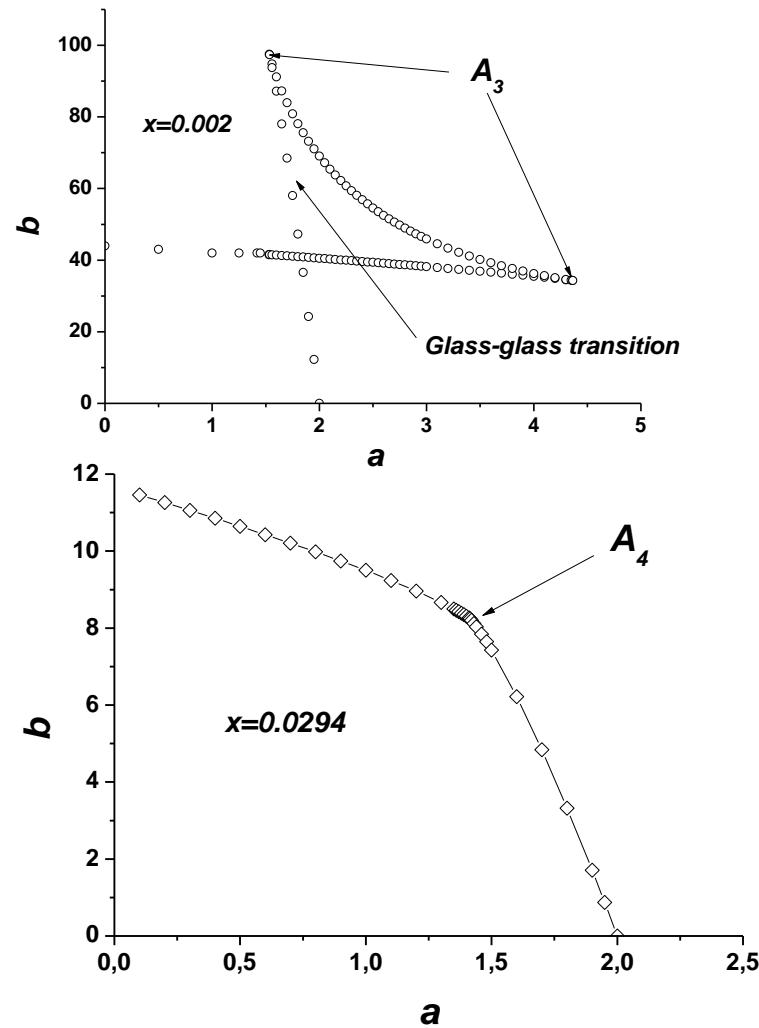
Higher-Order Singularities

Control parameters

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

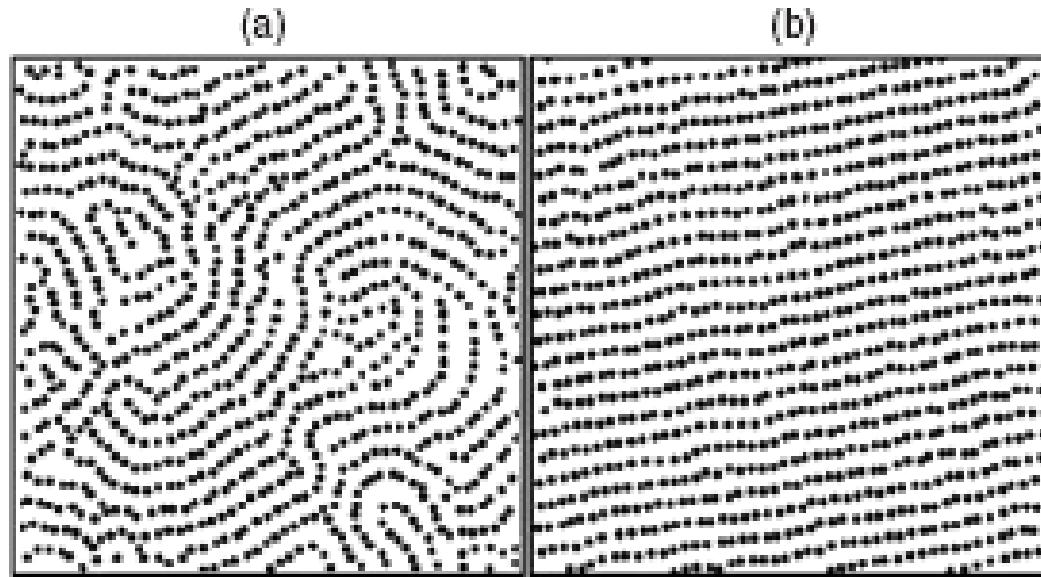
$$a = A \frac{S(k_1)k_1}{8\pi^2 \rho}$$

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



Потенциалы с отрицательной кривизной в двух измерениях

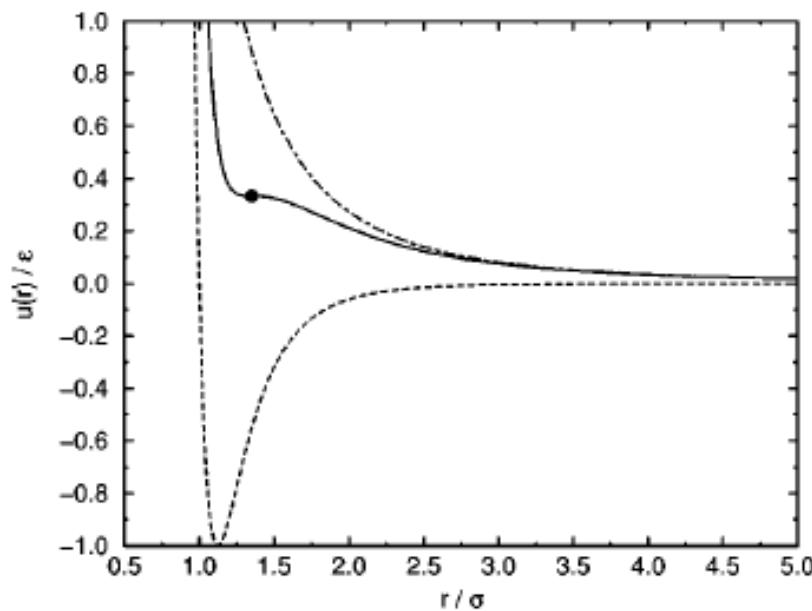
- Система коллапсирующих сфер в 2D – образование страйп-фазы ($\sigma=1.5$, $\rho = 0.28$; (a) $T = 0.18$; (b) $T = 0.17$) (G.Malescio and G.Pellicane, Nature Mater. 2 97 (2003); M. A. Glaser et al, EPL, 78 (2007) 46004).



Потенциалы с отрицательной кривизной

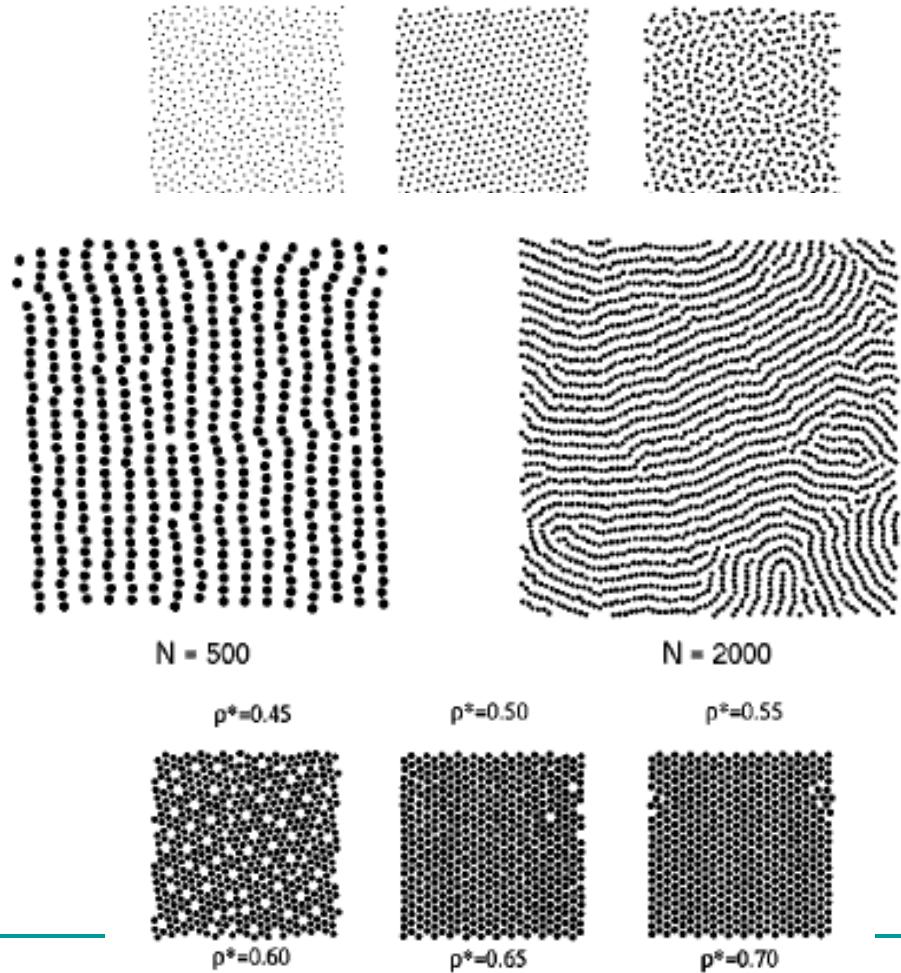
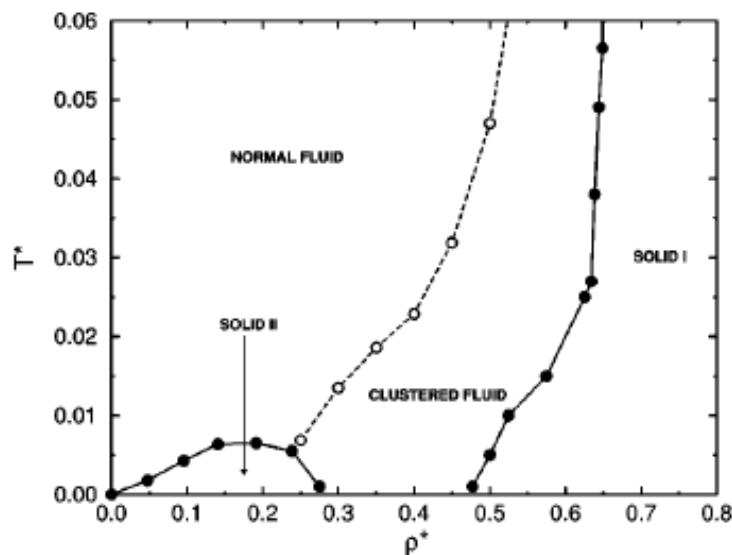
P.J. Camp, PHYSICAL REVIEW E **68**, 061506 (2003)

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \epsilon' \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3$$



Потенциалы с отрицательной кривизной в двух измерениях

2D (P.J. Camp, PHYSICAL REVIEW E 68, 061506 (2003))



Выводы

- Потенциалы с отрицательной кривизной в области отталкивания приводят к фазовым диаграммам, которые радикально отличаются от фазовых диаграмм типичных жидкостей типа аргона.
- Потенциалы с отрицательной кривизной могут служить базовой моделью для качественного описания поведения термодинамических и кинетических аномалий, наблюдаемых в реальных системах.
- Потенциалы с отрицательной кривизной в силу квазибинарности представляют собой однокомпонентную систему, в которой можно сравнительно легко наблюдать стеклование, при этом наблюдается возвратный переход жидкость-стекло, а также смена типа стеклообразующей жидкости.
- [1] Yu. D. Fomin, Daan Frenkel, N.V.Gribova, V.N.Ryzhov, S.M. Stishov, Journal of Chemical Physics 129, 064512 (2008)).
- [2] N.V. Gribova, Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, Daan Frenkel, Phys. Rev. E 79, 051202 (2009).
- [3]. Yu.D. Fomin, N.V. Gribova, V.N. Ryzhov, Daan Frenkel, Phys. Rev. E 81, 061201 (2010).

*Thank you for your
attention*