МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

На правах рукописи

Мокшин Анатолий Васильевич

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

 $\rm KA3AHB-2014$

Содержание

	Введ	цение		7
1	Сам	10согла	асованный подход в описании релаксационных про-	-
	цесо	соввн	неупорядоченных конденсированных средах	18
	§1.1	Релак	сационные процессы и временные	
		корре	ляционные функции	18
	§1.2	Koppe	ляционные функции и измеряемые	
		величі	ИНЫ	21
		§1.2.1	Неупругое рассеяние света и рентгеновских лучей	22
		§1.2.2	Неупругое рассеяние медленных нейтронов	24
		§1.2.3	Диэлектрическая спектроскопия	26
		§1.2.4	Коэффициенты переноса	26
	§1.3	Проек	ционные операторы и динамические	
		корре.	ляции	28
	§1.4	Рекур	рентные соотношения	34
	§1.5	Самос	огласованный подход	36
		§1.5.1	Конечный набор динамических переменных	39
		§1.5.2	Бесконечный набор динамических переменных	
			с известными временными масштабами	40
	§1.6	Mepa	статистической памяти	43
	\$1.7	Эффе	кты памяти в модельных системах	47
		§1.7.1	Модель Рабина	47

		\$1.7.2	Долго-временные хвосты в автокорреляциях	49
		§1.7.3	Аномальная диффузия	50
	§1.8	Вычис	сление коэффициентов переноса. Коэффициент самодиф-	
		фузии	в простой жидкости	51
2	Ми	кроско	опическая теория флуктуаций плотности в одноком-	
	пон	ентых	жидкостях	56
	§2.1	Струк	турные и частотные параметры	56
	§2.2	Микро	оскопические выражения динамических переменных	62
	§2.3	Динам	ика в коротко-волновой асимптотике	64
	§2.4	Микро	оскопическая динамика в области промежуточных значе-	
		ний во	олнового числа	66
		§2.4.1	Сокращенное описание релаксационных процессов	66
		§2.4.2	Динамический структурный фактор	69
		§2.4.3	Асимптотические особенности динамического структур-	
			ного фактора и функции рассеяния	74
		§2.4.4	Спектральные особенности $S(k,\omega)$ и связь с гидродина-	
			МИКОЙ	75
	§2.5	Сопос	тавление с теоретическими моделями	78
	§2.6	Сравн	ение с экспериментальными данными	
		по неу	пругому рассеянию рентгеновских лучей	86
		§2.6.1	Жидкий алюминий	86
		§2.6.2	Жидкий натрий	90
		§2.6.3	Жидкий литий	93
	$\S{2.7}$	Сравн	ение с экспериментальными данными по рассеянию мед-	
		ленны	х нейтронов	95
		§2.7.1	Жидкий рубидий	95
		§2.7.2	Жидкий цезий	97

	$\S{2.8}$	Универсальность в описании микроскопической динамики жид-
		ких щелочных металлах
3	ючастичная динамика в переохлажденных жидкостях, стек-	
	лах	и коллоидных растворах 106
	§3.1	Динамические переменные и основные соотношения 107
	§3.2	Уравнения для временны́х автокорреляционных
		функций
	§3.3	Приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обо-
		щении
	§3.4	Параметр неэргодичности
	§3.5	Простейшие модели
	§3.6	Соответствие с релаксацией по "критическому закону" и ре-
		лаксацией фон Швейдлера
	§3.7	Сравнение с результатами моделирования атомарной динамики
		(динамики частиц)
		§3.7.1 Металлический расплав Fe ₅₀ Cr ₅₀
		§3.7.2 Коллоидный раствор
	§3.8	Динамическая неоднородность
	§3.9	Температура геляции и динамическая неоднородность колло-
		идного раствора
4	Исс	ледование структурных фазовых переходов методом мо-
делирования молекулярной динамики		ирования молекулярной динамики 135
	§4.1	Методологические аспекты и некоторые определения 135
	§4.2	Подходы в определении характеристик нуклеации при модели-
		рования молекулярной динамики
	§4.3	Метод среднего времени первого появления
		§4.3.1 Кинетика нуклеации и роста кластеров

		§4.3.2 (Случай мгновенного роста зародыша. Метод СВПП в	
		I	рамках подхода Зельдовича-Френкеля	46
		§4.3.3 (Сопоставление с подходом Ведекинда-Бартелла 1	150
	§4.4	Метод т	гермодинамического интегрирования	
		для выч	нисления барьера нуклеации и	
		поверхн	юстного натяжения	151
	§4.5	Стацион	нарная гомогенная нуклеация капель воды 1	156
		§4.5.1	Детали моделирования и численного расчета 1	156
		§4.5.2]	Параметры стационарной нуклеации	158
	§4.6	Нестаци	ионарная капельная нуклеация, рост капель и кинетика	
		конденс	сации	66
F	Vnr			
0	кри	псталли	зация стекольных систем в результате внешнего	79
	сдві	4гового	воздеиствия	
	$\S{5.1}$	Некотој	рые соотношения в кинетике нуклеации 1	174
	§5.2	Нуклеа	ция при однородном сдвиге	177
		§5.2.1]	Реализация однородного сдвига	177
		§5.2.2 [Гермодинамический вклад	178
		§5.2.3]	Кинетический вклад	185
		§5.2.4]	Кинетическое уравнение и скорость устойчивой нуклеации1	87
	§5.3	Сравне	ние с теоретическими моделями	89
	§5.4	Структ	урное упорядочение в модельном стекле под однород-	
ным сдвигом. Моделирование молекулярной динамики		вигом. Моделирование молекулярной динамики 1	90	
		§5.4.1 ,	Детали моделирования неравновесной молекулярной ди-	
		Ι	намики при однородном сдвиге	90
		§5.4.2]	Кластерный анализ	93
		§5.4.3 I	Mexaнизм структурного упорядочения	195
		§5.4.4 Σ	Характеристики гомогенной нуклеации	98

§5.5	5 Кристаллизация стекольных систем при неоднородном сдвиге.			
	Модел	ирование молекулярной динамики		
	$\S{5.5.1}$	Однокомпонентная система Леннарда-Джонса 202		
	$\S5.5.2$	Модельное металлическое стекло		
Закл	тючени	e		
Литература				

Введение

Актуальность темы исследования. Развитие методов нейтронной и рентгеновской спектроскопии в 2000-х годах придало новый импульс в проведении исследований релаксационных процессов в конденсированных средах [1]. Так, появление установок синхротронного излучения третьего поколения и связанное с этим усовершенствование экспериментов по неупругому рассеянию рентгеновских лучей позволило получить ряд интересных результатов касательно коллективной атомарной динамики в жидкостях и стеклах [2]. При этом полученные новые экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей фактически поставили вопрос о необходимости пересмотра трактовок некоторых важнейший результатов, полученных ранее с помощью методов по рассеянию тепловых (медленных) нейтронов в равновесных жидкостях (в частности, в жидких металлах), переохлажденных жидкостях и аморфных твердых телах [3]. Среди некоторых, наиболее актуальных задач, обсуждаемых в последнее время по обозначенной проблематике можно выделить, прежде всего, следующие: объяснение формы кривой спектра неупругого рассеяния, содержащей выраженные пики в терагерцовой частотной области при волновых числах, соответствующих в случае атомарных систем нанометровым пространственным масштабам; объяснение наблюдаемых дисперсионных кривых, характеризующих распространение коллективных возбуждений в жидкостях – что естественным образом соотносится с предыдущей задачей; теоретическое объяснение и описание явления динамической неоднородности в неупорядоченных системах (переохлажденных жидкостях, стеклах, гелях), которое отображает сложный коррелированный характер микроскопической коллективной динамики; интенсивно обсуждаемый вопрос, связанный с особенностями в вибрационной атомарной динамике в неупорядоченных конденсированных средах и выяснением физической природы так называемого бозонного пика, наблюдаемого в экспериментах по рассеянию в неупорядоченных материалах [4, 5]; а также учет и описание эффектов памяти, старения и пластического последействия в стеклах [6].

В настоящее время появляются перспективные материалы, уникальные оптические и механические свойства которых отчасти обусловлены структурной неупорядоченностью [7, 8]. В качестве примеров таковых можно привести металлические стекла и наноструктурированные материалы (см., например, работы [9, 10, 11]). Поэтому актуальность исследования одночастичной и коллективной атомарной динамики в неупорядоченных системах вполне закономерна с практической стороны, поскольку понимание физических процессов, протекающих на молекулярных масштабах, открывает возможности управления физическими и механическими свойствами материалов, влияния на протекание структурных фазовых трансформаций в конденсированных средах, а также развития способов управления формированием структур на микроскопических масштабах [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18].

В качестве полезного метода исследования микроскопической динамики конденсированных сред, который приобретает все большую популярность в современных исследованиях, выступает метод численного классического (квантово-механического) моделирования равновесной (неравновесной) молекулярной динамики [4, 19, 20, 21, 22]. Он позволяет получать информацию о динамике отдельных атомов и молекул, образующих исследуемую систему, и, тем самым, предоставляет информацию, зачастую недоступную традиционным экспериментальным методам. Учитывая то обстоятельство, что в моделировании молекулярной динамики входной величиной является лишь эмпирическое силовое поле (или потенциал взаимодействия), данный метод великолепно дополняет сугубо теоретические исследования, позволяя тестировать теоретические конструкции и доводить их до сопоставления с экспериментальными данными [23, 24, 25, 26, 27]. По этой причине многие современные теоретические исследования процессов, связанных непосредственно с атомарными/молекулярными взаимодействиями, представляют собой сочетание базовых теоретических построений и результатов моделирования молекулярной динамики. Кроме этого следует отметить значительный интерес исследователей, проявляющийся в развитии и применении методов моделирования молекулярной динамики к изучению фазовых переходов [28], критических явлений [29], процессов формирования наноструктурированных фаз в конденсированных средах [30], процессов адсорбции [31] и влияния внешних воздействий (сверхвысоких давлений, ударных волн [32], деформаций [33]) на твердые тела.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на развитие различных теоретических подходов, нацеленных на описание структурнодинамических особенностей неупорядоченных конденсированных сред, существует необходимость в развитии единой микроскопической теории, обеспечивающей самосогласованное описание одночастичной и коллективной динамики частиц в жидкостях, включая переохлажденные жидкости, и стекольное состояние [6, 24, 34]¹. В свою очередь, активно совершенствующиеся алгоритмы компьютерного моделирования молекулярной динамики, дополняющие естественным образом теоретические подходы, требуют развития соответствующих методов вычисления структурных, динамических, транспортных характеристик, а также параметров, характеризующих микроскопические особенности зарождения и протекания фазовых трансформаций в неупорядоченных конденсированных средах [35]. Результаты молекулярнодинамического моделирования должны не только дополнить данные традиционных экспериментов [36], но также внести ясность в ряд ключевых вопросов, связанных с выяснением механизмов фазовых трансформаций при глубоких уровнях метастабильности [37, 38], с применимостью нуклеационных теорий [39, 40, 41], с расхождением теоретических и экспериментальных

¹Под частицами подразумеваются такие структурные элементы как атомы, молекулы, ионы и т.д.; см. также [31].

результатов для нуклеационных параметров [42].

Целью настоящей работы является развитие общего теоретического похода, обеспечивающего описание структурных особенностей и динамических процессов, протекающих на микроскопических пространственных масштабах, а также процессов локального структурообразования в неупорядоченных конденсированных средах.

Исходя из этой цели, сформулированы основные задачи исследования:

- Развить самосогласованный подход к описанию релаксационных процессов, протекающих на микроскопических пространственных масштабах в неупорядоченных конденсированных средах, в рамках концепции временны́х корреляционных функций.
- 2. Развить микроскопическую теорию флуктуаций плотности в однокомпонентых жидкостях.
- Развить микроскопическую теоретическую модель, описывающую одночастичную динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах вблизи стеклования, а также в коллоидных растворах вблизи золь-гель перехода.
- Разработать подход к нахождению параметров и характеристик процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы на основе статистиковероятностной интерпретации результатов моделирования молекулярной динамики.
- 5. Выполнить количественную оценку кинетики протекания конкретного фазового перехода, включая оценку характеристик нуклеации (в нестационарном и стационарном режимах) и роста зародышей новой фазы на основе молекулярно-динамических расчетов.
- 6. Выявить физические механизмы влияния однородных и неоднородных

сдвиговых деформаций на структурное упорядочение в стекольных системах.

Научная новизна. На основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти развита обобщенная теория микроскопической структурной релаксации в жидкостях. При этом установлено и подтверждено расчетами моделирования молекулярной динамики, что коллективная динамика в жидкостях определяется, главным образом, двух-, трех- и четырехчастичными корреляциями. Обнаружено полное согласие теоретических расчетов с новейшими экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и неупругому рассеянию нейтронов в жидком литии, натрии, цезии и алюминии. Показано, что теория обобщает вязкоупругую модель и согласуется с гидродинамической теорией в длинно-волновом пределе.

В рамках концепции временных корреляционных функций развито приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, описывающее микроскопическую динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах. Установлено, что при наличии разделенных временных масштабов в динамике частиц и при учете нелинейного взаимодействия стохастической силы с модой, характеризующей трансляционное движение частиц (атомов, молекул), решение кинетических уравнений корректно воспроизводит особенности структурной релаксации, предсказывает переход в неэргодическую фазу и обнаруживает полное согласие с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Показано, что эффекты запаздывания (эффекты статистической памяти), учитываемые при описании динамических процессов в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, могут быть оценены количественно с помощью введенной меры памяти, определяемой через соотношение скоростей затухания исходной автокорреляционной функции и соответствующей функции памяти. Установлено, что эффект динамической неоднородности, хорошо известный в стеклах, наблюдается также в динамике коллоидных растворов в окрестности золь-гель перехода и объясняется условным разделением частиц системы на быстрые, дающие вклад в трансляционную диффузию, и медленные, участвующие преимущественно в колебательных процессах.

Развит новый подход определения параметров процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы в рамках метода оценки среднего времени первого появления параметра порядка с определенным значением. Показано, что данный подход может использоваться как для обработки экспериментальных данных, так и результатов компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Впервые на основе крупно-масштабного моделирования неравновесной атомарной динамики выполнено исследование индуцированных внешними сдвиговыми воздействиями процессов кристаллической нуклеации и роста кристаллитов в стеклах при глубоких переохлаждениях. Исследовано влияние сдвига на скорости процессов нуклеации, роста кристаллитов и общей кристаллизации, а также геометрию кристаллических зародышей. Развиты обобщения к классической теории нуклеации и кинетической теории кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в понимание физических особенностей микроскопической структуры и динамики неупорядоченных конденсированных систем и являются важными для решения многих задач материаловедения. Во-первых, устанавливаются взаимосвязь микроскопических особенностей конденсированных систем с транспортными коэффициентами, механическими свойствами. Во-вторых, развитые в работе методы анализа и моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики, структурного и кластерного анализа могут быть необходимы для создания вычис-

12

лительных программных комплексов по анализу механических свойств твердых тел. В-третьих, разработанный оригинальный метод определения параметров нуклеации может найти применение при исследовании фазовых переходов в конденсированных средах как экспериментальными, так и симуляционными методами. И, в-четвертых, результаты по исследованию влияния внешнего сдвига на структурное упорядочение в аморфных твердых телах могут быть использованы при разработке практических методов управления фазовыми переходами, а также при развитии методов получения наноструктурированных материалов.

Методология и методы исследования. Теоретический подход развивается в рамках концепции корреляционных функций, где кинетические уравнения выводятся на основе техники проекционных операторов и рекуррентных соотношений, представляющих собой математический аппарат неравновесной статистической механики [43, 44, 45, 46]. Используются методы моделирования равновесной и неравновесной атомарной/молекулярной динамики [26]; методы структурного и кластерного анализа, адаптированные к численному эксперименту [47, 48, 49]; а также методы статистической обработки характеристик стохастических процессов [50].

Положения, выносимые на защиту:

- Релаксационные процессы, характеризующие микроскопическую динамику неупорядоченных конденсированных сред, описываются самосогласованным образом в рамках концепции временны́х корреляционных функций. При этом спектральные характеристики, измеряемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, а также коэффициенты переноса определяются непосредственно характером межчастичного взаимодействия и структурными параметрами.
- 2. Введен параметр, позволяющий выполнять количественную оценку эффектов статистической памяти в динамических процессах, описываемых

обобщенным уравнением Ланжевена.

- 3. Развитая микроскопическая теория флуктуаций плотности в простых жидкостях верно воспроизводит частотные спектры, наблюдаемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, и согласуется с гидродинамической теорией в длинноволновом пределе.
- Развитое обобщение теории взаимодействующих мод позволяет корректно воспроизводить особенности структурной релаксации переохлажденных жидкостей и стекол вблизи стеклования, а также коллоидных растворов вблизи золь-гель перехода.
- 5. Нахождение параметров процессов стационарной и нестационарной нуклеации, роста зародышей новой фазы выполняется на основе развитого статистического метода оценки распределения значений средних времен первого появления параметра порядка и метода термодинамического интегрирования.
- 6. В процессе конденсации паров воды величина критического размера зародышей новой (жидкой) фазы на этапе стационарной нуклеации с течением времени не изменяется, а рост зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково, что полностью согласуется с положениями классической теории гомогенной нуклеации. Временные масштабы ожидания первого критического зародыша, индукции и стационарной нуклеации являются коррелируемыми величинами.
- 7. Структурное упорядочение в модельных стекольных системах, характеризующихся короткодействующим межчастичным взаимодействием, при внешних сдвиговых деформациях с малыми и умеренными скоростями происходит через механизм гомогенной кристаллической нуклеации. Малые и умеренные скорости сдвига ускоряют процессы нуклеации и

роста зародышей, в то время как большие скорости сдвига – замедляют эти процессы.

- Однородная сдвиговая деформация стекольных систем порождает анизотропию в локальных перегруппировках частиц и анизотропию в давлении, что приводит к несферичности кристаллических зародышей.
- 9. Кинетика кристаллизации стекольных систем под внешним сдвигом характеризуется универсальными особенностями по отношению к скорости сдвига.

Достоверность результатов работы обеспечивается, прежде всего, корректностью постановки задач исследования, строгостью теоретических и расчетных методов с обязательной оценкой погрешностей, верными асимптотикой и экстраполируемостью теоретических построений, детальным анализом принципов, лежащих в основе используемых теоретических и численных методов, а также согласием с современными экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования.

Личный вклад автора. Постановка задач и выбор методов исследования осуществлялись лично автором. В совместных работах автору принадлежит теоретическая часть: развитие теоретических моделей, концепций и подходов, анализ результатов, а также основная часть численных расчетов.

Апробация работы.

Были организованы и проведены следующие научные мероприятия, связанные непосредственно с направлением исследования:

 Международная школа-конференция CECAM "MultiScale Modelling of Amorphous Materials: from Structure to Mechanical Properties" (г. Дублин, Ирландия, 4-6 июля 2011 г..

Примечание: Организована и проведена совместно с А. Tanguy, T. Albaret, D. Vandembroucq, D. Rodney, D. Browne). 2. Всероссийская научная школа-конференция "Динамические явления в сложных системах" (г. Казань, Россия, 9-10 декабря 2011 г.).

Основные результаты работы докладывались автором на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах:

• III международная школа-семинар "Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems" (г. Казань, 2012 г.),

• Регулярный международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2006 г., 2008 г., 2009 г., 2010 г., 2012 г.),

Междисциплинарный международный симпозиум "Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах" (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2011 г.),

• Международная конференция "Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития" (г. Казань, 2012 г.),

• IV Всероссийская конференция "Необратимые Процессы в Природе и Технике" (г. Москва, 2007 г.),

• Международная конференция "Liquid and Amorphous Metals" (г. Екатеринбург, 2007 г.),

• 11-ая международная школа-конференция "Foundation and Advances in Nonlinear Science" (г. Минск, 2004 г.),

- XXXIII совещание по физике низких температур (г. Екатеринбург, 2003 г.),
- V международный конгресс по математическому моделированию (г. Дубна, 2002 г.),

• Международная конференция "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (г. Киев, 2001 г.),

 научные семинары кафедры теоретической физики, кафедры физики твердого тела и кафедры вычислительной физики и моделирования физических процессов Казанского (Приволжского) федерального университета (г. Казань), • семинары лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института имени Е.К. Завойского (г. Казань),

• семинары в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (г. Москва) и Физико-техническом институте Уральского отделения РАН (г. Ижевск),

• семинары теоретической группы в Лаборатории физики конденсированных сред и наноструктур (Университет Лиона 1 и Национальный Центр Научных Исследований, г. Лион, Франция).

Научная работа была поддержана РФФИ в рамках инициативных научноисследовательских проектов (гранты № 02-02-16146, 03-02-96250-р-Татарстан, 05-02-16639, 08-02-00123, 14-02-00335). Автор являлся руководителем международного инициативного российско-французского научно-исследовательского проекта РФФИ/CNRS (грант № 09-02-91053-CNRS).

Глава 1

Самосогласованный подход в описании релаксационных процессов в неупорядоченных конденсированных средах

§1.1 Релаксационные процессы и временные корреляционные функции

Релаксационные процессы многочастичных систем характеризуются весьма нетривиальными особенностями даже в самых упрощенных модельных случаях [51, 43]. Так, например, динамика идеального газа при наложении внешних полей может обнаруживать выраженные эффекты памяти [52, 53], что в свою очередь отображается в аномальном поведении транспортных свойств [54]. Цепочка взаимодействующих гармонических осцилляторов может воспроизводить особенности нелинейной динамики [55, 56]. Поэтому наличие сложного характера потенциальных энергетических ландшафтов, структурной и динамической неоднородности, запутанных пространственно-временных корреляций в неупорядоченных конденсированных системах, таких как высокоплотные жидкости, структурные и спиновые стекла, пены, эмульсии, коллоидные расторы, дает основание для того, чтобы причислить их к классу сложных физических систем [6, 23, 57, 58].

С теоретической точки зрения, описание многочастичных систем может быть сведено к некоторому единому формализму, если использовать математический аппарат, связанный с функциями распределения, моментами, куммулянтами, корреляционными и релаксационными функциями [59]. Такой подход естественным образом приводит к статистической трактовке физических свойств изучаемых систем. Так, Берне и Харп отмечают в своей знаменитой обзорной работе, что "... временные корреляционные функции сыграли в развитии теории динамических процессов такую же роль, что и статистические суммы – в равновесной теории: задача исследования динамических процессов стала наконец-то определенной" [60] ¹. Эти восторженные слова становятся вполне понятными, если учесть то обстоятельство, что корреляционные функции связаны непосредственно с экспериментально измеряемыми величинами. Тем не менее, несмотря на то, что многие результаты выражаются через временные корреляционные функции (ВКФ), решение отдельных конкретных задач не становится более легким от их введения. Данное обстоятельство в свое время послужило отправной точкой для дальнейших исследований, которые включали определение некоторых величин, определяемых непосредственно через ВКФ, а также привело к развитию различных теоретических техник, которые при определенных физических условиях упрощают окончательную оценку поведения ВКФ.

Исторически, математическая концепция ВКФ сформировалась в начале прошлого столетия [61, 62]. Однако на возможность непосредственного применения этой концепции к исследованию и описанию динамики конденсированных сред было указано в конце первой половины прошлого века [63, 64], когда стало очевидным то, что физические свойства системы могут быть исследованы с помощью контролируемого внешнего возмущения. Именно тогда

 $^{^1\}Pi$ еревод автора.

концепция ВКФ оказалась очень подходящей применительно к описанию того, как "изолированная" система под воздействием зависящего от времени внешнего поля h(t) изменяется на некотором определенном временно́м интервале. В частности, полный гамильтониан системы в момент времени t в данном случае может быть представлен в виде [64]

$$H(t) = H + V(t),$$

где V(t) = h(t)A и A – есть динамическая переменная системы, через которую воспроизводится воздействие внешнего поля на систему. В качестве переменной А может быть взята локальная плотность, спиновая плотность, скорость частиц (атомов, молекул) или дипольный момент. Основная сложность здесь заключается в том, что в результате влияния внешнего поля система перестает быть "изолированной". В этом случае интересующая величина, представляющая собой среднее значение от переменной А, достигает неравновесного значения A(t), которое уже зависит от полного гамильтониана системы H(t), а, следовательно, и от деталей поведения внешнего воздействия. Эту трудность удается преодолеть в случае малой амплитуды h(t), когда вполне приемлемо учитывать лишь линейные члены. Подобное приближение представляет собой основную идею теории линейного отклика [64]. Таким образом, именно благодаря теории линейного отклика устанавливается взаимосвязь экспериментально измеряемых величин с ВКФ – так называемой релаксационной функции Кубо R(t). При этом, весьма важным является то, что флуктуационно-диссипационная теорема также выражается через релаксационную функцию [66].

Вслед за этим появляются теоретические работы, предлагающие различные подходящие приближения для вычисления A(t) [или соответствующей релаксационной функции $R_A(T)$]. Одним из наиболее физически обоснованных методов в решении этой задачи оказался метод функций Грина, который впоследствии находит широкое применение в исследовании магнитных явлений [45, 46, 67]. Кроме этого, оригинальный и формально точный подход был развит к 1965 году Цванцигом и Мори [68, 69, 70, 71], который основывается на технике проекционных операторов и позволяет описывать поведение ВКФ через кинетические интегро-дифференциальные уравнения. В результате появляются теоретические приближения, в основу которых изначально закладываются предположения о некотором поведении ВКФ, описываемом модельными функциями: экспоненциальной, гауссовой [72], гиперболическим секансом [73], комбинациями этих и других модельных функций. Такой подход лежит в основе вязкоупругой модели Лавси [72], так называемой обобщенно-гидродинамической модели [54], приближении обобщенных коллективных мод [74]. Тем не менее, существует и другой, более строгий подход, в котором поведение ВКФ и/или ее спектральных особенностей определяется самосогласованным образом, исключающим аппроксимирование ВКФ некими функциональными зависимостями. Основу такого подхода образуют теоретические модели, развиваемые в рамках метода рекуррентных соотношений [75, 76, 77, 78, 79], приближения взаимодействующих мод [80, 81, 82, 83], корреляционные приближения Юльметьева-Шурыгина [84, 85, 86, 87, 88].

§1.2 Корреляционные функции и измеряемые величины

Рассмотрим систему N взаимодействующих частиц, заключенных в объеме V, где T – есть температура системы. Очевидно, что микроскопическая динамика системы характеризуется набором различных переменных \mathbf{A} , в который могут входить, например, локальная плотность, смещение частицы в пространстве, скорость частицы, дипольный момент и т.д.. Тем не менее, вполне удобно рассматривать изначально те переменные, которые либо связаны с экспериментально измеряемой функцией отклика, либо характеризует

некоторый интересуемый релаксационный процесс.

Для получения информации о свойствах различных физических систем широко используется экспериментальная техника, в которой регистрируется отклик системы на внешние возмущения. В качестве возмущений могут выступать электромагнитное излучение (в диапазоне от рентгеновских длин волн до радиоволн) или поток "зондирующих частиц" (тепловых нейтронов, электронов и т.д.) [89, 90].

§1.2.1 Неупругое рассеяние света и рентгеновских лучей

Рассмотрим случай неупругого рассеяния фотонов. В результате взаимодействия фотонов с системой их энергия изменяется от некоторого начального значения E_{in} до конечного значения E_{fin} на величину $\hbar\omega = E_{in} - E_{fin}$. Тогда с учетом закона сохранения энергии можно записать $E_{in} + \varepsilon_{in} = E_{fin} + \varepsilon_{fin}$, где ε_{in} и ε_{fin} – есть энергии начального и конечного состояний системы. Величина $\hbar\omega = \varepsilon_{fin} - \varepsilon_{in}$ должна нести информацию об энергиях возбуждений, связанных, например, с движениями ионов или свободных электронов в изучаемой системе. С другой стороны, в результате процесса рассеяния импульс фотона меняется от некоторого начального значения $\hbar \vec{k}_{in}$ до значения $\hbar \vec{k}_{fin}$, где изменение определяется волновым вектором $\vec{k} = \vec{k}_{in} - \vec{k}_{fin}$ и \vec{k} – есть волновой вектор.

Интенсивность рассеяния может быть выражена через дифференциальное поперечное сечение рассеяния, которое пропорционально величине [62]

$$I_{em}(\vec{k},t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \ e^{i\omega t} \langle A_k^{\dagger}(0)A_k(t)\rangle, \qquad (1.2.1)$$

где конкретный вид A_k зависит от физической природы системы, а также от частоты падающей электромагнитной волны. Для системы, состоящей из одинаковых атомов с атомарным числом Z, при рассеянии света величина A_k принимает вид [91]:

$$A_k \approx k_{in}^2 \sum_i \alpha_0 \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r_i}},\tag{1.2.2}$$

где α_0 - коэффициент атомной поляризации. В случае рассеяния рентгеновских лучей величина A_k имеет вид [92]:

$$A_k \approx r_0 \sum_i f(\vec{k}) \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r_i}}.$$
 (1.2.3)

Здесь $r_0 = e^2/m_e c^2 = 2.82 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона, $f(\vec{k})$ – атомный формфактор, который является безразмерной убывающей функцией волнового вектора \vec{k} с начальным значением f(0) = Z.

Из вышеприведенных примеров видно, что независимо от конкретного вида величины A_k дифференциальное поперечное сечение рассеяния содержит временну́ю корреляционную функцию – так называемую функцию рассеяния

$$F_{r}(\vec{k},t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{i}(0)} \sum_{j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}(t)} \right\rangle = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{k},0)\rho^{*}(\vec{k},t)\rangle, \qquad (1.2.4)$$

частотный спектр которой определяет динамический структурный фактор

$$S(\vec{k},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \mathrm{e}^{-i\omega t} \left\langle \sum_{i,j} \mathrm{e}^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i(0)-\vec{r}_j(t))} \right\rangle = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathrm{e}^{-i\omega t} F_r(\vec{k},t).$$
(1.2.5)

В результате, основная неупругая часть поперечного сечения рассеяния в выражении (1.2.5) содержит информацию о временном поведении корреляций флуктуаций локальной плотности в рассматриваемой системе

$$\rho(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r_j}}.$$
(1.2.6)

Таким образом, анализируя соответствующее излучение, рассеянное на образце, можно непосредственно извлекать информацию о динамике флуктуаций коллективной плотности в системе. Поскольку свет и рентгеновские лучи характеризуются различными длинами волн, в опытах по рассеянию будут проявляться процессы, происходящие на различных пространственных масштабах. С помощью законов сохранения энергии и импульса можно получить следующее соотношение:

$$|\vec{k}| = k = 2k_{in}\sin(\Theta/2),$$
 (1.2.7)

где Θ - угол рассеяния (между \vec{k}_{in} и \vec{k}_{fin}). Как видно из соотношения (1.2.7), максимальное значение волнового вектора, которое может быть получено в эксперименте по рассеянию, равно $2k_{in}$. Это означает, что минимальная доступная пространственная область в системе должна превышать $\lambda_{in}/2$. Для рентгеновских лучей ($\lambda_{in} \approx 1$ Å) это соответствует области атомарных размеров и межчастичных расстояний. При оптическом излучении с $\lambda_{in} \sim 10^3$ Å наблюдению доступны лишь большие пространственные флуктуации, соответствующие большим (гидродинамическим) пространственным масштабам.

§1.2.2 Неупругое рассеяние медленных нейтронов

Тепловые нейтроны обладают энергией порядка 10⁻² эВ и длиной волны порядка 1Å [93]. Следовательно, пространственно-частотные характеристики возбуждений, наблюдаемые с помощью рассеяния тепловых нейтронов, также должны быть сопоставимы с этими значениями. Основное нейтронядерное взаимодействие является короткодействующим и может быть описано с помощью эффективного потенциала вида

$$(2\pi\hbar^2/m_N)b\delta(\vec{R}_N-\vec{r}),$$

где m_N - масса нейтрона, \vec{R}_N - его положение, и \vec{r} - положение ядра [91]. Величина b – есть так называемая длина рассеяния, которая зависит от атомного числа ядра (то есть его химических свойств) и массы ядра. Фактически, b является оператором с комплексными собственными значениями. Следовательно, даже в самом простом случае одноатомной системы с химически идентичными атомами (например, жидкие щелочные металлы) возникает необхо-

димость в усреднении величины *b* по различным ядерным переменным. Тогда дифференциальное поперечное сечение рассеяния будет пропорционально выражению

$$I_n(\vec{k},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp^{-i\omega t} \sum_{i,j} \overline{b_i^+ b_j} \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r_i}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r_j}(t)} \right\rangle, \qquad (1.2.8)$$

где верхняя черта обозначает вышеупомянутое ядерное усреднение. Определив среднее как $\overline{b_i^+ b_j} = (|\overline{b}|^2 + \delta_{i,j}[\overline{|b|^2} - |\overline{b}|^2]) = (1/4\pi)[\sigma_{coh} + \sigma_{incoh}]$, выражение (1.2.8) можно записать в виде суммы двух различных вкладов:

$$I_n(\vec{k},\omega) = \frac{N}{4\pi} [\sigma_{coh} S(\vec{k},\omega) + \sigma_{incoh} S_s(\vec{k},\omega)], \qquad (1.2.9)$$

где величины σ_{coh} и σ_{incoh} представляют собой весовые вклады когерентного и некогерентного рассеяния соответственно. Тогда удобно ввести следующие факторы:

$$S(\vec{k},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \mathrm{e}^{-i\omega t} \sum_{i,j} \left\langle \mathrm{e}^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(0)} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j(t)} \right\rangle, \qquad (1.2.10)$$

$$S_s(\vec{k},\omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \mathrm{e}^{-i\omega t} \sum_i \left\langle \mathrm{e}^{-i\vec{k}\cdot\vec{r_i}(0)} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r_i}(t)} \right\rangle, \qquad (1.2.11)$$

Величина $S(\vec{k},\omega)$ – является динамическим структурным фактором и представляет собой когерентную часть спектра, которая является единственной в рассеянии фотонов. В отличие от рассеяния рентгеновских лучей и света, полный спектр рассеяния здесь содержит также некогерентный вклад $S_s(\vec{k},\omega)$, который описывает одночастичную динамику. Соответствующие им ВКФ будут иметь следующий вид:

$$F_r(\vec{k},t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(0)}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j(t)}\rangle}{\langle e^{-i\vec{k}\cdot[\vec{r}_i(0)-\vec{r}_j(0)]}\rangle}, \qquad (1.2.12)$$

$$F_{self}(\vec{k},t) = \frac{1}{N} \sum_{i} \left\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r_i}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r_i}(t)} \right\rangle.$$
(1.2.13)

§1.2.3 Диэлектрическая спектроскопия

В экспериментах по диэлектрической спектроскопии измеряется диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\omega)$. Эта величина связана с макроскопической дипольной корреляционной функцией

$$\phi_d(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(0)\mathbf{M}(t)\rangle}{\langle \mathbf{M}(0)^2 \rangle} \tag{1.2.14}$$

следующим соотношением [94]:

$$1 - \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}} = \Im \left[s \int_0^t dt \ e^{-st} \phi(t) \right], \ s = i\omega.$$
(1.2.15)

Здесь $\mathbf{M}(t)$ – есть макроскопические флуктуации дипольного момента образца единичного объема, которые определяются как векторная сумма всех молекулярных диполей; ε_s и ε_{∞} – есть низко-частотный и высоко-частотный пределы диэлектрической проницаемости соответственно; и $\Im[...]$ обозначает мнимую часть от [...].

§1.2.4 Коэффициенты переноса

Коэффициенты переноса могут быть измерены, например, с помощью так называемых резонансных экспериментальных методик. Так, например, коэффициенты самодиффузии D_s и вязкости ν могут быть определены с помощью экспериментов по ядерному магнитному резонансу. С другой стороны, эти коэффициенты переноса (как и другие) связаны с автокорреляционными функциями от соответствующих потоковых динамических переменных через соотношения Грина-Кубо [24]. Так для коэффициента самодиффузии имеем

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \frac{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t)\rangle}{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0)\rangle} dt, \qquad (1.2.16)$$

где

$$\phi_{vel} = \frac{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t)\rangle}{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0)\rangle} \tag{1.2.17}$$

является автокорреляционной функцией скорости частицы. Соотношение, подобное (1.2.16), может быть получено для коэффициента вращательной диффузии, выражаемого через динамическую переменную – угловую скорость Ω_α.

Далее, для сдвиговой вязкости имеем [24]

$$\eta = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle \, dt, \qquad (1.2.18)$$

где

$$\phi_{\eta}(t) = \langle P_{xy}(0)P_{xy}(t)\rangle \tag{1.2.19}$$

есть автокорреляционная функция компонент тензора давления, которые определяются через вириальную формулу

$$P_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{N} \left(m v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} F_{ij\alpha} r_{ij\beta} \right), \quad \alpha, \beta = x, y, z, \tag{1.2.20}$$

и $F_{ij\alpha}$ обозначает α-компоненту силы, возникающую между частицами *i* и *j*, находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга.

Коэффициент теплопроводности λ выражается как

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle J_0^{ez}(0) J_0^{ez}(t) \rangle \, dt, \qquad (1.2.21)$$

где

$$\phi_{\lambda} = \langle J_0^{ez}(0) J_0^{ez}(t) \rangle \tag{1.2.22}$$

есть автокорреляционная функция теплового потока с динамической переменной

$$J_0^{ez} = \sum_{i=1}^N v_{iz} \left(\frac{m |\mathbf{v}_i|^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U(r_{ij}) \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \mathbf{v}_i \mathbf{r}_{ij} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial z_{ij}}, \quad (1.2.23)$$

 $U(r_{ij})$ – есть потенциал межчастичного взаимодействия [95].

Эти примеры наглядно показывают, что задача, связанная с объяснением результатов различных экспериментальных техник, исследующих микроско-

пическую динамику, сводится к задачи о нахождении соответствующей ВКФ или, в некоторых случаях, ее асимптотического поведения.

§1.3 Проекционные операторы и динамические корреляции

Рассмотрим систему, состоящую из N идентичных классических частиц массы m, находящихся в некотором объеме V с плотностью n = N/V. Координаты и скорости частиц $[\vec{r}^{(l)}$ и $\vec{v}^{(l)}$, где l = 1, 2, ..., 3N] образуют 6N-мерное фазовое пространство

$$\mathcal{A}(\vec{r}^{(1)}, \ldots, \vec{r}^{(l)}, \vec{v}^{(1)}, \ldots, \vec{v}^{(p)}),$$
 (1.3.24)

на котором определяются динамические переменные. В свою очередь, гамильтониан H определяет операцию усреднения $\langle A \rangle$ через плотность распределения фазового пространства $\rho \propto \exp[-(H-\mu N)/(k_B T)]$, где μ является химическим потенциалом. Тогда в гильбертовом пространстве можно определить скалярное произведение с помощью набора динамических переменных

$$(A,B) = \frac{\langle A^*B \rangle}{k_B T}, \ \langle A \rangle = \langle B \rangle = 0.$$
 (1.3.25)

Кроме этого, гамильтониан определяет временну́ю эволюцию, отображая $A \to A(t)$ через каноническое уравнение движения

$$\frac{dA(t)}{dt} = i\{H, A(t)\} = i\hat{\mathcal{L}}A(t), \qquad (1.3.26)$$

$$A \equiv A(t=0),$$

где $\{H, \ldots\}$ - скобки Пуассона, а оператор Лиувилля $\hat{\mathcal{L}}$ является эрмитовым и задает временную эволюцию динамической переменной

$$A(t) = e^{i\hat{\mathcal{L}}t}A, \qquad (1.3.27)$$

где $\exp(i\hat{\mathcal{L}}t)$ – есть оператор эволюции (или пропагатор). Для сохранения общности подхода не будем связывать переменную A с какой-либо конкретной физической величиной на данном этапе изложения.

Определим ВКФ двух переменных следующим образом:

$$\phi_{AB}(t) = \langle A^*(0)B(t) \rangle. \tag{1.3.28}$$

Так как оператор $\hat{\mathcal{L}}$ – эрмитов, то справедливо следующее тождество:

$$(\hat{\mathcal{L}}A, B) \equiv (B, \hat{\mathcal{L}}A), \qquad (1.3.29)$$

из которого появляются некоторые свойства ВКФ [24]. Прежде всего, используя соотношение (1.3.29), можно показать, что в случае стационарных процессов справедливо

$$\langle A^*(\tau)B(t+\tau)\rangle = k_B T(\mathrm{e}^{-i\hat{\mathcal{L}}\tau}A, \mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{L}}(t+\tau)}B) =$$

$$= k_B T(A, \mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{L}}t}B) = \langle A^*(0)B(t)\rangle.$$

$$(1.3.30)$$

Из тождества (1.3.29) следует

$$\phi_{A\dot{B}} = k_B T(A, i\hat{\mathcal{L}}B) = -k_B T(i\hat{\mathcal{L}}A, B) = -\phi_{\dot{A}B}.$$
(1.3.31)

Определим нормированную временную автокорреляционную функцию

$$\phi_{AA}(t) = \frac{\langle A^*(0)A(t)\rangle}{\langle |A(0)|^2 \rangle} \equiv \frac{\langle A^*(0)e^{i\mathcal{L}t}A(0)\rangle}{\langle |A(0)|^2 \rangle}, \qquad (1.3.32)$$

которая обладает следующими свойствами:

$$\phi_{AA}(t=0) = 1, \qquad (1.3.33)$$

$$1 \ge |\phi_{AA}(t)| \ge 0, \qquad d\phi_{AA} \\ \frac{d\phi_{AA}}{dt} \Big|_{t=0} = 0.$$

Используя теорему Винера-Хинчина [96], можно показать, что спектр

$$\widetilde{\phi}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \ e^{-i\omega t} \phi_{AA}(t)$$
(1.3.34)

является действительным и положительным, $\widetilde{\phi}(\omega) \geq 0$.

Разлагая в ряд оператор временной эволюции в правой части уравнения (1.3.27)

$$A(t) = \left(1 + i\hat{\mathcal{L}}t - \frac{1}{2}\hat{\mathcal{L}}^2 t^2 + \dots\right)A(0), \qquad (1.3.35)$$

$$\phi_{AA}(t) = 1 - \frac{1}{2!}\omega^{(2)}t^2 + \frac{1}{4!}\omega^{(4)}t^4 - \frac{1}{6!}\omega^{(6)}t^6 + \mathcal{O}(t^8), \qquad (1.3.36)$$

где $\omega^{(p)}$ – есть частотные моменты порядка p:

$$\omega^{(2p)} = (-i)^{p} \frac{d^{p} \widetilde{\phi}_{AA}(t)}{dt^{p}} \bigg|_{t=0}, \qquad (1.3.37)$$

$$p = 1, 2, \dots$$

Определим проекционные операторы

$$\Pi_0 = \frac{A_0(0) \langle A_0^*(0)}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}, \quad P_0 = 1 - \Pi_0, \tag{1.3.38}$$

обладающие следующими свойствами:

$$\Pi_0 + P_0 = 1, \tag{1.3.39a}$$

$$\Pi_0^2 = \Pi_0, \quad P_0^2 = (1 - \Pi_0)^2 = P_0,$$
 (1.3.39b)

$$\Pi_0 A_0(0) = A_0(0), \tag{1.3.39c}$$

$$\Pi_0 A_0(t) = A_0(0) F(t), \qquad (1.3.39d)$$

$$\Pi_0 P_0 = \Pi_0 (1 - \Pi_0) = P_0 \Pi_0 = 0.$$
 (1.3.39e)

Подействуем слева на уравнение Лиувилля (1.3.26) операторами П₀ и P₀. Для удобства введем обозначения

$$A'_{0}(t) = \Pi_{0}A_{0}(t), \ A''_{0}(t) = P_{0}A_{0}(t).$$
(1.3.40)

Тогда уравнение Лиувилля (1.3.27) примет следующий вид:

$$\frac{d}{dt}\Pi_{0}A_{0}(t) = \frac{d}{dt}A_{0}'(t) = i\hat{\mathcal{L}}_{11}^{0}A_{0}'(t) + i\hat{\mathcal{L}}_{12}^{0}A_{0}''(t),$$

$$\frac{d}{dt}P_{0}A_{0}(t) = \frac{d}{dt}A_{0}''(t) = i\hat{\mathcal{L}}_{21}^{0}A_{0}'(t) + i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{0}A_{0}''(t),$$
(1.3.41)

где введены обозначения:

$$\hat{\mathcal{L}}_{11}^{0} = \Pi_{0}\hat{\mathcal{L}}\Pi_{0}, \ \hat{\mathcal{L}}_{12}^{0} = \Pi_{0}\hat{\mathcal{L}}P_{0}, \ \hat{\mathcal{L}}_{21}^{0} = P_{0}\hat{\mathcal{L}}\Pi_{0}, \ \hat{\mathcal{L}}_{22}^{0} = P_{0}\hat{\mathcal{L}}P_{0}.$$
(1.3.42)

$$\hat{\mathcal{L}}_{11}^0 + \hat{\mathcal{L}}_{12}^0 + \hat{\mathcal{L}}_{21}^0 + \hat{\mathcal{L}}_{22}^0 = \hat{\mathcal{L}}.$$
(1.3.43)

Применяя оператор преобразования Лапласа

$$\tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-s\tau} f(\tau) d\tau \qquad (1.3.44)$$

ко второму уравнению системы (1.3.41), получаем

$$\widetilde{A}_{0}''(s) = \frac{A_{0}''(0)}{s - i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{0}} + \frac{i\hat{\mathcal{L}}_{21}^{0}\widetilde{A}_{0}'(s)}{s - i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{0}}.$$
(1.3.45)

Выполняя обратное преобразование Лапласа в уравнении (1.3.45), находим

$$A_0''(t) = e^{i\hat{\mathcal{L}}_{22}^0 t} A_0''(0) + i \int_0^t d\tau e^{i\hat{\mathcal{L}}_{22}^0 \tau} \hat{\mathcal{L}}_{21}^0 A'(t-\tau).$$
(1.3.46)

Согласно свойству (1.3.39с) имеем

$$A_0''(0) = P_0 A_0(0) = (1 - \Pi_0) A_0(0) = 0.$$
 (1.3.47)

Подставляя уравнение (1.3.46) в первое уравнение системы (1.3.41), с учетом соотношения (1.3.47) получаем следующее интегро-дифференциальное уравнение:

$$\frac{d}{dt}A'_{0}(t) = i\hat{\mathcal{L}}^{0}_{11}A'_{0}(t) - \hat{\mathcal{L}}^{0}_{12}\int_{0}^{t} d\tau e^{i\hat{\mathcal{L}}^{0}_{22}\tau}\hat{\mathcal{L}}^{0}_{21}A'_{0}(t-\tau) =
= i\hat{\mathcal{L}}^{0}_{11}A'_{0}(t) - \int_{0}^{t} d\tau\hat{\mathcal{L}}^{0}_{12}e^{i\hat{\mathcal{L}}^{0}_{22}\tau}\hat{\mathcal{L}}^{0}_{21}A'_{0}(t-\tau).$$
(1.3.48)

Представляя оператор Π_0 в виде

$$\Pi_0 = R_0 S_0, \ R_0 = A_0(0) \rangle, \ S_0 = \frac{\langle A_0^*(0) \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}, \tag{1.3.49}$$

определяем свойства оператора S₀:

$$S_0 A_0(0) = 1, \ S_0 A_0(t) = \phi_{AA}(t), \ S_0 R_0 = 1, \ S_0 \Pi_0 = S_0.$$
 (1.3.50)

Последовательно подействуем оператором S_0 слева на каждую из трех частей выражения (1.3.48). Тогда левая часть выражения (1.3.48) принимает вид:

$$S_0 \frac{d}{dt} A_0'(t) = \frac{d\phi_{AA}(t)}{dt},$$

первый член в правой части равенства (1.3.48):

$$iS_0\hat{\mathcal{L}}_{11}^0A_0'(t) = iS_0\hat{\mathcal{L}}R_0\phi_{AA}(t).$$

Подынтегральное выражение в (1.3.48) есть

$$S_{0}\hat{\mathcal{L}}_{12}^{0}\mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{0}\tau}\hat{\mathcal{L}}_{21}^{0}A_{0}^{'}(t-\tau) = \frac{\langle (A_{0}(0)\hat{\mathcal{L}})^{*}\mathrm{e}^{i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{0}\tau}(\hat{\mathcal{L}}A_{0}(0))\rangle}{\langle |A_{0}(0)|^{2}\rangle} - \left[\frac{\langle A_{0}^{*}(0)\hat{\mathcal{L}}A_{0}(0)\rangle}{\langle |A_{0}(0)|^{2}\rangle}\right].$$

Находим уравнение движения

$$\frac{dA_0(t)}{dt} = i\omega_0^0 A(t) - \int_0^\infty A_0(t-\tau) \frac{\langle (i\hat{\mathcal{L}}A(0))^* A_1(\tau) \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle} d\tau + A_1(t), \quad (1.3.51)$$

которое для ВКФ принимает вид кинетического интегро-дифференциального уравнения

$$\frac{d\phi_0(t)}{dt} = i\omega_0^0\phi_0(t) - \Delta_1 \int_0^t \phi_1(\tau)\phi_0(t-\tau)d\tau, \quad \phi_0(t) \equiv \phi_{AA}(t), \quad (1.3.52)$$

где

$$\omega_0^0 = \frac{\langle A_0^*(0)\hat{\mathcal{L}}A_0(0)\rangle}{\langle |A_0(0)|^2\rangle},\tag{1.3.53}$$

есть собственная частота. Величина

$$A_1(t) = i\hat{\mathcal{L}}A_0(t), \qquad (1.3.54)$$

есть вторая динамическая переменная, ортогональная к А₀:

$$(A_0, A_1) = 0.$$

Соотношение

$$\Delta_1 = \frac{\langle |A_1(0)|^2 \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle} \tag{1.3.55}$$

определяет так называемый первый частотный параметр, имеющий размерность квадрата частоты. Как видно из (1.3.54) и (1.3.55), явный вид частотного параметра Δ_1 зависит от того, какая величина выбрана в качестве исходной переменной A_0 . И, наконец, величина

$$\phi_1(\tau) = \frac{\langle A_1^*(0) e^{i\mathcal{L}_{22}^0 \tau} A_1(0) \rangle}{\langle |A_1(0)|^2 \rangle}$$
(1.3.56)

есть так называемая функция памяти первого порядка, которая представляет собой ВКФ переменной A₁ и полностью удовлетворяет свойствам (1.3.33).

Последовательность процедур (1.3.40)–(1.3.52) представляет собой стандартный вывод кинетического интегро-дифференциального уравнения для ВКФ $\phi_0(t)$ из уравнения движения для динамической переменной A_0 с помощью техники проекционных операторов. При этом, важным является то, что уравнение (1.3.52) получено точно. Величина A_1 также является динамической переменной, определенной на фазовом пространстве (1.3.24), и ее эволюция определяется соответствующим уравнением Лиувилля вида (1.3.26). Тогда, определяя проекционные операторы для A_1 аналогично (1.3.38) и повторяя последовательность действий (1.3.40)–(1.3.52), получим кинетическое интегро-дифференциальное уравнение для ВКФ $M_1(t)$, в которое, в свою очередь, будет входить функция памяти второго порядка $\phi_2(t)$, являющаяся ВКФ новой переменной A_2 , ортогональной A_0 и A_1 .

Основная идея этой техники заключается в разделении "собственного движения" рассматриваемой динамической переменной A_0 и эффектов взаимодействия A_0 с другой, ортогональной ей "потоковой" переменной, динамика которой связна с другими степенями свободы. Так, например, в случае, когда A_0 представляет собой скорость движения частицы, величина A_1 соотносится со "стохастической силой", оказывающей влияние на движение частицы через ее взаимодействие с окружением. Величина A_1 непосредственно входит в уравнение движения для исходной динамической переменной A_0 .

Другой вклад, который также определяет эволюцию A_0 , учитывает коррелированность в динамике A_1 и ее взаимодействие с ВКФ $\phi_0(t)$. В такой формулировке поведение $A_0(t)$ может становиться более упорядоченным в результате взаимодействий между A_0 и A_1 , которые происходили в предыдущие моменты времени. Механизм этого вклада, управляющий поведением системы и вносящий вклад в диссипацию, связывается с так называемой статистической памятью [43, 53, 88].

В результате описание процесса осуществляется в ортогональном базисе

$$\mathbf{A} = \{ A_0, \ A_1, \ A_2, \ \dots, \ A_{\nu}, \ \dots \}, \tag{1.3.57}$$

где переменные удовлетворяют свойству

$$\langle A_{\nu}A_{\mu} \rangle = \begin{cases} 0, \ \nu \neq \mu, \\ \langle |A_{\nu}|^2 \rangle, \ \nu = \mu, \end{cases} ,$$
 (1.3.58)

$$\nu, \ \mu = 0, \ 1, \ 2, \ \dots$$

а процедура конструирования базиса идентична процедуре ортогонализации Грама-Шмидта [96]. При этом изначально рассматриваемый процесс, соотносимый с переменной A_0 перестает выступать в качестве обособленного и характеризуется взаимосвязью с другими процессами, протекающими в системе. Динамика системы здесь непосредственно связана с особенностями реализуемого гильбертова пространства, содержащего конкретную физическую информацию [88, 97]. Особенно наглядно это проявляется через рассмотрение рекуррентных соотношений.

§1.4 Рекуррентные соотношения

Динамические переменные набора (1.3.57) связаны рекуррентным соотношением

$$A_{\nu+1} = i\hat{\mathcal{L}}A_{\nu} + \Delta_{\nu}A_{\nu-1}, \qquad (1.4.59)$$

$$A_{-1} = 0, \ \Delta_0 = 1, \qquad (1.4.59)$$

$$\nu = 0, \ 1, \ 2, \ \dots$$

Так, что первые переменные имеют вид

$$A_0,$$
 (1.4.60)
 $A_1 = i\hat{\mathcal{L}}A_0,$
 $A_2 = i\hat{\mathcal{L}}A_1 + \Delta_1 A_0.$

где

$$\Delta_{\nu} = \frac{\langle |A_{\nu}(0)|^2 \rangle}{\langle |A_{\nu-1}(0)|^2 \rangle}.$$
(1.4.61)

есть частотные параметры. Выражение (1.4.59) определяет так называемое первое рекуррентное соотношение [97, 98, 99].

Как было показано в предыдущем параграфе, техника проекционных операторов с набором проекторов

$$\Pi_{\nu} = \frac{A_{\nu} \langle A_{\nu}^{*}}{\langle |A_{\nu}|^{2} \rangle}, \quad P_{\nu} = 1 - \Pi_{\nu}, \qquad (1.4.62)$$

удовлетворяющих свойствам

$$\Pi_{\nu}\Pi_{\mu} = \delta_{\nu,\mu}\Pi_{\nu}, \qquad P_{\nu}P_{\mu} = \delta_{\nu,\mu}P_{\nu}, \quad \Pi_{\nu}P_{\nu} = P_{\nu}\Pi_{\nu} = 0, \quad (1.4.63)$$
$$\nu = 0, \ 1, \ 2, \ \dots,$$

где $\delta_{\nu,\mu}$ – символ Кронекера, производит известную цепочку взаимосвязанных интегро-дифференциальных уравнений для переменных набора **A**

$$\frac{d}{dt}A_{\nu}(t) = -\Delta_{\nu+1} \int_0^t A_{\nu}(t-\tau) \frac{\langle A_{\nu+1}(0)^* A_{\nu+1}(\tau) \rangle}{\langle |A_{\nu+1}(0)|^2 \rangle} d\tau + A_{\nu+1}(t). \quad (1.4.64)$$

Здесь

$$\phi_{\nu+1}(\tau) = \frac{\langle A_{\nu+1}(0)^* A_{\nu+1}(\tau) \rangle}{\langle |A_{\nu+1}(0)|^2 \rangle}$$
(1.4.65)

есть так называемая функция памяти ($\nu + 1$)-го порядка, представляющая собой ВКФ переменной $A_{\nu+1}$. Временная эволюция в $\phi_{\nu}(\tau)$ задается пропагатором

$$\hat{\mathcal{U}} = \exp(i\hat{\mathcal{L}}_{22}^{\nu}\tau)$$

с редуцированным оператором Лиувилля

$$\hat{\mathcal{L}}_{22}^{\nu} = \left(1 - \sum_{j=1}^{\nu} \Pi_j\right) \hat{\mathcal{L}} \left(1 - \sum_{j=1}^{\nu} \Pi_j\right).$$
(1.4.66)

Для ВКФ $\phi_{\nu}(t)$ цепочка (1.4.64) принимает вид зацепляющихся кинетических интегро-дифференциальных уравнений вида

$$\frac{d}{dt}\phi_{\nu}(t) = -\Delta_{\nu} \int_{0}^{t} \phi_{\nu}(t-\tau)\phi_{\nu+1}(\tau)d\tau.$$
 (1.4.67)

В Лаплас-отображении цепочке (1.4.67) соответствует выражение

$$\tilde{\phi}_{\nu}(s) = \frac{1}{s + \Delta_{\nu+1}\tilde{\phi}_{\nu+1}(s)},$$
(1.4.68)

которое может быть обозначено как второе рекуррентное соотношение [97, 98, 99]. Последовательное раскрытие рекурсии в (1.4.68) приводит к непрерывной дроби вида

$$\widetilde{\phi}_0(s) = \frac{1}{s + \Delta_1 \widetilde{\phi}_1(s)} = \frac{1}{s + \frac{\Delta_1}{s + \frac{\Delta_2}{s + \frac{\Delta_3}{s + \frac{\Delta_3}$$

Таким образом, если первое рекуррентное соотношение (1.4.59) устанавливает взаимосвязь между динамическими переменными, то второе соотношение (1.4.68) указывает на взаимосвязь в динамике различных релаксационных процессов, протекающих в системе.

§1.5 Самосогласованный подход

На этом этапе возникает ключевой вопрос: возможно ли развитие самосогласованного подхода в нахождении поведения ВКФ $\phi_{\nu}(t)$ без угадывания и аппроксимирования релаксационного поведения модельными зависимостями? Важность в развитии такого подхода понятна, поскольку приближения релаксационного поведения ВКФ $\phi_{\nu}(t)$ зачастую нарушают ряд фундаментальных физических принципов:

- Спектральные характеристики ВКФ должны удовлетворять правилам сумм [90];
- 2. В соответствии со свойствами (1.3.33) ВКФ должна принимать конечные значения;
- 3. Корректное и строгое описание динамики возможно в ортогональном базисе.
При этом важно отметить, что даже привычное экспонециально-затухающее поведение ВКФ может в ряде случаев быть физически некорректным [100].

Исходя из вышеизложенного, становится вполне очевидным, что задача о нахождении исходной ВКФ $\phi_0(t)$ может быть сведена к определению частотных параметров Δ_{ν} и оценке их значений. Поскольку частотные параметры непосредственно связаны с динамическими переменными [см. выражение (1.4.61)], то их количество и значения определяется физическими условиями, в которых реализуется релаксационный процесс, соотносимый с динамической переменной A_0 . Так, например, как видно из (1.8.111), высокочастотные свойства должны должны быть более выражены в функциях памяти высоких порядков [88].

Рекурсивный характер описания, проявляющийся в представленном выше формализме, позволяет выделить три класса физических ситуаций, когда реализация самосогласованности в описании является возможной.

 Набор динамических переменных A = {A₀, A₁, A₂ ..., A_ν} изначально является конечным. Такая ситуация может быть обозначена как наиболее простая, поскольку соответствует конечному набору временны́х масштабов τ_{ν-1} = Δ_ν^{-1/2}:

$$\Delta_1^{-1/2}, ..., \Delta_{\nu-1}^{-1/2} \neq 0,$$

 $\Delta_{\nu}^{-1/2} = 0.$

В этом случае решения, получаемые для функции $\phi_0(t)$, будут описываться незатухающими гармоническими законами. Некоторые соответствующие решения рассмотрены в работах М.Х. Ли [97].

2. Набор динамических переменных $\mathbf{A} = \{A_0, A_1, A_2, \dots, A_{\nu}, \dots\}$ характеризуется определенными соотношениями между временны́ми масштабами $\tau_{\nu} = \Delta_{\nu}^{-1/2}$, где $\nu = 0, 1, 2, \dots$ и $\Delta_{\nu}^{-1/2} \neq 0$ при любом ν . Оценка временны́х масштабов обеспечивается в результате условий рассматриваемой системы [56, 101, 102], структурными особенностями системы [103, 104], какими-либо другими причинами [78, 79]. В этом случае решения могут характеризовать самое разнообразное релаксационное (как правило, затухающее) поведение. Впервые на возможность такой реализации обратил внимание Н.Н. Боголюбов, сформулировавший постулат об иерархии времен релаксации в конденсированных средах [67]. При этом частный случай выравнивания временных масштабов различных релаксационных процессов приводит к прямой реализации идеи Н.Н. Боголюбова о сокращенном описании. Корреляционные приближения, предложенные Р.М. Юльметьевым [85, 105], формируют некоторые теоретические модели в рамках данного класса. Следует отметить, что нахождение релаксационной функции также возможно в рамках данного класса, когда является известным соотношение между временными масштабами лишь некоторой группы динамических переменных набора A. В этом случае полное поведение функции $\phi_0(t)$ может описываться сложными (нетривиальными) временными зависимостями, а поведение ВКФ будет выражаться через функциональные зависимости от частотных параметров

$$\phi_{\nu}(t) = \mathcal{F}[\Delta_{\nu}, \ \Delta_{\nu+1}, \ \Delta_{\nu+2}, \ \ldots].$$

Конкретными примерами процессов, где решения для корреляционных функций могут быть отнесены к данному классу, являются процессы, связанные с микроскопической одночастичной и коллективной динамикой в равновесных жидкостях.

3. В релаксации различных процессов, соотносимых с динамическими переменными набора $\mathbf{A} = \{A_0, A_1, A_2, ..., A_{\nu}, ...\}$, наблюдается подобие $\phi_{\nu}(t) \propto \phi_{\mu}(t)^p$, где $\nu, \mu = 0, 1, 2, ...; p > 0$. Здесь определение функции $\phi_0(t)$ возможно даже в случае, когда полная релаксация системы происходит на временно́м масштабе, значительно превышающем рассматриваемый, а подобие в релаксации выполняется лишь для отдельных этапов. Такое свойство позволяет получать решения для неравновесных ситуаций, когда релаксация системы происходит на временно́м масштабе, превышающем рассматриваемый (экспериментально наблюдаемый). Типичным примером реализации такой ситуации служит структурная релаксация в переохлажденных жидкостях и стеклах вблизи стеклования [80, 81, 82].

В настоящей работе будут рассмотрены физические примеры, соответствующие всем трем вышеприведенным классам.

§1.5.1 Конечный набор динамических переменных

Рассмотрим случай с конечным набором динамических переменных, т.е. ν является конечным. Такая ситуация реализуется при условии $A_{\nu} = 0$ и $\Delta_{\nu} = 0$, и соответствует неэргодическим процессам с незатухающими ВКФ, выражаемыми через косинус-функцию.

1. Случай при $\nu = 2$.

При условии $\nu = 2$ имеем $A_2 = 0$ и $\Delta_2 = 0^{-2}$. Здесь непрерывная дробь (1.8.111) преобразуется в систему двух уравнений

$$1 - s\tilde{\phi}_0(s) = \Delta_1\tilde{\phi}_0(s)\tilde{\phi}_1(s),$$

$$s\tilde{\phi}_1(s) = 1$$
(1.5.70)

которая имеет простые решения

$$\phi_0(t) = \cos(\Delta_1^{1/2} t),$$
 (1.5.71a)

$$\phi_1(t) = 1. \tag{1.5.71b}$$

Корреляционная функция вида (1.5.71а) воспроизводит поведение незатухающего гармонического осциллятора. Такая ситуация реализуется, например,

 $^{^{2}}$ Случай $\nu = 1$ является тривиальным и поэтому не рассматривается.

в случае флуктуаций плотности однородного электронного газа при конечных волновых числах k и температуре T = 0. Другим примером, где такой случай уместен, является динамика цепочки классических гармонических осцилляторов. Здесь временная автокорреляционная функция скорости осцилляторов, $\phi_0(t) = \langle v(0)v(t) \rangle / \langle v(0)^2 \rangle$, описывается выражением (1.5.71a) [75].

2. Случай при $\nu = 3$.

В данном случае справедливо условие $A_3 = 0$ и $\Delta_3 = 0$. Тогда дробь (1.8.111) преобразуется в систему уравнений следующего вида

$$1 - s\tilde{\phi}_0(s) = \Delta_1 \tilde{\phi}_0(s)\tilde{\phi}_1(s),$$

$$1 - s\tilde{\phi}_1(s) = \Delta_2 \tilde{\phi}_1(s)\tilde{\phi}_2(s),$$

$$s\tilde{\phi}_2(s) = 1,$$

(1.5.72)

которая может быть решена с помощью обратного преобразования Лапласа. В результате получаем решения вида

$$\phi_0(t) = \frac{1}{\Delta_1 + \Delta_2} \left[\Delta_2 + \Delta_1 \cos(\sqrt{\Delta_1 + \Delta_2}t) \right], \qquad (1.5.73a)$$

$$\phi_1(t) = \cos(\Delta_2^{1/2} t).$$
 (1.5.73b)

$$\phi_2(t) = 1. \tag{1.5.73c}$$

Выражение (1.5.73а) снова соответствует гармоническому поведению ВКФ $\phi_0(t)$, где период осцилляций определяется частотными параметрами Δ_1 и Δ_2 .

Из двух рассмотренных случаев становится очевидным, что точное аналитическое решение для корреляционных функций $\phi_{\nu}(t)$ может быть получено при любом конечном значении ν .

§1.5.2 Бесконечный набор динамических переменных с известными временными масштабами

В случае, когда множество динамических переменных $\mathbf{A} = \{A_0, A_1, A_2 \dots, A_{\nu}, \dots\}$ является бесконечным, возможны разно-

образные решения для $\phi_{\nu}(t)$. Универсальным здесь будет лишь затухающий характер в автокорреляциях.

1. Гауссова релаксация.

Учитывая то, что частотные параметры Δ_{ν} характеризуют квадратичный релаксационный масштаб $\tau_{\nu-1} = \Delta_{\nu}^{-1/2}$, рассмотрим случай, когда частотные параметры Δ_{ν} связаны арифметической прогрессией:

$$\Delta_1, \quad \Delta_2 = 2\Delta_1, \quad \Delta_3 = 3\Delta_1, \quad \dots, \quad \Delta_\nu = \nu\Delta_1. \tag{1.5.74}$$

Тогда непрерывная дробь (1.4.69) принимает вид

$$\tilde{\phi}_0(s) = \frac{1}{s + \frac{\Delta_1}{s + \frac{2\Delta_1}{s + \frac{3\Delta_1}{s + \frac{\cdots}{s +$$

что есть во временном отображении представление обычной гауссовой функции [106]

$$\phi_0(t) = e^{-\Delta_1 t^2/2}.$$
(1.5.76)

Наиболее известными примерами физической реализации релаксации такого вида является релаксация флуктуаций плотности в идеальном газе, а также релаксация, связанная с одночастичной динамикой в жидкостях (в пределе высоких значений волнового числа k) [98, 24].

С другой стороны, точное соответствие между частотными параметрами, устанавливаемое соотношениями (1.5.74), указывает на возможность количественной оценки отклонения релаксационного процесса от гауссовой зависимости с помощью простого сопоставления параметров Δ_{ν} :

$$\alpha_n = \frac{n}{n+1} \frac{\Delta_{\nu+1}}{\Delta_{\nu}} - 1.$$
 (1.5.77)

В случае гауссовой релаксации имеем $\alpha_n = 0$, в то время как отклонения от нулевых значений в параметрах α_n будут характеризовать негауссово поведение корреляционной функции $\phi_0(t)$ [95].

2. Затухающий осциллирующий коррелятор.

Рассмотрим частный случай, когда частотные параметры являются конечными и принимают одинаковые значения, что указывает на равенство характеристических временны́х масштабов:

$$\Delta_1^{-1/2} = \Delta_2^{-1/2} = \Delta_3^{-1/2} = \dots = \Delta_{\nu}^{-1/2}.$$
 (1.5.78)

В этом случае непрерывная дробь (1.4.69) примет вид

$$\widetilde{\phi}_0(s) = \frac{1}{s + \frac{\Delta_1}{s +$$

Как следует из теории непрерывных дробей [106], выражение (1.5.79) является представлением следующей функции (по переменной *s*):

$$\widetilde{\phi}_0(s) = \frac{-s + \sqrt{s^2 + 4\Delta_1}}{2\Delta_1}.$$
(1.5.80)

Применяя обратное преобразование Лапласа к выражению (1.5.80), получаем автокорреляционную функцию вида

$$\phi_0(t) = \frac{1}{\Delta_1^{1/2} t} J_1(2\Delta_1^{1/2} t), \qquad (1.5.81)$$

где J_1 – есть функция Бесселя первого порядка. Такая релаксация происходит в процессах, характеризующимся затухающим гармоническим поведением. Например, выражение (1.5.81) представляет собой точный вид автокорреляционной функции скорости броуновской частицы в линейной цепочке идентичных гармонических осцилляторов [107, 52, 43]. Далее, релаксация плотности двумерного электронного газа при температуре T = 0 и конечных волновых числах k также удовлетворяет выражению (1.5.81) (см. [76]).

Рассмотренные выше примеры наглядно демонстрируют, что при известном соотношении между соответствующими релаксационными масштабами $\tau_{\nu-1} = \Delta_{\nu}^{-1/2}$ возможно точное определение исходной ВКФ $\phi_0(t)$, а также оценка особенностей ее частотного отображения $\widetilde{\phi}_0(s)$.

§1.6 Мера статистической памяти

Большое число самых разных задач, включая те, что связаны с описанием молекулярного движения в конденсированных средах, формулируется через обобщенное уравнение Ланжевена. Так, например, уравнения вида (1.3.52) и (1.4.64) называются обобщенными уравнениями Ланжевена в формулировке Мори [50]. Ключевой особенностью обобщенного уравнения Ланжевена является то, что оно содержит функцию последействия – так называемую функцию памяти. В случае, если функция памяти аппроксимируется дельтафункцией Дирака (так называемый "белый шум" в частотном спектре), обобщенное уравнение Ланжевена трансформируется в обычное ланжевеновское уравнение, описывающее эволюцию системы без памяти. В этом случае временная автокорреляционная функция будет характеризоваться простой экспоненциальной релаксацией. Таким образом, теоретический формализм, основанный на рассмотрении обобщенного уравнения Ланжевена (или соответствующего обобщенного уравнения Фоккера-Планка), естественным образом учитывает эффекты статистической памяти, характеризующие эволюцию системы [50].

Если рассматривать временну́ю автокорреляционную функцию скорости частиц, то эффекты памяти в ее поведении могут проявляться либо в виде осцилляций, либо медленно затухающих корреляций. Следовательно, динамический процесс будет характеризоваться эффектами памяти, если соответствующая временная автокорреляционная функция затухает по неэкспоненциальному закону. Отметим, что неэкспоненциальная релаксация наблюдается в стеклах, равновесных и переохлажденных жидкостях [54], жидких кристаллах [108], плазме [109], фрустрированном решеточном газе [110], протеинах [111] и т.д. Тем не менее, при таком описании естественным образом возникают вопросы следующего характера. Насколько сильно релаксация с памятью отличается от экспоненциальной релаксации? Как сильно выражены в системе эффекты пространственно-временной нелокальности?

Первая попытка ввести критерий статистической памяти была сделана П. Хангги и П. Толкнером [112]. Они предложили выполнять такую оценку на основе первого момента в распределении среднего времени первого появления значений динамической переменной. Сложность в соответствующих расчетах сильно затруднялась при использовании этого критерия применительно к реальным физическим задачам. Другой параметр – параметр немарковости $\varepsilon = \tau_0 / \tau_1$ – был предложен В.Ю. Шурыгиным и Р.М. Юльметьевым [87], где времена $au_0 = \int_0^\infty \phi_0(t) dt$ и $au_1 = \int_0^\infty M_1(t) dt$ характеризовали поведение исходной автокорреляционной функции $\phi_0(t)$ и функции памяти $M_1(t)$ соответственно; $M_1(t) \equiv \phi_1(t)$. Однако, как показывали расчеты, данный параметр характеризовался некорректными значениями в идеализированных марковском и немарковском пределах. Можно также отметить фрактальный показатель $\bar{\nu} \in (0, 1)$, предложенный А. А. Станиславским в работе [113] для количественной оценки эффектов памяти. Величина $\bar{\nu}$ возникала в результате применения математического аппарата дробного интегрирования при выводе обобщенного уравнения Ланжевена и интерполяции решений интегродифференциальных уравнений вида (1.4.67) в марковском и немарковском пределах. Однако тот факт, что показатель $\bar{\nu}$ извлекается на основе подгоночных процедур и не имеет определенного выражения для вычисления, значительно сужает область его применения в физических задачах.

Как было показано выше, обобщенное уравнение Ланжевена содержит автокорреляционную функцию некоторой исходной переменной, $\phi_0(t)$, и соответствующую функцию памяти $M_1(t)$, которая является автокорреляционной функцией от потоковой переменной. Следовательно, развивая идею В.Ю. Шурыгина и Р.М. Юльметьева, соответствующую меру памяти можно определить следующим образом:

$$\delta = \frac{\tau_0^2}{\tau_1^2},\tag{1.6.82}$$

$$\tau_0^2 = \left| \int_0^\infty t M_0(t) \, dt \right|, \quad \tau_1^2 = \left| \int_0^\infty t M_1(t) \, dt \right|, \quad (1.6.83)$$

где τ_0^2 и τ_1^2 являются квадратичными характеристическими релаксационными масштабами исходной ВКФ и ее функции памяти. Следует отметить, что $0 \leq \delta < \infty$. Очевидно, что ситуация $\tau_0^2 \gg \tau_1^2$ соответствует процессу с быстрозатухающей памятью. Тогда из соотношения (1.6.82) получаем $\delta \to \infty$. В случае присутствия сильно выраженных эффектов памяти $\tau_0^2 \ll \tau_1^2$ имеем $\delta \to 0$.

Выражения (1.6.83) могут быть записаны через лаплас-образы соответствующих корреляционных функций, $\tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt$, в следующем виде:

$$\tau_0^2 = \left| \lim_{s \to 0} \left(-\frac{\partial \tilde{\phi}_0(s)}{\partial s} \right) \right|, \quad \tau_1^2 = \left| \lim_{s \to 0} \left(-\frac{\partial \tilde{M}_1(s)}{\partial s} \right) \right|. \tag{1.6.84}$$

Применяя преобразование Лапласа к обобщенному уравнению Ланжевена (1.3.52), получаем

$$\tilde{\phi}_0(s) = [s + \Delta_1 \tilde{M}_1(s)]^{-1}.$$
(1.6.85)

В результате дифференцирования по *s* находим

$$-\tilde{M}_{1}'(s) = \frac{\tilde{\phi}_{0}'(s) + \tilde{\phi}_{0}(s)^{2}}{\Delta_{1}\tilde{\phi}_{0}(s)^{2}},$$
(1.6.86)

где $\tilde{\phi}_0'(s)=\partial \tilde{\phi}_0(s)/\partial s$ и $\tilde{\phi}_1'(s)=\partial \tilde{M}_1(s)/\partial s$. С учетом (1.6.84) выраже-

ние (1.6.82) принимает вид

$$\delta = \Delta_1 \left| \lim_{s \to 0} \frac{\tilde{\phi}_0'(s)\tilde{\phi}_0(s)^2}{\tilde{\phi}_0'(s) + \tilde{\phi}_0(s)^2} \right|.$$
 (1.6.87)

Следует обратить внимание на то, что знание поведения $\phi_0(t)$, ее первой производной на длинных временах, т.е. при $s \to 0$, и Δ_1 является достаточным условием для оценки величины δ . При этом детальная информация о поведении функции памяти не требуется. В свою очередь, частотный параметр Δ_1 , а следовательно и величина δ , связаны непосредственно с такими физическими величинами, как функции распределения и потенциалы межчастичного взаимодействия [114].

Рассмотрим два предельных случая.

1. Предположим, что в системе отсутствуют эффекты памяти. Тогда функцию памяти можно выбрать в виде $M_1(t) = 2\tau_1 \delta(t)$. В этом случае обобщенное уравнение Ланжевена преобразуется в обычное уравнение Ланжевена с экспоненциальным решением [115]

$$\phi_0(t) = e^{-\Delta_1 \tau_1 t},\tag{1.6.88}$$

которое справедливо, например, для автокорреляционной функции скорости броуновской частицы с временем релаксации $\tau_0 = (\Delta_1 \tau_1)^{-1} = m/\gamma$; *m* и γ являются массой и коэффициентом трения соответственно. Как видно из уравнения (1.6.84), $\tau_1^2 = 0$. Следовательно, из соотношения (1.6.82) получаем $\delta \to 0$.

2. Рассмотрим случай, когда в системе эффекты памяти являются сильно выраженными. Здесь временну́ю зависимость функции памяти уместно представить в виде

$$M_1(t) = H(t) = \begin{cases} 1, t \ge 0\\ 0, t < 0 \end{cases},$$
(1.6.89)

где H(t) – есть функция Хевисайда. Подставляя (1.6.89) в уравнение (1.3.52),

получаем уравнение

$$\frac{d\phi_0(t)}{dt} = -\Delta_1 \int_0^\infty \phi_0(\tau) d\tau, \qquad (1.6.90)$$

которое имеет решение

$$M_0(t) = \cos(\Delta_1^{1/2} t). \tag{1.6.91}$$

Автокорреляционная функция скорости такого вида воспроизводит осцилляции атомов в кристалле. Применяя лаплас-преобразование к (1.6.89) и (1.6.91), из выражений (1.6.84) определяем квадратичные временные масштабы $\tau_0^2 = 1/\Delta_1$ и $\tau_1^2 \to \infty$. Тогда из определения (1.6.82) получаем $\delta \to 0$ [52].

§1.7 Эффекты памяти в модельных системах

§1.7.1 Модель Рабина

Рассмотрим модельную систему, воспроизводящую одномерную гармоническую решетку, в которой масса одной частицы может отличаться от остальных. Данная модель была предложена Рабином в 1963 году [107]. В соответствии с ней некоторая "тяжелая" частица ведет себя подобно свободнодвижущейся броуновской частице с силой трения, пропорциональной ее скорости. Обозначим координату и скорость этой частицы массы M через x_0 и v_0 соответственно, а координаты и скорости остальных частиц (масса каждой из которых – m) через x_j и v_j (j = 1, 2, 3, ...). Соседние частицы "соединяются" гармоническими пружинами с жесткостью K [88]. В результате энергия системы будет определяться как

$$E = \frac{M}{2}v_0^2 + \frac{m}{2}\sum_{j=1}^{N-1}v_j^2 + \frac{K}{2}\sum_{j=0}^{N-1}(x_j - x_{j+1})^2, \qquad (1.7.92)$$

а уравнение движения частиц, входящих в систему, имеет вид

$$[m + (M - m)\delta_{j,0}]\ddot{x}_j = K(x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}).$$
(1.7.93)

Для исследования эффектов памяти необходимо знать долговременное поведение автокорреляционной функции скорости $M_0(t)$, где

$$\phi_0(t) = \frac{\langle v_0(0)v_0(t)\rangle}{\langle v_0^2(0)\rangle},$$

$$(1.7.94)$$

$$\langle v_j v_0 \rangle = \frac{k_B T}{M} \delta_{j,0}, \ \langle x_j v_0 \rangle = 0.$$

Ключевым параметром в этой модели является отношение масс

$$q = \frac{M}{m} \ge 1. \tag{1.7.95}$$

В случае, когда $q \gg 1$, частица массы M воспроизводит стохастическое движение броуновской частицы, т.е. память отсутствует [43]. Если q = 1, то масса всех частиц системы – одинакова. В этом случае модель Рабина будет воспроизводить одномерную модель акустических фононов в кристалле при конечной температуре, что соответствует пределу с идеально выраженной памятью [116]. Таким образом, модель Рабина содержит обе предельные ситуации (без памяти и с памятью), переход между которыми определяется значением параметра q.

Решая уравнение (1.7.93) преобразованием Лапласа [43, 117], находим

$$\widetilde{\phi}_0(s) = \frac{q}{(q-1)s + \sqrt{s^2 + 4K/m}}, \quad \Delta_1 = \frac{2K}{M}.$$
(1.7.96)

Простые случаи для нахождения обратного преобразования Лапласа возникают в двух случаях: q = 1 и q = 2. Так, при q = 1:

$$\phi_0(t) = J_0(2t\sqrt{K/m}), \qquad (1.7.97)$$

а при q = 2:

$$\phi_0(t) = \frac{1}{t\sqrt{K/m}} J_1(2t\sqrt{K/m}), \qquad (1.7.98)$$

Также Рабином установлено, что при больших значениях q поведение $\phi_0(t)$ приближается к экспоненциальной зависимости (за исключением малых t) [107].

Коротко-временная асимптотика $\phi_0(t)$ может быть найдена из высокочастотного разложения:

$$\widetilde{\phi}_0(s) = \frac{1}{s} - \frac{2K}{qms^3} + \frac{2K^2(2+q)}{q^2m^2s^5} - \frac{4K^3(q^2+2q+2)}{q^3m^3s^7} + \mathcal{O}(1/s^9) \quad (1.7.99)$$

Тогда

$$\phi_0(t) = 1 - \frac{\omega_a^{(2)}}{2!}t^2 + \frac{\omega_a^{(4)}}{4!}t^4 - \frac{\omega_a^{(6)}}{6!}t^6 + \mathcal{O}(t^8) =$$
(1.7.100)
= $1 - \frac{2K}{qm}\frac{t^2}{2!} + \frac{2K^2(2+q)}{q^2m^2}\frac{t^4}{4!} - \frac{4K^3(q^2+2q+2)}{q^3m^3}\frac{t^6}{6!} + \mathcal{O}(t^8).$

Как видно из последнего выражения, коротко-временная асимптотика $\phi_0(t)$ характеризуется гауссовым поведением и определяется инерциальными свойствами самой частицы, в то время как дально-временное поведение частицы не зависит от ее массы, но определяется характеристиками K и m [88].

С другой стороны, в низко-частотной асимптотике имеем

$$\tilde{\phi}_0(s=0) = q \frac{m}{4K}, \quad \tilde{\phi}'_0(s=0) = -\frac{M}{4K}(q-1).$$
 (1.7.101)

Тогда мера памяти δ принимает вид

$$\delta = \frac{q}{2}|q-1|. \tag{1.7.102}$$

Как видно из последнего выражения, в случае выраженной памяти, когда q = 1, получаем $\delta = 0$. Для случая, когда в системе память отсутствует, находим $\delta \to \infty$. При этом переход от одного предела к другому определяется квадратичной *q*-зависимостью [52].

§1.7.2 Долго-временные хвосты в автокорреляциях

Как известно, ВКФ различных физических процессов могут характеризоваться медленно затухающими корреляциями, проявляющимися в так называемых долго-временны́х хвостах [118]. Долго-временное поведение автокорреляционной функции скорости в жидкостях описывается степенной зависимостью вида [43]

$$\lim_{t \to \infty} \phi_0(t) \sim t^{-d/2}, \tag{1.7.103}$$

где d = 2 и 3 для двух- и трехмерного случаев соответственно. Согласно тауберовой теореме такое поведение эквивалентно [117]

$$\lim_{s \to 0} \tilde{\phi}_0(s) \sim s^{d/2 - 1}.$$
(1.7.104)

Тогда получаем

$$\begin{aligned} \widetilde{\phi}(s)^2 &\sim 1, \quad \widetilde{\phi}'_0(s) = 0, \qquad d = 2, \\ \widetilde{\phi}(s)^2 &\sim s, \quad \widetilde{\phi}'_0(s) \sim \frac{1}{\sqrt{s}}, \quad d = 3, \end{aligned}$$
(1.7.105)

а из выражения (1.6.87) находим $\delta = 0$ для обоих случаев. Это указывает на то, что долго-временное поведение, определяемое степенной зависимостью вида (1.7.103), связано с выраженными эффектами памяти. Причина такого поведения обусловлена наличием фрагментов регулярного движения в динамике системы, которая подобна регулярности, проявляющейся в модели бильярдов [119].

§1.7.3 Аномальная диффузия

Рассмотрим явление аномальной диффузии на модели движущейся свободной частицы, взаимодействующей с фрактальным тепловым окружением. При этом ограничимся баллистическим пределом $\alpha < 2$ при рассмотрении супердиффузии [52]. Вид ВКФ скорости для этой модели является известным:

$$\phi_0(t) = E_{2-\alpha}(-\gamma_{\alpha}t^{2-\alpha}), \quad \gamma_{\alpha} = \frac{\pi A_0}{mk_B T \sin(\alpha \pi/2)},$$
 (1.7.106)

где $E_{\alpha}(t)$ – есть функция Миттага-Леффлера, а величина A_0 характеризует силу взаимодействия [120, 121]. Здесь $\alpha = 1$ соответствует обычной диффузии [122, 123], $1 < \alpha < 2$ характеризует супердиффузию, и $0 < \alpha < 1$ соответствует субдиффузии. Временна́я зависимость в выражении (1.7.106) при $\alpha \neq 1$ может быть представлена в виде

$$\phi_0(t) \sim \frac{t^{\alpha - 2}}{\gamma_{\alpha}}.$$
 (1.7.107)

Отсюда находим, что для субдиффузии при $\alpha < 1$ параметр $\delta \rightarrow 0$. Так, например, при $\alpha = 1/2$ данная модель воспроизводит особенности рассмотренной ранее модели долго-временны́х хвостов в автокорреляциях при d = 3[см. выражения (1.7.105)].

Рассмотрим область $1 < \alpha < 2$, соответствующую супердиффузионному режиму. При $\alpha = 3/2$ получаем

$$\lim_{s \to 0} \widetilde{\phi}_0(s)^2 \sim s^{-1}, \quad \lim_{s \to 0} \widetilde{\phi}'_0(s) \sim s^{-3/2}.$$
(1.7.108)

Из выражений (1.7.108) с учетом (1.6.87) находим, что $\delta \to \infty$. Следовательно, супердиффузионная динамика может быть сопоставлена марковскому процессу в трактовке корреляционных функций, несмотря на то, что $\phi_0(t)$ затухает по неэкспоненциальному закону, $\lim_{t\to\infty} \phi_0(t) \propto t^{-1/2}$. Затухание функции памяти $\lim_{t\to\infty} M_1(t) \propto t^{-2}$ в этом случае происходит гораздо быстрее по сравнению с $\phi_0(t)$ [52].

§1.8 Вычисление коэффициентов переноса. Коэффициент самодиффузии в простой жидкости

Коэффициенты переноса (диффузии, сдвиговой вязкости, теплопроводности) в простых жидкостях

$$\mathcal{P} = \{D, \eta, \lambda_T\}$$

связываются с корреляционными функциями потоковых переменных

$$\mathcal{A}_0 = \{v, P_{xy}, J_0^{ez}\}$$

через интегральные соотношения Кубо-Грина [24]

$$\mathcal{P} = \mathcal{Q} \int_0^\infty \frac{\langle \mathcal{A}_0(0)\mathcal{A}_0(t) \rangle}{\langle \mathcal{A}_0(0)^2 \rangle} dt, \qquad (1.8.109)$$

где множитель ${\cal Q}$ есть

$$\mathcal{Q} = \left\{ \frac{k_B T}{m}, \ \frac{(P_{xy})^2}{k_B T V}, \ \frac{(J_0^{ez})^2}{k_B T^2 V} \right\}$$

С другой стороны, учитывая, что $\tilde{\phi}_0^{AA}(s)$ – есть Лаплас-образ ВКФ $\phi_0^{AA}(t) = \langle \mathcal{A}_0(0)\mathcal{A}_0(t) \rangle / \langle \mathcal{A}_0(0)^2 \rangle$, выражение (1.8.109) может быть представлено как

$$\mathcal{P} = \mathcal{Q}\lim_{s \to 0} \tilde{\phi}_0^{AA}(s), \qquad (1.8.110)$$

где

$$\widetilde{\phi}_{0}^{AA}(s) = \frac{1}{s + \frac{\Delta_{1}^{AA}}{s + \frac{\Delta_{2}^{AA}}{s + \frac{\Delta_{3}^{AA}}{s + \frac{\Delta_{3}^{AA}}{s + \ddots}}}}.$$
(1.8.111)

В соответствии с самосогласованным подходом предположим, что на некотором ν -ом уровне иерархии релаксации временные масштабы $\tau_{\nu-1}^{AA} = 1/\sqrt{\Delta_{\nu}^{AA}}$ выравниваются

$$\frac{\tau_{\nu}^{AA}}{\tau_{\nu-1}^{AA}} \to 1, \quad \nu = 1, \ 2, \ 3, \ \dots$$
 (1.8.112)

Тогда коэффициенты переноса будут выражаться через собственные частотные параметры:

$$\mathcal{P} = \mathcal{Q} \times \begin{cases} \frac{\Delta_2^{AA} \dots \Delta_{\nu-1}^{AA}}{\Delta_1^{AA} \dots \sqrt{\Delta_{\nu}^{AA}}}, & \nu = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{\Delta_2^{AA} \dots \sqrt{\Delta_{\nu}^{AA}}}{\Delta_1^{AA} \dots \Delta_{\nu-1}^{AA}}, & \nu = 2, 4, 6, \dots \end{cases}$$
(1.8.113)

которые для каждого соответствующего процесса рассчитываются согласно общему определению (1.4.61).

Для примера рассмотрим нахождение коэффициента самодиффузии в жидкости, N частиц которой взаимодействуют через сферический потенциал Леннарда-Джонса U(r) в объеме V [124].

При $\nu = 1$ из выражения (1.8.113) получаем

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{1}{\sqrt{\Delta_1^{vv}}},\tag{1.8.114}$$

где

$$\Delta_1^{vv} = \frac{4\pi n}{3} \int_0^\infty dr \ g(r) r^3 \left[\frac{3}{r^2} \frac{\partial U(r)}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U(r)}{r \partial r} \right) \right]. \tag{1.8.115}$$

Здесь n = N/V – есть численная плотность, g(r) – функция радиального распределения.

При $\nu = 2$ находим

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\sqrt{\Delta_2^{vv}}}{\Delta_1^{vv}},\tag{1.8.116}$$

где

$$\Delta_{2}^{vv} = \frac{8\pi n}{3m} \int_{0}^{\infty} dr \ g(r) \left[3 \left(\frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)^{2} + \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U(r)}{r \partial r} \right) \right)^{2} + (1.8.117) + \frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U(r)}{r \partial r} \right) \right] + \left(\frac{8\pi^{2}n^{2}}{3m} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} dr dr_{1} \ r^{2}r_{1}^{2} \int_{-1}^{1} d\beta_{r} \ g_{3}(\vec{r}, \vec{r}_{1}) \left[\frac{3}{rr_{1}} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{\partial U(r_{1})}{\partial r_{1}} + \frac{r}{r_{1}} \frac{\partial U(r_{1})}{\partial r_{1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U(r)}{r \partial r} \right) + \frac{r_{1}}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r_{1}} \left(\frac{\partial U(r_{1})}{r_{1} \partial r_{1}} \right) + rr_{1} \frac{\partial}{\partial r_{1}} \left(\frac{\partial U(r_{1})}{r_{1} \partial r_{1}} \right) \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial U(r)}{r \partial r} \right) \beta_{r}^{2} \right].$$

Здесь $g_3(\vec{r}, \vec{r_1})$ – есть функция распределения трех-частиц, β_r – есть косинус угла между векторами \vec{r} и $\vec{r_1}$.

При $\nu = 3$ получаем

$$D = \frac{k_B T}{m} \frac{\Delta_2^{vv}}{\Delta_1^{vv} \sqrt{\Delta_3^{vv}}},\tag{1.8.118}$$

где частотный параметр Δ_3^{vv} содержит парные, трех-частичные и четырехчастичные корреляционные функции [125]

$$\Delta_{3}^{vv} = \frac{4\pi}{m^{3}} \int d\vec{r} \, g(\vec{r}) [U_{xy}(r)U_{xx}(r)U_{yy}(r) + (1.8.119) + 3k_{B}TU_{xyz}^{2}(r)] + (1.8.119) + \frac{n^{2}}{m^{3}} \int \int d\vec{r} d\vec{r}_{1} \, g_{3}(\vec{r},\vec{r}_{1}) [3k_{B}TU_{xxy}(r)U_{xxy}(r_{1})] + U_{xx}(r)(6U_{xy}(r)U_{xy}(r_{1}) - U_{xy}(r)U_{xy}(|\vec{r} - \vec{r}_{1}|))] + \frac{n^{3}}{m^{3}} \int \int \int d\vec{r} d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2}' \, g_{4}(\vec{r},\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})U_{xx}(r)U_{xy}(r_{1})U_{xy}(r_{2}'), U_{xyz}(r) = \frac{\partial^{3}U(r)}{\partial r_{x}\partial r_{y}\partial r_{z}}.$$
(1.8.120)



Рис. 1.8.1: Зависимость коэффициента самодиффузии D^* от плотности $n^* = n\sigma^3$ (в приведенных единицах) при значениях температуры $T^* = k_B T/\epsilon = 3.46, 2.5, 1.81$ и 1.23. Сплошными кружками изображены результаты моделирования молекулярной динамики Хейса [126, 127]. Треугольниками изображены результаты расчетов с выражением (1.8.114), сплошной линией представлены результаты соотношения (1.8.116), кружками – расчеты с выражением (1.8.118), точечной линией интерполированы результаты аппроксимации функции памяти $M_2(t)$ гиперболическим секансом [73], прерывистой и цепной линиями показаны результаты теоретических моделей Джослина и Грея [128].

Выполним численные расчеты коэффициента самодиффузии с потенциальными параметрами $\epsilon/k_B = 201.9 {
m K}$ и $\sigma = 3.57 {
m \AA}^{-1}$. Первый, второй и третий частотные параметры были рассчитаны на основе данных для частотных моментов, полученных Танкешваром для интересующей нас термодинамической области [73], где трех- и четырех-частичные функции распределения определялись через суперпозиционное приближение. Результаты наших расчетов коэффициента самодиффузии $D^* = D(m/\epsilon\sigma^2)^{1/2}$ при различных значениях температуры $T^* = k_B T/\epsilon$ и плотности $n^* = n\sigma^3$ представлены на Рисунке 1.8.1. На этом рисунке полученные результаты сопоставляются с данными моделирования молекулярной динамики Хейса [126, 127] и с результатами других теоретических моделей: моделью Танкешвара, применяющую аппроксимацию функции памяти второго порядка гиперболическим секансом [73], результатами модельных пиближений Джослина и Грея [128]. Как видно из рисунка, значения D^* , полученные из уравнения (1.8.116), имеют наилучшее согласие с данными моделирования молекулярной динамики на всей исследуемой области плотность-температура. Приближение Танкешвара также хорошо согласуется с результатами Хейса в некоторых случаях, в то время как модели Джослина и Грея практически во всех случаях воспроизводят заниженные результаты по сравнению с данными моделирования. Различия между теоретическими расчетами и результатами компьютерного эксперимента возрастают при уменьшении значений плотности. Однако, как видно из рисунка, все тестируемые модели, включая результаты уравнений (1.8.114) и (1.8.118), начинают качественно воспроизводить данные молекулярно-динамического расчета с приближением к тройной точке Леннард-Джонсовской системы ($n^* = 0.849 \sigma^{-1}$ и $T^* = 0.773 \epsilon/k_B$) [88]. Кроме того, представленные результаты свидетельствуют о необходимости применения корректной процедуры оценки трех- и четырех-частичных функций распределения, что согласуется с выводами работы [128].

Глава 2

Микроскопическая теория флуктуаций плотности в однокомпонентых жидкостях

§2.1 Структурные и частотные параметры

Коллективная динамика частиц жидкости может быть описана в рамках самосогласованного подхода, представленного выше, который позволяет развить соответствующую микроскопическую теорию. Как упоминалось выше, под частицами будем понимать такие структурные элементы системы, как атомы, молекулы, частицы коллоидного раствора и т.д. [31], когерентная и некогерентная динамика которых удовлетворяет классическому описанию [24]. При этом в своем рассмотрении ограничимся простыми жидкостями, под которыми, следуя Я.И. Френкелю [39], будут подразумеваться однокомпонентные системы, где частицы – "идентичны" и взаимодействуют через сферический потенциал.

Как было показано в Главе 1, коллективная динамика частиц жидкости характеризуется экспериментально измеряемой величиной – динамическим структурным фактором $S(k,\omega)$, который представляет собой Фурье-образ

56

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(k,\omega), \qquad (2.1.1)$$

где S(k) – есть статический структурный фактор. В свою очередь, функция рассеяния F(k,t) представляет собой ВКФ флуктуаций локальной плотности N частиц в жидкости

$$F(k,t) = \frac{\langle \delta \rho_k^*(0) \delta \rho_k(t) \rangle}{\langle | \delta \rho_k(0) |^2 \rangle}, \quad k = |\vec{k}|.$$
(2.1.2)

Поэтому наиболее удобно выбрать в качестве исходной динамической переменной A₀ величину [136, 137, 138, 98, 139]

$$A_0 = \delta \rho_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r_j}} - \delta_{\vec{k},0} \frac{N}{V}, \qquad (2.1.3)$$

где V – объем системы, $\vec{r_j}(t)$ – радиус-вектор j-ой частицы в момент времени t.

Временна́я эволюция переменной определяется соответствующим уравнением движения

$$\frac{d\rho(\vec{k},t)}{dt} = i\hat{\mathcal{L}}\rho(\vec{k},t), \qquad (2.1.4)$$

где $\hat{\mathcal{L}}$ – оператор Лиувилля вида

$$\hat{\mathcal{L}} = -i\sum_{j} \frac{\vec{p}_{j}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_{j}} - i\sum_{j} \vec{F}_{j} \frac{\partial}{\partial \vec{p}_{j}}, \qquad (2.1.5)$$

а величина $\vec{F_j}$ – есть полная сила, действующая на j-тую частицу.

С помощью процедуры ортогонализации Грама-Шмидта сгенерируем бесконечный набор ортогональных динамических переменных [139]

$$\mathbf{A}(k) = \{A_0(k), A_1(k), A_2(k), \dots, A_j(k), \dots\},$$
(2.1.6)
$$\langle A_j^* A_l \rangle = \delta_{j,l} \langle |A_j|^2 \rangle,$$
$$A_0(k) \equiv \rho(k),$$

взаимосвязанных следующим рекуррентным соотношением:

$$A_{j+1}(k) = i\hat{\mathcal{L}}A_j(k) + \Omega_j^2(k)A_{j-1}(k), \qquad (2.1.7)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, \quad A_{-1} \equiv 0,$$

где

$$\Omega_j^2(k) = \frac{\langle |A_{j+1}(k)|^2 \rangle}{\langle |A_j(k)|^2 \rangle}$$
(2.1.8)

есть частотный релаксационный параметр j-го порядка, имеющий размерность квадрата частоты. Следует оговориться, что параметр Ω_j^2 идентичен по своему формальному определению параметру Δ_{ν} , который появляется в общем подходе, представленном в Главе 1 [ср. выражение (2.1.8) с (1.4.61)].

По аналогии с (2.1.2) определим набор ВКФ динамических переменных $A_j(k)$ следующим образом:

$$M_j(k,t) = \frac{\langle A_j^*(k,0)A_j(k,t)\rangle}{\langle |A_j(k,0)|^2 \rangle},$$

$$M_0(k,t) \equiv F(k,t),$$
(2.1.9)

которые удовлетворяют свойствам (1.3.33). Как было показано в Главе 1, корреляционные функции $M_j(k,t)$ при j = 1, 2, ... отождествляются с функциями памяти *j*-го порядка и связаны между собой цепочкой интегро-дифференциальных уравнений вида (1.4.67).

Нормировка F(k,t) в выражении (2.1.2) выполняется на статический структурный фактор

$$S(k) = \langle \delta \rho_k^*(0) \delta \rho_k(0) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j}^N e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle =$$
(2.1.10)
$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \ S(k, \omega), \quad |\vec{k}| \neq 0,$$

который представляет собой отображение радиальной функции распределения

$$g(r) = \frac{1}{Nn} \langle \sum_{i \neq j}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i} + \vec{r_j}) \rangle \qquad (2.1.11)$$

в пространстве волновых чисел k:

$$S(k) = 1 + n \int dr \; e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}[g(r) - 1]. \tag{2.1.12}$$

Кроме того, как видно из последнего равенства в (2.1.10), статический структурный фактор является нулевым частотным моментом динамического структурного фактора. Именно это свойство используется при калибровке интенсивности рассеяния в экспериментах по спектроскопии [93].

Для функции g(r) справедливы два предела:

$$\lim_{r \to \infty} g(r) = 1,$$

$$\lim_{r \to 0} g(r) = 0.$$
 (2.1.13)

Выполнение первого предела означает то, что координаты двух любых частиц, находящиеся на достаточно больших расстояниях друг от друга, перестают коррелировать. Второй предел связан с тем, что частицы не могут занимать одну и ту же область в пространстве [88].

Для статического структурного фактора можно определить коротковолновый предел. Представив уравнение (2.1.10) в виде

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i \neq j}^{N} e^{-i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle, \qquad (2.1.14)$$

получаем

$$\lim_{k \to \infty} S(k) = 1.$$
 (2.1.15)

Другими словами, если волновое число больше обратного значения межчастичного расстояния, то второй вклад в уравнении (2.1.14) представляет сумму флуктуирующих фаз, которая при усреднении обращается в нуль.

Рассмотрим предел $k \to 0$ в уравнении (2.1.12). В этом случае усреднение выполняется по ансамблю с большим числом частиц, т.е. число частиц не фиксировано (большой канонический ансамбль). Такой ансамбль реализуется при обработке данных по рассеянию света, где характерные пространственные области превышают обычные межчастичные расстояния. Следовательно,

$$S(k \to 0) = 1 + \int_{V} \rho g(r) dV - \int_{V} \rho dV,$$
 (2.1.16)

где первое интегральное выражение определяет отношение среднего числа пар частиц в объеме V к среднему числу частиц [24], а второе интегральное выражение непосредственно соответствует среднему числу частиц в этом же объеме. Тогда

$$S(k \to 0) = 1 + \frac{\langle N^2 - N \rangle}{\langle N \rangle} - \langle N \rangle = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

= $nk_B T \chi_T$, (2.1.17)

где последнее равенство получено из оценки среднеквадратичных флуктуаций числа частиц по большому каноническому ансамблю, а величина χ_T – есть изотермическая сжимаемость системы.

Определим нормированные частотные моменты динамического структурного фактора:

$$\omega^{(2p)}(k) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^{2p} S(k,\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} S(k,\omega) d\omega} = (-i)^p \frac{d^p F(k,t)}{dt^p} \Big|_{t=0}, \qquad (2.1.18)$$
$$p = 1, \ 2, \ \dots \ .$$

В некоторых работах используются ненормированные частотные моменты $\omega^{(p)_{un}}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^p S(k, \omega) d\omega$. В этом случае, как было показано выше, нулевой частотный момент определяет статический структурный фактор, т.е. $\omega^{(0)_{un}}(k) \equiv S(k)$ [139, 98].

Очевидно, что конечные значения будут принимать лишь четные моменты (p = 2, 4, ...), в то время как нечетные моменты обращаются в нуль. Учитывая, что при фиксированном значении волнового числа k справедливо соотношение:

$$i^{(2j)} \frac{d^{2j} \phi(t)}{dt^{2j}} \bigg|_{t=0} = \frac{\langle [(i\hat{\mathcal{L}}A_0)^j]^* (i\hat{\mathcal{L}}A_0)^j \rangle}{\langle |A_0|^2 \rangle}, \qquad (2.1.19)$$

из уравнений (2.1.7) и (2.1.8) можно получить выражения, которые связывают частотные моменты $\omega^{(2j)}(k)$ с частотными параметрами $\Omega_j^2(k)$:

Выражения подобного вида известны как правила сумм [90].

Из определения (2.1.8) с учетом (2.1.3) и (2.1.7) следуют выражения для частотных параметров $\Omega_j^2(k)$. Так, например, для первых трех частотных параметров $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$ и $\Omega_3^2(k)$ имеем [139]:

$$\Omega_1^2(k) = \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)},$$
(2.1.21)

$$\Omega_2^2(k) = 3\frac{k_B T}{m}k^2 + \frac{\rho}{m} \int \nabla_l^2 U(r) [1 - \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})]g(r)d^3r - \Omega_1^2(k), \quad (2.1.22)$$

$$\Omega_3^2(k) = \frac{15}{\Delta_2(k)} \left(\frac{k_B T}{m} k^2\right)^2 - \frac{\left[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)\right]^2}{\Omega_2^2(k)} + \frac{\mathcal{U}(k)}{\Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k)}, \quad (2.1.23)$$

где через $\mathcal{U}(k)$ обозначена комбинация интегральных выражений, содержащих потенциал межчастичного взаимодействия U(r) и функцию распределения трех частиц $g_3(\vec{r}, \vec{r'})$. Полное выражение для $\mathcal{U}(k)$ приводится в [140] (см. с. 870). Отметим, что помимо значительного усложнения аналитических выражений для частотных релаксационных параметров $\Omega_j^2(k)$ с ростом порядка j, в них также появляются функции равновесного распределения групп из jчастиц, т.е.

$$\Omega_j^2(k) = \mathcal{F}[\Omega_1^2(k), \Omega_2^2(k), \dots, \Omega_{j-1}^2(k); g(r), g_3(\bar{r}), \dots, g_j(\bar{r})].$$
(2.1.24)

§2.2 Микроскопические выражения динамических переменных

Рассмотрим явный вид динамических переменных, которые в соответствии с данным подходом будут выражаться через микроскопические характеристики [88].

При выборе флуктуаций плотности в качестве исходной динамической переменной

$$A_0(k) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r_j}}, \quad |\vec{k}| \neq 0$$
(2.2.25)

получаем выражение для переменной $A_1(k)$:

$$A_1(k) = \frac{1}{mV} \sum_{j=1}^{N} (m_j v_j^l) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}, \qquad (2.2.26)$$

где индексом l обозначена продольная, параллельная вектору \vec{k} , компонента. Для $A_2(k)$ и $A_3(k)$ находим

$$A_{2}(k) = \frac{1}{mV} \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{(m_{j}v_{j}^{l})^{2}}{m} + i \sum_{i>j=1}^{N} \vec{\nabla}_{j}u(j,i)\vec{k}[1 - e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j})}] \right\} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} - \Omega_{1}^{2}(k)\frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}}, \qquad (2.2.27)$$

$$A_{3}(k) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N} \frac{(\vec{p}_{j}\vec{k})^{3}}{m^{3}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} + \frac{2i}{Vm^{2}} \sum_{i>j=1}^{N} (\vec{k}\vec{\nabla}_{j})u(i,j) \left\{ (\vec{p}_{j}\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} - (\vec{p}_{i}\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{i}} \right\} + \sum_{i>j=1}^{N} \frac{\vec{p}_{j}\vec{\nabla}_{j}}{Vm^{2}} (\vec{k}\vec{\nabla}_{j})u(j,i) \left\{ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j}} - e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{i}} \right\} - [\Omega_{1}^{2}(k) + \Omega_{2}^{2}(k)]A_{1}(k).$$
(2.2.28)

Динамическая переменная $A_4(k)$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} A_4(k) &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N} \frac{(\vec{p}_j \vec{k})^4}{m^4} \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} + \\ &+ \frac{3i}{Vm^3} \sum_{i>j=1}^{N} (\vec{k}\vec{\nabla}_j)u(j,i)[(\vec{p}_j \vec{k})^2 \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - (\vec{p}_i \vec{k})^2 \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}] + \\ &+ \frac{2}{Vm^3} \sum_{i>j=1}^{N} \vec{p}_j \vec{\nabla}_j (\vec{k}\vec{\nabla}_j)u(j,i) \left[(\vec{p}_j \vec{k}) \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - (\vec{p}_i \vec{k}) \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \right] - \\ &- \frac{2}{Vm^2} \sum_{i>j=1}^{N} (\vec{k}\vec{\nabla}_j)^2 u^2(j,i) \left[\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} + \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \right] - \\ &- \frac{i}{Vm^3} \sum_{i>j=1}^{N} \vec{p}_j^2 \vec{\nabla}_j^2 (\vec{k}\vec{\nabla}_j)u(j,i) \left[\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \right] \\ &+ \frac{i}{Vm^2} \sum_{i>j=1}^{N} \vec{\nabla}_j u(j,i) (\vec{\nabla}_j - \vec{\nabla}_i) (\vec{k}\vec{\nabla}_j)u(j,i) \left[\mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} - \mathrm{e}^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \right] - \\ &- \left[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k) + \Omega_3^2(k) \right] A_2(k) - \\ &- \left[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k) \right] \Omega_1^2(k) A_0(k). \end{aligned}$$

Из выражений (2.2.25), (2.2.26), (2.2.27), (2.2.28), (2.2.29) видно, что при выборе в качестве первой динамической переменной флуктуации локальной плотности $A_0(k)$ функция $M_1(k,t)$ представляет собой ВКФ флуктуаций продольной компоненты импульса, $M_2(k,t)$ связывается непосредственно с ВКФ флуктуаций энергии и т.д. Следовательно, в пределе малых волновых чисел $(k \to 0)$ величины $M_0(k,t)$, $M_1(k,t)$ и $M_2(k,t)$ могут быть сопоставлены с автокорреляторами, соответствующими трем сохраняющимся гидродинамическим переменным. Динамические переменные более высоких порядков (A_j при $j \ge 3$) будут описывать релаксацию более "сложных" процессов, содержащих кросс-корреляции импульсов, энергий, потоков и т.д.. Так, например, процесс, характеризующийся динамической переменной $A_3(k)$, отождествляется с флуктуациями локального продольного потока энергии [88].

§2.3 Динамика в коротко-волновой асимптотике

Волновые числа k, сопоставимые с $k_m = 2\pi/\sigma$ соответствуют условиям равновесия во взаимном расположении соседних частиц. Здесь σ – есть среднее межчастичное расстояние, и k_m определяет положение максимума в статическом структурном факторе S(k). Следовательно, на коротких временны́х масштабах при $k \simeq k_m$ взаимодействие частиц практически не оказывает влияние на динамику. Учитывая, что в этой области волновых чисел статический структурный фактор $S(k) \rightarrow 1$, из уравнений (2.1.20) непосредственно получаем [98]

$$\Omega_1^2(k) = \frac{k_B T}{m} k^2, \quad \Omega_2^2(k) = 2 \frac{k_B T}{m} k^2, \quad \Omega_3^2(k) = 3 \frac{k_B T}{m} k^2.$$
(2.3.30)

Из сопоставления (2.3.30) и (1.5.74) видно, что выражения (2.3.30) представляют собой начальные итерации рекуррентного соотношения

$$\Omega_{j+1}^2(k) = \frac{j+1}{j} \Omega_j^2(k), \qquad (2.3.31)$$

которое, как было показано в §1.5.2, удовлетворяет ВКФ флуктуаций локальной плотности с гауссовой релаксацией:

$$F(k,t) = e^{-\Omega_1^2(k)t^2/2}.$$
(2.3.32)

Выполняя переход к частотной зависимости, получаем

$$\widetilde{F}(k,s) = \int_0^\infty dt \ e^{-st} e^{-\Omega_1^2 t^2/2} = \sqrt{\frac{2}{\Omega_1^2}} e^{s^2/2\Omega_1^2} \left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - \int_0^{s/\sqrt{2\Omega_1^2}} dy \ e^{-y^2} \right].$$
(2.3.33)

Тогда находим

$$\widetilde{F}(s=i\omega) = a_0(\omega) - ib_0(\omega), \qquad (2.3.34)$$

где

$$a_{0}(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2\Omega_{1}^{2}}} e^{-\omega^{2}/2\Omega_{1}^{2}},$$

$$b_{0}(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\Omega_{1}^{2}}} e^{-\omega^{2}/2\Omega_{1}^{2}} \int_{0}^{s/\sqrt{2\Omega_{1}^{2}}} dy \ e^{-y^{2}}.$$
(2.3.35)

Следовательно, динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ будет иметь форму гауссовой функции по переменной ω с максимумом, расположенным на нулевой частоте. При этом, полуширина на полувысоте $S(k,\omega)$ будет определяться частотным параметром $\Omega_1^2(k) = k_B T k^2/m$. Этот результат является вполне понятным, поскольку коротко-временная динамика в области высоких значений волнового числа k характеризуется свободным движением частиц с характерным временным масштабом $\tau \sim \sqrt{1/\Delta_1(k)} \sim (v_T k)^{-1}$, где v_T - есть тепловая скорость частиц [98].

Весьма важным свойством гауссовой релаксации является то, что временные масштабы $\propto 1/\Omega_j^2(k)$ с увеличением j уменьшаются. При этом отношение между соседними величинами $\Omega_{j+1}^2(k)/\Omega_j^2(k)$ с ростом j уменьшается от 2 к 1. Таким образом, в области высоких волновых чисел k, которая противопоставляется гидродинамическому пределу, релаксационные масштабы с увеличением значения j выравниваются,

$$\lim_{j \to \infty} \frac{\Omega_{j+1}^2(k)}{\Omega_j^2(k)} = 1.$$
(2.3.36)

§2.4 Микроскопическая динамика в области промежуточных значений волнового числа

§2.4.1 Сокращенное описание релаксационных процессов

Как известно, динамика системы в гидродинамическом пределе $(k \to 0$ и $\omega \to 0)$ описывается набором из трех переменных – флуктуации плотности, импульса (потока плотности) и энергии [141], автокорреляционные функции которых соответствуют F(k,t), $M_1(k,t)$ и $M_2(k,t)$. Интерполяцию между гидродинамическим пределом и коротко-волновым пределом, рассмотренным в параграфе §2.3, можно выполнить на основе постулата о выравнивании временны́х масштабов двух соседних взаимосвязанных релаксационных процессов, который означает, что время релаксации τ не изменяется при переходе от одного релаксационного уровня к другому:

$$\frac{\tau_{j+1}}{\tau_j} \to 1. \tag{2.4.37}$$

Такая ситуация возникает, когда в общей релаксационной картине некоторый ограниченный набор динамических переменных

$$\mathbf{A} = \{A_0(k), \ A_1(k), \ A_2(k), \ \dots, \ A_j(k)\}$$
(2.4.38)

играет ключевую роль по сравнению с остальными. В результате из большого массива переменных формируется некоторый конечный набор динамических величин, через которые можно выполнить воссоздание всей релаксационной картины. Фактически, данный подход является развитием идей Н.Н. Боголюбова о сокращенном описании статистических систем и об иерархии времен релаксации [67], адаптированных к формализму функций памяти. Как было показано в Главе 1, в этом случае также могут быть получены точные решения для ВКФ в рамках самосогласованного подхода.

С учетом соотношения (2.4.37) рекуррентное соотношение (1.4.68) прини-

мает вид:

$$\widetilde{M}_j(k,s) = \frac{1}{s + \Omega_{j+1}^2(k)\widetilde{M}_j(k,s)}.$$
(2.4.39)

Решая уравнение (2.4.39) и переходя к временной зависимости, получаем

$$M_j(k,t) = \frac{1}{\Omega_{j+1}(k)t} J_1[2\Omega_{j+1}(k)t], \qquad (2.4.40)$$

где J_1 – функция Бесселя первого порядка. Определив из уравнения (2.4.39) величину $\widetilde{M}_j(k,s)$ и подставляя полученное выражение в (1.8.111), можно найти частотный спектр $\widetilde{M}_0(k,s)$. Вполне очевидно, что конечное выражение $\widetilde{M}_0(k,s)$ существенно зависит от уровня j, на котором осуществляется выравнивание. Чем выше уровень (чем больше значение j), тем большее количество частотных релаксационных параметров $\Omega_j^2(k)$ содержится в выражении для $\widetilde{M}_0(k,s)$.

Другой важной особенностью данного подхода является то, что все возможные решения, возникающие при условии $\tau_{j+1}/\tau_j = 1$, будут лишь частными случаями для решений, получаемых при $\tau_{j+2}/\tau_{j+1} = 1$ [136, 137, 138]. Для того, чтобы показать это, подействуем оператором преобразования Лапласа на *j*-ое и (*j* + 1)-ое уравнения цепочки (1.4.67) соответственно. В результате находим

$$s\widetilde{M}_n(k,s) - 1 = -\Omega_{j+1}^2(k)\widetilde{M}_n(k,s)\widetilde{M}_{n+1}(k,s), \qquad (2.4.41)$$

$$s\widetilde{M}_{j+1}(k,s) - 1 = -\Omega_{j+2}^2(k)\widetilde{M}_{j+1}(k,s)\widetilde{M}_{j+2}(k,s), \qquad (2.4.42)$$

При $au_{j+1}/ au_j = 1$ получаем систему двух уравнений:

$$s\widetilde{M}_{j+1}(k,s) - 1 = \begin{cases} -\Omega_{j+1}^2(k)\widetilde{M}_{j+1}^2(k,s), \\ -\Omega_{j+2}^2(k)\widetilde{M}_{j+1}(k,s)\widetilde{M}_{j+2}(k,s), \end{cases}$$
(2.4.43)

решением которой будет являться следующее выражение:

$$\widetilde{M}_{j+2}(k,s) = \frac{\Omega_{j+1}^2(k)}{\Omega_{j+2}^2(k)} \widetilde{M}_{j+1}(k,s).$$
(2.4.44)

Таким образом, если выполняется условие $\Omega_{j+2}^2(k) \approx \Omega_{j+1}^2(k)$, то справедливо следующее выражение: $\widetilde{M}_{j+2}(k,s) \approx \widetilde{M}_j(k,s) \approx \widetilde{M}_{j-1}(k,s)$, или

$$\tau_{j+2} \approx \tau_{j+1} \approx \tau_j.$$

При равенстве соответствующих частотных релаксационных параметров приближение $\tau_{j+2} \approx \tau_{j+1}$ переходит в $\tau_{j+1} \approx \tau_j$, при котором требуются менее сложные расчеты для вычисления $\widetilde{M}_0(k, s)$. В этом случае выравнивание временных масштабов релаксационных процессов происходит на уровнем ниже.

Динамический структурный фактор в рамках данного подхода с конечным набором *j* динамических переменных будет иметь следующий вид:

$$\frac{\pi S(k,\omega)}{S(k)} = (2.4.45)$$

$$\pm \frac{2\Omega_1^2 \Omega_2^2 \dots \Omega_j^2 \sqrt{2\Omega_j^2 - \omega^2}}{f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \dots, \Omega_j^2) + f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \dots, \Omega_{j-3}^2, \Omega_{j-1}^2, \Omega_j^2)},$$

при

$$j = 1, \ f_1(\Omega_1^2) = 4\Omega_1^4, \ f_2 = 0,$$

$$j = 2, \ f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2) = \omega^2 (2\Omega_2^2 - \Omega_1^2)^2,$$

$$f_2(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2) = \Omega_1^4 (4\Omega_2^2 - \omega^2)^2,$$

$$j = 3, \ f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_3^2) = [2\Omega_1^2\Omega_3^2 - \omega^2 (2\Omega_3^2 - \Omega_2^2)]^2,$$

$$f_2(\omega^2; \Omega_2^2, \Omega_3^2) = \omega^2 \Omega_2^4 (4\Omega_3^2 - \omega^2),$$

$$(2.4.48)$$

$$j = 4, \ f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_3^2, \Omega_4^2) = \omega^2 [2\Omega_2^2 \Omega_4^2 + (\Omega_1^2 - \omega^2)(2\Omega_4^2 - \Omega_3^2)]^2,$$

$$f_2(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_3^2, \Omega_4^2) = \Omega_3^4 (\Omega_1^2 - \omega^2)^2 (4\Omega_4^2 - \omega^2), \qquad (2.4.49)$$

$$j = 5, \ f_1(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_3^2, \Omega_4^2, \Omega_5^2) = [2\Omega_1^2 \Omega_3^2 \Omega_5^2 - \omega^2 (2\Omega_3^2 \Omega_5^2 + (\Omega_1^2 + \Omega_2^2 - \omega^2)(2\Omega_5^2 - \Omega_4^2))]^2,$$

$$f_2(\omega^2; \Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_4^2, \Omega_5^2) = \omega^2 \Omega_4^4 (\Omega_1^2 + \Omega_2^2 - \omega^2)^2 (4\Omega_5^2 - \omega^2),$$

Здесь k-зависимость во всех частотных параметрах Ω_i^2 предполагается.

Отметим, что в данном подходе не используются аппроксимации для временной или частотной зависимостей ВКФ. В основе лежит лишь постулат о выравнивании временны́х масштабов соседних релаксационных уровней. В теории отсутствуют какие-либо абстрактные подгоночные параметры, а конечное выражение для частотной зависимости исходной ВКФ $\tilde{F}(k,s) \equiv \widetilde{M}_0(k,s)$ содержит лишь частотные параметры, имеющие вполне определенный физический смысл и выражаемые через микроскопические характеристики системы.

§2.4.2 Динамический структурный фактор

В самом простом приближении, согласующимся с выводами гидродинамической теории, полагаем, что времена релаксации последующих ВКФ по сравнению с масштабами первых трех динамических переменных A_0 , A_1 и A_2 будут сопоставимы; то есть

$$\tau_3(k) \simeq \tau_4(k) \simeq \tau_j(k), \ j > 3.$$

Следует отметить, что это не противоречит, во-первых, основному положению вязкоупругой модели [72, 139]

$$\tau_2(k) \gg \tau_3(k),$$

поскольку это ключевое условие вязкоупругой модели представляет собой лишь частный случай в данном подходе. Во-вторых, оно не противоречит наличию долговременных (медленных) "хвостов" в релаксации ВКФ $M_2(k,t)$ [82, 24], которые не воспроизводятся в рамках марковских приближений [54]. Поскольку величины, обратные частотным параметрам, $1/\Omega_j^2(k)$, характеризуют квадратичные временные масштабы релаксационных процессов, связываемых с потоками переменных $A_{j-1}(k)$ [52], то условие равенства временны́х масштабов принимает вид

$$\Omega_4^2(k) = \Omega_5^2(k) = \Omega_6^2(k) = \dots = \Omega_j^2(k), \quad j \ge 4.$$
(2.4.50)

Это позволяет перейти от бесконечного набора динамических переменных (2.1.7) к конечному

$$\mathbf{A}(k) = \{A_0(k), \ A_1(k), \ A_2(k), \ A_3(k), \ A_4(k)\}$$
(2.4.51)

и выполнить сокращение числа переменных, требуемых для описания коллективной динамики частиц [67, 142, 143].

Автокоррелятор потока энергии $M_3(k,t)$ в общем виде может быть представлен как [142]

$$M_4(k,t) = M_3(k,t) + h(k,t), \qquad (2.4.52)$$

где h(k,t) – есть корректирующая функция. С учетом особенностей коротковременной асимптотики ВКФ и условия ослабления корреляций на больших временах [см. свойства (1.3.33)] из (2.4.52) получаем следующие свойства h(k,t):

$$\lim_{t \to 0} h(k, t) = \lim_{t \to \infty} h(k, t) = 0.$$
(2.4.53)

При условии строгого равенства временны́х масштабов $\tau_3(k)$ и $\tau_4(k)$ функция h(k,t) должна иметь как минимум одно пересечение с временно́й осью в области (0 < t < + ∞). Соотношение (2.4.52) позволяет записать четвертое уравнение цепочки (1.4.67) в виде

$$\frac{dM_3(k,t)}{dt} = -\Omega_4^2 \int_0^t d\tau \left\{ M_3(k,\tau) + h(k,\tau) \right\} M_3(k,t-\tau).$$
(2.4.54)

В результате получаем систему четырех интегро-дифференциальных уравнений, которая может быть решена с помощью преобразования Лапласа:

$$\begin{split} \widetilde{M}_{0}(k,i\omega) &= \{2\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2} + \omega^{2}(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2}) + \\ &+ i\omega\Omega_{3}^{2} \left[\Omega_{4}^{4}\widetilde{h}^{2}(k,i\omega) + 2i\omega\Omega_{2}^{2}\widetilde{h}(k,i\omega) - \omega^{2} + 4\Omega_{4}^{2}\right]^{1/2} - \\ &- i\omega\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}\widetilde{h}(k,i\omega)\} \times \\ &\times \{\Omega_{1}^{2}(\Omega_{3}^{2} - \omega^{2}) \left[\Omega_{4}^{4}\widetilde{h}^{2}(k,i\omega) + 2i\omega\Omega_{4}^{2}\widetilde{h}(k,i\omega) - \omega^{2} + 4\Omega_{4}^{2}\right]^{1/2} - \\ &- (\Omega_{1}^{2} - \omega^{2})\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}\widetilde{h}(k,i\omega) + \\ &+ i\omega(2\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2} + 2\Omega_{1}^{2}\Omega_{4}^{2} - 2\omega^{2}\Omega_{4}^{2} - \Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2} + \omega^{2}\Omega_{3}^{2})\}^{-1}. \end{split}$$
(2.4.55)

Подставляя (2.4.55) в

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi} \operatorname{Re}\left[\widetilde{M}_0(k,s=i\omega)\right], \qquad (2.4.56)$$

получаем точное выражение для динамического структурного фактора

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{\omega^3 A_3 + \omega^2 A_2 + \omega A_1 + A_0}{\omega^6 B_6 + \omega^5 B_5 + \omega^4 B_4 + \omega^3 B_3 + \omega^2 B_2 + \omega B_1 + B_0}, \quad (2.4.57)$$

где введены следующие обозначения

$$A_3 = (\Omega_3^2 - 2\Omega_4^2)(a^2 + b^2)^{1/4} \cos(\varphi/2), \qquad (2.4.58a)$$

$$A_{2} = (\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2})(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})\cos(\varphi_{1}/2) + (2\Omega_{4}^{2}) - \Omega_{3}^{2}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}\cos(\varphi_{2}/2) - \Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2} \left[h'(\omega)(a^{2} + b^{2})^{1/4}\sin(\varphi/2) - h''(\omega)(a^{2} + b^{2})\cos(\varphi/2)\right],$$

$$(2.4.58b)$$

$$A_{1} = (2\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2} + 2\Omega_{1}^{2}\Omega_{4}^{2} - \Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2})(a^{2} + b^{2})^{1/4}\cos(\varphi/2) + + \Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4}[h''(\omega)\cos(\varphi_{1}/2) - h'(\omega)\sin(\varphi_{1}/2)] + + \Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}[h'(\omega)\sin(\varphi_{2}/2) - h''(\omega)\cos(\varphi_{2}/2)], \quad (2.4.58c)$$

$$A_{0} = -2\Omega_{1}^{2}\Omega_{2}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{4}h'(\omega) + \Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}(a^{2}+b^{2})^{1/4}[h'(\omega)\sin(\varphi/2) - h''(\omega)\cos(\varphi/2)] + 2\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{1}^{2}+b_{1}^{2})^{1/4}\cos(\varphi_{1}/2) - 2\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{2}^{2}+b_{2}^{2})^{1/4}\cos(\varphi_{2}/2), \qquad (2.4.58d)$$

$$B_6 = (2\Omega_4^2 - \Omega_3^2)^2, \qquad (2.4.58e)$$

$$B_5 = 2\Omega_3^2 \Omega_4^2 h''(\omega) (\Omega_3^2 - 2\Omega_4^2), \qquad (2.4.58f)$$

$$B_{4} = \Omega_{3}^{4}\Omega_{4}^{2}(h^{\prime 2}(\omega) + h^{\prime \prime 2}(\omega)) + 4\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2}(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2}) + 2\Omega_{1}^{2}(4\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2} - 4\Omega_{4}^{4} - \Omega_{3}^{4}), \qquad (2.4.58g)$$

$$B_{3} = 4\Omega_{2}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{4}h''(\omega) - 2(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2})[2\Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}h''(\omega) - (a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4}\sin(\varphi_{1}/2) + (a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}\sin(\varphi_{2}/2)], \qquad (2.4.58h)$$

$$B_{2} = -2\Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{4}\Omega_{4}^{4} \left[h^{\prime 2}(\omega) + h^{\prime \prime 2}(\omega) \right] + \Omega_{1}^{4}(2\Omega_{4}^{2} - \Omega_{3}^{2})^{2} - - 4\Omega_{1}^{2}\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2}(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2}) + 4\Omega_{2}^{4}\Omega_{4}^{4} + \Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{4} + + 2\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4} \left[h^{\prime}(\omega)\cos(\varphi_{1}/2) + h^{\prime\prime}(\omega)\sin(\varphi_{1}/2) \right] - - 2\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4} \left[h^{\prime}(\omega)\cos(\varphi_{2}/2) + h^{\prime\prime}(\omega)\sin(\varphi_{2}/2) \right], \quad (2.4.58i)$$

$$B_{1} = 2\Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}h''(\omega)(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2}) - 4\Omega_{1}^{2}\Omega_{2}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2} + 2\Omega_{1}^{2}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4} \times \times \sin(\varphi_{2}/2)(\Omega_{3}^{2} - 2\Omega_{4}^{2}) - 4\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}\sin(\varphi_{2}/2) + + 2(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4}\sin(\varphi_{1}/2)(4\Omega_{2}^{2}\Omega_{4}^{2} - \Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2}), \qquad (2.4.58j)$$

$$B_{0} = \Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{4}\Omega_{4}^{4}(h^{\prime 2}(\omega) + h^{\prime \prime 2}(\omega)) + (a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/2} + (a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{\frac{1}{2}} - 2(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4}(a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4} [\sin(\varphi_{1}/2)\sin(\varphi_{2}/2) + \cos(\varphi_{1}/2)\cos(\varphi_{2}/2)] - 2\Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}h^{\prime}(\omega) \left[(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{1/4}\cos(\varphi_{1}/2) - (a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}\cos(\varphi_{2}/2) \right] - 2\Omega_{1}^{2}\Omega_{3}^{2}\Omega_{4}^{2}h^{\prime\prime}(\omega) \left[(a_{1}^{2} + b_{1}^{2})^{\frac{1}{4}}\sin(\varphi_{1}/2) - (a_{2}^{2} + b_{2}^{2})^{1/4}\sin(\varphi_{2}/2) \right] ,$$

$$(2.4.58k)$$

$$a = \omega^2 \Omega_3^4 \left[\Omega_4^4 h'^2(\omega) + 4\Omega_4^2 - \Omega_4^4 h''^2(\omega) \right] - 2\omega^3 \Omega_3^4 \Omega_4^2 h''(\omega) - \omega^4 \Omega_3^4, \ (2.4.581)$$

$$b = 2\omega^2 \Omega_3^4 \Omega_4^2 h'(\omega) \left[\Omega_4^2 h''(\omega) + \omega \right]$$
(2.4.58m)

c $\varphi = \arctan(b/a),$

$$a_{1} = \Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{4} \left[\Omega_{4}^{4} h^{\prime 2}(\omega) + 4\Omega_{4}^{2} - \Omega_{4}^{4} h^{\prime \prime 2}(\omega) \right] - 2\omega h^{\prime \prime}(\omega)\Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{4}\Omega_{4}^{2} - \omega^{2}\Omega_{1}^{4}\Omega_{3}^{4},$$

$$(2.4.58n)$$

$$b_1 = 2h'(\omega)\Omega_1^4 \Omega_3^4 \Omega_4^2 \left[\Omega_4^2 h''(\omega) + \omega\right]$$
(2.4.580)
c
$$\varphi_1 = \arctan(b_1/a_1),$$

 $a_2 = \omega^4 \Omega_3^4 \left[\Omega_4^4 h'^2(\omega) + 4\Omega_4^2 - \Omega_4^4 h''^2(\omega) \right] - \omega^6 \Omega_3^4 - 2\omega^5 h''(\omega) \Omega_3^4 \Omega_4^2, (2.4.58p)$

$$b_2 = 2\omega^4 \Omega_3^4 \Omega_4^2 h'(\omega) \left[\Omega_4^2 h''(\omega) + \omega\right]$$
(2.4.58q)

 $c \varphi_2 = \arctan(b_2/a_2).$

$$\widetilde{h}(i\omega) = h'(\omega) + ih''(\omega). \qquad (2.4.58r)$$

Выражение (2.4.57) справедливо для всей частотной области. В случае, когда вклад величины h(k,t) – пренебрежимо мал, т.е. $h(k,t) \rightarrow 0$, что может быть справедливым для отдельных интересуемых временны́х областей, выражение для динамического структурного фактора принимает вид:

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{2\pi} \Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k) [4\Omega_4^2(k) - \omega^2]^{\frac{1}{2}} \{\Omega_1^4(k) \Omega_3^4(k) + \omega^2 [\Omega_1^4(k) \Omega_4^2(k) - 2\Omega_1^2(k) \Omega_3^4(k) - \Omega_1^4(k) \Omega_3^2(k) + \omega^2 [\Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_4^2(k) - \Omega_1^2(k) \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k) + \Omega_2^4(k) \Omega_4^2(k)] + \omega^4 [\Omega_3^4(k) - 2\Omega_1^2(k) \Omega_4^2(k) + 2\Omega_1^2(k) \Omega_3^2(k) - 2\Omega_2^2(k) \Omega_4^2(k) + \Omega_2^2(k) \Omega_3^2(k)] + \omega^6 [\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)] \}^{-1}.$$

$$(2.4.59)$$

Как видно, из этого выражения для динамического структурного фактора, оно полностью определяется первыми четырьмя частотными параметрами, которые содержат информацию о микроскопических свойствах системы и определяются через потенциал межчастичного взаимодействия, а также двух-, трех-, четырех-частичными функциями распределения [88, 138, 144, 191].

§2.4.3 Асимптотические особенности динамического структурного фактора и функции рассеяния

Выражение для динамического структурного фактора (2.4.59) может быть записано в виде [88]:

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{2\pi} \frac{\Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k)\Omega_3^2(k)}{\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)} \frac{(4\Omega_4^2(k) - \omega^2)^{1/2}}{B_1(k) + B_2(k)\omega^2 + B_3(k)\omega^4 + \omega^6},$$
(2.4.60)

где коэффициенты $B_1(k)$, $B_2(k)$ и $B_3(k)$ выражаются через частотные параметры $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$, $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$. Раскладывая выражение (2.4.60) в ряд Тейлора (по частоте ω при фиксированном k), получаем

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{\Omega_2^2 \Omega_4}{\Omega_1^2 \Omega_3^2} \left\{ 1 - \frac{\omega^2}{2!} \left[\frac{1}{4\Omega_4^2} + 2\Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_4^2 - \Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_3^2 + \Omega_2^4 \Omega_4^2} \right] + 2 \frac{\Omega_1^4 \Omega_4^2 - 2\Omega_1^2 \Omega_3^4 - \Omega_1^4 \Omega_3^2 + 2\Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_4^2 - \Omega_1^2 \Omega_2^2 \Omega_3^2 + \Omega_2^4 \Omega_4^2}{\Omega_1^4 \Omega_3^4} \right] + \mathcal{O}(\omega^4) \right\} = \mathcal{A} - \mathcal{B} w^2 + \mathcal{O}(\omega^4)$$

$$(2.4.61)$$

Как видно из последнего выражения, динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ в области низких частот ($\omega \to 0$) характеризуется гауссовой частотную зависимостью, что полностью согласуется с экспериментальными результатами и данными моделирования молекулярной динамики [24].

С другой стороны, согласно тауберовой теореме [117], которая устанавливает соответствие между пределами

$$\lim_{s \to 0} \tilde{f}(s) \sim s^{d-1}, \quad \lim_{t \to \infty} f(t) \sim t^{-d},$$

дально-временно́е затухание корреляций во флуктуациях локальной плотности будет характеризоваться следующим поведением:

$$F(k,t) \propto \frac{\mathcal{A}}{t} - \frac{\mathcal{B}}{t^3} + \mathcal{O}(1/t^5), \qquad (2.4.62)$$

в то время как коротко-временная асимптотика имеет вид:

$$F(k,t) = 1 - \frac{1}{2!}\Omega_2^2(k)t^2 + \mathcal{O}(t^4).$$
(2.4.63)

§2.4.4 Спектральные особенности $S(k,\omega)$ и связь с гидродинамикой

Динамический структурный фактор $S(k, \omega)$, полученный в рамках представленной микроскопической теории, содержит в знаменателе бикубический полином (по частоте ω) [см. выражения (2.4.59) и (2.4.60)]. Весьма интересно, что формула Ландау-Плачека, характеризующая поведение динамического структурного фактора в гидродинамическом пределе ($k \to 0$ и $\omega \to 0$) и описывающая триплет Релея-Мандельштама-Бриллюэна [141]

$$S(k,\omega) = \frac{nk_B T \chi_T}{\pi} \left\{ \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} + \frac{1}{2\gamma} \left[\frac{D_c k^2}{(\omega - ck)^2 + (D_c k^2)^2} + \frac{D_c k^2}{(\omega + ck)^2 + (D_c k^2)^2} \right] \right\},$$
(2.4.64)

также может быть приведена к виду с полиномом бикубической степени в знаменателе. При этом устанавливается следующее соответствие между коэффициентами:

$$B_{1}(k) = (D_{T}k^{2})^{2}[(\Gamma k^{2})^{2} + (c_{s}k)^{2}]^{2}, \qquad (2.4.65)$$

$$B_{2}(k) = [(\Gamma k^{2})^{2} + (c_{s}k)^{2}]^{2} + 2(D_{T}k^{2})^{2}[(\Gamma k^{2})^{2} - (c_{s}k)^{2}], \qquad B_{3}(k) = 2[(\Gamma k^{2})^{2} - (c_{s}k)^{2}] + (D_{T}k^{2})^{2}.$$

В выражении (2.4.64) величина $\gamma = C_p/C_V$ определяет отношение удельных теплоемкостей C_p и C_v , $D_T = \lambda/(mnC_p)$ – тепловая диффузия, λ – теплопроводность и $D_c = (\gamma - 1)(D_T/2) + (\nu/2)$ выражается через кинематическую вязкость $\nu = (\frac{4}{3}\eta + \zeta)/mn$.

Неупругие особенности спектров рассеяния проявляются в ВКФ продольного потока [98]

$$G_J(k,t) = \frac{\langle J^L(k,0)J^L(k,t)\rangle}{\langle |J^L(k,0)^2|\rangle},$$
(2.4.66)

которая связана с динамическим структурным фактором следующим соотношением

$$S(k)\Delta_1(k)\widetilde{G}_J(k,\omega) = \omega^2 S(k,\omega).$$
(2.4.67)

В свою очередь, соотношение (2.4.67) может быть получено из

$$\Delta_1(k)G_J(k,t) = -\frac{\partial^2 F(k,t)}{\partial t^2}.$$
(2.4.68)

В случае однокомпонентных простых жидкостей величина $\tilde{G}_J(k,\omega)$ характеризуется минимумом, располагающемся на нулевой частоте ($\omega = 0$), и двумя высокочастотными (при $\omega \neq 0$) максимумами. Положение и ширина максимумов в спектре $\tilde{G}_J(k,\omega)$ определяются решением так называемого уравнения дисперсии

$$s + \frac{\Omega_1^2(k)}{s} + \Omega_2^2(k)\widetilde{M}_2(k,s) = 0$$
(2.4.69)

относительно s=s(k), где $\widetilde{M}_2(k,s)$ имеет вид

$$\widetilde{M}_{2}(k,s) = \frac{2\Omega_{4}^{2}(k)}{s[2\Omega_{4}^{2}(k) - \Omega_{3}^{2}(k)] + \Omega_{3}^{2}(k)\sqrt{s^{2} + 4\Omega_{4}^{2}(k)}}.$$
(2.4.70)

В общем виде уравнение (2.4.69) будет иметь комплексные решения s = Re[s(k)] + i Im[s(k)], где Im[s(k)] определяет положение неупругих пиков в $\widetilde{G}_J(k,\omega)$, а Re[s(k)] характеризует ширину этих пиков.

Введем следующие безразмерные величины

$$Q(k) = 2 \frac{\Omega_4^2(k)}{\Omega_3^2(k)} - 1,$$
 (2.4.71a)

$$\xi(k) = \frac{s^2}{\Omega_4^2(k)}.$$
 (2.4.71b)

Тогда условие существования высокочастотных пиков в уравнении (2.4.69) может быть записано в виде

$$s^{2} + s\Omega_{2}^{2}(k) \frac{1 + \mathcal{Q}(k)}{s\mathcal{Q}(k) + \sqrt{s^{2} + 4\Omega_{4}^{2}(k)}} + \Omega_{1}^{2}(k) = 0.$$
 (2.4.72)

Для анализа этого уравнения рассмотрим следующие предельные ситуации.

1. Область перехода в гидродинамический предел удовлетворяет условию

$$|\xi(k)| \ll 1,$$

которое позволяет охватить область малых частот (больших временны́х масштабов). Тогда уравнение дисперсии принимает следующий вид:

$$s^{3} + \frac{2\Omega_{4}(k)}{Q(k)}s^{2} + \left[\Omega_{1}^{2}(k) + \frac{\Omega_{2}^{2}(k)(1+Q(k))}{Q(k)}\right]s + \frac{2\Omega_{4}(k)\Omega_{1}^{2}(k)}{Q(k)} = 0.$$
(2.4.73)

Решая данное уравнение в соответствии со схемой Р. Маунтейна [146], получаем приближенные решения вида

$$s_{1,2}(k) = \pm ic_s k - \Gamma k^2,$$
 (2.4.74)
 $s_3(k) = -2 \frac{\Omega_4(k)}{\gamma Q(k)},$

где адиабатическая скорость звука c_s , коэффициент затухания звука Γ и отношение удельных теплоемкостей $\gamma = c_p/c_v$ в пределе $k \to 0$ определяются как

$$c_s = \sqrt{\gamma}c_0, \quad \lim_{k \to 0} \Delta_1(k) = c_0^2 k^2,$$
 (2.4.75a)

$$\Gamma = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\Omega_4(k)}{\mathcal{Q}(k)}, \qquad (2.4.75b)$$

$$\gamma = 1 + \frac{\Omega_2^2(k)[1 + \mathcal{Q}(k)]}{\Omega_1^2(k)\mathcal{Q}(k)},$$
(2.4.75c)

 $c_0(k)$ – есть изотермическая скорость звука. Выражения (2.4.75а) совпадают с результатами гидродинамической теории Ландау-Плачека [141]. Действительная и мнимая части первых двух решений в (2.4.74) определяют положение и ширину дублета Мандельштама-Бриллюэна. Отметим, что приближенные решения (2.4.75а) являются справедливыми, когда соотношение между $\Omega_4^2(k)$ и $\Omega_3^2(k)$ является значительным по сравнению с отношениями между $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$ и $\Omega_3^2(k)$. Это условие связано с расхождением значений частотных параметров в гидродинамическом пределе, что позволяет перейти к процедуре Р. Маунтейна [146].

2. Рассмотрим высокочастотную область (независимо от значения волнового числа k), определяемую условием $s^2/\Omega_4^2(k) \gg 1$. В этом случае уравнение дисперсии имеет решения

$$s_{1,2}(k) \approx \pm i \sqrt{\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)} \equiv \pm i \omega_L(k),$$
 (2.4.76)

которые воспроизводят обычный "мгновенный" твердотельный отклик [54].

Как видно из уравнения дисперсии (2.4.69), ширина и положение боковых пиков в спектрах полностью определяются четырьмя частотными параметрами $\Omega_j^2(k)$ (j = 1, 2, 3 и 4). Это указывает на то, высокочастотные спектральные особенности на микроскопических пространственных масштабах определяются двух-, трех- и четырех-частичными корреляциями. Несмотря на то, что высокочастотная динамика может рассматриваться как проявление твердотельных свойств, достаточно большие времена жизни высокочастотных возбуждений (по сравнению с твердотельными) указывают на то, что это характерная особенность динамики именно жидкости, где двух-, трех- и четырех-частичные корреляции являются выраженными на пространственных масштабах, сопоставимых с атомарно-молекулярными размерами [98].

§2.5 Сопоставление с теоретическими моделями

Дифференцируя по времени уравнение (1.3.52), записанное для функции рассеяния, получаем

$$\frac{d^{2}F(k,t)}{dt^{2}} + \Omega_{1}^{2}(k)F(k,t) - \Omega_{1}^{2}(k)\Omega_{2}^{2}(k) \times \qquad (2.5.77)$$
$$\times \int_{0}^{t} d\tau \int_{0}^{\tau} d\tau' M_{2}(k,t-\tau)M_{1}(k,t-\tau')F(k,\tau') = 0.$$

Данное уравнение может быть записано в более компактном виде:

$$\ddot{F}(k,t) + \Omega_1^2(k)F(k,t) + \Omega_2^2(k)\int_0^t d\tau M_2(k,t-\tau)\dot{F}(k,t) = 0.$$
(2.5.78)

Выполняя преобразование Лапласа уравнения (2.5.78) и решая его с учетом соотношения (2.4.56), можно получить известное выражение для динамиче-

ского структурного фактора [24]:

$$S(k,\omega) = \frac{S(k)}{\pi} \frac{\Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k)M_2'(k,\omega)}{[\omega^2 - \Omega_1^2(k) + \omega\Omega_2^2(k)M_2''(k,\omega)]^2 + [\omega\Omega_2^2(k)M_2'(k,\omega)]^2},$$
(2.5.79)

где $M_2'(k,\omega)$ – действительная, а $M_2''(k,\omega)$ – мнимая части функции $\widetilde{M}_2(k,s=i\omega)$.

1. Обобщенная гидродинамическая модель. Как было показано выше, функция $M_2(k,t)$ содержит информацию о микроскопических взаимодействиях в исследуемой системе. При этом в гидродинамическом пределе (при $k \to 0$) эта функция может быть представлена в виде суммы двух вкладов: продольного "вязкостного" $M_L(k,t)$ и вклада, характеризующего тепловые флуктуации в системе, $M_{th}(k,t)$ [147]:

$$\Omega_{2}^{2}(k)M_{2}(k,t) = \Delta_{L}^{2}(k)M_{L}(k,t) + \Delta_{th}^{2}(k)M_{th}(k,t) = 2(\eta_{L}/nm)k^{2}\delta(t) + (\gamma - 1)\Omega_{1}^{2}(k)e^{-D_{T}k^{2}t}, \quad (2.5.80)$$

$$\Delta_{L}^{2}(k) = \omega_{L}^{2}(k) - \gamma\Omega_{1}^{2}(k), \quad \Delta_{th}^{2}(k) = (\gamma - 1)\Omega_{1}^{2}(k),$$

где η_L – продольная вязкость. Выражение (2.5.80) выводится из гидродинамических уравнений и обычно связывается с так называемой обобщенной гидродинамической моделью. Следует отметить, данная модель не во всех случаях справедлива. Так, в случае жидких металлов в области промежуточных значений волнового числа параметр γ принимает численные значения порядка единицы из-за высокой тепловой диффузии. В результате этого тепловой вклад оказывается незначительным, и, фактически, выполняется соотношение $M_2(k,t) \simeq M_L(k,t)$. С другой стороны, как видно из уравнения (2.5.80), вязкостный вклад является мгновенным, в результате чего выражение (2.5.79) будет воспроизводить так называемую "модель затухающего осциллятора". Более того, сравнение с экспериментами по неупругому рассеянию рентгеновских лучей обнаруживает, что эта модель не воспроизводит высокочастотные пики в $S(k, \omega)$, наблюдаемые на эксперименте [147, 148]. 2. Вязкоупругая модель. Для простой корректировки модели (2.5.80) и учета "вязкостного" вклада, обычно делается предположение о том, что релаксация $M_L(k,t)$ – является не мгновенной, а характеризуется более сложным поведением. Так, в вязкоупругой модели, известной также как модель Лавси [72], предполагается экспоненциальное затухание в функции памяти $M_2(k,t)$ независимо от величин, входящих в (2.5.80):

$$M_2(k,t) = e^{-t/\tau(k)}.$$
 (2.5.81)

Тем не менее, данная модель оказывается несостоятельной в объяснении экспериментальных спектров $S(k, \omega)$ для жидких металлов [148, 149].

3. Двух-экспоненциальная модель. Модификация вязкоупругой модели была предложена П. Эгельстафом [150], который показал, что комбинация двух экспоненциальных релаксационных зависимостей должна качественно воспроизводить экспериментальные данные по неупругому рассеянию медленных нейтронов:

$$M_2(k,t) = \mathcal{H}(\tau_1(k),\tau_2(k))e^{-t/\tau_1(k)} + [1 - \mathcal{H}(\tau_1(k),\tau_2(k))]e^{-t/\tau_2(k)}, \quad (2.5.82)$$

где весовой коэффициент $\mathcal{H}(\tau_1(k), \tau_2(k))$ определяется через комбинацию параметров $\tau_1(k)$ и $\tau_2(k)$. Однако последние экспериментальные результаты, полученные для жидких металлов (лития [147], натрия [138], алюминия [148, 151, 152], галия [153]), а также для водород-содержащих жидкостей [154], указали на несостоятельность этой модели.

4. Трех-экспоненциальная ("двух-вязкостная") модель. В то же время, экспериментальные данные указывают, что качественный фиттинг спектральных особенностей $S(k,\omega)$ возможен при использовании следующего приближения для функции памяти $M_2(k,t)$:

$$M_2(k,t) = A_1(k) e^{-t/\tau_1(k)} + A_2(k) e^{-t/\tau_2(k)} + A_3(k) e^{-t/\tau_3(k)}, \qquad (2.5.83)$$

где $A_1(k)$ и $\tau_1(k)$ связываются с "удельным весом" и временем релаксации теплового вклада соответственно, а $A_1(k)$, $A_2(k)$, $\tau_1(k)$ и $\tau_2(k)$ предположительно являются характеристиками двух вязкостых вкладов, определяющих величину $M_L(k,t)$. Данные шесть параметров, как правило, определяются на основе подгонки данной модели к экспериментальным спектрам $S(k,\omega)$ [147].

5. Метод обобщенных коллективных мод. Более общий подход, использующий экспоненциальные релаксационные функции, реализуется в так называемом методе обобщенных коллективных мод [74], в котором предлагается следующее разложение для Лаплас-образа функции $M_2(k, t)$:

$$\widetilde{M}_2(k,s) = \sum_{\alpha=1}^{\mathcal{N}} \frac{\mathcal{G}^{\alpha}(k)}{s + s_{\alpha}(k)}, \qquad (2.5.84)$$

что эквивалентно мультиэкспоненциальному разложению функции $M_2(k,t)$. Здесь $\mathcal{G}^{\alpha}(k)$ – весовой коэффициент, характеризующий вклад релаксационной моды с временем релаксации $\tau_{\alpha}(k) = 1/s_{\alpha}(k)$.

Все вышеприведенные модели (2.5.81), (2.5.82), (2.5.83), (2.5.84) – весьма просты и удобны для численных расчетов. К слабым сторонам этих моделей можно отнести следующее:

• Экспоненциальная зависимость в выражениях (2.5.81), (2.5.82), (2.5.83), (2.5.84) предполагается интуитивно, а не выводится из физических соображений. При этом сама экспонециальная релаксация не может реализовываться на коротких временны́х масштабах [100].

• Данные приближения не согласуются с правилами сумм: нечетные моменты должны принимать нулевые значения, а четные моменты должны быть конечными [90].

• Количество подгоночных параметров занижает строгость в описании. При этом остается не до конца ясным физический смысл этих параметров.

• Имеется излишняя вольность в формировании набора динамических пе-

ременных, что соответствует теоретическому описанию в неортогональном базисе [24].

Тем не менее, поскольку последние две модели позволяют получать хорошее согласие с экспериментальными данными, возникает вопрос: Возможно ли дать некоторое физическое обоснование этим моделям в рамках представленного самосогласованного подхода?

Рассмотрим выражение для функции $M_2(k,t)$, получаемое в рамках подхода на основе уравнения (2.4.59). Здесь Лаплас-образ функции памяти второго порядка определяется решением системы двух уравнений [138]

$$\widetilde{M}_{2}(k,s) = [s + \Omega_{3}^{2}(k)\widetilde{M}_{3}(k,s)]^{-1} = = \frac{s + \Omega_{4}^{2}(k)\widetilde{M}_{3}(k,s)}{s^{2} + \Omega_{4}^{2}(k)\widetilde{M}_{3}(k,s)s + \Omega_{3}^{2}(k)}, \qquad (2.5.85a)$$

$$\widetilde{M}_{3}(k,s) = \frac{-s + \sqrt{s^2 + 4\Omega_4^2(k)}}{2\Omega_4^2(k)},$$
(2.5.85b)

которые выводятся из третьего и четвертого уравнений цепочки (1.4.67).

Для анализа временной зависимости $M_2(k,t)$ рассмотрим область сравнительно низких частот, ограниченную справа значением $2\Omega_4(k)$. Для этого удобно ввести параметр малости (при фиксированном значении волнового числа k):

$$\xi = \frac{s^2}{4\Omega_4^2}, \ |\xi| \ll 1. \tag{2.5.86}$$

Учитывая то, что значения $\Omega_4^2(k)$ для жидких металлов в области малых и промежуточных значений k составляют ~ $10^{29} - 10^{30}$ с⁻², вводя параметр ξ , мы охватываем частотную (временну́ю) область $\omega < 10^{15}$ с⁻¹ ($t > 10^{-15}s$), чего вполне достаточно, поскольку именно эта область непосредственно доступна в опытах по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей [3].

Разлагая выражение под корнем в уравнении (2.5.85b) в ряд по параметру

малости ξ :

$$\sqrt{1+\xi} = 1 + \frac{\xi}{2} - \frac{\xi^2}{8} + \dots , \qquad (2.5.87)$$

можно переписать уравнение (2.5.85b) в следующем виде:

$$\widetilde{M}_3(s) = -\frac{s}{2\Omega_4^2} + \frac{1}{\Omega_4} + \frac{\xi}{2\Omega_4} - \frac{\xi^2}{8\Omega_4} + \dots$$
 (2.5.88)

Ограничимся в своем рассмотрении первым членом ряда (2.5.87). В этом случае мы имеем $s^2 \ll 4\Omega_4^2$ и $\xi \to 0$. Тогда из выражения (2.5.88) получаем

$$\widetilde{M}_3(s) = \frac{2\Omega_4 - s}{2\Omega_4^2}.$$
(2.5.89)

Подставляя (2.5.89) в уравнение (2.5.85а), находим

$$\widetilde{M}_2(s) = \frac{s + 2\Omega_4}{s^2 + 2s\Omega_4 + \Omega_3^2}.$$
(2.5.90)

Применение обратного преобразования Лапласа к уравнению (2.5.90) приводит к линейной комбинации двух релаксационных экспоненциальных функций [106]:

$$M_2(t) = A e^{-t/\tau_{\alpha}} + (1 - A) e^{-t/\tau_{\beta}}, \qquad (2.5.91)$$

где введены следующие обозначения:

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{\Omega_4 - \sqrt{\Omega_4^2 - \Omega_3^2}}, \ \tau_{\beta} = \frac{1}{\Omega_4 + \sqrt{\Omega_4^2 - \Omega_3^2}},$$
(2.5.92)

$$A = \frac{\Omega_4 + \sqrt{\Omega_4^2 - \Omega_3^2}}{2\sqrt{\Omega_4^2 - \Omega_3^2}}.$$
 (2.5.93)

Выражение (2.5.91) можно сопоставить моделям (2.5.82), а параметры τ_{α} , τ_{β} отождествляются с временами релаксации α и β процессов. В этом случае весовой множитель A будет определять величину вклада α -процесса в общее поведение ВКФ $M_2(t)$.

При менее строгом рассмотрении, подставляя выражение (2.5.89) в первое равенство уравнения (2.5.85а), получаем

$$\widetilde{M}_2(k,s) = \frac{1}{s + \tau^{-1}(k)}.$$
 (2.5.94)

Обратное преобразование Лапласа уравнения (2.5.94) дает экспоненциальную зависимость

$$M_2(k,t) = e^{-t/\tau(k)},$$
 (2.5.95)

которая соответствует вязкоупругой модели (2.5.81) с временем релаксации

$$\tau(k) = \Omega_4(k) / \Omega_3^2(k).$$

Следуя рассуждениям [54], при сравнении этого результата в пределе $k \to 0$ с точными гидродинамическими выражениями при изотермальных условиях величина $\Omega_2^2(k)\tau(k)$ может быть отождествлена с затуханием звуковой моды, где

$$[\tau(Q \to 0)]^{-1} = nm[c_{\infty}^2 - c_0^2]/\eta_L, \qquad (2.5.96)$$

величина c_0 является изотермической скоростью звука, а η_L представляет собой коэффициент продольной вязкости.

Далее ограничимся первыми двумя членами разложения (2.5.87). В этом случае из уравнения (2.5.88) находим

$$\widetilde{M}_4(s) = \frac{8\Omega_4^2 - 4\Omega_4 s + s^2}{8\Omega_4^3}.$$
(2.5.97)

Подставляя уравнение (2.5.97) в (2.5.85а), получаем

$$\widetilde{M}_2(s) = \frac{s^2 + 4\Omega_4 s + 8\Omega_4^2}{s^3 + 4\Omega_4 s^2 + 8\Omega_4^2 s + 8\Omega_3^2 \Omega_4}.$$
(2.5.98)

Выполняя обратное преобразование Лапласа, получаем линейную комбинацию трех экспоненциально затухающих вкладов в точном соответствии с "двух-вязкостной" моделью (2.5.83).

При учете большего числа членов в разложении (2.5.87) получаем линейную комбинацию лоренцовых функций, число которых также будет возрастать:

$$\widetilde{M}_2(k,s) = \sum_j \frac{A_j(k)}{s + \tau_j^{-1}(k)}, \ j = 1, 2, 3, 5, \dots$$
(2.5.99)

Резюмируя отметим, что представленный теоретический подход указывает на то, что ВКФ $M_2(k,t)$ на конечных временны́х интервалах может быть *приближенно* представлена в виде разложения

$$M_2(k,t) = \sum_j A_j(k) e^{-t/\tau_j(k)}, \ j = 1, 2, 3, 5, \dots,$$
 (2.5.100)

которое в различных модификациях (в зависимости от j) изначально закладывается в вышеприведенные феноменологические модели (2.5.81), (2.5.82), (2.5.83) и (в точном соответствии) в метод обобщенных коллективных мод (2.5.84). В такой интерпретации выражение (2.5.100) может рассматриваться как разложение $M_2(k,t)$ по различным релаксационным каналам, содержащимся в этой функции. Еще раз отмечаем, что оно тождественно ключевой гипотезе метода обобщенных коллективных мод – выражению (2.5.84). При этом весовые множители $A_j(k)$, их число, а также времена релаксации $\tau_j(k)$ непосредственно определяются комбинацией параметров $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$, которые, как было показано выше, выражаются через микроскопические характеристики изучаемой системы. Весьма важным является то, что уравнение (2.5.100) полностью соответствует результатам Хишигори [155], связанным с исследованием решений интегро-дифференциальных уравнений вида (1.4.67).

Выполним численную оценку значений времен релаксации $\tau_j(k)$ на примере конкретных систем. Для этого воспользуемся полученными численными значениями $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$, полученными для жидких щелочных металлов (лития, натрия, рубидия и цезия) [88]. Непосредственные оценочные расчеты устанавливают, что основной вклад в (2.5.100) дают два процесса с весами $A_1(k)$ и $A_2(k)$, значения которых плавно уменьшаются с ростом волнового числа k. Значения остальных вкладов оказываются пренебрежимо малыми для жидких щелочных металлов. Так, для первого временного масштаба τ_{α} получаем ~ 10^{-12} с. Релаксационный процесс в жидкостях с таким масштабом хорошо известен и непосредственно связан со структурной (α -) релаксацией. Этот релаксационный механизм характеризует энергетический обмен между различными режимами флуктуаций плотности. Для временно́го масштаба второго процесса находим значения ~ $10^{-13} - 10^{-14}$ с. Появление релаксационного процесса с таким быстрым затуханием предсказывается кинетической теорией и теорией взаимодействующих мод [54], в которых физическая природа этого процесса предположительно связывается со взаимодействием между атомом/молекулом и "клеткой", формируемой его/ее ближайшим окружением – так называемый эффект "клетки" [88].

§2.6 Сравнение с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей

§2.6.1 Жидкий алюминий

Интенсивность неупругого рассеяния рентгеновских лучей в жидком алюминии при температуре T = 973К (температура плавления $T_m = 933.47$ К) была измерена в 2001 г. для области волновых чисел $k \in (4; 14)$ нм⁻¹ международной исследовательской группой в Институте Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция) [156]. Перед непосредственным сопоставлением расчетных и экспериментальных спектров рассеяния выполним численную оценку частотных параметров на основе экспериментальных данных. Это можно сделать нескольким способами:

Рассчитать частотные параметры в соответствии с определениями (2.1.21),
 (2.1.22) и (2.1.23);

2. Вычислить эти параметры через данные моделирования молекулярной динамики [98];

3. Определить параметры через частотные моменты экспериментальных спектров $I(k, \omega)$.

Извлечем динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ из интенсивности рассеяния, выполняя деконволюцию спектров интенсивности с функцией экс-

периментального разрешения $R(k,\omega)$ [98, 139]. Далее на основе полученных спектров $S(k,\omega)$ выполняем расчет частотных моментов в соответствии с (2.1.18) и находим частотные параметры через соотношения (2.1.20).

Как показали наши расчеты, наиболее удобно для этой процедуры использовать фиттинг экспериментальных спектров $S(k,\omega)$ функцией вида

$$S(k,\omega) = S(k)\frac{a\tau_1}{2}\operatorname{sech}\left(\frac{\pi\omega\tau_1}{2}\right) + S(k)\frac{(1-a)\tau_2}{4}\left[\operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\omega+\omega_0)\tau_2}{2}\right) + \operatorname{sech}\left(\frac{\pi(\omega-\omega_0)\tau_2}{2}\right)\right], \qquad (2.6.101)$$

где a, τ_1, τ_2 и ω_0 – есть модельные параметры. С учетом условия детального равновесия [147, 148])

$$S_q(k,\omega) = \frac{\hbar\omega/k_B T}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} S(k,\omega), \qquad (2.6.102)$$

рассчитывалась свертка $S_q(k,\omega)$ с функцией разрешения $R(k,\omega)$:

$$I(k,\omega) = E(k) \int R(k,\omega-\omega')S_q(k,\omega')d\omega. \qquad (2.6.103)$$

Отметим, что выражение (2.6.101) представляет собой модель, предложенную Синхой-Танкешваром в 2003 г. [157], которая используется нами лишь как подходящая фиттинговая функция для численной оценки частотных моментов $S(k, \omega)$.

Полученные значения первых шести частотных параметров представлены в таблице 2.1. Очевидно, что частотные параметры (также, как и частотные моменты) весьма чувствительны к форме динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, экспериментальные значения которого содержат некоторые погрешности. Более того, поскольку частотные моменты являются интегральными характеристиками $S(k, \omega)$, то с ростом порядка j вычислительные погрешности в значениях частотных параметров $\Omega_j^2(k)$ увеличиваются. В ходе вычислений было установлено, что величина, определяющая отношение соседних частотных параметров $\xi_{j+1,j}(k) = \Omega_{j+1}^2(k)/\Omega_j^2(k)$, менее чувствительна

$k \;({\rm Hm}^{-1})$	$\Omega_1^2(k)$	$\Omega_2^2(k)$	$\Omega_3^2(k)$	$\Omega_4^2(k)$	$\Omega_5^2(k)$	$\Omega_6^2(k)$
4.2	5.432	7.808	26.061	127.08	106.38	102.74
5.4	6.904	11.108	35.045	125.02	106.22	102.69
7.8	11.692	19.621	40.493	124.17	105.98	102.61
9.0	12.445	22.407	43.009	123.86	105.85	102.58

Таблица 2.1: Частотные параметры $\Omega_j^2(k)$ (×10²⁶ с⁻²), полученные из экспериментальных данных по неупругому рентгеновскому рассеянию [156].

Таблица 2.2: Отношение соседних частотных параметров $\xi_{j+1,j}(k) = \Omega_{j+1}^2(k)/\Omega_j^2(k)$, где

j = 1, 2, 3, 4и 5.							
$k \;({\rm Hm}^{-1})$	$\xi_{2,1}(k)$	$\xi_{3,2}(k)$	$\xi_{4,3}(k)$	$\xi_{5,4}(k)$	$\xi_{6,5}(k)$		
4.2	1.4373	3.3377	4.8763	0.8371	0.9658		
5.4	1.6087	3.1549	3.5674	0.8496	0.9668		
7.8	1.6782	2.0638	3.0665	0.8535	0.9682		
9.0	1.8005	1.9194	2.8799	0.8546	0.9691		

к форме $S(k, \omega)$. Значения величины $\xi_{j+1,j}(k)$ для соответствующих волновых чисел представлены в таблице 2.2. Как видно из таблиц, значения первых четырех частотных параметров $\Omega_j^2(k)$ (при j = 1, 2, 3, 4) возрастают с ростом индекса j для всех представленных значений волнового числа. Это означает, что $\xi_{j+1,j}(k) > 1$ при j = 1, 2, 3, 4, в то время как значения частотных параметров пятого и шестого порядков, $\Omega_5^2(k)$ и $\Omega_6^2(k)$, несколько занижены по сравнению с $\Omega_4^2(k)$. Однако величины, характеризующие их отношения $\xi_{5,4}(k)$ и $\xi_{5,6}(k)$, имеют значения, близкие к единице, т.е. выполняется соотношение

$$\Omega_4^2(k) = \Omega_5^2(k) = \Omega_6^2(k).$$
(2.6.104)

Это указывает на то, что значения частотных параметров высоких порядков, начиная с $\Omega_4^2(k)$, практически выравниваются, что полностью согласуется с представленным теоретическим подходом. Следует отметить, что справедливость (2.6.104) была также подтверждена молекулярно-динамическими рас-



Рис. 2.6.1: Интенсивность рассеяния $I(k, \omega)$ в жидком алюминии при температуре T = 973 К. Сплошная линия отображает теоретические результаты (2.4.59), кружками представлены экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [156]. Теоретические расчеты были модифицированы в соответствии с условием квантовомеханического детального равновесия и с учетом эффектов экспериментального разрешения (как описано в тексте).

$k ({\rm Hm}^{-1})$	$\Omega_1^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_2^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_3^2 \ (10^{26} { m c}^{-2})$	$\Omega_4^2 \ (10^{26} { m c}^{-2})$
1.5	14.9	28 ± 2	5.3	117.26
3	54.25	81±3	20.2	654.46
4.4	99.18	130.5 ± 10	43.5	2364.9
5.9	155.21	215.7 ± 12	82.3	4458.6
7.3	208	290.3 ± 10	154.95	12816
8.8	248.32	348.7 ± 11	314.8	36613
10.2	280.18	$395.8 {\pm} 12$	434.3	65108
11.7	268.9	420.7 ± 18	514.2	56109
13.1	243.83	392.8 ± 15	410	41169
14.6	173.05	350.63 ± 9	212.4	8867.7

Таблица 2.3: Значения частотных параметров жидкого натрия при температуре T = 390К и различных значениях волнового числа k.

четами, выполненными для жидкого алюминия Р.М. Хуснутдиновым [158, 159, 160, 161]. Кроме этого, значения первых трех частотных параметров, рассчитанных в соответствии с определениями (2.1.21), (2.1.22) и (2.1.23), полностью согласуются с представленными в Таблице 2.1 [139].

Сравнение теоретических спектров интенсивности рассеяния $I(k, \omega)$ [выражение (2.4.59)] с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей в жидком алюминии при температуре T = 973К представлено на Рисунке 2.6.1. Как видно из рисунка, теоретические расчеты полностью воспроизводят спектральные особенности $I(k, \omega)$ при различных значениях волнового числа 4.2 нм⁻¹ $\leq k \leq 13.8$ нм⁻¹.

§2.6.2 Жидкий натрий

На рисунке 2.6.2 представлены спектры динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ жидкого натрия при температуре T = 390К (температура плавления $T_m = 371$ К) для области низких значений волнового числа от 3.0 нм⁻¹ до 14.6 нм⁻¹, рассчитанные с помощью уравнения (2.4.59), а также данные



Рис. 2.6.2: Теоретические (сплошная линия) и экспериментальные ($\circ \circ \circ$) значения динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ жидкого натрия при T = 390К и различных значениях волнового числа k.



Рис. 2.6.3: Дисперсия бокового пика $\omega_c(Q)$ динамического структурного фактора жидкого натрия (T = 390K): (•••) – экспериментальные данные; (сплошная линия) – теоретические результаты.

неупругого рассеяния рентгеновских лучей [162].

Из рисунка 2.6.2 видно согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными, что свидетельствует о том, что теория полностью воспроизводит особенности микроскопической динамики в данном случае. О качественном соответствии теоретических результатов экспериментальным данным по неупругому рассеянию рентгеновских лучей свидетельствует представленная на рисунке 2.6.3 дисперсионная кривая высокочастотных коллективных возбуждений $\omega_c(k)$. Их этого рисунка видно, что теория корректно воспроизводит положение высокочастотного пика. Следует отметить, что такая дисперсия является характерной для исследуемых пространственно-частотных областей в жидких металлах [54]. Численные значения всех частотных релаксационных параметров представлены в таблице 2.3.

§2.6.3 Жидкий литий

Жидкий литий характеризуется достаточно высоким значением скорости распространения звука $c_s \simeq 4500$ м/с [163]. В то же время, поперечные сечения σ_{coh} и σ_{incoh} в нейтронном рассеянии принимают практически одинаковые значения: $\sigma_{coh} = 0.62$ b и $\sigma_{incoh} = 0.68$ b, что создает некоторые ограничения в применении техники рассеяния нейтронов для исследования коллективной атомарной динамики этой системы [3]. Самые новые, известные нам результаты для жидкого лития, были получены с помощью рассеяния нейтронов группой исследователей под руководством А.Г. Новикова [131]. Тем не менее, в литературе приводятся также данные для $S(k, \omega)$ жидкого лития, полученные с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей [163, 164].

На рисунке 2.6.4 представлены спектры динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ для жидкого лития при температуре T = 475К (температура плавления $T_m = 453.5$ К) при трех различных значениях волнового числа: $k = 3 \text{ нм}^{-1}$, 7 нм⁻¹ и 18.8 нм⁻¹. Как видно из рисунка, теоретические результаты, представленные сплошной линией, также обнаруживают согласие с экспериментальными данными по неупругому рентгеновскому рассеянию [147, 148, 163, 164].

На рисунке 2.6.5 представлена k—зависимость найденных частотных релаксационных параметров. Как видно из рисунка 2.6.5, все частотные параметры характеризуются дисперсией подобного вида. Максимальные значения в этих параметрах появляются при том же значении волнового числа, что и в дисперсии высокочастотного пика $S(k, \omega)$ [142].



Рис. 2.6.4: Динамический структурный фактор для жидкого лития при T = 475K: ($\circ \circ \circ$) – данные неупругого рентгеновского рассеяния [147, 148, 163, 164], сплошной линией представлены результаты уравнения (2.4.59), модифицированные в соответствии с условием квантово-механического детального баланса и с учетом экспериментального разрешения.



Рис. 2.6.5: Частотные релаксационные параметры $\Omega_i^2(k)$ (i = 1, 2, 3 and 4), используемые в уравнении (2.4.59) для нахождения динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ жидкого лития при T = 475К. Соответствие между значениями $\Omega_i^2(k)$ и линиями рисунка показано на рисунке-вставке.

§2.7 Сравнение с экспериментальными данными по рассеянию медленных нейтронов

§2.7.1 Жидкий рубидий

На рисунке 2.7.6 результаты теоретического расчетов сравниваются с первыми результатами по рассеянию медленных нейтронов, полученными Копли и Роу для жидкого рубидия при температуре T = 320К (температура плавления $T_m = 312.64$ K)[165, 166]. Сравнение выполняется для области низких значений волнового числа [вблизи главного максимума в статическом структурном факторе S(k)], где в спектрах динамического структурного фактора при фиксированном значении волнового числа k кроме центрального пика, располагающегося на частоте $\omega = 0$, наблюдается также боковой пик при $\omega \neq 0$.

Значения частотных параметров вместе со значениями статического структурного фактора представлены в таблице 2.4. Следует отметить, что на рисунке 2.7.6 при $k = 3 \text{ нм}^{-1}$ и 6 нм⁻¹ представлены спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, в которых он вычислялся на основе значений статического структурного фактора S(k), взятых из различных источников [166, 167]. Для волновых чисел $k = 4.5 \text{ нм}^{-1}$ и 7.5 нм⁻¹ значения статического структурного фактора были взяты из работы [166] (стр. 50). Из рисунка 2.7.6 видно согласие теоретических результатов с данными эксперимента. Качественно хорошее согласие теории и эксперимента также наблюдается на сопоставлении теоретической и экспериментальной дисперсии высокочастотного пика (см. рисунок 2.7.7).



Рис. 2.7.6: Динамический структурный фактор для жидкого рубидия при T = 320 K: ($\circ \circ$ \circ) – данные по рассеянию медленных нейтронов [165, 166], сплошной и пунктирная линия – теоретический расчет с уравнением (2.4.59) при значениях S(k), взятых из [166] и [167].



Рис. 2.7.7: Дисперсия высокочастотного пика динамического структурного фактора для жидкого рубидия при T = 320K: (\circ) – экспериментальные данные по рассеянию медленных нейтронов [165, 166], прерывистая линия и (\bullet) – теоретические результаты.

Таблица 2.4: Значения статического структурного фактора S(k) и частотных параметров $\Omega_1^2(k)$, $\Omega_2^2(k)$, $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$, используемые в уравнении (2.4.59) для вычисления динамического структурного фактора жидкого рубидия (T = 320K) при различных значениях волнового числа k. Примечание: Значения $S(k)^{(1)}$ взяты из работы [166], значения $S(k)^{(2)}$ – из работы [167].

$k ({\rm Hm}^{-1})$	S(k) ⁽¹⁾	S(k) ⁽²⁾	$\Omega_1^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_2^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_3^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_4^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$
3	0.033	0.0263	10.64	16.2	114.93	1196.0
4.5	0.032	0.0287	19.68	29.2	157.3	1814.0
6	0.036	0.0373	29.08	43.65	250.23	2949.2
7.5	0.044	0.0526	39.76	51.9	317.17	2999.8

§2.7.2 Жидкий цезий

На рисунках 2.7.8 – 2.7.9 теоретические расчеты спектров динамического структурного фактора жидкого цезия при температуре T = 308К (температура плавления $T_m = 301.55$ К) сопоставляются с экспериментальными данными по когерентному рассеянию нейтронов [149], а также с теоретическими результатами приближения Шармы-Танкешвара (при $k = 5 \text{ нм}^{-1}$ и 9 нм⁻¹) [168]. Наличие достаточно богатого экспериментального материала для жидкого цезия позволяет охватить широкую область значений волнового числа $4 \text{ нм}^{-1} \leq k \leq 17 \text{ нм}^{-1}$. Для расчета спектров $S(k, \omega)$ использовались значения статического структурного фактора S(k), полученные из опытов по дифракции нейтронов [149], которые достаточно хорошо согласуются с более поздними экспериментальными результатами по дифракции рентгеновских лучей [167]. Численные значения частотных параметров представлены в таблице 2.5. Как видно из рисунков 2.7.8 и 2.7.9, теория воспроизводит экспериментальные спектры при всех значениях волнового числа k. О характере



Рис. 2.7.8: Динамический структурный фактор для жидкого цезия при T = 308K: ($\circ \circ \circ$) – данные неупругого нейтронного рассеяния [149], сплошной линией представлены результаты уравнения (2.4.59), (\cdots) – результаты теоретической модели Шармы-Танкешвара [168].



Рис. 2.7.9: Динамический структурный фактор для жидкого цезия при T = 308K: ($\circ \circ \circ$) – данные неупругого нейтронного рассеяния [149], сплошной линией представлены результаты теоретических расчетов.

Таблица 2.5: Значения статического структурного фактора S(k) и частотных параметров жидкого цезия (T = 308K).

$k ({\rm Hm}^{-1})$	S(k)	$\Omega_1^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_2^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_3^2 \ (10^{24} {\rm c}^{-2})$	$\Omega_4^2 \ (10^{24} { m c}^{-2})$
4	0.028	10.99	13.2	47	693.96
5	0.032	15.025	19.2	55	656.41
6	0.037	18.713	21.2	65	524.23
7	0.039	24.164	26.7	95	911.47
8	0.052	23.63	25.5	93.7	707.96
9	0.076	20.5	25	90	455.92
10	0.125	15.386	24.8	80	224.06
11	0.22	10.483	22.5	52	205.43
11.5	0.383	6.641	21.54	40	109.38
12	0.55	5.035	20.775	30.3	53.098
12.5	0.71	4.23	19.5	25	52.642
13	1.31	2.48	18.446	22	29.302
14	2.87	1.313	17.176	21.05	28.814
15	2.47	1.75	18.364	23.32	28.664
16	1.12	4.4	25.137	38.16	65.156



Рис. 2.7.10: Динамический структурный фактор для жидкого цезия при T = 308 K, рассчитанный на основе уравнения (2.4.59).

изменения высоты упругого пика (при $\omega = 0$), а также высоты и положения высокочастотного пика (при $\omega \neq 0$) можно судить по пространственной развертке спектров, представленной на рисунке 2.7.10 [136, 137].

§2.8 Универсальность в описании микроскопической динамики жидких щелочных металлах

Весьма важным является вопрос об универсальности в описании структурных и динамических особенностей в различных группах жидкостей [54]. С одной стороны, это позволило бы избежать различных трудностей, связанных с извлечением экспериментальной информации, поскольку до недавнего времени свойства микроскопической коллективной и одночастичной динамики жидкостей экспериментально исследовались, главным образом, с помощью методов рассеяния медленных нейтронов. При этом здесь возникали трудности, связанные с разделением коллективного и одночастичного вкладов, а также с удалением шумов в экспериментальных данных, приводящих к невозможности извлечения достоверной экспериментальной информации для некоторых (k, ω)-областей [92].

На возможность единого описания структурных и динамических свойств жидких щелочных металлов впервые было указано в работе У. Балукани и др. [169], где были сопоставлены корреляционные функции плотность-плотность для различных щелочных металлов вблизи их температур плавления, а также модельные потенциалы межионного взаимодействия и статические структурные факторы этих жидкостей. Исследования проводились на основе результатов компьютерного моделирования молекулярной динамики с адаптированным модельным потенциалом Прайса-Сингви-Този; масштабные преобразования выполнялись через характеристики потенциала. Возможность экспериментальной проверки данной гипотезы появилась лишь недавно с получением данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей. Т. Скопигно и др. были сопоставлены экспериментальные спектры динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ для различных систем с помощью соответствующих масштабных преобразований. Однако подтверждения выводов У. Балукани для жидких щелочных металлов (лития и натрия) так и не было получено [151, 162]. Таким образом, по данному вопросу сложилась довольно противоречивая ситуация. Тем не менее, наличие достаточно богатого экспериментального материала предоставляет возможность проверить вывод Т. Скопигно и др. [151, 162].

Как известно, форма спектров динамического структурного фактора чувствительна к температуре и характеризуется выраженной зависимостью от волнового числа k (см. рисунок 2.8.11) [142]. Поэтому вполне приемлемо ввести следующие обезразмеренные величины: T/T_m и k/k_m , где T_m – температура плавления, k_m – положение главного пика в статическом структурном



Рис. 2.8.11: Экспериментальные спектры динамического структурного фактора для жидкого лития при T = 475К (ППП) и для жидкого натрия при T = 390К ($\circ \circ \circ$) [147, 148, 162, 163] в приведенных единицах. Частота выражается в единицах $\omega^* = 2\pi/t^*$.

факторе S(k) для соответствующей системы. Выбирая спектры динамического структурного фактора жидкого лития и жидкого натрия с наиболее близкими значениями волнового числа k/k_m и температуры T/T_m , определим "единичный" временной отрезок следующим образом: $t^* = k^{-1}\sqrt{m/k_BT}$. Очевидно, что величина t^* определяет средний временной интервал теплового движения частицы на пространственном масштабе $l = 2\pi/k$.

Экспериментальные спектры динамического структурного фактора жидкого лития $(T/T_m = 1.049)$ и жидкого натрия $(T/T_m = 1.051)$ сопоставляются на рисунке 2.8.11. Как видно из рисунка, соответствующие спектры этих систем полностью совпадают при малых значениях волнового числа $k/k_m = 0.12 \div 0.15$ и $0.28 \div 0.29$. В случае нижнего спектра, представленного на рисунке 2.8.11, наблюдается полное совпадение в промежуточных частотных областях, в то время как высоты центрального и правого пиков для обоих систем являются несколько различными. Наблюдаемое различие имеет вполне понятное объяснение. В случае жидкого лития спектр представлен для волнового числа $k/k_m = 0.75$, в то время как в случае жидкого натрия – $k/k_m = 0.73$. Как известно, эти волновые числа соответствуют так называемой "области сужения по де Женну" [170], где *k*-зависимость в $S(k,\omega)$ является выраженной. Так, случай жидкого лития соответствует более высокому срезу $S(k/k_m, \omega)/t^*$ по k/k_m , по сравнению с жидким натрием. К тому же, необходимо учитывать поправку на то, что значения приведенной температуры для обеих систем также несколько разнятся.

Выполненное оценочное сравнение подтверждает возможность единого описания микроскопических структурно-динамических особенностей в жидких щелочных металлах. Таким образом, при известной экспериментальной или теоретической величине $S(k, \omega)$ для некоторого единственного металла можно восстановить $S(k, \omega)$ для всей группы щелочных металлов при одинаковых значениях k/k_m и T/T_m [133], а теоретические выводы, сформулирован-



Рис. 2.8.12: Динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ жидкого калия при T = 354.1К, вычисленный на основе данных рассеяния рентгеновских лучей для жидкого натрия при T = 390К через масштабные преобразования (2.8.105a), (2.8.105b) и (2.8.105c).

ные для конкретного отдельного щелочного металла, могут быть обобщены на всю группу в соответствии с представленными масштабными преобразованиями [142]. В качестве примера, на рисунке 2.8.12 представлен динамический структурный фактор жидкого калия $S^{K}(k,\omega)$, рассчитанный с помощью масштабных преобразований на основе данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей в жидком натрии $S^{Na}(k,\omega)$. Преобразование $S^{Na}(k,\omega) \rightarrow S^{K}(k,\omega)$ осуществляется через следующие масштабные соотношения:

$$S^{K}(k,\omega) = S^{Na}(k,\omega) \frac{k^{Na}}{k^{K}} \sqrt{\frac{m^{K}T^{Na}}{m^{Na}T^{K}}},$$
 (2.8.105a)

$$\omega^{K} = \omega^{Na} \frac{k^{K}}{k^{Na}} \sqrt{\frac{m^{Na}T^{K}}{m^{K}T^{Na}}},$$
(2.8.105b)

$$T^{K} = \frac{T_{m}^{K}T^{Na}}{T_{m}^{Na}}, \ k^{K} = \frac{k_{m}^{K}k^{Na}}{k_{m}^{Na}}.$$
 (2.8.105c)

Верхний индекс указывает на соответствующую систему: *К* – калий, *Na* – натрий [88].

105

Глава 3

Одночастичная динамика в переохлажденных жидкостях, стеклах и коллоидных растворах

Микроскопическая динамика переохлажденных жидкостей и стекол вблизи стекольного перехода характеризуется тем, что релаксация (например, структурная) является очень медленной и происходит на столь больших временны́х масштабах, что эти масштабы практически невозможно полностью охватить даже современными экспериментальными техниками [6]. Отчасти это приводит к ряду интересных и необычных для равновесных систем явлений, таких как старение системы [4]; неоднородность в структурных и динамических свойствах, проявляющаяся даже в случае простых однокомпонентых систем [171, 172]; особенности в вибрационной частичной динамике [5] и других. Весьма интересно, что подобные структурно-динамические особенности обнаруживают также другие системы – гели, коллоидные растворы вблизи золь-гель перехода [24], пены [23] и т.д., а возникающая сложность в описании и теоретическом предсказании свойств этих систем побуждает связывать их с так называемыми физическими "сложными системами" [173].

В описании динамики переохлажденных жидкостей достаточно успешными оказываются микроскопические теории, развиваемые в рамках приближений взаимодействующих мод [34]. Однако, несмотря на то, что эти теории предсказывают многие особенности, наблюдаемые в переохлажденных жидкостях (переход в неэргодическую фазу, появление двух релаксационных режимов в структурной релаксации, наличие долго-временны́х хвостов в автокорреляторах потоковых переменных и т.д.), количественное и качественное соответствие с экспериментальными данными нейтронной, рентгеновской и диэлектрической спектроскопии, а также результатами моделирования молекулярной динамики остается неудовлетворительным [24, 174, 175, 176].

В работе будет показано, что соответствующее теоретическое описание одночастичной динамики этих систем может быть выполнено в рамках самосогласованного подхода, представленного в Главе 1, который в данном случае реализует обобщение приближения взаимодействующих мод.

§3.1 Динамические переменные и основные соотношения

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, заключенных в объеме V [177]. Положение и скорость каждой частицы будут определяться 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

$$G_{s}(\vec{r},t) = \left\langle \frac{1}{N} \int \rho_{s}(\vec{r}'+\vec{r},t)\rho_{s}(\vec{r}',0)d\vec{r}' \right\rangle = \\ = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{s=1}^{N} \delta\left(\vec{r} - [\vec{r}_{s}(t) - \vec{r}_{s}(0)]\right) \right\rangle,$$
(3.1.1)

согласно Ван-Хову [178] связана с плотностью вероятности перемещения частицы за время t на расстояние $r = |\vec{r}|$ от исходного положения при t = 0:

$$P(r,t) = 4\pi r^2 G_s(r,t).$$
(3.1.2)

Определяя пространственные моменты функции $G_s(\vec{r},t)$

$$r_s^{(n)} = \int r^n G_s(\vec{r}, t) d\vec{r},$$
(3.1.3)

можно убедиться, что нулевой момент

$$r_s^{(0)} = \int G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1$$
(3.1.4)

представляет собой условие нормировки. Второй пространственный момент связан со среднеквадратичным смещением частицы

$$r_s^{(2)}(t) = \int r^2 G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = \left\langle [\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)]^2 \right\rangle$$
(3.1.5)

и характеризует диффузионный процесс:

$$\lim_{t \to \infty} r_s^{(2)}(t) = 6Dt, \qquad (3.1.6)$$

где *D* является коэффициентом диффузии. Последнее выражение известно как уравнение Эйнштейна для диффузии [178].

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

$$A_0(t) \equiv \rho_{\vec{k}}^s(t) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_s(t)], \qquad (3.1.7)$$

временная корреляционная функция которых

$$F_s(k,t) = \left\langle \exp\left[i\vec{k}(\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0))\right] \right\rangle$$
(3.1.8)

представляет собой так называемую промежуточную функцию рассеяния, $k = |\vec{k}|$ – волновое число, и удовлетворяет условиям (1.3.33). На основе $\rho_{\vec{k}}^s$ с помощью самосогласованного подхода, представленного в Главе 1, получаем набор динамических переменных

$$\mathbf{A}_{\vec{k}}^{(l)} = \begin{pmatrix} \rho_{\vec{k}}^{s} \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\vec{k}}^{s} \\ \left(\frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} - \Omega_{1}^{2}(k) \right) \rho_{\vec{k}}^{s} \end{pmatrix}, \quad l = 1, \ 2, \ 3.$$
(3.1.9)
Статические корреляции переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}$ будут определяться

$$\left\langle \mathbf{A}_{\vec{k}}^{(l)*} \mathbf{A}_{\vec{k}}^{(n)} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_1^2(k) & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_1^2(k)\Omega_2^2(k) \end{pmatrix}, \quad l, n = 1, \ 2, \ 3, \qquad (3.1.10)$$

где нулевые значения недиагональных элементов в (3.1.10) связаны с ортогональностью переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}^{(l)}, \ l = 1, 2, 3.$

Найдем выражения для двух последних диагональных элементов (3.1.10). Так, из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^s_{\vec{k}} = i\vec{k}\vec{v}_s\rho^s_{\vec{k}},$$

решением которого является (3.1.7), получаем точно

$$\left\langle \left| \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\vec{k}}^s \right|^2 \right\rangle = (v_s k)^2,$$

$$\Omega_1^2(k) = \frac{k_B T}{m} k^2. \qquad (3.1.11)$$

Из (3.1.11) видно, что $\Omega_1^2(k)$ представляет собой квадрат частоты, характеризующей тепловое движение частицы. Учитывая, что

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

 $\frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} = \frac{f_s}{m}$, где \vec{f}_s есть 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 в (3.1.10):

$$\Omega_2^2(k) = 2\Omega_1^2(k) + \frac{\langle |\vec{f_s}|^2 \rangle}{(mv_s)^2} + \mathcal{O}(k^2), \qquad (3.1.12)$$

где $\Omega_E^2 = \frac{\langle |\vec{f_s}|^2 \rangle}{(mv_s)^2}$ – есть квадрат частоты Эйнштейна, характеризующей колебательную динамику отдельной частицы в случае, когда положения окружающих частиц фиксированы [34]. Используя теорему Ивона

$$\left\langle \vec{f_s} \frac{\partial \vec{v_s}}{\partial t} \right\rangle = -k_B T \left\langle \left\{ \vec{f_s}, \vec{v_s} \right\} \right\rangle, \qquad (3.1.13)$$

получаем

$$\langle |\vec{f_s}|^2 \rangle = k_B T \langle \nabla^2 u(\vec{r_s}) \rangle. \tag{3.1.14}$$

Здесь $\{...,..\}$ – скобки Пуассона, $u(\vec{r_s})$ – потенциал парного межчастичного взаимодействия. Тогда выражение (3.1.12) принимает вид

$$\Omega_2^2(k) = \frac{2k_B T}{m} k^2 + \frac{\langle \nabla^2 u(\vec{r_s}) \rangle}{3m} + \mathcal{O}(k^2).$$
(3.1.15)

Разлагая в ряд Тейлора выражение (3.1.8), получаем коротко-временно́е поведение функции $F_s(k,t)$ в следующем виде:

$$F_s(k,t) = 1 - \Omega_1^2(k)\frac{t^2}{2!} + \Omega_1^2(k)[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)]\frac{t^4}{4!} + \mathcal{O}(t^6), \qquad (3.1.16)$$

что соответствует разложению (1.3.36).

§3.2 Уравнения для временны́х автокорреляционных функций

Сопоставим переменным (3.1.9) набор линейных проекционных операторов [69, 43]

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

удовлетворяющих свойствам

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

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

$$\mathbf{A}_{\vec{k}}(t) = \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_{l}t\right)\mathbf{A}_{\vec{k}}(0), \qquad (3.2.17)$$
$$\hat{\mathcal{L}}_{l} = \mathcal{P}_{l-1}\mathcal{P}_{l-2}\dots\mathcal{P}_{1}\hat{\mathcal{L}}, \quad \hat{\mathcal{L}}_{0} = \hat{\mathcal{L}},$$

где $\hat{\mathcal{L}} = -i\frac{\partial}{\partial t}$ – самосопряженный оператор Лиувилля. ВКФ переменных $\mathbf{A}_{\vec{k}}$ определим в виде

$$M_{l-1}(k,t) = \frac{\left\langle A_{\vec{k}}^{(l)^*} \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_l t\right) A_{\vec{k}}^{(l)} \right\rangle}{\left\langle \left| A_{\vec{k}}^{(l)} \right|^2 \right\rangle}, \quad F_s(k,t) = M_0(k,t).$$
(3.2.18)

Рассмотрим динамическую переменную $A_{\vec{k}}^{(1)} = \rho_{\vec{k}}^s$. Используя операторное тождество Кубо [69], представим оператор эволюции $\exp(i\hat{\mathcal{L}}t)$ в следующем виде:

$$\exp(i\hat{\mathcal{L}}t) = \exp[i(1-\Pi)\hat{\mathcal{L}}t] + i\int_0^\infty d\tau \exp[i\hat{\mathcal{L}}(t-\tau)]\Pi\hat{\mathcal{L}}\exp[i(1-\Pi)\hat{\mathcal{L}}t]. \quad (3.2.19)$$

Справедливость (3.2.19) проверяется преобразованием Лапласа. Действуя справа на тождество (3.2.19) оператором $(1 - \Pi)\hat{\mathcal{L}}\rho^s_{\vec{k}}\rangle$, с учетом свойства ортогональности $\langle \rho^s_{\vec{k}}\hat{\mathcal{L}}\rho^s_{\vec{k}}\rangle = 0$ получаем

$$\frac{d\rho_{\vec{k}}^{s}(t)}{dt} = -\int_{0}^{t} d\tau \rho_{\vec{k}}^{s}(t-\tau) \frac{\langle [\hat{\mathcal{L}}\rho_{\vec{k}}^{s}(0)]^{*} \hat{\mathcal{L}}\rho_{\vec{k}}^{s}(\tau) \rangle}{\langle |\rho_{\vec{k}}^{s}(0)|^{2} \rangle} + i\hat{\mathcal{L}}\rho_{\vec{k}}^{s}(t).$$
(3.2.20)

Действуя оператором $\frac{\langle \rho_{\vec{k}}^{s*}}{\langle |\rho_{\vec{k}}^{s}|^2 \rangle}$ на уравнение (3.2.20), получаем кинетическое интегро-дифференциальное уравнение:

$$\frac{dF_s(k,t)}{dt} = -\Omega_1^2(k) \int_0^t d\tau F_s(k,t-\tau) M_1(k,\tau), \qquad (3.2.21)$$

где $M_1(k,t) = \frac{\langle [\hat{\mathcal{L}}\rho^s_{\vec{k}}(0)]^* \hat{\mathcal{L}}\rho^s_{\vec{k}}(t) \rangle}{\langle |\hat{\mathcal{L}}\rho^s_{\vec{k}}(0)|^2 \rangle} -$ есть ВКФ потоковой переменной

$$A_{\vec{k}}^{(2)} = \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\vec{k}}^s$$

Аналогичным образом, повторяя шаги (3.2.19), (3.2.20), (3.2.21) для переменной $A_{\vec{k}}^{(2)}$, получаем следующее уравнение

$$\frac{dM_1(k,t)}{dt} = -\Omega_2^2(k) \int_0^t d\tau \ M_1(k,t-\tau)M_2(k,\tau), \qquad (3.2.22)$$

где $M_2(k,t) = \frac{\langle [A_{\vec{k}}^{(3)}(0)]^* A_{\vec{k}}^{(3)}(t) \rangle}{\langle |A_{\vec{k}}^{(3)}(0)|^2 \rangle} -$ есть ВКФ переменной $A_{\vec{k}}^{(3)} = \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Omega_1^2(k)\right) \rho_{\vec{k}}^s.$

Дифференцируя (3.2.21) с учетом (3.2.22), получаем уравнение

$$\frac{d^2 F_s(k,t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k,t) + \Omega_2^2(k) \int_0^t d\tau \ M_2(k,t-\tau) \frac{dF_s(k,\tau)}{d\tau} = 0, \quad (3.2.23)$$

где частотные параметры $\Omega_1^2(k)$ и $\Omega_2^2(k)$ определяются выражениями (3.1.11) и (3.1.12) соответственно. Выражение (3.2.23) представляет собой уравнение для затухающего гармонического осциллятора относительно переменной $F_s(k,t)$ с частотами $\Omega_1^2(k)$ и $\Omega_2^2(k)$ и неизвестной функцией $M_2(k,t)$.

§3.3 Приближение взаимодействующих мод в дробностепенном обощении

С учетом (3.1.10) и пренебрегая кросс-корреляционными вкладами [87], получаем выражение для $M_2(k,t)$

$$M_{2}(k,t) = \frac{\langle A_{\vec{k}}^{(3)}(0)^{*} A_{\vec{k}}^{(3)}(t) \rangle}{\langle |A_{\vec{k}}^{(3)}(0)|^{2} \rangle} = (3.3.24)$$

$$= \frac{1}{\Omega_{1}^{2}(k)\Omega_{2}^{2}(k)} \left\langle \left(\frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}}\rho_{\vec{k}}^{s}\right)^{*} \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_{3}t\right) \left(\frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}}\rho_{\vec{k}}^{s}\right) \right\rangle + \frac{\Omega_{1}^{2}(k)}{\Omega_{2}^{2}(k)} \left\langle (\rho_{\vec{k}}^{s})^{*} \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_{3}t\right)\rho_{\vec{k}}^{s} \right\rangle.$$

Из выражения (3.3.24) видно, что первый вклад точно соответствует ВКФ стохастической силы, действующей на частицу через ее окружение, в то время как второй вклад представляет собой непосредственно $F_s(k,t)$. Предположим, что динамика стохастической силы имеет выраженные и четко 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 $\rho_{\vec{k}}^s$ через нелинейное межмодовое взаимодействие, которое можно оценить через действие проекционного оператора вида

$$\bar{\Pi} = \frac{(\rho_{\vec{k}}^s)^p \left\langle \left[(\rho_{\vec{k}}^s)^p \right]^*}{\left\langle |\rho_{\vec{k}}^s|^{2p} \right\rangle}, \qquad (3.3.25)$$

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

$$\bar{\Pi} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s = (\rho_{\vec{k}}^s)^p \frac{\left\langle \left[(\rho_{\vec{k}}^s)^p \right]^* \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s \right\rangle}{\left\langle |\rho_{\vec{k}}^s|^{2p} \right\rangle}, \qquad (3.3.26a)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s \bar{\Pi} = \frac{\left\langle \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s \right]^* \left(\rho_{\vec{k}}^s \right)^p \right\rangle}{\left\langle |\rho_{\vec{k}}^s|^{2p} \right\rangle} \left[(\rho_{\vec{k}}^s)^p \right]^* \tag{3.3.26b}$$

Тогда, учитывая $\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s \to \bar{\Pi} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_{\vec{k}}^s$ и используя факторизацию средних

$$\langle (\mathcal{A}^*)^p \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_3 t\right) \mathcal{A}^p \rangle \simeq \langle (\mathcal{A}^*) \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}t\right) \mathcal{A} \rangle^p,$$
 (3.3.27)

находим

$$\left\langle \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}\rho_{\vec{k}}^s\right)^* \exp\left(i\hat{\mathcal{L}}_3 t\right) \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2}\rho_{\vec{k}}^s\right) \right\rangle \propto F_s(k,t)^p,$$
 (3.3.28)

что позволяет переписать выражение (3.3.24) в виде

$$\Omega_2^2(k)M_2(k,t) = \nu(k)\delta(t) + \Omega_1^2(k)\left[v_1F_s(k,t) + v_2F_s(k,t)^p\right], \qquad (3.3.29)$$

где $v_1 \ge 0, v_2 \ge 0$ характеризуют веса соответствующих вкладов и $v_1 + v_2 \ne 0$. Полное выражение для функции $M_2(k,t)$ с учетом (3.1.12) и свойства аддитивности потенциала парного взаимодействия будет иметь следующий

вид:

$$M_{2}(k,t) = \left(\frac{2k_{B}T}{m}k^{2} + \frac{\rho}{24\pi^{3}m}\int\int\nabla^{2}u(r)\left[S(k) - 1\right]\exp\left(i\vec{k}\cdot\vec{r}\right)\,d\vec{k}\,d\vec{r}\right)^{-1} \times \left(\nu(k)\delta(t) + \frac{k_{B}T}{m}k^{2}\left[v_{1}F_{s}(k,t) + v_{2}F_{s}(k,t)^{p}\right]\right), \qquad (3.3.30)$$

где *р* – численная плотность (концентрация). Тогда из (3.2.23) с учетом (3.3.29) получаем уравнение

$$\frac{d^2 F_s(k,t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k,t) + \nu(k) \frac{dF_s(k,t)}{dt} + (3.3.31) + \Omega_1^2(k) \int_0^t d\tau \left[v_1 F_s(k,t-\tau) + v_2 F_s(k,t-\tau)^p \right] \frac{dF_s(k,\tau)}{d\tau} = 0,$$

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

Уравнение (3.3.31) 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 (3.3.31) содержат в себе как известные модели, получаемые в рамках традиционного приближения взаимодействующих мод, так и малоизвестные модели, описывающие микроскопические особенности неупорядоченных конденсированных систем, а также новые модели, соответствующие дробным значениям параметра p.

При p = 2 уравнение (3.3.31) точно соответствует модели Левгезера [81], которая воспроизводит кинетику *идеализированного* перехода системы из фазы переохлажденной жидкости в стекольное состояние, а в частном случае с p = 3 уравнение (3.3.31) [где $F_s(k, t)$ представляет собой автокоррелятор спиновых операторов] согласуется с моделью, описывающей особенности кинетики *идеализированного* спин-стекольного перехода [82].

Переход переохлажденной жидкости в стекольную фазу может рассматриваться как *кинетический* переход, где параметры стеклования – критическая температура T_c (или критическая плотность ρ_c) – зависят от скорости охлаждения (скорости сжатия) системы, в то время как межчастичное взаимодействие отчасти обуславливает устойчивость стекольной фазы [83]. Определение критической температуры T_c (критической плотности ρ_c) будет связываться с дальневременным поведением автокорреляционной функции $F_s(k,t)$, а также функции $M_2(k,t)$, которое может быть оценено с помощью параметра неэргодичности [177].

§3.4 Параметр неэргодичности

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

$$\lim_{t \to \infty} F_s(k, t) = f. \tag{3.4.32}$$

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

$$\widetilde{F}_s(k,s) = \int_0^\infty d\tau \ e^{-s\tau} F_s(k,\tau) \tag{3.4.33}$$

выражению (3.4.32) соответствует предел

$$\lim_{s \to 0} \widetilde{F}_s(k,s) = \int_0^\infty dt \ f e^{-st} = \frac{f}{s}.$$
 (3.4.34)

Применяя преобразование Лапласа к (3.2.23), с учетом (3.4.32) найдем низкочастотную асимптотику функции $\widetilde{M}_2(k,t)$:

$$\lim_{s \to 0} s \widetilde{M}_2(k, s) = \frac{f}{1 - f}.$$
(3.4.35)

С другой стороны, из уравнения (3.3.29) получаем

$$\lim_{s \to 0} s \widetilde{M}_2(k, s) = v_1 f + v_2 f^p.$$
(3.4.36)

Объединяя (3.4.35) и (3.4.36), находим выражение

$$v_2 f^{p-1}(1-f) + v_1(1-f) - 1 = 0,$$
 (3.4.37)

которое указывает на то, 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

$$\lim_{p \to 1} f = 1 - \frac{1}{v_1 + v_2},\tag{3.4.38}$$

где должно выполняться условие $v_1 + v_2 \ge 1$. При p = 2 из (3.4.37) находим выражение

$$f = \frac{1}{2v_2} \left[v_2 - v_1 \pm \sqrt{(v_1 - v_2)^2 - 4v_2(1 - v_1)} \right], \qquad (3.4.39)$$

которое описывает витрификацию в соответствии с модифицированной моделью Левгезера (с.340, [83]). При p = 3 получаем кубическое уравнение, описывающее спин-стекольный переход (с.341, [83])¹,

$$f^{3} - f^{2} + \frac{v_{1}}{v_{2}}f + \frac{1 - v_{1}}{v_{2}} = 0$$
(3.4.40)

с корнями

$$f_1 = A + B + \frac{1}{3}, \quad f_{2,3} = -\frac{A+B}{2} \pm i\frac{A-B}{2}\sqrt{3} + \frac{1}{3},$$
 (3.4.41)

где

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

§3.5 Простейшие модели

Рассмотрим решение уравнения (3.3.31) для одной из самых простых моделей, соответствующей p = 1 и $v_1 + v_2 = 1$. В этом случае уравнение (3.3.31)

 $^{^1{\}rm B}$ этом случа
еfсоответствует параметру Эдвардса-Андерсона (с.405, [83]).

принимает вид:

$$\frac{d^2 F_s(k,t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) F_s(k,t) + \nu(k) \frac{dF_s(k,t)}{dt} + \Omega_1^2(k) \int_0^t d\tau \ F_s(k,t-\tau) \frac{dF_s(k,\tau)}{d\tau} = 0.$$
(3.5.42)

Действуя на уравнение оператором преобразования Лапласа, получаем квадратное уравнение

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

с решением

$$\widetilde{F}_s(k,s) = \frac{-([s^2 + s\nu(k)] \pm \sqrt{[s^2 + s\nu(k)]^2 + 4[s + \nu(k)]s\Omega_1^2(k)}}{2s\Omega_1^2(k)}.$$
 (3.5.43)

Временна́я область, ограниченная $1/\Omega_1(k)$, может быть охарактеризована параметром малости $\xi = 4\Omega_1^2(k)/[s^2 + s\nu(k)]$. Разлагая подкоренное выражение в (3.5.43) с учетом $|\xi| \ll 1$

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

получаем

$$\widetilde{F}_s(k,s) = \frac{1}{s} - \frac{\Omega_1^2(k)}{s^2(s+\nu(k))}.$$
(3.5.44)

Применяя обратное преобразование Лапласа к последнему выражению, с учетом (3.1.11) находим

$$F_s(k,t) = 1 + \frac{(v_s k)^2}{\nu(k)^2} \left[1 - \exp\left(-\nu(k)t\right)\right] - \frac{(v_s k)^2 t}{\nu(k)}.$$
(3.5.45)

Релаксационное поведения вида (3.5.45) может быть справедливым лишь на коротких временны́х масштабах, $\tau \ll 1/(v_s k)$.

В случае, когда $\nu(k) = 0$, выражение (3.5.43) принимает вид

$$\widetilde{F}_{s}(k,s) = \frac{-s \pm \sqrt{s^{2} + 4\Omega_{1}^{2}(k)}}{2\Omega_{1}^{2}(k)}.$$
(3.5.46)

С помощью обратного преобразования Лапласа находим точный вид ВКФ в этом случае:

$$F_s(k,t) = \frac{1}{v_s k t} J_1(2v_s k t).$$
(3.5.47)

Такое релаксационное поведение точно соответствует модели, предложенной в работах [77, 87].

§3.6 Соответствие с релаксацией по "критическому закону" и релаксацией фон Швейдлера

Релаксационная функция системы вблизи температуры стеклования T_g характеризуется наличием в окрестности $F_s(k,t) = f \neq 0, t \in [t_1;t_2]$, участков, где временная зависимость воспроизводится следующими функциями:

$$F_s(t) = f + h(t/\tau_0)^{-a}, \qquad (3.6.48)$$

$$F_s(t) = f - h(t/\tau_0)^b.$$
(3.6.49)

Здесь $F_s(t) = F_s(k, t), k$ – фиксировано, 0 < a, b < 1, величина τ_0 определяет релаксационный масштаб [177]. Выражение (3.6.48) называют критическим законом, а зависимость (3.6.49) известна как релаксация фон-Швейдлера. Покажем, что асимптотические решения, получаемые в рамках приближений взаимодействующих мод, соответствуют (3.6.48) и (3.6.49).

Рассмотрим частный случай p = 2, $\nu(k) = 0$ и $v_1 = 0$ [83]. Уравнение (3.3.31) в этом случае принимает вид

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

Применяя преобразование Лапласа к (3.6.50), получаем

$$\frac{F_s(s)}{1 - s\widetilde{F}_s(s)} = \frac{s}{\Omega_1^2} + v_2 LT \left[F_s(t)^2 \right], \qquad (3.6.50)$$

где *LT*[...] 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

$$\widetilde{F}_s(s) = \frac{f}{s} + \widetilde{g}(s). \tag{3.6.51}$$

Подставляя (3.6.51) в (3.6.50) и раскладывая правую сторону в (3.6.50) в ряд по малому параметру $\varepsilon = s \tilde{g}(s),$

$$\frac{f+\varepsilon}{1-f-\varepsilon} = \frac{f}{1-f} + \frac{\varepsilon}{(1-f-\varepsilon)^2} + \frac{\varepsilon^2}{(1-f-\varepsilon)^3} + \mathcal{O}(\varepsilon^3), \qquad (3.6.52)$$

получаем

$$\frac{f}{1-f} - v_2 f^2 - v_2 s LT \left[g(t)^2 \right] + \frac{s \tilde{g}(s)^2}{(1-f)^3} = 0.$$
(3.6.53)

С учетом (3.4.37) уравнение (3.6.53) принимает вид

$$s\tilde{g}(s)^2 = v_2(1-f)^3 LT \left[g(t)^2\right].$$
 (3.6.54)

Как видно, решением уравнения (3.6.54) может являться функция g(t) [и/или $\tilde{g}(s)$] вида

$$g(t) = a_0 t^{-a},$$
 (3.6.55)
 $\tilde{g}(s) = a_0 \Gamma(1-a) s^{a-1},$

где $\Gamma(\ldots)$ – есть Гамма-функция. Тогда из (3.6.54) получаем

$$\frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = v_2(1-f)^3.$$
(3.6.56)

В случае

$$g(t) = -b_0 t^b,$$
 (3.6.57)
 $\tilde{g}(s) = -b_0 \Gamma(b+1) s^{1-b}$

находим

$$\frac{\Gamma^2(b+1)}{\Gamma(2b+1)} = v_2(1-f)^3.$$
(3.6.58)

Выражения (3.6.56) и (3.6.58) связывают параметр взаимодействия v_2 и параметр неэргодичности f с показателями a и b [83].

§3.7 Сравнение с результатами моделирования атомарной динамики (динамики частиц)

§3.7.1 Металлический расплав Fe₅₀Cr₅₀

Выполним сопоставление развитого подхода с данными моделирования атомарной динамики металлического расплава $Fe_{50}Cr_{50}$ в окрестности стекольного перехода, полученными Р.М. Хуснутдиновым. Исследуемая система состояла из N = 4000 атомов, находящихся в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие между атомами осуществлялось через многочастичный потенциал CD-EAM [179]:

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i = \sum_{i=1}^{N} \left[F_{\alpha_i}(\varrho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{\alpha_i, \beta_j}(r_{i,j}) \right], \quad \alpha, \beta \in \{Fe, Cr\} \quad (3.7.59)$$

где F_{α} – многочастичная функция для атома α-типа, $V_{\alpha,\beta}$ – парный потенциал межчастичного взаимодействия между атомами. Полная электронная плотность *i*-го атома определяется как

$$\varrho_i = \sum_{j \neq i} \varrho_{\alpha_j}(r_{ij}). \tag{3.7.60}$$

Моделирование динамики выполнялось в изотермически-изобарическом ансамбле (NpT) при нулевом давлении. Интегрирование уравнений движения атомов осуществлялось с помощью алгоритма интегрирования Верле в скоростной форме с временны́м шагом $\Delta \tau = 10^{-15}$ с. Для удержания системы в термодинамическом равновесии был использован термостат и баростат Берендсена с параметром взаимодействия 10^{-14} с [180]. Из жидкого состояния при температуре T = 3000 K система была охлаждена до температур (ниже температуры плавления T_m), соответствующих фазе переохлажденной жидкости и стекольной фазе (см. таблицу 3.1). Скорость охлаждения составляла $dT/dt = 10^{13}$ K/c, что позволило избежать кристаллизации системы [209]. После охлаждения система уравновешивалась на временно́м интервале в 100 000 Δ*τ*. Вычисление динамических характеристик и усреднение равновесных структурных и динамических свойств осуществлялось на интервале в 1 000 000 Δ*τ*.

Таблица 3.1: Значения параметров, используемых в теоретическом описании некогерентной функции рассеяния для атомов железа и хрома: частотных параметров $\bar{\Omega}_1^2 = \alpha k_B T k^2 / m$ (10²⁶ c⁻²) и ν (10¹³ c⁻¹), где $\alpha = 1.41$, k = 3.09 Å⁻¹, весовых параметров v_1 и v_2 и показателя p.

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

Для сравнения теоретических предсказаний с результатами моделирова-



Рис. 3.7.1: Температурные зависимости парциальных некогерентных функций рассеяния для атомов железа и атомов хрома при значении волнового числа $k = 3.09 \text{ Å}^{-1}$. Маркерами представлены данные компьютерного моделирования атомарной динамики, полученные Р.М. Хуснутдиновым. Сплошной линией – результаты теоретических расчетов.

ния запишем уравнение (3.3.31) в дискретном виде:

$$z_{n} + \Omega_{1}^{2}(k) x_{n} + \nu(k) y_{n} + \tau \Omega_{1}^{2}(k) \sum_{i=0}^{n} [v_{1} x_{i} + v_{2} x_{i}^{p}] y_{n-i} = 0,$$

$$y_{n+1} = \tau z_{n} + y_{n},$$

$$x_{n+2} = \tau y_{n+1} + x_{n},$$
(3.7.61)

где $x = F_s(k, t)$. Последовательно решая данную систему уравнений с начальными условиями $x_0 = 1, y_0 = 0$, которые соответствуют свойствам (1.3.33), находим $F_s(k, t)$. Значения параметров, используемых в расчетах, представлены в таблице 3.1.

Величина $\Omega_1^2(k) = k_B T k^2/m$ рассчитывалась точно; m – масса атома, температура $T \in [100; 3000]$ К, волновое число k = 3.09 Å⁻¹, где $2\pi/k$ соответствует области главного максимума в статическом структурном факторе S(k); значение $\tau = 10^{-15}$ с 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 поправочным коэффициентом α в характеристической частоте, $\bar{\Omega}_1^2(k) = \alpha \Omega_1^2(k)$ (см., например, [182]), где α определялось из сопоставления с коротковременным поведением корреляционной функции, $\alpha = 2(1-F_s(k,t))/(\Omega_1^2(k)t^2),$ $\Omega_1^2(k)t^2 \ll 1.$

На рисунке 3.7.1 временные зависимости парциальных (для атомов Fe и Cr) функций некогерентного рассеяния, найденные из моделирования при значении волнового числа $k = 3.09 \text{ Å}^{-1}$ и различных температурах, сравниваются с теоретическими результатами. Из рисунка видно, что теория точно воспроизводит результаты моделирования при всех рассмотренных температурах. При этом с приближением к стекольному переходу теория в полном соответствии с результатами моделирования позволяет воспроизвести воз-

никновение в некогерентной функции рассеяния двухступенчатого релаксационного режима. Из рисунков видно, что плато в $F_s^{\alpha}(k,t)$ ($\alpha \in \{Fe, Cr\}$) появляется при температуре $T \approx 1500$ К. С дальнейшем охлаждением при температуре 500 К $< T_g < 1~000$ К наблюдается переход в неэргодическую стекольную фазу.

Важным является результат, показывающий появление нецелых значений показателя p, которые в рассмотренной температурной области изменяются в диапазоне $1.2 \leq p \leq 2.1$. Структурная релаксация подобного рода связывается с медленными атомарными перемещениями, происходящими на значительных временных масштабах. Согласие теоретических расчетов с данными моделирования на всей временной шкале свидетельствует о том, что представленная теоретическая концепция, развитая в рамках самосогласованного подхода, представленного в Главе 1, корректным образом обобщает идеализированные вариации приближения взаимодействующих мод В. Гетце с коллегами [34], которые не позволяют полностью воспроизводить экспериментально наблюдаемый характер α —релаксации [177].

§3.7.2 Коллоидный раствор

Исследуемый коллоидный раствор представлял собой бинарную смесь, состоящую из N = 10~976 частиц, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями [183]. Взаимодействие между частицами осуществлялось через парный сферический потенциал Дерягина-Ландау-Вервея-Овербэка (ДЛВО) [184]:

$$V_{AB} = \epsilon \left[C_1 \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{36} - C_2 \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 + C_3 \frac{e^{-r/\xi}}{r/\xi} \right], \qquad (3.7.62)$$

где $C_1 = 3.56, C_2 = 7.67, C_3 = 36.79, \xi = 0.49, \epsilon = 1$ и $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$, где $\sigma_A = 1$, а $\sigma_B = 0.8$ [185, 186, 187]. Вид потенциала представлен на рисунке 3.7.2. Во вставке к рисунку изображена мгновенная конфигурация частиц системы при температуре $T = 0.05\epsilon/k_B$ и объемной плотности $\phi =$



Рис. 3.7.2: ДЛВО-потенциал межчастичного взаимодействия: сплошная линия – энергия взаимодействия между частицами сорта *A*; точечная линия – энергия взаимодействия между частицами сорта *B*; пунктирная линия – взаимодействие между частицами сорта *A* и *B*. Вставка: Мгновенная конфигурация частиц системы при *T* = $0.05\epsilon/k_B$ и ϕ = 0.13. Серым цветом изображены частицы сорта *A*, черными точками условно изображены частицы сорта *B*.

 $\pi\sigma^3 N/6L^3 = 0.13$. Для удобства все величины измеряются в приведенных единицах: длины – в единицах σ , температура – в единицах $k_B T/\epsilon$, время – в единицах $\tau_0 = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$, где m – есть масса частицы. Для сокращения времени вычислений взаимодействие частиц на расстояниях, превышающих $r_c = 3.5\sigma$, не учитывалось.

Интегрирование уравнений движения частиц было выполнено с помощью алгоритма Верле́ в скоростной форме с временным шагом $\Delta \tau = 0.01 \tau_0$. Моделирование осуществлялось в каноническом ансамбле с термостатом Нозе́-Гувера. Временно́й масштаб численного эксперимента составлял 20 000 τ_0 . Система приводилась в состояние равновесия в течение $t = 10\ 000\tau_0$. При вычислении средних $\langle \ldots \rangle$ операция усреднения выполнялась по всем частицам си-



Рис. 3.7.3: (а) Среднеквадратичное смещение при объемной плотности $\phi = 0.13$ и различных температурах. Вставка в рисунке: перколяционный кластер, характерный для гелевой фазы. (b) Некогерентная функция рассеяния при волновом числе $k = 7.24\sigma^{-1}$. Вставка: Кластеры, характерные для золь-фазы. Кривая 1 соответствует $T = 0.05 \epsilon/k_B$, 2 – $T = 0.1 \epsilon/k_B$, 3 – $T = 0.15 \epsilon/k_B$, 4 – $T = 0.2 \epsilon/k_B$, 5 – $T = 0.3 \epsilon/k_B$, 6 – $\propto \exp[-(t/\tau)^{\beta}]$ с показателем $\beta = 1.15$.

стемы. Исследования проводились для области температур $T \in [0.05; 0.4]\epsilon/k_B$ и объемных плотностей $\phi \in [0.1; 0.13]$.

Обнаружение кластеров в исследуемой системе осуществлялось на основе критерия Стиллинжера [188]. В соответствии с этим критерием две частицы принадлежат одному кластеру, если расстояние между ними $r \leq 1.4\sigma$. Структурный анализ выполнялся на основе радиального распределения частиц q(r).

На рисунке 3.7.3 представлены среднеквадратичное смещение $\langle r_s^{(2)}(t) \rangle$, а также временная зависимость некогерентной функции рассеяния $F_s(k,t)$ при

различных температурах и значении волнового числа $k = 7.24\sigma^{-1}$, которое соответствует первому максимуму в статическом структурном факторе S(k). С уменьшением температуры во временны́х зависимостях обеих величин, $\langle r_s^{(2)}(t) \rangle$ и $F_s(k,t)$, появляется плато, что указывает на практически отсутствующую диффузию частиц. Структурный анализ обнаруживает, что данная особенность непосредственно связана с переходом системы в гелевую фазу и появлением перколяционных кластеров – групп связанных частиц, пронизывающих всю систему (см. вставки на рисунке 3.7.3).

Теоретические расчеты временны́х зависимостей $F_s(k,t)$ с помощью уравнения (3.3.31) обнаруживают точное соответствие с результатами моделирования динамики частиц. При этом оказывается, что показатель степени р, используемый в качестве подгоночного параметра и входящий в уравнение (3.3.31), изменяется от p = 1.8 (при $T = 0.05\epsilon/k_B$) до p = 1.95 (при $T = 0.2\epsilon/k_B$). Несмотря на внешнее сходство функций некогерентного рассеяния $F_s(k,t)$ в переохлажденных жидкостях вблизи стекольного перехода (рисунок 3.7.1) и коллоидных растворах вблизи золь-гель-перехода (рисунок 3.7.3), физические механизмы структурной релаксации являются отличными. Если при приближении к стекольному переходу атомарная динамика переохлажденной жидкости начинает характеризоваться выраженными колебательными модами – атомы совершают колебательные движения в окружении ближайших "соседей", что отражается на возникновении плато в средне-квадратичном смещении и функции рассеяния, то в коллоидном растворе вблизи золь-гель-перехода колебательные моды обеспечиваются связанностью частиц в перколяционных кластерах. Кроме этого, при переходе в гель-фазу замедление в структурной релаксации проявляется в дальневременном поведении функции $F_s(k,t)$, которая при $T \leq T_c$ воспроизводится функцией Кольрауша – "растянутой экспонентой":

$$F_s(k,t) \propto \mathrm{e}^{-(t/\tau)^{\beta}},$$

где $\beta < 1$.

§3.8 Динамическая неоднородность

В случае равновесных однородных систем (жидкости, равновесные растворы и т.д.) движение частиц описывается диффузионным уравнением [178]

$$D\nabla^2 P(r,t) = \partial P(r,t) / \partial t, \qquad (3.8.63)$$

решение которого имеет следующий вид:

$$P_0(r,t) = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi \langle r_s^{(2)}(t) \rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle r_s^{(2)}(t) \rangle}\right), \qquad (3.8.64)$$

где $\langle r_s^{(2)}(t) \rangle$ – есть второй момент функции P(r,t), определяющий среднеквадратичное смещение частиц. Динамика системы, характеризующаяся плотностью вероятности P(r,t) вида (3.8.64), является однородной [171]. В такой системе отсутствует разделение на группы частиц, перемещающихся с различными характеристическими скоростями.

Как видно из уравнения (3.8.64), P(r,t) определяется через функцию Гаусса, и набор четных пространственных моментов величины P(r,t)

$$\langle r_s^{(n)}(t) \rangle = \int_0^\infty r^n P(r,t) \, dr, \quad n = 0, \ 2, \ 4, \ \dots$$
 (3.8.65)

принимает конкретные значения:

$$\langle r_s^{(0)}(t) \rangle = 1,$$
 (3.8.66)

$$\langle r_s^{(4)}(t) \rangle = \frac{5}{3} \langle r^2(t) \rangle^2,$$

$$\langle r_s^{(6)}(t) \rangle = \frac{35}{9} \langle r^{(2)}(t) \rangle^3,$$

Набор моментов вида (3.8.66) может быть представлен в общем виде:

$$\langle r_s^{(n)}(t) \rangle = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (n+1)}{3^{n/2}} \langle r^2(t) \rangle^{n/2}.$$
 (3.8.67)

Следовательно, любое проявление эффектов динамической неоднородности (негауссовости) [171], выражаемых в отклонении наблюдаемого поведения системы от поведения, описываемого уравнением (3.8.64), будет отражаться в значениях моментов $\langle r_s^{(n)}(t) \rangle$. Оценку таких эффектов удобно осуществлять, используя безразмерные величины, определяемые через отношение моментов различных порядков

$$\alpha_n(t) = \frac{3}{n+3} \frac{\langle r_s^{(n+2)}(t) \rangle}{\langle r_s^{(n)}(t) \rangle \langle r_s^{(2)}(t) \rangle} - 1.$$
(3.8.68)

В случае n = 2 величина

$$\alpha_2(t) = \frac{3}{5} \frac{\langle r_s^{(4)}(t) \rangle}{\langle r_s^{(2)}(t) \rangle^2} - 1.$$
(3.8.69)

точно соответствует параметру негауссовости, введенному А. Рахманом [189], Из выражения (3.8.69) видно, что в случае однородной динамики, характеризуемой распределением вида (3.8.64), параметр $\alpha_2(t)$ будет равен нулю, $\alpha_2(t) = 0$. Увеличение значений параметра будет непосредственно характеризовать возникновение в системе динамической неоднородности.

С другой стороны, динамическая неоднородность также должна проявляться в поведении многочастичных корреляционных функций. Так, например, динамическая восприимчивость, характеризующая четырехчастичные корреляции, может быть определена как [171]

$$\chi_4(r,t) \propto \int \int d\vec{r_1} d\vec{r_2} \rho(d\vec{r_1},0) \rho(d\vec{r_2},t) g_4(\vec{r_1},\vec{r_2},t).$$
(3.8.70)

§3.9 Температура геляции и динамическая неоднородность коллоидного раствора

На рисунке 3.9.4 представлена временна́я зависимость параметра негауссовости $\alpha_2(t)$ при различных температурах. Из рисунка видно, что на малых временах, соответствующих свободному движению частиц, параметр негауссовости равен нулю, $\alpha_2 \approx 0$. С увеличением временного масштаба параметр



Рис. 3.9.4: Временная зависимость параметра негауссовости при постоянной объемной плотности $\phi = 0.13$ и различных температурах.

α₂ начинает принимать значения, отличные от нуля, а затем – затухает. Следует отметить, что подобная особенность в параметре негауссовости была обнаружена в случае модельных необратимых (химических) гелях при низких температурах, где взаимодействие частиц осуществлялось через нелинейный упругий потенциал [190].

С уменьшением температуры и переходе в гелевую фазу в $\alpha_2(t)$ появляется выраженный пик, располагающийся на тех же временны́х масштабах, на которых возникает плато в $\langle r_s^{(2)}(t) \rangle$ и $F_s(k,t)$. Эта особенность указывает на то, что неоднородность в динамике исследуемой системы связана с выраженными колебательными процессами. Интересным является то, что появление дополнительного выраженного максимума в α_2 также характеризует переход системы в гелевую фазу. Это следует из рассмотрения положения максимума в параметре негауссовости при различных ϕ и T, которое определяет временной масштаб, где отклонение в P(r,t) от гауссового распределения становится наиболее выраженным [191, 192].



Рис. 3.9.5: (а) Температурная зависимость временного масштаба τ_{ng} , на котором наблюдается максимум в параметре негауссовости и теоретические кривые $\mathcal{A}T^{-\gamma}$, где $\gamma = 1.1$ для гель-фазы и $\gamma = 7.5$, 6.6, 6.1 для золь-фазы при объемных плотностях $\phi = 0.1$, 0.11 и 0.13 соответственно. (b) Температурная зависимость величины $f_N(T)$ при постоянных значениях объемной плотности, а также теоретические кривые $(T_g - T)^{\beta}$, где $\beta = 0.1$. Соответствие между обозначениями и объемными плотностями на обоих рисунках является одинаковым.

На рисунке 3.9.5(а) показана температурная зависимость положения максимума в параметре негауссовости, $\tau_{ng}(T)$, при различных объемных плотностях $\phi = 0.1, 0.11$ и 0.13. Из рисунка видно, что для всех рассмотренных значений плотности ϕ величина $\tau_{ng}(T)$ характеризуется степенной зависимостью, $\mathcal{A}T^{-\gamma}$, где параметр \mathcal{A} зависит от плотности системы. При золь-гель переходе наблюдается выраженный перегиб в $\tau_{ng}(T)$, появление которого обусловлено качественными изменениями в микроскопической динамике системы [193]. Следует отметить, что положение перегиба на графике соответствует температуре перехода в гелевую фазу $T_g = 0.2 \pm 0.02, 0.16 \pm 0.05$ и $0.12 \pm 0.05 \epsilon/k_B$ при объемных плотностях $\phi = 0.13, 0.11$ и 0.1.

С другой стороны, для определения температуры геляции можно рассмотреть температурную зависимость приведенного размера наиболее крупного



Рис. 3.9.6: Плотность вероятности смещения частицы P(r,t) для системы при температуре $T = 0.05 \ \epsilon/k_B$ и плотности $\phi = 0.13$: (a) P(r,t) за время t = 1, 2 и $10^3 \tau_0$, а также $t = \tau_{ng} = 110 \tau_0$. Сплошные линии отображают результаты моделирования динамики системы; пунктирные линии – подгонка результатов моделирования уравнением (3.8.64) методом наименьших квадратов. (b) Гистограмма – результат моделирования, пунктирные линии отображают отдельные вклады уравнения (3.9.73), получаемые в результате подгонки к данным моделирования.

кластера

$$f_N(T) = \mathcal{M}(T)/N, \qquad (3.9.71)$$

где \mathcal{M} – есть число частиц, формирующих кластер. Вблизи золь-гель перехода величина $f_N(T)$ определяет порог геляции и описывается степенным законом

$$f_N(T) \propto (T_g - T)^{\beta}, \qquad (3.9.72)$$

где показатель β не зависит от плотности [194, 195]. На рисунке 3.9.5(b) представлена температурная зависимость величины $f_N(T)$ при различных плотностях, найденная на основе данных моделирования. Сопоставление уравнения (3.9.72) с результатами моделирования обнаруживает следующие значения критической температуры: $T_g = 0.18 \pm 0.02$, 0.14 ± 0.05 и $0.12 \pm 0.05 \epsilon/k_B$ при $\beta = 0.1$. Как видно, такие значения температуры T_g хорошо согласуются с найденными через параметр негауссовости [см. рисунок 3.9.5(a)].

На рисунке 3.9.6(а) представлена плотность вероятности смещения части-



Рис. 3.9.7: Среднеквадратичное смещение при объемной плотности $\phi = 0.13$ и температурах $T = 0.05 \epsilon/k_B$ и $0.07 \epsilon/k_B$, вычисленное для группы быстрых частиц (сплошные линии) и медленных частиц (прерывистые линии).

цы P(r,t) для системы при температуре $T = 0.05 \epsilon/k_B$ и плотности $\phi = 0.13$ в различные моменты времени. Как видно из рисунка, гауссово распределение (3.8.64) не позволяет точно воспроизвести результаты моделирования. Отклонение от гауссового поведения свидетельствует о том, что в системе могут существовать различные группы частиц с некоторыми определенными характеристическими скоростями. Так, для объяснения динамической неоднородности в Леннард-Джонсовской системы вблизи стекольного перехода было предложено разделение частиц на так называемые быстрые и медленные [171].

Учитывая, что плотность вероятности смещения частицы P(r,t) в момент времени t есть результат как быстрых, так и медленных частиц, то величину P(r,t) можно представить в виде

$$P(r,t) = k_{mob}P_0^{mob}(r,t) + k_{immob}P_0^{immob}(r,t), \qquad (3.9.73)$$

$$k_{mob} + k_{immob} = 1,$$

где $P_0^{mob}(r,t)$ и $P_0^{immob}(r,t)$ – есть гауссовы распределения вида (3.8.64), ха-

$T (\epsilon/k_B)$	k_{immob}	k_{mob}	$\langle r_{immob}^{(2)}(\tau_{ng}) \rangle$	$\langle r_{mob}^{(2)}(\tau_{ng}) \rangle$
0.05	0.890	0.11	0.05	0.15
0.07	0.800	0.20	0.05	0.18
0.10	0.853	0.15	0.07	0.15
0.15	0.857	0.14	0.12	0.41
0.20	0.803	0.20	0.21	0.60
0.30	0.663	0.34	0.28	0.80

Таблица 3.2: Весовые коэффициенты k_{mob} и k_{immob} и среднеквадратичные смещения частиц $\langle r_{mob}^{(2)}(\tau_{ng}) \rangle$ и $\langle r_{immob}^{(2)}(\tau_{ng}) \rangle$ при плотности $\phi = 0.13$ и различных температурах.

рактеризующие смещения быстрых и медленных частиц соответственно. Величины k_{mob} и k_{immob} определяют веса этих распределений.

Из рисунка 3.9.6(б) видно, что разложение вида (3.9.73) позволяет в нашем случае воспроизвести все особенности функции P(r, t), получаемой на основе моделирования динамики частиц. Значения параметров, входящих в разложение (3.9.73) и получаемых в результате сравнения с данными моделирования, представлены в таблице 3.2. Как видно из таблицы, микроскопическая динамика в системе определяется, главным образом, медленными частицами, вклад которых составляет $\sim 0.66 - 0.89$ %. При этом наиболее вероятное смещение быстрых частиц превышает наиболее вероятное смещение медленных частиц в $\sqrt{\langle r_{mob}^{(2)}(au_{ng}) \rangle} / \sqrt{\langle r_{immob}^{(2)}(au_{ng}) \rangle} \sim 2.8 - 3$ раз. С другой стороны, определение средне-квадратичного смещения отдельно для группы быстрых частиц и группы медленных частиц позволяет оценить непосредственно их эффективные коэффициенты диффузии $D=\lim_{t
ightarrow\infty}\langle r_s^{(2)}(t)
angle/6t$ на соответствующем временном масштабе [24]. Как видно из рисунка 3.9.7, на масштабах, где динамическая неоднородность наиболее выражена, диффузия медленных частиц практически отсутствует в отличии от быстрых частиц, в случае которых средне-квадратичное смещение характеризуется наклоном [177].

Глава 4

Исследование структурных фазовых переходов методом моделирования молекулярной динамики

§4.1 Методологические аспекты и некоторые определения

Исследование фазовых переходов представляет собой одну из наиболее важных и интереснейших задач физики конденсированного состояния [40]. Так, например, изменение физических, механических, реологических свойств материалов непосредственно связывается с фазовыми переходами [173]. В настоящее время самые разнообразные методы микроскопии, спектроскопии, дифракции применяются для того, чтобы получить детальные сведения о структурных фазовых переходах и ответить на вопросы следующего характера. Каким образом зарождаются фазовые переходы и каковы предпосылки начала формирования "новых" фаз? Каким образом протекают фазовые переходы? И, наконец, принципиальный вопрос: возможно ли управление протеканием фазового перехода в материале/системе?

Несмотря на то, что различные структурные фазовые переходы, такие как кристаллизация, испарение, конденсация и т.д., обусловлены совершенно

различными физическими процессами, тем не менее можно выделить некоторые особенности и режимы в их протекании, которые, в некотором роде, будут универсальными. Так, например, обычно предполагается, что переход из метастабильной (материнской) фазы начинается с нуклеации – появления устойчивых очагов роста новой фазы, которую будем называть дочерней. Зародыши новой фазы также будем называть кластерами. Это могут быть кристаллические зародыши (кластеры), возникающие в переохлажденной жидкой фазе, например, или зародыши жидкой фазы, появляющиеся в кристалле или паре. Предполагается, что зародыши дочерней фазы могут распадаться или расти, что определяется их размером. Такие соображения впервые были высказаны Д.У. Гиббсом. Так, достигая некоторого критиче*ского* размера r_c зародыш начинает устойчиво увеличиваться в размерах, в то время как зародышам размера $r < r_c$ энергетически выгодно растворится в материнской фазе. Кластеры, размеры которых превышают критический размер $r > r_c$, будем называть *сверхкритическими* кластерами. Кластеры с размерами $r < r_c$ будем обозначать как субкритические кластеры.

Вполне естественным образом можно ввести два временны́х масштаба. Время задержки нуклеации τ_0 определяет временно́й масштаб, на котором в системе появляется первый зародыш критического размера. Величина, характеризующая скорость появления сверхкритических кластеров в единице объема, есть скорость зародышеобразования или скорость нуклеации J. Тогда $\tau_J = 1/J_s V$ будет определять нуклеационный масштаб [40]. Также становится понятным, что поскольку скорость нуклеации J зависит от времени, то τ_0 – есть временно́й масштаб, на котором величина J принимает впервые отличное от нуля значение.

Важной особенностью процесса нуклеации в атомарных и молекулярных системах является то, что при умеренной глубине захода в метастабильную область, размер критического зародыша не превышает 10³ структурных единиц (атомов, молекул) [40]. Таким образом, процесс нуклеации может быть вполне доступен для исследования с помощью современных методов численного моделирования молекулярной/атомарной динамики и Монте-Карло моделирования [21, 25, 35]. Поскольку методы численного моделирования позволяют иметь полную информацию об исследуемой системе, включая 'траектории' частиц, их импульсы и энергии, то они, тем самым, дают великолепную возможность изучать начальные этапы структурных фазовых переходов, выявлять прекурсоры фазовых переходов с позиций атомарных и молекулярных взаимодействий. Несмотря на то, что эти методы исследования в настоящее время становятся все более популярными [196, 197, 198, 199, 200, 201, 202] – развиваются алгоритмы зонтичной выборки в рамках Монте-Карло моделирования для расчета свободной энергии (энергии нуклеации) [48], алгоритмы моделирования метадинамики [203], здесь приходится сталкиваться с рядом задач, связанных с развитием и приспособлением методов и подходов современной статистической физики и термодинамики применительно к трактовке данных моделирования атомарной/молекулярной динамики [35].

§4.2 Подходы в определении характеристик нуклеации при моделирования молекулярной динамики

Метод Костера.

В традиционных экспериментах скорость нуклеации определяется, как правило, на основе наблюдения и подсчета растущих кластеров новой фазы. Метод Костера [204] рассматривает нуклеацию и рост кластеров как взаимосвязанные процессы, которые непосредственно определяют эволюцию распределения кластеров по размерам. Тогда, если скорость роста кластеров известна, то на основе распределения, вычисленного в произвольный момент времени, можно определить время появления кластеров различных размеров и, тем самым, оценить скорость нуклеации. По сравнению с традиционными экспериментами методы компьютерного моделирования молекулярной/атомарной динамики позволяют детектировать не только сверхкритические кластеры крупных размеров, но и неустойчивые субкритические кластеры, характеризующиеся незначительным временем жизни.

Метод Бартелла.

Основные идеи метода, предложенного в работе [197], заключаются в следующем. Пусть система содержит достаточное число кластеров для того, чтобы определить распределение кластеров по размерам $N_n(t)$ как непрерывную величину. Обозначим через $F_n(t)$ долю кластеров размера n, приходящуюся на систему в целом в момент времени t:

$$F_n(t) = \frac{N_n(t)}{\int N_n(t)dn}.$$
(4.2.1)

Полагая, что процесс формирования в системе новой фазы является пуассоновым [197], можно записать

$$F_n(t) = 1 - \exp\left[-J_n V_n(t - \tau_n^{\text{lag}}),\right]$$
(4.2.2)

где J_n – скорость возникновения кластеров размера n, V_n – объем кластера размера n и τ_n^{lag} – время появления кластера размера n. Уравнение (4.2.2) имеет общий вид с уравнениями для скоростей химических реакций первого порядка и радиактивного распада ядер, характеризующихся некоторой временно́й задержкой. Очевидно, что это уравнение будет производить некорректные результаты при описании процессов зародышеобразования в начальный период фазового перехода, предшествующий режиму стационарной нуклеации.

Из выражения (4.2.2) видно, что при известных распределениях кластеров по размерам $N_n(t)$ и величине V_n становится возможным определение скоростей J_n , которые будут определяться непосредственно наклонами интерполяционных прямых на зависимостях $-\ln(1 - F_n(t))$ от времени t, а времена τ_n^{lag} – пересечениями этих линий с осью t. Наклон, при котором величина J_n перестает зависеть от размера n, определяет значение скорости стационарной нуклеации J_s , а минимальное значение n, при котором эта зависимость исчезает, соответствует критическому размеру n_c .

Статический структурный фактор и критический размер.

Рассмотрим метод, который может использоваться при исследовании кристаллической нуклеации. Структурный фактор S(k) представляет собой усредненную величину, характеризующую положение частиц (молекул, атомов) в системе относительно друг друга. Рост (упорядоченных) структур характерного линейного размера l должен отражаться в интенсивности S(k) при значениях волнового числа $q \sim l^{-1}$. Тогда кривые структурного фактора, соответствующие различным моментам времени процесса нуклеации, должны демонстрировать различное поведение при тех волновых числах, где происходит рост кластеров, а также накладываться и совпадать в области значений k, связанной с субкритическими кластерными масштабами [205]. В результате этого, для волновых чисел, превышающих $q_c \sim r_c^{-1}$, интенсивность S(k)становится независимой от времени. Это обусловлено тем, структуры размера, меньшего, чем q_c^{-1} не увеличиваются в размерах со временем. Значение волнового числа q_c , где кривые начинают совпадать, будет определять критический линейный размер $r_c \sim q_c^{-1}$.

Метод моментов потока.

Определим потоковую величину в пространстве размеров кластеров следующим образом [38]:

$$\phi_n(t) = \frac{J_n(t)}{J_s} \tag{4.2.3}$$

В пределе крупно-размерных кластеров величина $\phi_n(t)$ должна удовлетво-

рять условию интегральной вероятности. Это означает, что параметры, характеризующие нуклеационный процесс, могут быть выражены через моменты

$$M_n^{(k)} = \int_0^\infty t^k [1 - \phi_n(t)] dt.$$
(4.2.4)

Здесь нулевой момент определяет непосредственно время возникновения стационарной нуклеации τ_{lag} . Для потока $\phi_n(t)$ известны аналитические выражения, полученные в различных приближениях. Так в работе В. Шнейдмана [206] было предложено представить $\phi_n(t)$ в виде дважды экспоненциальной функции

$$\phi^{Sh}(\Theta) = \exp\left[-\exp\left(-\frac{\pi}{\sqrt{6}}\frac{\Theta - 1}{\sqrt{M_r - 1}}\right) - \gamma\right], \qquad (4.2.5)$$

где $\Theta = t/\tau_{\text{lag}}, \ \gamma = 0.5772...$ – постоянная Эйлера и M_r – есть приведенный момент:

$$M_r = \frac{2M_1}{M_0^2}.$$
 (4.2.6)

Другое выражение для потока было получено в работе [207]:

$$\phi^{Wu}(\Theta) = 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{\ln(\Theta\sqrt{M_r})}{\sqrt{2\ln M_r}}\right].$$
(4.2.7)

Следовательно, подбирая параметры J, M_r и τ_{lag} к данным для $\phi_n(t)$, можно выполнить их численную оценку.

Метод Ясуоко-Матсумото.

Метод Ясуоко-Матсумото [208] основан на рассмотрении зависящего от времени количества кластеров, чей размер превышает некоторое пороговое значение n^* , т.е.

$$f(n^*, t) = \sum_{n=n^*}^{n_{\max}(t)} N_n(t), \qquad (4.2.8)$$

где $n_{\max}(t) = \max_n [N_n(t)]$ – есть размер самого крупного кластера в момент времени t. Очевидно, что при $n^* = n_c$ уравнение (4.2.8) определяет полное число сверхкритических кластеров $f(n_c, t)$, сформированных к моменту времени t, в то время как

$$\frac{1}{V}\frac{\partial f(n_c,t)}{\partial t} \tag{4.2.9}$$

представляет собой зависящую от времени скорость нуклеации J(t). В режиме стационарной нуклеации скорость $J(t) = J_s = \text{const}$, определяемая наклоном временной зависимости величины $f(n_c, t)/V$, является также независящей от n^* для области сверхкритических кластеров, т.е. $n^* \ge n_c$. Следует отметить, что это будет справедливым лишь в случае, когда и скорость нуклеации, и скорость роста кластеров являются независимыми от времени и размера кластеров. В результате временные зависимости кривых $f(n^*, t)$ при различных $n^* \ge n_c$ должны быть сдвинуты, но иметь одинаковый наклон для режима стационарной нуклеации. Причем начало такой регулярности связывается с окрестностью критического размера n_c , что позволяет, тем самым, выполнить его оценку [209].

§4.3 Метод среднего времени первого появления

§4.3.1 Кинетика нуклеации и роста кластеров

Общие идеи метода среднего времени первого появления (СВПП) были сформулированы Л. Понтрягиным, А. Андроновым и А. Виттом в известной работе 1933-го года [50, 210, 211]. Примечательным является то, что впервые на возможность применения этого метода к анализу нуклеации было указано независимо друг от друга совсем недавно двумя исследовательскими группами в работах [212, 213]. В этих работах использование метода СВПП ограничивалось лишь частным, идеализированным случаем. В работах [214, 215, 216] нами впервые было показано, что метод СВПП может быть применен для исследования полной кинетики структурных фазовых переходов на основе данных моделирования молекулярной динамики, включая временной режим, предшествующий нуклеации, режимы стационарной и нестационарной ной нуклеации, а также режим роста зародышей новой фазы.

Предположим, что реакционная координата (или параметр порядка) nхарактеризует некоторый процесс активационного типа, связанный, например, с переходом из метастабильного состояния в равновесное, стабильное, $n \to n_1, n_2, n_3, \ldots, n \in \mathbb{R}$, где \mathbb{R} – есть область значений. В энергетическом ландшафте $\Delta G(n) \equiv \Delta G_n$ положения обоих состояний соответствуют минимумам, разделенным максимумом высоты ΔG_{n_e} , располагающемся в окрестности точки $n = n_c$, которая определяет критическое значение реакционной координаты. Таким образом, "преодоление" энергетического барьера ΔG_{n_e} по отношению к n будет характеризоваться временны́м масштабом τ_s (или скоростью перехода $1/\tau_s$). При этом, поскольку поведение параметра n(t) характеризуется стохастическими особенностями, то величина τ_s должна рассматриваться как вероятностная характеристика [220, 221].

Предположим, что имеется возможность отслеживать временну́ю эволюцию реакционной координаты $n_{\alpha}(t)$ в M независимых экспериментах, $\alpha \in [1, M]$ – номер эксперимента. Поскольку траектории $n_{\alpha}(t)$ – известны, то можно определить времена первого появления реакционной координаты с конкретным значением, $\tau_{\alpha}(n)$. Тогда средние времена первого появления значений будут представлять собой усреднения $\tau_{\alpha}(n)$ по M экспериментам,

$$\bar{\tau}(n) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{M} \tau_{\alpha}(n).$$
(4.3.10)

Положение первой точки перегиба (инфлекционной точки) в $\bar{\tau}(n)$ соответствует критическому значению n_c – что есть положение максимума ΔG_{n_c} на n-шкале [50]. Величина $\bar{\tau}(n_c)$ представляет собой наиболее вероятный временной масштаб появления критического значения в рамках статистики из M экспериментальных траекторий $n_{\alpha}(t)$. Это есть общий результат метода СВПП. Этот подход может быть развит для случая процессов нуклеации и роста зародыша. Нуклеация представляет собой типичный процесс активационного типа, характеризующий начальный этап фазового перехода в многочастичной системе, где общий процесс трансформации в новую фазу происходит через последовательные нуклеационные события. Здесь следующие временны́е характеристики появляются вполне естественным образом: время ожидания первого нуклеационного события (первого критического зародыша) в системе τ_1 и скорость нуклеации J(t). Как уже отмечалось выше, величина τ_1 будет определять временно́й масштаб, на котором скорость нуклеации впервые принимает ненулевое значение. Следовательно, имеем

$$J(\tau_1) = \frac{1}{V(t)\tau_1} \bigg|_{t=\tau_1},$$
(4.3.11)

где V – объем всей системы. Отметим, что режим стационарной нуклеации со скоростью нуклеации $J(t) = J_s$ может установиться в системе через некоторое время, которое оценивается временем индукции τ_{ind} [36].

В качестве реакционной координаты n выберем размер зародыша новой фазы $n_{\alpha i}(t)$, который будет характеризовать число атомов/молекул/частиц, формирующих зародыш в момент времени t. Здесь α – есть номер (метка) эксперимента; величина i указывает порядковый номер зародыша, появившегося в α -эксперименте. В каждом α -эксперименте необходимо сохранять траекторию i-го нуклеационного события – $n_{\alpha i}(t)$, $i = 1, 2, 3, \ldots$ – при условии, что конфигурации всех предыдущих траекторий [$n_{\alpha j}(t)$, j = 1, 2, ..., (i - 1)] игнорируются. Тогда по аналогии(4.3.10), из отдельных распределений $\bar{\tau}_{\alpha i}(n)$ генерируется набор

$$\bar{\tau}_i(n) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \tau_{\alpha i}(n), \quad i = 1, 2, 3, \dots,$$
(4.3.12)

где величина $\bar{\tau}_i(n)$ при фиксированном *i* представляет собой среднее время ожидания СВПП-кривая *i*-го зародыша с размером *n*. Таким образом, величина $\bar{\tau}_1(n)$ соответствует распределению СВПП для первого (самого крупного) зародыша, $\bar{\tau}_2(n)$ – для второго, и т.д.

Какая информация может быть извлечена, и какие величины могут быть определены из $\bar{\tau}_i(n)$?

- 1. Как следует из метода СВПП, первая точка перегиба на каждой кривой $\bar{\tau}_i(n)$, где величина $\partial \tau_i(n)/\partial n$ имеет максимум, будет определять критическое значение $n_c^{(i)}$ для каждой *i*-ой нуклеационной траектории. При относительно неглубоких уровнях метастабильности макроскопических систем обычно предполагается, что критический размер не зависит от времени, т.е. $n_c = n_c^{(i)}$. Это есть один из основных постулатов классической теории нуклеации [41]. Вполне очевидным представляется, что в реальных физических системах, выполнение этого условия может нарушаться (например, в системах очень малых размеров, где каждое нуклеационное событие будет существенно изменять значение свободной энергии системы [181, 209, 222, 223]). Представленный подход открывает возможность выполнить пересмотр этого положения классической теории нуклеации эмпирическим путем.
- Среднее время ожидания появления в системе *i*-го зародыша критического размера определяется величиной *\(\bar{\alpha}_i(n_c)\)*. Следовательно, следующее соотношение должно выполняться:

$$\bar{\tau}_1(n_c) \le \bar{\tau}_2(n_c) \le \bar{\tau}_3(n_c) \le \dots,$$
(4.3.13)

и величина $\bar{\tau}_1(n_c)$ – есть среднее время ожидания первого критического зародыша.

 Нестационарная скорость нуклеации может быть найдена непосредственно из определения как

$$J(t) = \frac{1}{V(t)} \frac{\partial i(t)}{\partial t} \bigg|_{t=\bar{\tau}}, \qquad (4.3.14)$$
где i – есть номер последнего нуклеационного события, случившегося на временном масштабе $\bar{\tau}$. Величина i(t) в этом выражении генерируется на основе $\bar{\tau}_i(n_c)$ последовательным подсчетом числа критических зародышей, поэтому она характеризует наиболее вероятное количество сверхкритических зародышей в момент времени $t = \tau$. Вполне очевидно, что выражение (4.3.14) определяет наиболее вероятное поведение J(t) в пределах статистики из M экспериментов.

4. Скорость стационарной нуклеации J_s может быть расчитана для линейного участка i(t) в соответствии с определением (4.3.14). При этом временной масштаб, предшествующий режиму стационарной нуклеации, характеризуется временем индукции τ_{ind}, которое определяется из пересечения линейной интерполяции i(t) в стационарном режиме,

$$\frac{i(t)}{V(t)} = J_s(t - \tau_{ind}), \qquad (4.3.15)$$

с осью t.

5. Инвертированная СВПП-кривая, т.е. $n_i(\bar{\tau})$, где $\bar{\tau}$ превышает временной масштаб *i*-го нуклеационного события, будет статистически воспроизводить наиболее вероятный закон роста *i*-го зародыша. Следовательно, такие параметры, как скорость роста зародыша и показатель степени могут быть определены из $n_i(\bar{\tau})$. Данный подход позволяет эмпирически определять наиболее вероятные кривые роста зародышей новой фазы, появляющихся в различные моменты времени. Отметим, что в соответствии с классическими представлениями обычно предполагается, что рост всех зародышей происходит одинаковым образом [41].

Следуя [41], закон роста зародыша можно представить в общем виде

$$R(t) = R_c + (\mathcal{G}_{cl}t)^{\nu}, \qquad (4.3.16)$$

где R – есть радиус зародыша в момент времени t после его появления с критическим размером R_c ; ν и \mathcal{G}_{cl} – показатель и фактор роста [209], величина \mathcal{G}_{cl} имеет размерность $[M^{1/\nu}/c]$. Тогда скорость роста будет определяться как $G(t) = \nu \mathcal{G}_{cl}^{\nu} t^{\nu-1}$, а ускорение можно записать в виде $a(t) = \nu(\nu - 1)\mathcal{G}_{cl}^{\nu} t^{\nu-2}$. Очевидно, что режим равномерного роста соответствует частному случаю $\nu = 1$, причем $G(t) = \mathcal{G}_{cl} = \text{const.}$ В противном случае, $\nu \neq 1$, процесс роста будет неравномерным. Учитывая, что объем зародыша есть $V(t) = c_g [R(t)]^3$ и $N(t) = \rho_{cl} V(t)$, где c_g – есть фактор формы зародыша и ρ_{cl} – численная плотность фазы зародыша, закон роста произвольного *i*-го зародыша можно представить в следующем виде:

$$\frac{n_i(t,\bar{\tau}_i)}{n_c^{(i)}} = \left[1 + \frac{\mathcal{G}_{cl}^{\nu}\bar{\tau}_i^{\nu}}{R_c^{(i)}} \left(\frac{t}{\bar{\tau}_i} - 1\right)^{\nu}\right]^3, \qquad (4.3.17)$$

Здесь $\bar{\tau}_i$ – есть время появления *i*-го зародыша критического размера. Тогда из подгонки выражения (4.3.17) к эмпирической СВВП-кривой можно извлечь характеристики роста зародыша: фактор формы c_g , а также параметры ν и \mathcal{G}_{cl} . В случае быстрого роста зародышей выражение (4.3.17) принимает вид [209]:

$$n_i(t, \bar{\tau}_i) \simeq n_c^{(i)} + c_g \rho_{cl} \mathcal{G}_{cl}^{3\nu} (t - \bar{\tau}_i)^{3\nu}, \qquad (4.3.18)$$

где $\nu > 0$.

§4.3.2 Случай мгновенного роста зародыша. Метод СВПП в рамках подхода Зельдовича-Френкеля

Рассмотрим случай, когда процесс трансформации в новую фазу проходит через быстрый рост единственного зародыша (*mononuclear mechanism*) [41, 40].

Согласно непрерывной схеме Зельдовича-Френкеля, процесс нуклеации описывается кинетическим уравнением Фоккера-Планка [39]:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_n}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \left\{ f(n)^{eq} g_n^+ \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{f(n,t)}{f(n)^{eq}} \right] \right\},\tag{4.3.19}$$

где $N_n(t)$ – есть распределение кластеров по размерам n, g_n^+ – есть скорость пристегивания мономеров к кластеру размера n, а величина

$$f(n)^{eq} = f_0^{eq} \exp(-\beta \Delta G_n)$$

определяет равновесное распределение кластеров по размеру, $\beta = 1/(k_B T)$.

Если рассматривать *n*-зависимость величины ΔG_n , режим нуклеации соотносится с окрестностью критического значения n_c . Разлагая в ряд Тейлора барьер нуклеации в этой окрестности

$$\Delta G_n = \Delta G_{n_c} + \sum_{k=2} \frac{(n-n_c)^k}{k!} \frac{\partial^k \Delta G_n}{\partial n^k} \bigg|_{n=n_c}, \qquad (4.3.20)$$

приближенное решение уравнения (4.3.19) в окрестности нуклеационного режима может быть представлено в виде

$$J_{n'}^{-1} = \frac{\exp(\beta \Delta G_{n_c})}{g_{n_c}^+ N_0^{eq}} \qquad (4.3.21)$$
$$\times \int_0^{n'} dn \, \exp\left[\beta \sum_{k=2} \frac{(n-n_c)^k}{k!} \frac{\partial^k \Delta G_n}{\partial n^k} \Big|_{n=n_c}\right].$$

Ряд в экспоненциале выражения (4.3.21) содержит информацию о "геометрии" барьера ΔG_n в окрестности максимума при $n = n_c$. Так, второй член ряда связан с фактором Зельдовича Z и характеризует кривизну барьера

$$-\frac{\beta}{2} \left. \frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2} \right|_{n=n_c} = \pi Z^2. \tag{4.3.22}$$

Далее, отношение третьего и второго членов,

$$\Delta G_{n=n_c}^{(3)} / 3\Delta G_{n=n_c}^{(2)}, \tag{4.3.23}$$

будет характеризовать ассиметричность барьера. Если отношение равно единице, то барьер является симметричным и его форма может быть аппроксимирована параболической *n*-зависимостью. В этом случае в разложении (4.3.21) достаточно ограничиться вторым членом, т.е. k = 2, что соответствует известному приближению Зельдовича. Здесь аналитическое решение для скорости стационарной нуклеации J_s может быть непосредственно получено из уравнения (4.3.19) с помощью метода СВПП [50], где средний временной масштаб первого появления кластера размера n, $\bar{\tau}_1(n)$, определяется через соотношение

$$\bar{\tau}_{1}(n) = \frac{1}{2J_{s}V} \{1 + \operatorname{erf}[\sqrt{\pi}Z(n - n_{c})]\}$$

$$= \frac{1}{2J_{s}V} \operatorname{erfc}[\sqrt{\pi}Z(n - n_{c})].$$
(4.3.24)

Здесь $\operatorname{erf}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ – есть функция ошибки.

В этом случае, как отмечалось выше, критическое значение n_c соответствует тому участку кривой $\bar{\tau}_1(n)$, где расположена первая точка перегиба, т.е. где первая производная $(\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n)_{n=n_c}$ имеет максимум (см. рисунок 4.3.1). Для частного решения уравнения (4.3.19) в виде (4.3.24) вследствие симметрии формы барьера нуклеации в окрестности n_c получаем непосредственно

$$\bar{\tau}_1(n=n_c)=1/(2J_sV).$$

При этом параметр Зельдовича может быть определен следующим образом

$$Z = J_s V \frac{\partial \bar{\tau}_1(n)}{\partial n} \bigg|_{n=n_c}.$$
(4.3.25)

Соответствующие геометрические построения представлены на рисунке 4.3.1. Уравнение (4.3.25) указывает на то, что меньшие значения $(\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n)_{n=n_c}$ при фиксированном $J_s V$ приводят к меньшим значениям параметра Зельдовича Z. С другой стороны, меньшим значениям параметра Зельдовича соответствует более пологая форма барьера нуклеации $\Delta G(n)$ в окрестности n_c .

В этом случае скорость стационарной нуклеации J_s может быть определена из СВПП-кривой как $J_s = 1/(\bar{\tau}_1(n)V)$ в точке $n = n_c$, где $(\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n)_{n>n_c}$ приближается к минимуму, и распределение $\bar{\tau}_1(n)$ начинает характеризоваться устойчивой *n*-зависимостью (см. рисунок 4.3.1). Таким образом, на основе



Рис. 4.3.1: Верхний: Схематичный рисунок СВПП-распределения для кластера размера n, полученного на основе данных моделирования (или экспериментальных). Области I и II соответствуют режимам нуклеации роста. Пологий наклон СВПП-кривой в точке перехода, $n = n_c$, указывает на сглаженную форму барьера нуклеации ΔG_n в окрестности n_c . Положение точки перегиба (темные кружки) определяет $\tau_s < 1/(2J_sV)$, что связывает са симметричностью барьера. Выраженный рост СВПП-кривой в области II возникает вследствие того, что временные масштабы нуклеации и роста зародыша являются сравнимыми по величине, и часть кривой в этой области в инвертированном виде, $n(\bar{\tau}_1)$, может быть использована для оценки кинетики роста зародыша. Нижний: Первая производная СВВП-распределения, $\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n$. Здесь максимум соответствует точке перегиба, которая располагается при $n = n_c$. Положение следующего экстремума (минимума) на зависимости ($\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n$)_{n>nc} соответствует нуклеационному масштабу τ_s . Вставка: Примеры траекторий роста зародыша, полученные из независимых численных экспериментов по моделированию молекулярной динамики.

известного СВПП-распределения $\bar{\tau}_1(n)$ можно непосредственно определить критический размер n_c , параметр Зельдовича Z и скорость стационарной нуклеации J_s через численный анализ СВПП-распределения.

Кинетика нуклеации оценивается временным масштабом $au_s = 1/(2J_sV)$, в

то время как кинетика роста зародышей – некоторым масштабом $\tau_{\rm gr}$. В случае, когда выполняется условие $\tau_s \gg \tau_{\rm gr}$, в СВПП-распределении $\bar{\tau}_1(n)$ появляется выраженное плато высоты $\tau_s = 1/(2J_sV)$, что значительно упрощает оценку скорости нуклеации. Если временные масштабы сопоставимы, $\tau_s \approx \tau_{\rm gr}$, то отчетливое разделение временных масштабов в СВПП-распределении исчезает.

§4.3.3 Сопоставление с подходом Ведекинда-Бартелла.

Как упоминалось выше, впервые применение метода СВПП к вычислению параметров нуклеации на основе данных молекулярно-динамических расчетов было выполнено независимо в двух группах [212, 213]. Однако, реализация подхода Ведекинда-Бартелла ограничивается лишь случаем стационарной нуклеации. При этом данный метод применим к специфическим случаям, включая рассмотренный в §4.3.2.

Подход Ведекинда-Бартелла [212, 213] предполагает обработку траектории роста лишь самого первого зародыша в системе. Тем самым, внимание фокусируется лишь на величине $\bar{\tau}_1(n)$. Согласно этому подходу скорость стационарной нуклеации определяется как

$$J_s \propto \frac{1}{2\bar{\tau}_1(n_c)}.\tag{4.3.26}$$

В действительности, выражение (4.3.26) оценивает обратное среднее время ожидания первого критического зародыша. Тем не менее, этот подход также может давать корректные значения J_s . Для этого необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$\bar{\tau}_{i+1}(n_c) - \bar{\tau}_i(n_c) = 2\bar{\tau}_1(n_c), \quad i = 1, 2, \dots,$$
 (4.3.27)

которое соответствует ситуации, когда число сверхкритических зародышей увеличивается со временем согласно зависимости

$$i(t)^{WB} = H(t - \tau_1) \left(\frac{t}{2\tau_1} + \frac{1}{2}\right),$$
 (4.3.28)

где $\tau_1 \equiv \bar{\tau}_1(n_c)$ и $H(\ldots)$ – есть функция Хевисайда. Отметим также, что в данном случае время индукции принимает отрицательные значения

$$\tau_{ind} = -\tau_1.$$

§4.4 Метод термодинамического интегрирования для вычисления барьера нуклеации и поверхностного натяжения

Расчеты таких термодинамических параметров как свободная энергия или же величин, характеризующих изменение свободной энергии в результате структурных трансформаций в системе, могут быть выполнены с помощью методов, развиваемых на основе Монте-Карло моделирования. При этом статистическая обработка возможных структурных конфигураций системы при заданных внешних условиях, реализуемая в рамках Монте-Карло-моделирования, позволяет выполнить соответствующие расчеты достаточно аккуратно. В качестве примера можно привести метод зонтичной выборки [48], применяемый для нахождения барьера нуклеации. Сложности в расчетах свободной энергии системы в рамках Монте-Карло-моделирования возникают в случае, когда мы имеем дело с неравновесной системой, или же когда дополнение обычного молекулярно-динамического расчета процедурой, связанной с вероятностной оценкой дальнейшей эволюции системы, является принципиально невозможным. Покажем, что данная задача может быть решена в рамках статистической обработки траекторий, генерируемых при моделировании молекулярной динамики.

Барьер нуклеации. Предположим, что система из N идентичных частиц, взаимодействующих через парно-аддитивный потенциал $U(r_{ij}) \equiv U_{ij}$, претерпевает фазовый переход из некоторого состояния (I) в состояние (II); температура *T* и давление *p* являются фиксированными, при этом реализуется *NpT*-ансамбль. Отметим, что условие о парно-аддитивных силах упрощает первичные расчеты, но не является необходимым: в дальнейшем можно сделать обобщение на произвольный потенциал межчастичного взаимодействия. Свободная энергия в этом случае определяется как

$$G = U + pV - TS,$$
 (4.4.29)

где *S* – есть энтропия. С другой стороны, в каноническом ансамбле (*NVT*-ансамбле) термодинамическим потенциалом является свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z, (4.4.30)$$

где *Z* – статистическая сумма:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\vec{p}^{N} d\vec{r}^{N} \exp\left[-\frac{H(\vec{r},\vec{p})}{k_{B}T}\right] =$$
(4.4.31)
$$= \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int d\vec{r}^{N} \exp\left[-\frac{\sum_{i< j}^{N} U_{ij}}{k_{B}T}\right].$$

При переходе системы из состояния (I) в состояние (II) совершается работа, определяемая разностью

$$F^{(II)} - F^{(I)}.$$

Пусть переход системы из (I) в (II) учитывается некоторым параметром λ , откалиброванным таким образом, что

при
$$\lambda = 0$$
 имеем $F^{(I)} \equiv F^{(I)}(\lambda = 0),$
при $\lambda = 1$ имеем $F^{(II)} \equiv F^{(II)}(\lambda = 1).$

Тогда для канонического ансамбля можно записать

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T} = -\frac{k_B T}{Z(N,V,T,\lambda)} \frac{\partial Z(N,V,T,\lambda)}{\partial \lambda} = (4.4.32)$$

$$= \frac{\int d\vec{r}^N \frac{\partial \sum_{i < j} U_{ij}(\lambda)}{\partial \lambda} \exp\left[-\frac{\sum_{i < j} U_{ij}(\lambda)}{k_B T}\right]}{\int d\vec{r}^N \exp\left[-\frac{\sum_{i < j} U_{ij}(\lambda)}{k_B T}\right]}.$$

В результате имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{N,V,T} = \left\langle \frac{\partial \sum_{i < j} U_{ij}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \qquad (4.4.33)$$

где $\langle ... \rangle_{\lambda}$ – есть усреднение по ансамблю независимых траекторий λ . Данное выражение определяет так называемую процедуру термодинамического интегрирования, предложенного Кирквудом. Оно также известно как λ разложение [24]. Это выражение указывает на то, что для нахождения изменения свободной энергии $F^{(II)} - F^{(I)}$ достаточно знать ансамбль траекторий, характеризующих изменения потенциальной энергии $U_{ij}(\lambda)$.

Очевидно, что если в состоянии (I) частицы распределены в системе однородно и формируют общую единую фазу, то

$$U^{(I)}(\lambda = 0) = N u_I,$$

где u_I – средняя потенциальная энергия для фазы (I) в расчете на одну частицу.

Предположим, что в некотором состоянии $\lambda \neq 0$ в системе находится кластер (зародыш) другой фазы, характеризующийся размером *n*. Если следовать рассуждениям классической теории нуклеации, то можно записать

$$U(\lambda) = (N - n)u_I + nu_{II}.$$
 (4.4.34)

Вполне очевидно, что если известна принадлежность частиц к той или иной фазе, то выражение (4.4.34) является вполне справедливым. Здесь u_{II} – есть средняя потенциальная энергия для фазы (II) в расчете на одну частицу. Если переход (I) \rightarrow (II) связан с формированием зародыша критического размера n_c , то параметр λ удобно выбрать в виде

$$\lambda = (n/n_c)^{1/3} \,. \tag{4.4.35}$$

Тогда получаем

$$U\lambda = (N - \lambda n_c)u_I + \lambda n_c u_{II} =$$

$$= Nu_I + \lambda n_c (u_{II} - u_I).$$
(4.4.36)

Следовательно, находим

$$\Delta F = F^{(II)}(\lambda = 1) - F^{(I)}(\lambda = 0) =$$

$$= \int_{0}^{1} \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda =$$

$$= \int_{0}^{1} \left\langle \frac{\partial \left\{ N[u_{I}(\lambda) - u_{I}(\lambda = 0)] + \lambda n_{c}[u_{II}(\lambda) - u_{I}(\lambda)] \right\}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda.$$
(4.4.37)

Отметим, что данное выражение может быть модифицировано на случай учета пограничного слоя.

На основе обработки данных моделирования молекулярной динамики возможно восстановление траектории роста первого зародыша новой фазы, n(t), при $n \leq n_c$. Это позволяет для каждого значения $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$ определить значения $u_I(\lambda)$ и $u_{II}(\lambda)$, где u_I рассчитывается лишь для частиц фазы I, а величина u_{II} – для частиц, формирующих непосредственно первый зародыш. Усреднение $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ осуществляется по различным молекулярно-динамическим итерациям.

Изменение свободной энергии Гельмгольца, определяемое соотношением (4.4.37), есть

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \tag{4.4.38}$$

где конфигурационный вклад учитывается через усреднение по величине λ. Этого достаточно в случае, когда изменения объема системы при переходе (I) → (II) являются незначительными. Тем не менее, вклад, связанный с изменением объема, также может быть учтен через

$$\Delta V = \langle [V(\lambda = 1) - V(\lambda = 0)] \rangle, \qquad (4.4.39)$$

где V – объем всей системы. Тогда изменение свободной энергии Гиббса есть

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta U - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V, \qquad (4.4.40)$$

где ΔF определяется соотношением (4.4.37), а величина ΔV – соотношением (4.4.39).

Поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение является величиной, определяющей межфазные свойства. Покажем, что на основе данных моделирования молекулярной динамики также можно выполнить оценку ее значений с помощью метода термодинамического интегрирования.

Как известно, поверхностная энергия *w* может быть определена как избыточная энергия, приходящаяся на единичную площадь поверхности, появление которой обусловлено недостатком "соседей" у поверхностных частиц по сравнению с частицами, находящимися в объеме. Если ограничиться рассмотрением "соседей" каждой частицы в пределах первой координационной сферы, то получаем следующее соотношение [39]

$$w = \frac{1}{2}u(\hat{r}_{ij})(z - z')n', \qquad (4.4.41)$$

где \hat{r}_{ij} – среднее расстояние между соседними частицами дочерней фазы, величина n' обозначает количество поверхностных частиц, приходящихся на единицу поверхности, z и z' являются первыми координационными числами для объемных и поверхностных частиц соответственно. Тогда поверхностное натяжение может быть оценено непосредственно через термодинамическое интегрирование

$$\sigma = -\int_{\lambda=0}^{1} \left\langle \frac{\partial w}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda.$$
(4.4.42)

Параметр λ представляет собой обезразмеренный размер зародыша, $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$, который равен нулю, если в системе отсутствуют зародыши новой фазы, и равен единице, если размер зародыша равен критическому размеру n_c . При обработке результатов моделирования молекулярной динамики под $\langle \ldots \rangle_{\lambda}$ подразумевается усреднение по ансамблю независимых траекторий при конкретном значении λ [214].

§4.5 Стационарная гомогенная нуклеация капель воды

Приведем результаты численного исследования гомогенной нуклеации и роста капель воды на основе молекулярно-динамических расчетов [209, 214, 215, 216, 217, 218, 219].

§4.5.1 Детали моделирования и численного расчета

Моделирование молекулярной динамики было выполнено для системы, состоящей из N = 8000 частиц (молекул), которые взаимодействовали через эффективный *mW*-потенциал, предложенный В. Молинеро и Е. Мур [224]. Система представляла собой кубическую ячейку с периодичными граничными условиями во всех направлениях. Шаг интегрирования составлял 1 фс. Расчеты были выполнены в *NpT*-ансамбле при давлении p = 1 атм. Давление и температура контролировались через баростат и термостат Нозе-Гувера.

Изначально было приготовлено 100 независимых образцов, где каждый образец был приведен в равновесие при температуре T = 900K на временном масштабе 50 пс (50 000 шагов моделирования). Соответствие систем фазе пара подтверждалась характерными радиальными распределениями частиц, а также средне-квадратичными смещениями частиц [214]. Далее образцы были охлаждены к температурам из области 273 K $\leq T \leq 373$ K (при постоянном давлении), в результате чего были получены стартовые конфигурации систем для дальнейшего исследования нуклеации капель воды. Следует отметить, что mW-модель корректно воспроизводит уравнение состояния $\rho(T)$ для исследуемой термодинамической области [224]. Начиная с этих стартовых конфигураций (100 конфигураций для каждой температуры), выполнялось численное моделирование, и отслеживалось каждое нуклеационное событие. На основе полученных конфигураций были рассчитаны распределения кластеров (капель воды) по размерам $N_n(t)$ для каждого 'эксперимента'. При этом кластерный анализ выполнялся на основе критерия Стиллинжера [188].

Средний временной масштаб в области нуклеации составил ~ 50 нс. Параметры нуклеации и роста капель были определены в соответствии с подходом, представленным выше. На рисунке 4.5.2 представлены в качестве примера



Рис. 4.5.2: Верхний: СВПП-кривые (ступенчатые линии) и их интерполяции (плавные кривые), полученные на основе данных моделирования молекулярной динамики воды при температурах T = 273, 293 и 333 К. Точки на кривых обозначают перегибы, положение которых определяет критический размер n_c и средние времена ожидания критического зародыша τ_1 . Толстые короткие линии представляют линейные участки интерполяционных кривых в окрестности n_c и определяют погрешности в оценке критического размера. Нижний: Первые производные от СВПП-кривых, $\partial \bar{\tau}_1(n)/\partial n$, рассчитанные численно.

СВПП-кривые $\bar{\tau}_1(n)$ и их производные $\partial \bar{\tau}_1(n) / \partial n$ для системы при температурах T = 273, 293 и 333 К. Рисунок представлен с целью наглядной демонстрации метода нахождения критического размера n_c и среднего времени ожидания критического зародыша. Типичные λ -зависимости поверхностной энергии w и ее первой производной (по параметру λ) показаны во вставке рисунка 4.5.3b.

§4.5.2 Параметры стационарной нуклеации

На вставке к рисунку 4.5.3а показаны полученные распределения первого координационного числа для молекул воды, входящих в каплю при температуре системы T = 293 К. При этом гистограмма отображает кумулятивный результат поверхностных молекул и молекул из объема капли, в то время плавными кривыми изображены распределения, рассчитанные для поверхностных молекул и молекул из объема по отдельности, которые, как видно из рисунка, являются симметричными и хорошо описываются гауссовыми функциями [225, 226, 227]. Средние значения координационных чисел z (для поверхностных молекул) и z' (для молекул из объема), найденные из данных распределений, принимают значения 5.8 и 3.93 соответственно. Важной особенностью здесь является то, что величина z практически не зависит от температуры, в то время как поверхностная характеристика z' уменьшается с уменьшением температуры от значения z'(T = 293 K) = 3.93 к значению z'(T = 353 K) = 3.47. Следует отметить, что значение координационного числа для молекул из объема капли полностью совпадает со значением z, полученным из интегрального определения

$$z = 4\pi\rho_l \int_0^{r_c} r^2 g(r) dr, \qquad (4.5.43)$$

где r_c – есть положение первого минимума в функции радиального распределения g(r). Кроме этого, на рисунке 4.5.3а функция радиального распределения, рассчитанная для молекул, формирующих объемную часть капли при температуре T = 293 K, сравнивается с g(r), полученной В. Молинеро для объемной (этой же) системы при близкой температуре T = 298 K [224]. Наблюдаемое на рисунке различие в интенсивности и положении главного

пика в g(r) указывает на более высокую плотность жидкой фазы в случае ограниченного объема.



Рис. 4.5.3: (а) Функция радиального распределения g(r) молекул воды с межмолекулярным взаимодействием согласно mW-модели: (закрашенные кружки) – результаты В. Молинеро [224] для объемной системы при T = 298 К и p = 0, ($\circ \circ \circ$) – полученные в данной работе результаты для капель воды конечного размера при T = 293 К и p = 1 атм. Вставка: Распределение значений первого координационного числа для молекул воды в капле критического размера при температуре T = 293 К. Гистограмма - полное распределение; ($\Delta \Delta \Delta$) – вклад молекул, формирующих объем капли, z; ($\nabla \nabla \nabla$) – вклад поверхностных молекул, z'. Данные усреднены по набору численных экспериментов. (b) Основной: Температурная зависимость поверхностного натяжения σ . Закрашенные кружки с погрешностями представляют полученные результаты; ($\circ \circ \circ$) – экспериментальные данные, интерполируемые зависимостью $\sigma(T) = B[(T_c - T)/T_c]^m \{1 + b[(T_c - T)/T_c]\}, B = 235.6$ H/м, b = -0.625, m = 1.256 и $T_c = 647.15$ К [228]. Вставка: Поверхностная энергия w и производная $\partial w/\partial \lambda$ как функции от $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$ для формирующейся капли воды.

Рассчитанная температурная зависимость поверхностного натяжения капли критического размера представлена на рисунке 4.5.3b. Результаты моделирования обнаруживают уменьшение значений поверхностного натяжения с температурой и полностью согласуются экспериментальной зависимостью

Таблица 4.1: Характеристики капельной нуклеации воды: T (K) – температура, ρ_V (×10⁻² нм⁻³) – плотность пара, n_c – критический размер, $\Delta G/k_BT$ – барьер нуклеации, $\bar{\tau}_1$ (нс) – среднее время ожидания первого зародыша, J_s^{WB} (×10³²м⁻³с⁻¹) – скорость стационарной нуклеации по методу Ведекинда-Бартелла, J_s (×10³²м⁻³с⁻¹) – скорость стационарной нуклеации [см. выражение (4.3.15)], τ_{ind} (нс) – время индукции.

Т	$ ho_v$	n_c	$\Delta G/k_BT$	$ar{ au}_1$	J_s^{WB}	J_s	$ au_{ind}$
273	1.548 ± 0.095	75 ± 25	9.72 ± 2.55	0.68 ± 0.05	0.35	84.6	0.75 ± 0.04
283	1.462 ± 0.060	71 ± 27	9.76 ± 2.06	0.75 ± 0.05	0.30	57.7	
293	1.426 ± 0.077	65 ± 27	9.78 ± 2.39	0.87 ± 0.05	0.26	45.6	0.87 ± 0.05
303	1.425 ± 0.051	58 ± 22	10.07 ± 1.57	0.93 ± 0.05	0.24	38.5	
313	1.353 ± 0.062	55 ± 21	10.21 ± 2.25	0.99 ± 0.05	0.21	34.1	0.99 ± 0.05
323	1.313 ± 0.047	52 ± 18	10.43 ± 2.18	1.08 ± 0.06	0.19	28.3	
333	1.250 ± 0.037	50 ± 15	10.98 ± 2.53	1.16 ± 0.06	0.17	23.7	1.16 ± 0.06
343	1.224 ± 0.032	45 ± 13	11.10 ± 1.70	1.30 ± 0.06	0.15	20.5	
353	1.174 ± 0.045	42 ± 12	11.50 ± 1.94	1.41 ± 0.06	0.13	18.6	1.41 ± 0.06
363	1.140 ± 0.033	41 ± 12	11.97 ± 2.17	1.64 ± 0.06	0.11	17.8	

 $\sigma(T)$ [228]. Такое поведение $\sigma(T)$ соответствует уменьшению с температурой энергии $u(\hat{r}_{ij})$, поверхностного координационного числа z' и численной плотности молекул, находящихся на поверхности капли, $n'(R) \propto [R - (R - \Delta)^3 / R^2]$, где Δ – толщина поверхностного слоя.

На рисунке 4.5.4 представлена температурная зависимость скорости стационарной нуклеации J_s^{WB} , рассчитанная на основе данных моделирования молекулярной динамики с mW-моделью эффективного потенциала в соответствии с алгоритмом Ведекинда-Бартелла (см. таблицу 4.1) [214]. При этом охватывается плотность ρ_v от 1.14×10^{-2} нм⁻³ до 1.55×10^{-2} нм⁻³. Примечательно, что значения J_s^{WB} более, чем на два порядка по величине меньше значений действительной скорости нуклеации J_s , рассчитанной в соответствии с определением (4.3.15). Как видно из рисунка, полученные результаты J_s^{WB} согласуются со значениями скорости нуклеации, рассчитанными X. Матсубара



Рис. 4.5.4: Температурная зависимость стационарной гомогенной капельной нуклеации $J_s(p \simeq 1 \text{ atm}, T)$ воды. Сравнение результатов моделирования с mW-моделью (плотность водяного пара $\rho_v \in [1.12; 1.55] \times 10^{-2} \text{нм}^{-3}$), с SPC/E-моделью из работы [229] (плотность $\rho_v \in [1.23; 1.86] \times 10^{-2} \text{нм}^{-3}$), с TIP4P-моделью из работы [230] (плотность $\rho_v = 1.55 \times 10^{-2} \text{нм}^{-3}$) и с предсказаниями классической теории нуклеации. Сплошная линия представляет фиттинг с функцией $J_s(p \simeq 1 \text{ atm}, T) \propto \exp(-0.00092 T^{1.4})$.

на основе SPC/E-модели. При этом, полученная температурная зависимость $J_s(T)$ воспроизводится функцией вида $\ln[J_s^{WB}(T)] = -0.00092 T^{1.4} + 75$, в то время как действительная скорость нуклеации J_s приближает значение, полученное с атомистическим модельным потенциалом TIP4P. С другой стороны, результаты молекулярно-динамических расчетов можно сопоставить с предсказаниями классической теории нуклеации. Так, в оригинальной формулировке Беккера-Доринга [41] скорость нуклеации определяется выражением

$$J_s^{CNT} = \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma_\infty}{\pi m}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_c}}{k_B T}\right), \qquad (4.5.44)$$

где

$$\frac{\Delta G_{n^*}}{k_B T} = 3\pi (n^* Z)^2, \qquad (4.5.45)$$

и величина σ_{∞} – есть поверхностное натяжение в случае плоской границы

раздела между жидкостью и паром. Как видно из рисунка, результаты моделирования и предсказания классической теории нуклеации демонстрируют уменьшение скорости нуклеации с температурой. Значения J_s (см. таблицу 4.1), полученные на основе моделирования, превышают расчетные результаты с выражением (4.5.45) на четыре порядка по величине. Отметим, что подобное расхождение наблюдается также в численных экспериментах с модельными потенциалами TIP4P и SPC/E [229, 230].

На рисунке 4.5.5 температурная зависимость критического размера n_c , рассчитанная на основе mW-модельного потенциала, сравнивается с результатами моделирования, полученными Х. Матсубара [229] и К. Ясуоко [230], а также с расчетами уравнения Кельвина:

$$n_c = \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma_{\infty}^3}{\rho_l^2 [k_B T \ln(p/p^s)]^3}.$$
(4.5.46)

Здесь p^s – есть давление перенасыщенного водяного пара [231]. Как видно из



Рис. 4.5.5: Температурная зависимость критического размера n_c , полученная из моделирования с различными моделями потенциальных полей (*mW*-модель, SPC/E [229], TIP4P [230]). Пунктирная линия – теоретические расчеты уравнения Кельвина (4.5.46).

рисунка, в зависимости $n_c(T)$ наблюдается слабое уменьшение критического

размера с температурой от $n_c(T = 273 \text{ K}) \simeq 75$ до $n_c(T = 363 \text{ K}) \simeq 41$. Такое изменение в n_c соответствует уменьшению линейного размера капли ΔR от 4 до 3.3 средних размеров молекулы воды, что представляется незначительным. Погрешности в значениях составляют $\pm (10 \div 25)$ молекул, что является вполне приемлемым, поскольку эта область значений полностью покрывается небольшим изменением в отдельных участках поверхностного слоя капель. Кроме этого, в соответствии с методом СВПП, такие погрешности рассматриваются как вероятные отклонения от значения n_c в статистическом смысле (см. рисунок 4.5.6). Сравнение с результатами моделирования с другими потенциалами межчастичного взаимодействия обнаруживает, что найденные значения n_c переоценивают результаты для SPC/E-модели и находятся в хорошем соответствии с результатом К. Ясуока для TIP4P-модели.



Рис. 4.5.6: Участок моделируемой системы (mW-модель воды) при температуре T = 293 К и p = 1 атм в момент времени, когда появляется зародыш капли критического размера.

Полученная зависимость $n_c(T)$ отличается от теоретической, рассчитанной с помощью уравнения (4.5.46), которое предписывает увеличение n_c с температурой T. При этом анализ уравнения Кельвина применительно к рассмотренному случаю выявляет следующую особенность. Для температурной области 273 К $\leq T \leq 320$ К и давлении p = 1.0 атм. уравнение Кельвина производит значения $n \simeq 2 \div 12$ молекул, что соответствует каплям с радиусом в ~ 1 ÷ 2 молекулярных диаметра. Вполне понятно, что обсуждение стабильности капель такого малого размера с точки зрения термодинамики, согласно которой предполагается наличие как объемных, так и поверхностных частиц – т.е. условное разделение капли на объемную и поверхностную составляющие, не представляется возможным [40].

Температурная зависимость параметра Зельдовича Z(T) представлена на рисунке 4.5.7. Из рисунка видно, что с увеличением температуры этот параметр увеличивается в значениях от 0.014 до 0.028. Такое поведение указывает на то, что с увеличением метастабильности (уменьшением температуры в рассматриваемом случае) барьер нуклеации сглаживается, что качественно согласуется с представлениями классической теории нуклеации [41]. В рамках классической теории барьер нуклеации можно рассчитать с помощью выражения (4.5.45). Так оценочные расчеты с выражением (4.5.45) указывают на уменьшение величины барьера от $\beta \Delta G_{n_c} = 12 \pm 2.7$ до $\beta \Delta G_{n_c} = 9.7 \pm 2.5$ при уменьшении температуры от T = 363 К до T=273 К. С другой стороны, температурная зависимость барьера нуклеации согласно классической теории нуклеации определяется соотношением

$$\Delta G_{n_c} \propto rac{\sigma_\infty^3}{
ho_l^2 |\Delta \mu|^2},$$

где $|\Delta \mu|$ – есть разность химических потенциалов для пара и жидкой фазы. Следовательно, наблюдаемая температурная зависимость барьера нуклеации объясняется в данном случае тем, что изменение $\sigma_{\infty}^{3/2}/\rho_l$ с температурой компенсируется изменением величины $|\Delta \mu|$. Следует также отметить, что полученные значения барьера нуклеации согласуются с результатами моделирования с атомистической моделью воды TIP4P [229], где величина барьера изменяется от $\beta \Delta G_{n_c} = 8.1$ до $\beta \Delta G_{n_c} = 6.7$ с уменьшением температуры от T = 325 K до $T^= 275$ K.

Весьма важным является вопрос о форме зародышей, оценку которой мож-



Рис. 4.5.7: Температурная зависимость параметра Зельдовича Z, рассчитанная методом СВПП на основе данных моделирования молекулярной динамики. Верхняя вставка: Температурная зависимость параметра роста G_{cl}. Нижняя вставка: Кривые роста капель воды при температурах 273 K ≤ T ≤ 373 K.

но выполнить с помощью параметра несферичности

$$S_0 = \left\langle \frac{(I_{xx} - I_{yy})^2 + (I_{xx} - I_{zz})^2 + (I_{yy} - I_{zz})^2}{2(I_{xx} + I_{yy} + I_{zz})^2} \right\rangle,$$
(4.5.47)

где

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^{n_c} m_0 (r_i^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{i\alpha} r_{i\beta})$$
(4.5.48)

представляют собой компоненты тензора момента инерции капли, m_0 – масса молекулы, $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ – компоненты вектора \vec{r} между центром массы капли и молекулой i, скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают статистическое усреднение по зародышам критического размера. Такое определение параметра несферичности устанавливает следующие условия: для зародыша сферической формы имеем

$$S_0 = 0,$$

в то время как для вытянутых зародышей, а также кластеров с признаками

фрактальной геометрии получаем

$$S_0 \to 1.$$

Для исследуемой (p, T)-области с полученными результатами находим $S_0 \simeq 0.008 \pm 0.0002$, что указывает на высокую сферичность. Весьма интересно, что этот результат противоречит выводам работ [229, 230], где утверждается, что капельная нуклеация воды характеризуется выраженной несферичностью зародышей. Первая причина расхождения в результатах заключается в том, что авторы работ [230, 229] выполнили свои заключения на основании единичных численных экспериментов без статистической обработки. Другая причина связана с критическим размером $n_c \simeq 16 \div 22$ молекул, установленным в этих работах. Вполне понятно, что обнаруженная несферичность может рассматриваться как размерный эффект: любое незначительное изменение в поверхностной структуре такого малого размера вызывает значительные изменения в форме.

§4.6 Нестационарная капельная нуклеация, рост капель и кинетика конденсации

Для оценки нестационарной нуклеации капель воды в исследуемой системе было рассчитано изменение числа зародышей сверхкритического размера со временем для каждой температуры. Вычисления были выполнены на основе данных моделирования с помощью метода среднего времени первого появления *i*-го зародыша критического размера (см. раздел §4.3). Полученные результаты представлены на рисунке 4.6.8. Как видно из рисунка, режим стационарной нуклеации с постоянной скоростью зародышеобразования, $J_s \sim [(\partial i(t)/\partial t)_{n\geq n_c}] = \text{const}$, действительно наступает, спустя некоторое время. Так, на рисунке 4.6.8 режиму стационарной нуклеации будут соответствовать участки с линейной зависимостью в i(t), где наклон будет определять величину J_s , а пересечение интерполяционных прямых с осью t– характеризовать время индукции τ_{ind} . Найденные значения величины τ_{ind}



Рис. 4.6.8: Изменение числа капель сверхкритического размера со временем при различных температурах. Прямые линии - линейные интерполяции данных, обозначающие во временных зависимостях участки стационарного режима нуклеации.

представлены в таблице 4.1. Как видно из приведенных данных, значения величины $\tau_{ind}(T)$ уменьшаются с уменьшением температуры T и увеличением уровня метастабильности, что качественно согласуется с представлениями классической теории нуклеации [41]. С уменьшением температуры движущая сила нуклеации растет, тем самым ускоряя нуклеацию и сокращая масштаб времени индукции. Далее, сопоставление данных, приведенных в таблице 4.1, обнаруживает, что величины $\tau_{ind}(T)$, $\bar{\tau}_1(T)$ и $J_s(T)$ являются коррелированными. Так, например, находим, что $\bar{\tau}_1(T)/\tau_{ind}(T) = 0.92 \pm 0.01$ для рассматриваемой температурной области.

Во вставке рисунка 4.5.7 представлены кривые роста капель, рассчитанные с помощью метода СВПП. Как видно из рисунка, чем ниже температура, тем быстрее происходит рост капли. В то же время, все кривые роста неза-



Рис. 4.6.9: (a) Кривые роста капель воды, обезразмеренные в соответствии с выражением (4.6.50); (b) Обезразмеренные кривые роста капель воды с различными порядковыми номерами i = 1, 8 и 15.

висимо от температуры полностью воспроизводятся зависимостью (4.3.18). В результате фиттинга установлено, что рост капель при всех температурах подчиняется универсальной зависимости

$$R(t) \propto (\mathcal{G}_{cl}t)^{\nu}, \quad \nu = 1.3,$$
 (4.6.49)

которая указывает на неравномерный характер роста. Параметр роста \mathcal{G}_{cl} уменьшается с увеличением температуры (см. рисунок 4.5.7). Другой важной особенностью является то, что кривые роста масштабируются для всех температур в единую зависимость

$$n(\xi)/n_c \simeq 1 + A(\xi - 1)^{3\nu},$$
 (4.6.50)

которая следует из выражения (4.3.18) [см. рисунок 4.6.9(a)]. Здесь $A = c_g \rho_l (\mathcal{G}_{cl} t_c)^{3\nu}/n_c$, и $\xi = t/t_c$

На рисунке 4.6.9(b) представлены обезразмеренные изотермические кривые роста капель с порядковыми номерами i = 1, 8 и 15 (при температуре пара T = 313 K). Как видно из рисунка, все три кривые ложатся в единую зависимость, которая воспроизводится выражением (4.3.17), тем самым подтверждая положение классической теории нуклеации о том, что рост всех зародышей новой фазы в начальный этап нуклеации проходит одинаковым образом [41]. Расчеты показывают, что данный вывод также может быть распространен на рост капель при других температурах [216].

Согласно кинетической теории Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (КД-MA) [41], эволюция доли вещества, переходящего в новую фазу, описывается формулой

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left\{-\int_0^t J(t')v_{ex}(t',t)dt'\right\},\tag{4.6.51}$$

где $v_{ex}(t',t)$ – есть объем зародыша в момент времени t при условии, что он появился в момент t':

$$v_{ex}(t',t) = c_g \left[\int_{t'}^t G(t'') dt'' \right]^3.$$
(4.6.52)

Здесь G(t) – есть скорость роста радиуса зародыша. Такое описание является справедливым, если зародыши растут изотропно и их размер – намного меньше по сравнению с размером системы. В упрощенной версии КДМА-теории вводятся следующие предположения:

1) временно́й масштаб роста – намного меньше временно́го масштаба нуклеации;

2) скорость роста не зависит от размера зародыша и времени, $G(t) \simeq \mathcal{G}_c$;

3) скорость нуклеации J(t) аппроксимируется скоростью стационарной нуклеации J_s .

Тогда уравнение (4.6.51) будет описывать кинетику стационарной нуклеации (для d = 3 трехмерной системы) и примет известный вид

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{c_g J_s \mathcal{G}_c^3 t^4}{4}\right). \tag{4.6.53}$$

Однако, если временной масштаб режима, предшествующего стационарной нуклеации, t_c , сравним по величине временным масштабом стационарной нуклеации τ_s , кинетика должна описываться уравнениями (4.6.51) и (4.6.52) с соответствующими поправками, учитывающими эффекты нестационарности. Так, полагая, что выражение (4.3.18) корректно описывает рост сверхкритических зародышей, уравнение (4.6.52) принимает вид

$$v_{ex}(t_c, t) = \frac{n(t_c, t)}{\rho_s}$$

$$= \frac{1}{\rho_s} \left[n_c + c_g \rho_s \mathcal{G}_c^{3\nu} (t - t_c)^{3\nu} \right].$$
(4.6.54)



Рис. 4.6.10: Временные зависимости доли конденсированных паров воды при различных температурах. Символами показаны кривые, полученные на основе моделирования молекулярной динамики, сплошные линии – результаты расчетов с выражениями (4.6.51) и (4.6.54).

Учитывая то, что нестационарная скорость нуклеации J(t) может быть определена на основе данных, представленных на рисунке 4.6.8, и принимая во внимание рассчитанные зависимости роста капель, становится возможным количественное описание конденсации водяного пара с помощью выражений (4.6.51) и (4.6.54).

На рисунке 4.6.10 представлены временны́е зависимости $\alpha(t)$, характеризующие конденсацию паров воды при различных температурах $T \in [273, 353]$ K, рассчитанные на основе данных моделирования молекулярной динамики. Как видно из рисунка, численные расчеты выражений (4.6.51) и (4.6.54), выполненные на основе полученных в рамках метода СВПП данных для скорости нестационарной нуклеации и законов роста капель, точно воспроизводят результаты моделирования для всех температур без каких-либо подгоночных параметров.

Глава 5

Кристаллизация стекольных систем в результате внешнего сдвигового воздействия

Большинство жидкостей при охлаждении к температурам ниже температуры плавления T_m претерпевают фазовый переход первого рода в кристаллическую фазу [18, 39, 40]. Согласно классическим представлениям [39, 40, 41] в переохлажденных жидкостях, не содержащих примеси и находящихся вдали от спинодальной области, этот переход должен начинаться с однородной нуклеации, которая описывается классической теорией нуклеации. Анализ основных положений классической теории нуклеации с точки зрения молекулярнодинамических расчетов представлен в Главе 4 на примере конденсации паров воды. Так, согласно классическим представлениям нуклеационное событие является активационным процессом и происходит на временны́х масштабах, превышающих характеристический временной масштаб микроскопической динамики системы [232]. Свободная энергия, необходимая для формирования кристаллического зародыша в метастабильной среде, определяется положительным поверхностным и отрицательным объемным вкладами. Поверхностный вклад соответствует доли свободной энергии, затрачиваемой на создание границы раздела между материнской и дочерней (например, между

жидкой и кристаллической) фазами, тогда как объемный вклад – пропорционален объему зародыша. При этом положением максимума в свободной энергии как функции размера зародыша определяется критический размер [233].

Если при умеренных уровнях метастабильности имеется некоторая ясность в физических механизмах зарождения и формирования новой фазы, то с увеличением степени переохлаждения ΔT теоретическое описание перехода в кристаллическую фазу становится более сложным [36], поскольку по ряду вопросов здесь нет однозначного суждения. Так, с одной стороны, высота барьера нуклеации с переохлаждением уменьшается по закону $1/\Delta T^2$. Следовательно, при переохлаждении на ~ 40% и более должна возникать достаточно быстрая кристаллическая нуклеация [40]. С другой стороны, с увеличением переохлаждения становится более выраженным так называемое кинетическое замедление в атомарной/молекулярной динамике. В результате при температурах ниже температуры стеклования кристаллическая нуклеация практически не наблюдается на экспериментальных временных масштабах [36]. В настоящее время сложилась противоречивая ситуация по объяснению механизмов структурного упорядочения при умеренных и глубоких переохлаждениях, соответствующих стекольному состоянию. Даже в случае однокомпонентных систем обсуждается возможность возникновения спинодального распада при умеренных переохлаждениях [37], что принципиально противоречит классическому пониманию [38, 40].

Другой не менее важный вопрос связан с выяснением того, каким образом внешние деформации могут оказывать влияние на механизмы структурной трансформации в системе и, в частности, на микроскопические структурнодинамические характеристики [234, 235, 236, 181, 222, 237]. Является ли возможным через внешние воздействия осуществлять "управление" процессами нуклеации через влияние на размеры и формы появляющихся зерен, скорости их возниновения? Получить однозначные и развернутые ответы на эти вопросы с теоретической точки зрения в настоящее время весьма затруднительно, поскольку внешние деформирующие воздействия выводят систему из равновесия, внося существенные коррективы в равновесную фазовую диаграмму системы [238, 239].

§5.1 Некоторые соотношения в кинетике нуклеации

Кинетика структурного фазового перехода оценивается временной эволюцией функции распределения зародышей новой фазы по размерам, $f(n,t) = N_c(t)/V$, где под величиной f(n,t)dn подразумевается среднее количество кластеров размера $n \in [n, n + dn)$, приходящихся на единичный объем в момент времени t. При этом размер кластера рассматривается как непрерывная переменная [39], что вполне приемлемо с точки зрения вероятностного описания в рамках статистических распределений. Тогда скорость нуклеации будет определяться как

$$J(t) = \frac{d}{dt} \int_{tau_1}^{N_{\max}(t)} f(n, t) dn,$$
 (5.1.1)

где $N_{\max}(t) = \max_n [f(n,t)]$ – есть размер самого крупного зародыша в системе на момент времени t. Другими словами, величина $N_{\max}(t)$ определяет самое большое значение n, которое в распределении f(n,t) принимает ненулевое значение на момент времени t.

Согласно классической теории нуклеации временная эволюция функции распределения f(n,t) описывается уравнением Фоккера-Планка

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(n,t)}{\partial n}$$

$$= \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{g_n^+}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} f(n,t) + g_n^+ \frac{\partial f(n,t)}{\partial n} \right],$$
(5.1.2)

где J(n,t) представляет собой потоковую величину в пространстве размера кластера, g_n^+ – есть скорость пристегивания частиц к кластеру размера n, и ΔG_n – свободная энергия, которая тождественна минимальной работе, совершение которой необходимо для формирования в системе кластера размера n при заданных термодинамических условиях. В уравнении (5.1.2) величина

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{g_n^+}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} \tag{5.1.3}$$

определяет скорость роста кластера, которая принимает положительные значения лишь в области $n > n_c$. Последнее выражение также известно как соотношение Зельдовича [232].

Отметим, что уравнение (5.1.2) представляет собой непрерывную формулировку уравнения Беккера-Доринга [240]. Оно может быть получено независимо на основе так называемого уравнения баланса [241] с помощью двух кинетических подходов. В формулировке Зельдовича-Френкеля рассматривается равновесное распределение кластеров по размеру при выводе уравнения (5.1.2) в качестве граничного условия [39]. С другой стороны, как было показано В. Слезовым [241], уравнение (5.1.2) может быть получено из рассмотрения вероятностей пристегивания и отрыва структурных единиц (частиц) без какого-либо предположения о равновесии системы. В случае стационарной гомогенной нуклеации, когда распределение кластеров по размеру не зависит от времени, $f(n,t) = f_s(n)$, уравнение (5.1.2) принимает вид

$$\partial f_s(n)/\partial t = -\partial J_s/\partial n \tag{5.1.4}$$

и имеет решение

$$J_s = \rho_0 g_n^+ Z \, \exp\left(-\frac{\Delta G_{n_c}}{k_B T}\right),\tag{5.1.5}$$

где ρ_0 – есть численная плотность материнской фазы, а параметр Зельдовича *Z* определяется следующим образом:

$$Z = \left[\frac{-1}{2\pi k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_n}{\partial n^2}\right)_{n=n_c}\right]^{1/2}.$$
(5.1.6)

В классической формулировке [39] свободная энергия ΔG_n представляется в виде суммы поверхностного вклада, который зависит от размера кластера как ~ $n^{2/3}$, и объемного вклада, пропорционального размеру *n*:

$$\Delta G_n = \gamma_m \alpha_s \left(\frac{n}{\alpha_b \rho_c}\right)^{2/3} - n|\Delta \mu|, \qquad (5.1.7)$$

где γ_m энергия границы раздела (поверхностное натяжение), ρ_c – численная плотность дочерней фазы, α_s и α_b представляют собой поверхностный и объемный факторы формы соответственно (в случае сферической формы имеем $\alpha_s = 4\pi$ и $\alpha_b = 4\pi/3$), и $\Delta \mu = \mu_0 - \mu_c$ – есть разность химических потенциалов для дочерней и материнской фаз. Последнее выражение может быть записано в приведенном виде

$$\Delta G_n = \Delta G_{n_c} \left[3 \left(\frac{n}{n_c} \right)^{2/3} - 2 \left(\frac{n}{n_c} \right) \right], \qquad (5.1.8)$$

где барьер нуклеации есть

$$\Delta G_{n_c} = \frac{4}{27} \frac{(\alpha_s \gamma_m)^3}{(\alpha_b \rho_c |\Delta \mu|)^2},\tag{5.1.9}$$

и критический размер имеет вид

$$n_c = \frac{8}{27} \frac{(\alpha_s \gamma_m)^3}{(\alpha_b \rho_c)^2 |\Delta \mu|^3}.$$
 (5.1.10)

С учетом выражения (5.1.8) можно переписать выражение (5.1.6) для параметра Зельдовича в виде

$$Z = \frac{1}{n_c} \left(\frac{1}{3\pi} \frac{\Delta G_{n_c}}{k_B T} \right)^{1/2}.$$
(5.1.11)

Как видно из выражений (5.1.8) и (5.1.9), барьер нуклеации ΔG_{n_c} также определяется формой кластера. В приближении кластера сферической формы выражения (5.1.9) и (5.1.10) принимают известный вид

$$\Delta G_{n_c} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_m^3}{(\rho_c |\Delta\mu|)^2}, \quad n_c = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma_m^3}{\rho_c^2 |\Delta\mu|^3}, \quad (5.1.12)$$

что обычно соответствует изотропным однородным условиям в классическом подходе [39].

Согласно вариационному принципу Гиббса-Кюри зародыш объема $V_c = n_c/\rho_c$ будет иметь такую 'равновесную' форму, которая минимизирует значение поверхностной энергии (поверхностного натяжения). Поэтому в изотропном случае кристаллический зародыш будет характеризоваться гранями $\gamma(\vec{n}) \equiv \gamma_{\theta,\phi}$, огибающая которых приближенно воспроизводит сферу.

Определим поверхностную энергию, усредненную по различным граням, через выражение

$$\gamma_m = \frac{1}{S_A} \int_{S_A} \gamma \ dA, \tag{5.1.13}$$

что позволит при описании кристаллической нуклеации использовать в выражениях (5.1.7), (5.1.9), (5.1.10) одну величину γ_m вместо набора { $\gamma(\vec{n})$ } [40]. Здесь S_A – есть полная поверхность зародыша. С точки зрения статистического описания форма зародыша должна приближаться к форме его огибающей. Поэтому величина γ_m может быть представлена в виде

$$\gamma_m = \frac{1}{\alpha_s} \left(\frac{\alpha_b \rho_c}{n_c}\right)^{2/3} \int_{S_A} \gamma \, dA. \tag{5.1.14}$$

Выражения (5.1.8), (5.1.9), (5.1.10), (5.1.11) и (5.1.14) являются общими и действительны для зародыша любой формы, чей объем пропорционален R^3 , а поверхность есть ~ R^2 ; где R – представляет собой величину, характеризующую линейный размер зародыша.

§5.2 Нуклеация при однородном сдвиге

§5.2.1 Реализация однородного сдвига

Рассмотрим многочастичную систему, испытывающую однородный сдвиг в направлении OX так, что скорость частиц зависит от их положения по направлению OY

$$\vec{u}(y) = \dot{\gamma} y \vec{e}_x. \tag{5.2.15}$$

Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ является постоянной величиной для стационарного сдвигового потока. В этом случае динамика частиц будет задаваться SLLODуравнениями движения

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} + \dot{\gamma} y \vec{e}_x + \eta_T \vec{r}_i, \qquad (5.2.16a)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \dot{\gamma}\vec{p}_{yi}\vec{e}_x - (\varsigma + \eta_T)\vec{p}_i$$
 (5.2.16b)

с периодическими граничными условиями Лиса-Эдвардса [26]. Здесь $\vec{r_i}$ и $\vec{p_i}$ определяют положение и импульс *i*-ой частицы, $\vec{F_i} = -\vec{\nabla}_{\vec{r_i}}U$ – есть сила, оказывающая влияние на эту частицу в результате взаимодействия с другими частицами через потенциал U. Множители ς и η_T вводятся для управления температурой и давлением через алгоритм Нозе-Гувера [26]. Тем самым, в динамике частиц реализуются изотермические и изобарические условия, T = const и $P = (1/3)\text{Trace}(\mathbf{P}) = \text{const}$. Здесь \mathbf{P} – есть тензор давления, с компонентами

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i} m_{i} v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij\alpha} \mathcal{O}_{ij\beta} F_{ij\beta} \right), \qquad (5.2.17)$$

 $\alpha,\beta\in\{x,y,z\},$ где дифференциальный оператор

$$\mathcal{O}_{ij\beta} = 1 + \sum_{n=2} \frac{1}{n!} \left[-r_{ij\beta} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \right]^{n-1}$$
(5.2.18)

в случае парноаддитивного сферического потенциала принимает вид $\mathcal{O}_{ij} = 1$.

Однородность сдвига должна подтверждаться появлением линейных профилей скорости [26]. При такой реализации сдвига устанавливается следующее соответствие между основными направлениями в системе: ось OX совпадает с направлением сдвига, оси OY и OZ задают соответственно градиентное и вихревое направления (см. рисунок 5.2.2).

Очевидно, что сдвиг будет оказывать влияние на микроскопическую структуру системы, что будет отражаться в процессах нуклеации и роста зародышей. В качестве отправной точки для последующих теоретических построений выберем уравнение Фоккера-Планка (5.1.2). При этом эффекты, возникающие в результате сдвиговой деформации, будут учитываться через параметры, входящие в базовое уравнение (5.1.2) [242, 243].

§5.2.2 Термодинамический вклад

Работа, совершаемая при формирования зародыша размера n_c в системе под нагрузкой [244] определяется свободной энергией ΔG , которая включает объ-



Рис. 5.2.1: Схематичное изображение реализации однородной стационарной сдвиговой деформации с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. Оси *OX*, *OY* и *OZ* определяют сдвиговое, градиентное и вихревое направления соответственно.

емный и поверхностный вклады, и изменение упругой энергии δW в системе в результате нуклеационного события [245]:

$$A_{\min} = \Delta G - \delta W. \tag{5.2.19}$$

Отрицательный член в этом выражении указывает на то, что меньшая работа A_{\min} требуется для локальных квази-хрупких областей в системе, где упругие напряжения являются выраженными. Отсюда понятно, что величина δW может учитывать лишь поправки в упругой энергии, поскольку энергия, связанная с "пластическими перегруппировками" частиц не будет появляться в виде отдельного аддитивного вклада. Процессы кавитации в твердых телах под нагрузкой представляют собой наглядный пример [246], где нуклеация пустот (пор) и диссипация упругой энергии взаимосвязаны таким образом, что нуклеационное событие может снимать локальные упругие напряжения в системе. Здесь величина δW может зависеть от объемного размера области, которую охватывает нуклеационное событие и которая условно может быть сопоставима с размером критического зародыша. При достаточно глубоких переохлаждениях критический размер n_c является настолько малым, что линейный размер зародыша составляет лишь несколько диаметров частиц (атомов). Вследствие этого изменение упругой энергии, вызываемое появлением зародыша, должно быть незначительным; поэтому в рамках такого приближения вкладом δW можно пренебречь.

С другой стороны, влияние сдвига на термодинамику нуклеации учитывается через величину ΔG . Сдвиг, прежде всего, нарушает изотропность в локальных перегруппировках частиц, в результате чего частота формирования координаций становится зависящей от направления. Кроме этого, сдвиговая деформация с умеренными и большими скоростями должна порождать анизотропию в давлении [247], (с.38, [26]). Чем более система вязкая, тем бо́льшее расхождение в значениях диагональных компонент тензора давления [выражение (5.2.17)] должно возникать в случае стационарной сдвиговой деформации. В этом случае анизотропия давления появляется через потенциальную часть уравнения (5.2.17). Оба эффекта должны иметь зависимость от типа потенциала межчастичного взаимодействия, поскольку он непосредственно определяет типы устойчивых структурных конфигураций конкретной системы.

В случае изотропного давления, т.е. $P_l = P_{\alpha\alpha}$ с индексами $\alpha = x, y, z$, приложенного к однородной неупорядоченной системе, отсутствие выделенных направлений в формировании и росте кластера обуславливает его сферическую форму. Отклонения от идеальной сферической симметрии в случае равновесного кристаллита, как правило, хорошо объясняются теоремой Вульфа-Гиббса, которая утверждает, что $\gamma_m(\vec{n})/R_{\vec{n}} = \text{const}$, где $R_{\vec{n}}$ – есть удаленность грани кристаллита с поверхностной энергией $\gamma_m(\vec{n})$ от его центра вдоль \vec{n} -направления. Полагая, что γ_m не является функцией направления, из термодинамических соображений получаем уравнение Лапласа

$$P_c - P_l = \frac{2\gamma_c}{R_c},\tag{5.2.20}$$
где в левой части выражения содержится разность давлений для материнской P_l и дочерней P_c фаз, а величина $\gamma_c = \gamma [R_c^{-1}]$ определяет межфазную свободную энергию искривленной поверхности с кривизной $1/R_c$. В соответствии с условием механического равновесия, выражение (5.2.20) указывает на то, что разность в давлениях, оказываемых со стороны материнской фазы P_l на дочернюю P_c , компенсируется поверхностными силами [42].

Ситуация будет другой, когда в разности давлений возникает анизотропия. Так, устойчивая сдвиговая деформация порождает анизотропию в давлении материнской (неупорядоченной) фазы P_l , выраженную в XY-плоскости (сдвиг-градиент). Величина этой анизотропии может быть оценена через так называемую разность в нормальном давлении [26], $N_1 = P_{xx} - P_{yy}$, которая предположительно должна увеличиваться с увеличением скорости сдвиговой деформации $\dot{\gamma}$. В дальнейших рассуждениях предполагается, что изотропность давления P_l в XZ-плоскости сохраняется, что конечно же не будет выполняться в случае более сложных видов деформаций (например, таких как кручение). Также следует отметить, в соответствии с условиями, приведенными в §5.2.1, полное давление, $P = (1/3)(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})$, остается неизменным.

Определим давление, зависящее от угла в XY-плоскости, $P_l(\theta)$, которое будет характеризовать силу, действующую под углом θ относительно сдвигового направления на единичную ортогональную поверхность; где $\theta \in [0, 2\pi]$. Фактически, величина $P_l(\theta)$ определяет нормальное давление во вращающейся координатной системе, при этом она удовлетворяет следующим условиям:

$$P_l(\theta = 0^\circ) \equiv P_{xx}, \quad P_l(\theta = \pi/2) \equiv P_{yy}, \quad (5.2.21a)$$

$$P_l(\theta) = P_l(\theta + \pi), \qquad (5.2.21b)$$

$$\langle P_l(\theta) \rangle_{\theta} = P,$$
 (5.2.21c)

где угловые скобки в последнем выражении $\langle ... \rangle_{\theta}$ обозначают усреднение по $\theta \in [0, 2\pi]$. На основе выражения (5.2.17) можно показать, что величина

 $P_l(\theta)$ непосредственно выражается через компоненты тензора давления

$$P_{l}(\theta) = P_{xx} \cos^{2}(\theta) + P_{yy} \sin^{2}(\theta)$$

+
$$\frac{\sin(2\theta)}{2} (P_{xy} + P_{yx}).$$
(5.2.22)

Для парноаддитивного сферического потенциала недиагональные компоненты P_{xy} и P_{yx} являются равными [248]. Выражение (5.2.22) может соответствовать либо уравнению эллипса в полярных координатах с радиальной переменной $\rho(\theta) \propto P_l(\theta)^{-1/2}$, либо уравнение для сливающихся овалов Кассини с $\rho(\theta) \propto P_l(\theta)^{1/2}$, где главные оси симметрии в обоих случаях ориентированы на некоторый угол в XY-плоскости по отношению к сдвиговому направлению (Гл. 2 в [249]).

Рассмотрим сегмент на поверхности зародыша $ds = \pi dr^2$ такого размера, чтобы он мог приближенно соответствовать планарной геометрии. Этот сегмент определяет часть зародыша, заключенную в конус объема $dV = (1/3)\pi R(\theta) dr^2$. Тогда условие механического баланса по направлению θ примет вид

$$[P_c - P_l(\theta)]ds = \gamma_\theta dr. \tag{5.2.23}$$

Принимая во внимание, что элементарный объем dV (также как объем всего зародыша V_c) – являются величинами, сохраняющимися при незначительных вариациях в форме, и выполняются условия (5.2.21с), получаем

$$P_c - P_l(\theta) \propto \gamma_{\theta} \sqrt{\frac{R(\theta)}{V_c}}.$$
 (5.2.24)

Это выражение указывает на то, что в приближении θ -независимой поверхностной энергии γ_m меньшему значению $R(\theta)$ соответствует то направление, где появляется меньшая разность давления и бо́льшее значение $P_l(\theta)$. В результате этого, радиус-вектор \vec{R} будет воспроизводить контур в XYплоскости, для которого наличие сферичности не является необходимым условием. Чем более выражена в системе анизотропия в давлении, тем бо́льшей несферичностью будут характеризоваться критические зародыши. Для изотропного случая уравнение (5.2.23) принимает вид уравнения Лапласа (5.2.20).

Второй эффект связан с влиянием сдвиговой деформации на локальные структурные перегруппировки в системе. Так, если эти перегруппировки в плоскости XY будут проходить одинаковым образом независимо от сдвиговой деформации, то по другим направлениям сдвиг будет вносить изменения в частоты формирования и нарушения "связей" (координаций) между соседними частицами, тем самым оказывая эффективным образом влияние на поверхностную энергию.



Рис. 5.2.2: Схематичное изображение зародыша в системе под однородным сдвиговым воздействием. Здесь a_c и b_c – короткая и длинная полуоси эллипсоида. Следует отметить, что сонаправленность ориентации эллипсоида профилю деформации не является необходимым условием.

Эти два эффекта приводят к тому, что зародыши будут иметь форму, приближенную к форме вытянутого эллипсоида, который ориентирован в плоскости XY на угол β (см. рисунок 5.2.2). Здесь β – есть угол между осью Y и наибольшей полуосью эллипсоида, b_c . Другие две полуоси могут рассматриваться как имеющие равную длину a_c вследствие изотропии формирования зародыша в слое XZ конечной толщины. Если определить величину τ_c как время, за которое появился зародыш критического размера после начала сдвига, то за это время система испытает деформацию на угол α , где $\tan(\alpha) = \dot{\gamma}\tau_c$. Тогда угол ориентации зародыша можно определить как $\beta_c = \arctan(\mathcal{A}\dot{\gamma}\tau_c)$, где A – есть безразмерный параметр, оценивающий корреляцию между обоими углами, α_c и β_c . Следовательно, пространственная геометрия и ориентация зародыша критического размера полностью определяются тремя параметрами: полуосями a_c и b_c , связанными через коэффициент эллиптичности $\varepsilon_c = a_c/b_c$, а также углом β_c .

Факторы α_s и α_b для зародыша формы вытянутого эллипсоида имеют вид

$$\alpha_s = 2\pi \mathcal{B}_{el}, \quad \mathcal{B}_{el} = 1 + \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \varepsilon_c^2})}{\varepsilon_c \sqrt{1 - \varepsilon_c^2}},$$
(5.2.25a)

$$\alpha_b = \frac{4\pi}{3\varepsilon_c}.\tag{5.2.25b}$$

Тогда барьер нуклеации, определяемый выражением (5.1.9), может быть представлен в виде

$$\Delta G_{n_c} = \frac{2\pi}{3} \frac{\gamma_m^3 \varepsilon_c^2 \mathcal{B}_{el}^3}{(\rho_c |\Delta \mu|)^2},\tag{5.2.26}$$

а выражение для критического размера (5.1.10) будет

$$n_{c} = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_{m}^{3} \varepsilon_{c}^{2} \mathcal{B}_{el}^{3}}{\rho_{c}^{2} |\Delta \mu|^{3}},$$
(5.2.27)

для параметра Зельдовича находим

$$Z = \frac{\varepsilon_c}{3n_c\rho_c|\Delta\mu|} \left(\frac{2\gamma_m^3 \mathcal{B}_{el}^3}{k_B T}\right)^{1/2}.$$
 (5.2.28)

Влияние сдвига на величины ΔG_{n_c} и n_c учитывается через параметры, входящие в выражения (5.2.26) и (5.2.27), которые являются зависимыми от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Следует также отметить, что в пределе $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ выражения (5.2.26), (5.2.27), (5.2.28) принимают вид, соответствующий классической теории нуклеации. Стационарная сдвиговая деформация будет приводить систему в так называемое устойчивое неравновесие [250]. Поэтому температура T, входящая в уравнение Фоккера-Планка (5.1.2), в аррениусовский (термодинамический) фактор в выражении (5.1.5) и в выражение (5.2.28), принимает смысл эффективного параметра, $T \to T_{\rm eff}$ [242, 251]. При этом, бо́льшим скоростям деформации будут соответствовать бо́льшие значения $T_{\rm eff}$ [242].

Так как эллиптичность $\varepsilon = a/b$, $0 \le \varepsilon \le 1$, – есть характеристика формы зародыша в зависимости от ориентации β_c , то можно рассмотреть ε как функцию деформации $\dot{\gamma}\tau_c$ в двух предельных случаях. Так, при нулевом сдвиге, $\dot{\gamma} \to 0$ (или $\dot{\gamma}t_c \to 0$), зародыш имеет сферическую форму, т.е. $\varepsilon \to 1$. При больших деформациях эллиптичность приближается к своему предельному значению, $\varepsilon \to \varepsilon_{\infty}$, тогда как угол ориентации зародыша β_c принимает предельное значение $\beta_c^{(\infty)}$. Такое соответствие удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$d\varepsilon = -\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 - \varepsilon_{\infty}} d(\mathcal{A}\dot{\gamma}t), \qquad (5.2.29)$$

которое имеет решение

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (1 - \varepsilon_{\infty}) e^{-\mathcal{A}\dot{\gamma}t}.$$
(5.2.30)

И, наконец, отметим, что в случае предельно высоких значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$ механизм нуклеации будет замещаться расслоением: вместо зародыша определенного размера будут возникать упорядоченные слои.

§5.2.3 Кинетический вклад

Кинетические аспекты нуклеации связываются со скоростью пристегивания g^+ , которая характеризует переход структурных единиц (атомов) из материнской фазы в дочернюю и, тем самым, определяет процессы нуклеации и роста зародышей.

В случае однородного сдвига частицы, находящиеся в одном слое XZ,

имеют одинаковую потоковую скорость. Следовательно, скорость пристегивания в слое XZ является изотропной. Для слоя XZ удаленного в градиентном направлении на величину Δy от центра зародыша, скорость локальных структурных трансформаций будет отличаться на величину $\propto (\dot{\gamma}\Delta y)$, взвешенную на вероятностный фактор. В результате этого, в скорости пристегивания появляется дополнительный вклад, $(\dot{\gamma}\Delta y/d_0)P_0$, где d_0 – есть среднее межчастичное расстояние, и P_0 – есть вероятность того, что частица остается пристегнутой, которую можно представить в виде $\propto \exp(-\dot{\gamma}\tau_{\alpha})^n$. Здесь n > 0, и τ_{α} – есть временной масштаб структурной релаксации. В результате получаем

$$g_{(\Delta y)}^{+} = g^{+} + \frac{\dot{\gamma} \Delta y}{d_0} \exp\left[-\xi(\dot{\gamma}\tau_{\alpha})^n\right],$$
 (5.2.31)

где $g^+ \equiv g^+(\dot{\gamma} = 0)$; и ξ – безразмерный параметр. Тогда полная скорость пристегивания частиц к зародышу с площадью поверхности S_{el} будет определяться выражением

$$g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) = \frac{4\pi a}{S_{el}} \int_0^b \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}} \left[g_{n_c}^+ + \frac{\dot{\gamma}y}{d_0} e^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n} \right] dy, \qquad (5.2.32)$$

из которого находим

$$g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) \simeq g_{n_c}^+ + \frac{2}{3} \frac{b\dot{\gamma}}{\varepsilon d_0 \mathcal{B}_{el}} e^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n}.$$
(5.2.33)

Выражение (5.2.33) устанавливает следующие особенности в $\dot{\gamma}$ -зависимости скорости нуклеации. При низких значениях $\dot{\gamma}$ скорость пристегивания $g_{n_c}^+(\dot{\gamma})$ увеличивается линейно от своего 'невозмущенного' значения,

$$g_{n_c}^+ = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} g_{n_c}^+(\dot{\gamma}).$$

Здесь сдвиговое воздействие ускоряет локальные перегруппировки частиц в системе, где каждая частица "ищет" такое окружение, при котором ее потенциальная энергия была бы минимальна. С увеличением скорости сдвига появляется другая тенденция. Структурные конфигурации в системе принимаются с вероятностью, которая зависит от отношения между временны́м масштабом структурной релаксации τ_{α} и временным масштабом сдвигового потока $1/\dot{\gamma}$. С увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ эта вероятность уменьшается. В результате появляется значение скорости сдвига $\dot{\gamma}_c$, при котором скорость пристегивания принимает максимальные значения. В самом простом приближении можно пренебречь влиянием скорости сдвига $\dot{\gamma}$ на эллиптичность зародыша. Тогда максимальное значение скорости пристегивания $g_{n_c}^+$ будет возникать при

$$\dot{\gamma}_{\rm c} = \frac{1}{\tau_{\alpha}(n\xi)^{1/n}} \propto \frac{1}{\tau_{\alpha}}.$$
(5.2.34)

Это условие следует непосредственно из (5.2.33).

§5.2.4 Кинетическое уравнение и скорость устойчивой нуклеации

В соответствии с выражением (5.2.33) скорость пристегивания $g_{n_c}^+(\dot{\gamma})$ в системе под однородным сдвигом определяется "невозмущенным" вкладом $g_{n_c}^+$, а также вкладом $g(\dot{\gamma})$, возникающим вследствие сдвига:

$$g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) = g_{n_c}^+ + g_{n_c}(\dot{\gamma}). \tag{5.2.35}$$

Предполагая, что такое разделение остается справедливым для зародыша произвольного размера *n*, уравнение Фоккера-Планка (5.1.2) может быть записано в виде

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{g_n^+}{k_B T} \frac{\partial \widehat{\Delta G}_n}{\partial n} f(n,t) + g_n^+ \frac{\partial f(n,t)}{\partial n} \right]
+ \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial n} \left[g_n(\dot{\gamma}) \frac{\partial \widehat{\Delta G}_n}{\partial n} f(n,t) \right]
+ \frac{\partial}{\partial n} \left[g_n(\dot{\gamma}) \frac{\partial f(n,t)}{\partial n} \right],$$
(5.2.36)

где $\widehat{\Delta G}_n$ – есть свободная энергия, определяемая выражением (5.2.26). В правой части уравнения (5.2.36) содержатся три вклада, совпадающие с таковыми из стандартного уравнения (5.1.2), тогда как два других вклада будут учитывать связь $g_n(\dot{\gamma})$ со свободной энергией $\widehat{\Delta G}_n$ и функцией распределения f(n,t).

Скорость стационарной нуклеации J_s в случае $\dot{\gamma}$ -зависимости принимает вид

$$J_s(\dot{\gamma}) = \rho_0 g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) Z(\dot{\gamma}) \exp\left[-\frac{\Delta G_{n_c}(\dot{\gamma})}{k_B T_{\text{eff}}}\right], \qquad (5.2.37)$$

где барьер нуклеации $\Delta G_{n_c}(\dot{\gamma})$, параметр Зельдовича $Z(\dot{\gamma})$ и скорость пристегивания $g_{n_c}^+(\dot{\gamma})$ определяются соответственно выражениями (5.2.26), (5.2.28) и (5.2.33).

На основе анализа уравнения (5.2.37) можно найти следующие вариации в протекании стационарной нуклеации при сдвиге. При низких скоростях сдвига скорость нуклеации определяется, главным образом, через скорость пристегивания $g_{n_c}^+(\dot{\gamma})$ – что есть кинетический эффект. При этом величина $J_s(\dot{\gamma})$ увеличивается согласно

$$J_s(\dot{\gamma}) \approx J_s + \frac{\mathcal{K}}{V} \dot{\gamma}^p,$$
 (5.2.38)

где \mathcal{K} – безразмерный параметр, 0 .

С дальнейшим увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ термодинамический и кинетический вклады дополняют друг друга, и поведение скорости нуклеации $J_s(\dot{\gamma})$ может быть нетривиальным. Например, если влияние сдвига на форму зародыша является слабым, то выполняется следующее соотношение:

$$J_s(\dot{\gamma}) \approx J_s + \frac{\mathcal{K}}{V} \dot{\gamma}^p \,\mathrm{e}^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n}.$$
(5.2.39)

Полагая, что $\dot{\gamma}$ -зависимости аррениусовского фактора и параметра Зельдовича могут быть представлены в виде степенных законов, уравнение (5.2.37) принимает вид

$$J_s(\dot{\gamma}) \approx J_s + \frac{\mathcal{K}_1 \dot{\gamma}^{p_1}}{V} + \frac{\mathcal{K}_2 \dot{\gamma}^{p_2}}{V} e^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n}, \qquad (5.2.40)$$

где \mathcal{K}_1 , \mathcal{K}_2 , p_1 и p_2 – есть безразмерные параметры.

Особенность уравнений (5.2.39) и (5.2.40) заключается в том, что оба уравнения предсказывают наличие максимума в $J_s(\dot{\gamma})$, обусловленного кинетическими механизмами.

§5.3 Сравнение с теоретическими моделями

$\dot{\gamma}$ -разложение.

Достаточно простая модель была предложена Р. Блааком с коллегами [252, 253] для учета влияния сдвиговых воздействий на термодинамику нуклеации. Основная идея в этом подходе заключалась в разложении разности химического потенциала $\Delta \mu$, а также поверхностной энергии γ_m в ряд по четным степеням относительно их равновесных значений:

$$\Delta \mu(\dot{\gamma}) = \Delta \mu [1 + c\dot{\gamma}^2 + \mathcal{O}(\dot{\gamma}^4)],$$

$$\gamma_m(\dot{\gamma}) = \gamma_m [1 + \kappa \dot{\gamma}^2 + \mathcal{O}(\dot{\gamma}^4)].$$

Подставляя эти соотношения в выражение (5.1.7) для сферического зародыша, получаем параболические зависимости относительно параметра $\dot{\gamma}$ для барьера нуклеации и критического размера,

$$\Delta G_{n_c}(\dot{\gamma}) = \Delta G_{n_c} [1 + (3\kappa - 2c)\dot{\gamma}^2], \qquad (5.3.41a)$$

$$n_c(\dot{\gamma}) = n_c [1 + (3\kappa - 3c)\dot{\gamma}^2].$$
 (5.3.41b)

Вполне очевидно, что эта модель совершенно не учитывает влияние сдвиговых воздействий на кинетику нуклеации и геометрию зародышей. Кроме того, данная модель не дает никаких пояснений к поведению скоростей J_s и $g_{n_c}^+$ при различных скоростях сдвига.

Модель Регуера-Раби.

Данная модель была развита на основе идей мезоскопической неравновесной термодинамики [247]. Рассматривая нуклеацию как результат взаимодействия кластеров разных размеров в потоке с некоторой фиксированной скоростью, Регуера и Раби получили уравнение Фоккера-Планка следующего вида:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (f(n,t)\vec{v}) + \nabla \cdot (\mathcal{D} \cdot \nabla f(n,t)) + \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{g_n^+}{k_B T} \frac{\partial \Delta G_n}{\partial n} f(n,t) + g_n^+ \frac{\partial f(n,t)}{\partial n} \right), \qquad (5.3.42)$$

где \vec{v} – есть скорость сдвигового потока, \mathcal{D} – так называемый коэффициент пространственной диффузии. Так, для случая гомогенного сдвига получаем

$$\nabla \cdot (f(n,t)\vec{v}) = \dot{\gamma}y[\partial f(n,t)/\partial x].$$
(5.3.43)

Из сопоставления уравнения (5.3.42) с обычным уравнением Фоккера-Планка (5.1.2) можно обнаружить, что два дополнительных члена появляются в (5.3.42), которые должны учитывать эффект, связанный с возможным распределением кластеров по различным направлениям. Несмотря на то, что структура уравнений (5.2.36) и (5.3.42) представляется близкой, оба уравнения получены исходя из совершенно различных теоретических построений. При этом модель Регуера-Раби не учитывает влияние сдвига на форму зародышей [247].

§5.4 Структурное упорядочение в модельном стекле под однородным сдвигом. Моделирование молекулярной динамики

§5.4.1 Детали моделирования неравновесной молекулярной динамики при однородном сдвиге

Моделирование молекулярной динамики выполнено для однокомпонентной стеклоформирующей системы, частицы которой взаимодействуют через коротко-действующий осциллирующий потенциал, предложенный М. Джугутовым [254]:

$$U(r^{*})/\epsilon = A (r^{*-m} - B) \exp\left(\frac{c}{r^{*} - a}\right) H(a - r^{*}) + B \exp\left(\frac{d}{r^{*} - b}\right) H(b - r^{*}), \quad r^{*} = r/\sigma, \quad (5.4.44)$$

где σ и ϵ определяют соответственно масштабы длины и энергии; значения параметров потенциала были взяты согласно работе [254]: A = 5.82, B = 1.28,m = 16, a = 1.87, b = 1.94, c = 1.1, d = 0.27, H(r) – есть функция Хэвисайда. Данный потенциал является сферическим; характеризуется минимумом $U(r_{min}) = -0.581\epsilon$, расположенным при $r_{min} = 1.13\sigma$, и максимумом $U(r_{max}) = 0.46\epsilon$ при $r_{max} = 1.628\sigma$. Следуя общему правилу, применяемому в численных расчетах, будем пользоваться единицами измерения, выражаемыми через параметры потенциала: время выражается в единицах $au = \sigma \sqrt{m_0/\epsilon}$, температура – в единицах ϵ/k_B , давление – в единицах ϵ/σ^3 . Осциллирующий вид потенциала (5.4.44) представляет собой упрощенную попытку воспроизвести фриделевские осцилляции, возникающие из-за эффектов экранирования в ион-ионном взаимодействии в металлах. Потенциал сконструирован таким образом, чтобы при низких давлениях формирование кристаллических фаз было энергетически не выгодно. При высоких давлениях ($P \ge 5\epsilon/\sigma^3$) и достаточно низких температурах возникает ГЦК- и ГПУ-структуры, хотя базовое состояние системы при нулевой температуре связывается с БЦКструктурой. При медленном охлаждении эта система способна формировать квазикристаллические фазы, в то время как быстрое охлаждение приводит к аморфному состоянию. При нулевом давлении система характеризуется температурой плавления $T_m \simeq 1.02\epsilon/k_B$, а также испытывает стекольный переход при температуре $T_c < T_{MCT} = 0.4\epsilon/k_B$ [254]. Внешнее давление смещает критические температуры. Так, для данной системы было установлено Б. Галимзяновым, что при давлении $P = 14\epsilon/\sigma^3$ температура плавления принимает значение $T_m \simeq 1.51 \epsilon/k_B$, тогда как температура стеклования может

смещаться к $T_c \simeq 0.65 \pm 0.1 \epsilon/k_B$. Оценка значений критических температур производилась на основе моделирования равновесной молекулярной динамики через расчет критериев Линдемана и Бора, а также аккуратную оценку удельной потенциальной энергии и плотности системы. Кроме этого, выполнялся расчет параметра ориентационного порядка Q_6 (определение будет дано ниже) и параметра трансляционного порядка [255, 256]

$$\rho_T = \frac{1}{r_m} \int_0^{r_m} |g(r) - 1| dr, \qquad (5.4.45)$$

где r_m – положение первого минимума в радиальном распределении частиц [257, 258].

Важным свойством системы является ее способность хорошо удерживать стекольную фазу, несмотря на то, что она является однокомпонентной. С другой стороны, именно наличие частиц одного сорта позволяет аккуратно исследовать структурные свойства и переходы, исключая наличия механизмов химического упорядочения и перемешивания [242].

В моделировании использовались кубические ячейки фиксированного объема $V = \ell^3$ (где $\ell = 20.03\sigma$ – есть длина ребра куба) с периодичными граничными условиями. Изначально уравновешенные образцы с температурой $T = 2.3\epsilon/k_B$, соответствующей жидкой фазе, были охлаждены к температурам T = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3 и $0.5 \epsilon/k_B$ со скоростью охлаждения $0.001 \epsilon/(k_B \tau)$, в результате чего были получены аморфные системы. Принадлежность систем к аморфной фазе подтверждалась характерными радиальными распределениями и средне-квадратичными смещениями частиц. Для каждой температуры было приготовлено по 100 независимых образцов, каждый из которых состоял из 6 912 частиц, что давало возможность выполнения аккуратного статистического анализа с применением усреднения по ансамблю конфигураций.

Моделирование однородного сдвига осуществлялось через SLLOD-алгоритм с периодичными граничными условиями Лиса-Эдвардса, как это было изло-

жено в параграфе §5.2. Здесь ось OX отождествлялась со сдвиговым направлением, ось OY соответствовала градиентному направлению, и ось OZ совпадала с вихревым направлением [25, 259]. Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ в каждом отдельном эксперименте была фиксированной. Постоянные температура и давление удерживались с помощью термостата и баростата Нозе-Гувера. Внешнее давление для всех систем было одинаковым и составляло $P = 14\epsilon/\sigma^3$. Однородность сдвигового потока в системе подтверждалась линейным характером профилей скоростей.

§5.4.2 Кластерный анализ

Для анализа локальных структурных свойств многочастичной системы удобно использовать кластерный анализ, основанный на параметрах ориентационного порядка Стейнхардта-Нельсона-Роншетти [47] и развитый впоследствии Френкелем [48], который хорошо дополняет методы, основанные на конструировании многогранников Вороного и симпликатов Делоне [260, 261]. К достоинствам этого кластерного анализа прежде всего относится то, что он позволяет распознавать кристаллические области в системе независимо от типа кристаллической решетки. Ключевыми параметрами здесь являются локальные и глобальные параметры ориентационного порядка, которые представляют собой инварианты вращения. В результате этого пространственная ориентация кристаллических кластеров в данном подходе не представляет важности, что сильно упрощает расчеты и делает их более корректными.

Локальное окружение каждой частицы может быть охарактеризовано (2× 6+1)-мерным комплексным вектором со следующими компонентами:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}), \qquad (5.4.46)$$

где $Y_{lm}(\theta_{ij},\varphi_{ij})$ – есть сферические гармоники, $N_b(i)$ обозначает количество ближайших соседей *i*-ой частицы; θ_{ij} и φ_{ij} – есть полярный и азимуталь-

ный углы, образованные радиус-вектором \vec{r}_{ij} в координатной системе. Будем определять в качестве "соседей" некоторой *i*-ой частицы лишь те частицы, которые располагаются по отношению к ней в пределах радиуса $r_c = 1.5\sigma$, т.е. $|\vec{r}_{ij}| < r_c$, где σ – есть положение первого минимума в функции радиального распределения. Тогда локальные параметры ориентационного порядка могут быть определены для каждой *i*-ой частицы следующим образом:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2\right)^{1/2}, \qquad (5.4.47)$$

$$w_{l}(i) = \frac{\sum_{m_{1},m_{2},m_{3}=-l}^{l} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_{1} & m_{2} & m_{3} \end{pmatrix}}{\left(\sum_{m=-l}^{l} |q_{lm}(i)|^{2}\right)^{3/2}} \times q_{lm_{1}}(i)q_{lm_{2}}(i)q_{lm_{3}}(i), \quad (5.4.48)$$

где $(m_1 + m_2 + m_3 = 0)$. Величины $q_l(i)$ и $w_l(i)$ являются инвариантами вращения.

Тогда глобальный параметр ориентационного порядка можно определить, например, как величину $q_{lm}(i)$, усредненную по всем частицам системы:

$$\mathcal{Q}_{l} = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} \left|\frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N_{b}(i)} Y_{lm}(\theta_{ij},\varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^{N} N_{b}(i)}\right|^{2}\right)^{1/2}.$$
(5.4.49)

Так отличные от нуля значения Q_l для различных кристаллических структур, включая структуры с икосаэдрической симметрией, возникают для Q_l с $l \ge 6$ [47]. Поэтому при исследовании структурного упорядочения в однокомпонентных системах, как правило, оказывается достаточным рассмотрение параметра Q_6 . Для неупорядоченной системы имеем $Q_6 \rightarrow 0$, в то время как для кристаллических геометрий получаем следующие значения параметра Q_6 : $Q_6^{fcc} = 0.5745$, $Q_6^{bcc} = 0.5106$, $Q_6^{ics} = 0.6633$, $Q_6^{hcp} = 0.4848$ и $Q_6^{sc} = 0.3536$ [256, 48] (здесь верхний индекс обозначает тип решетки: fcc – гранецентрированная кубическая, bcc – базоцентрированная кубическая, isc – икосаэдрическая, hcp - гексагональная плотно-упакованная). Следуя алгоритму Волде-Френкеля [48], пара частиц *i* и *j* рассматриваются принадлежащими общему кристаллическому кластеру, если выполняется следующее условие:

$$\left| \sum_{m=-6}^{6} \tilde{q}_{6m}(i) \tilde{q}_{6m}^{*}(j) \right| > 0.5, \qquad (5.4.50)$$

в котором нормировка

$$\tilde{q}_{lm}(i) = \frac{q_{lm}(i)}{\left[\sum_{m=-l}^{l} |q_{lm}(i)|^2\right]^{1/2}}$$
(5.4.51)

устанавливает единицу в качестве максимального возможного значения с правой стороны неравенства (5.4.50). Для того, чтобы исключить из рассмотрения структуры, частицы которых характеризуются малыми координационными числами, что справедливо, например, для жидкой фазы, накладывается дополнительное ограничение: частица *i* предполагается входящей в кристаллическую структуру, если она имеет семь и более "соседей", удовлетворяющих условию (5.4.50).

§5.4.3 Механизм структурного упорядочения

Прежде всего необходимым является выяснение механизма структурного упорядочения в стекольной системе под однородным сдвиговым воздействием. В результате кластерного анализа конфигураций, полученных в молекулярнодинамических расчетах, установлены следующие особенности возникновения структурного упорядочения в системе. Зародыши ГЦК/ГПУ кристаллических фаз распределяются в системе однородно. При этом их размер колеблется до тех пор, пока зародыши не достигают некоторого критического размера, после чего они начинают монотонно расти. Это непосредственно указывает на механизм гомогенной нуклеации. Отметим, что такое поведение наблюдается при всех рассмотренных значениях скорости сдвига $\dot{\gamma} \in [0, 0.01] \tau^{-1}$ на всей температурной области, включая температуры с предельно глубо-



Рис. 5.4.3: Стекольная система под однородным сдвигом со скоростью сдвига $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$ при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$ в различные моменты времени: (a) 70τ , (b) 110τ и (c) 180τ . На рисунках показаны лишь частицы, входящие в кристаллические фазы (ГЦК и ГПУ) в соответствии с кластерным анализом.

кими переохлаждениями $(T_m - T)/T_m \simeq 0.97$. Кроме этого, такой же механизм упорядочения проявляется для невозмущенной системы (в отсутствии сдвига). На рисунке 5.4.3 в качестве примера представлены конфигурации частиц, входящих в кристаллические фазы в аморфной системе при температуре $T = 0.1 \ \epsilon/k_B$ и при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.001 \ \tau^{-1}$ в различные моменты времени после инициации сдвига. Следует отметить, что возникновение такого механизма структурного упорядочения согласуется с недавними результатами, полученными для коллоидных растворов [252, 262] и полимеров [263].

Для определения геометрии зародышей, возникающих в системе, на основе данных моделирования были рассчитаны парные корреляционные функции, g(x,y) и g(x,z), вычисленные лишь для частиц зародыша критического размера и представляющие собой проекции функции g(r) на координатные плос-



Рис. 5.4.4: Парная корреляционная функция g(x, y), рассчитанная для частиц, входящих в кристаллический зародыш. Полная система находится при температуре $T = 0.15\epsilon/k_B$; скорость сдвига принимает значения $\dot{\gamma} = 0$, 0.001 τ^{-1} и 0.01 τ^{-1} . (b) Схематическое изображение огибающей зародыша критического размера, ориентированного в плоскости (XY).

кости (XY) и (XZ) соответственно (см. рисунок 5.4.4). Представленные результаты наглядно показывают на примере данной системы, что в результате сдвига зародыш изменяет свою форму со сферической на форму вытянутого эллипсоида. При этом наиболее длинная полуось зародыша ориентирована в (XY)-плоскости. Коэффициент эллиптичности $\varepsilon = W/L$ растет с увеличением скорости сдвига. Так, при максимальном значении скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.01\tau^{-1}$ коэффициент эллиптичности принимает значение $\varepsilon = 0.83$ (при $T = 0.05\epsilon/k_B$) и значение $\varepsilon = 0.75$ (при $T = 0.5\epsilon/k_B$). Отметим, что подобное влияние сдвиговой деформации на форму кристаллического зародыша было недавно обнаружено Р. Грахамом и П. Олмстедом в результатах по моделированию сдвига в модельных полимерных расплавах [263].

§5.4.4 Характеристики гомогенной нуклеации

На основе данных моделирования молекулярной динамики была рассчитана временна́я эволюция распределения зародышей по размерам f(n,t), а также выполнена оценка характеристик нуклеации: скорости стационарной нуклеации J_s , критического размера n_c , параметра Зельдовича Z, коэффициента эллиптичности ε , поверхностной энергии γ_m и других. Вычисления были произведены для различных температур и значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Для получения результатов в каждой интересуемой точке ($\dot{\gamma}$, p, T)-диаграммы было смоделировано и обработано с помощью методов, изложенных в Главе 4, до ста образцов.

На рисунке 5.4.5 представлены полученные значения скорости нуклеации J_s и критического размера n_c при различных значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и температурах T. Для невозмущенной системы ($\dot{\gamma} = 0$) величина n_c растет с температурой, что качественно согласуется с классическими представлениями [41]. Скорость нуклеации J_s с увеличением температуры T также растет, что обусловлено изменениями в вязкости системы. Настоящие результаты, насколько нам известно, представляют собой первые численные оценки характеристик нуклеации, полученные на основе данных моделирования молекулярной динамики стекольной системы при таких глубоких переохлаждениях [242].

При малых скоростях сдвига скорость нуклеации $J_s(\dot{\gamma})$ растет линейно, $J_s(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}$, что согласуется с теоретическими выводами, представленными в §5.2. В этой области значений скорости сдвига критический размер n_c практически не зависит от $\dot{\gamma}$, а форма зародыша остается близкой к сферической. Следовательно, термодинамический вклад здесь практически не зависит от скорости сдвига, а увеличение скорости нуклеации обусловлено, главным об-



Рис. 5.4.5: $\dot{\gamma}$ -зависимость скорости нуклеации при различных температурах. Сплошными линями представлены результаты расчетов в соответствии с выражением (5.2.39): $J_s(\dot{\gamma},T) = J_s(\dot{\gamma} = 0,T) + (A\dot{\gamma}/V) \exp[-(\alpha(T)^2 \dot{\gamma} \tau_\alpha(T))^n], A = 33$ и $n = 1/2, \tau_\alpha(T) - \text{есть}$ время структурной релаксации в невозмущенной системе, $\alpha(T)$ изменяется от 4.5 при $T = 0.05\epsilon/k_B$ до 9.0 при $T = 0.5\epsilon/k_B$. Вставка: $\dot{\gamma}$ -зависимость критического размера при различных температурах. Стрелками указаны значения величин $J_s(T)$ и $n_c(T)$ для невозмущенной системы.

разом, кинетическим вкладом $g_{n_c}^+$. Ситуация меняется в области промежуточных значений скорости сдвига, $\dot{\gamma} \in [0.001; 0.005]\tau^{-1}$, где величина J_s достигает максимума на всех изотермах $J_s(\dot{\gamma})$. При дальнейшем увеличении скорости сдвига, $\dot{\gamma} > 0.005\tau^{-1}$, скорость нуклеации начинает уменьшаться. Рост значений критического размера n_c при скоростях сдвига $\dot{\gamma} \ge 0.001\tau^{-1}$ вызван трансформацией сферической формы зародыша в форму вытянутого эллипсоида. Увеличение размера и изменение формы при высоких значениях скорости сдвига непосредственно отражается на значениях барьера нуклеации, т.к. он определяется через площадь поверхности и объем зародыша. Формы кривых $J_s(\dot{\gamma})$ полностью воспроизводятся выражением (5.2.39), представленным в параграфе §5.2. Появление максимума в скорости нуклеации обусловлено двойственным влиянием сдвига на нуклеацию в стекольной системе. С одной стороны, сдвиговая деформация увеличивает скорость пристегивания и, тем самым, ускоряет нуклеацию. С другой стороны, высокие значения скорости сдвига дестабилизируют зародыш и уменьшают вероятность пристегивания частиц. Как видно из полученных результатов, наиболее высокие значения скорости нуклеации появляются при высоких температурах и умеренных скоростях сдвига; при этом они на порядок по величине превышают значения J_s для невозмущенной системы.

Следует отметить, что увеличение $J_s(\dot{\gamma})$ при низких значениях скорости сдвига было также обнаружено недавно Р. Грахамом и П. Олмстедом в модельных полимерах [263]. Также весьма заманчивым представляется сопоставление полученных результатов с трактовкой в рамках модели Р. Блаака, которая обсуждалась в параграфе §5.2. В соответствии с этой моделью (см. работу [252]), величина $\Delta G_{n_c}/k_BT$ и критический размер n_c аппроксимируются квадратичными зависимостями [см. уравнения (5.3.41)] от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Как видно из рисунков 5.4.5 и 5.4.6b, данное предположение не соответствует полученным результатам.

В неравновесных системах температура приобретает смысл эффективного параметра, $T \rightarrow T_{\text{eff}}$ [251], численную оценку которого можно выполнить в рамках теоретического подхода, представленного в параграфе §5.2, через соотношение

$$Z = \frac{1}{n_c^{2/3}} \left(\frac{\alpha_n}{3\pi k_B T_{\text{eff}}}\right)^{1/2},$$
 (5.4.52)

где

$$\alpha_n = \gamma_m \left(\frac{\pi \varepsilon^2}{6\rho_c^2}\right)^{1/3} \left[1 + \frac{\arcsin\left(\sqrt{1 - \varepsilon^2}\right)}{\varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}}\right].$$
 (5.4.53)

Найденные значения эффективной температуры $T_{\rm eff}$ представлены на рисун-



Рис. 5.4.6: (a) $\dot{\gamma}$ -зависимость эффективной температуры. (b) $\dot{\gamma}$ -зависимость аррениусовского вклада при различных температурах. Вставка: Значения скорости пристегивания $g_{n_c}^+$ при различных значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и температурах T. Незакрашенные символы показывают значения при $\dot{\gamma} = 0$.

ке 5.4.6а. Как видно из рисунка, в пределе низких скоростей сдвига зависимости $T_{\rm eff}(\dot{\gamma})$ корректно экстраполируются к своим равновесным значениям, $T_{\rm eff}(\dot{\gamma}=0) \rightarrow T$. В области значений $\dot{\gamma} \geq 0.001 \ \tau^{-1}$ наблюдается рост $T_{\rm eff}(\dot{\gamma})$, что согласуется с результатами работ [264, 265], где эффективная температура рассчитывалась на основе флуктуационно-диссипационных соотношений. Рост значений эффективной температуры компенсирует изменение барьера нуклеации $\Delta G_{n_c}(\dot{\gamma})$ таким образом, что аррениусовский фактор $\exp(-\Delta G_{n_c}/k_B T_{\rm eff})$ начинает увеличиваться с ростом $\dot{\gamma}$ [см. рисунок 5.4.6b]. С другой стороны, как видно из рисунка 5.4.6b, немонотонное поведение $J_s(\dot{\gamma})$ обусловлено, главным образом, $\dot{\gamma}$ -зависимостью кинетического параметра $g_{n_s}^+$.

§5.5 Кристаллизация стекольных систем при неоднородном сдвиге. Моделирование молекулярной динамики

§5.5.1 Однокомпонентная система Леннарда-Джонса

Неоднородная сдвиговая деформация может быть реализована через приложение нагрузки к отдельным областям системы. В рассматриваемом случае реализация неоднородного сдвига осуществляется следующим образом [181].

В приготовленном аморфном образце создаются две параллельные стенки, ограничивающего этот образец в градиентном Y-направлении. Толщина каждой стенки составляет ~ 3σ , где σ – есть эффективный размер одной частицы. Все частицы, образующие стенки, "замораживаются". При этом обе стенки являются аморфными. Перемещением стенки осуществляется деформация системы с некоторой скоростью $\dot{\gamma}$. Возникающие в результате этого потоки внутри образца будут определяться собственными свойствами системы. Схематическое изображение моделируемой ячейки представлено на рисунке 5.5.7.

Постоянная скорость сдвига $\dot{\gamma}$ прикладывается к системе через перемещение в X-направлении всех частиц верхней стенки со скоростью

$$\vec{U}_{wall} = \dot{\gamma} L_y \vec{e}_x, \tag{5.5.54}$$

где L_y – есть расстояние между стенками. Частицы нижней стенки не перемещаются. Периодические граничные условия применяются лишь вдоль направлений *OX* и *OZ*. Температура удерживается через масштабирование компоненты скорости v_z , которая связана с направлением, ортогональным



Рис. 5.5.7: Изображение моделируемой ячейки. Две параллельные стенки у торцов ячейки ограничивают систему в направлении OY. Частицы, входящие в верхнюю стенку, перемещаются со скоростью, пропорциональной расстоянию между стенками $L_y(t)$, которое может изменяться из-за внешнего постоянного давления P_{yy} , прикладываемого к верхней стенке. Частицы, образующие нижнюю стенку, удерживаются на месте.

направлению сдвига ОХ и градиентному направлению ОУ [26].

Рассматриваемая система состояла из 23 328 частиц, взаимодействующих через усеченный потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \\ - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right], & r \le r_c \\ 0, & r > r_c, \end{cases}$$
(5.5.55)

где ε и σ являются характеристическими энергией и длиной, $r_c = 2.5\sigma$ – есть радиус усечения. Шаг интегрирования уравнений движения $\Delta \tau$ составлял 0.005 τ .

Изначально система была уравновешена при температуре $T = 1.65\epsilon/k_B$ (жидкая фаза) в ячейке кубической формы ($V = L^3$ и $L = 30.2327\sigma$ – длина ребра) с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Затем система охлаждалась до температуры $T = 0.15\epsilon/k_B$ в течении времени $t = 2.5\tau$. В случае аргона, для которого параметры потенциала Леннарда-Джонса составляют $\epsilon/k_B = 120$ К и $\sigma = 3.4$ Å, это соответствует скорости охлаждения $\sim 10^{13}$ K/s [266]. В результате такого быстрого охлаждения система аморфизуется [267, 268], о чем свидетельствует нулевой наклон в средне-квадратичном смещении частиц на временном масштабе численного эксперимента. Кроме этого, в радиальном распределении частиц g(r) наблюдается характерное для однокомпонентных стекол расщепление второго максимума. Перед сдвигом система свободно эволюционировала на временном интервале $t = 10\ 000\ \tau$ без какого-либо внешнего воздействия. В соответствии с таким алгоритмом было приготовлено 12 образцов, по конфигурациям которых затем выполнялось усреднение.

На рисунке 5.5.8 представлены временны́е зависимости параметра ориентационного порядка Q_6 для различных значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Как видно из рисунка, степень структурного упорядочения в результате сдвига увеличивается. При больших значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$ упорядочение происходит быстрее, параметр Q_6 выравнивается по завершении начального переходного периода. При $\dot{\gamma} = 0.01$ и $0.005\tau^{-1}$ параметр порядка достигает устойчивого значения $Q_6 \approx 0.42$. При более низких скоростях сдвига упорядочение происходит медленнее.

Процесс формирования кристаллических структур также виден в функциях радиального распределения частиц, представленных на рисунке 5.5.9а в различные моменты времени после инициации сдвига со скоростью $\dot{\gamma} = 0.001 \ \tau^{-1}$. С течением времени степень упорядочения в системе увеличивается: возникают отчетливые осцилляции при $r > 4\sigma$. Для выяснения механизма структурного упорядочения были рассчитаны профили плотности $\rho(y)$ (рисунок 5.5.9b). Как видно из рисунка, несмотря на признаки упорядочения вдоль



Рис. 5.5.8: Временна́я зависимость параметра порядка Q_6 при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. Значение скорости сдвига для кривых увеличивается снизу вверх. Прямые линии представляют линейные интерполяции. Стрелка указывает значение параметра Q_6 для идеальной ГЦК-структуры.

сдвигового направления, механизм расслоения в системе не реализуется [23].

В зависимостях параметра порядка $\mathcal{Q}_6(\gamma = \dot{\gamma}t)$ наблюдается выраженное разделение на две области (Рисунок 5.5.10). Так, в области деформаций $\gamma < 0.5$ параметр порядка \mathcal{Q}_6 растет и является функцией скорости сдвига. В другой области он достигает устойчивого поведения. Для характеризации начала такого поведения вводится понятие "деформация упорядочения" γ_m , которая определяет масштаб деформации, где параметр \mathcal{Q}_6 достигает насыщения. Как установлено, зависимость $\gamma_m(\dot{\gamma})$ воспроизводится степенной и логарифмической функциями

$$\gamma_m = \dot{\gamma} t_m \propto \dot{\gamma}^{1+n}, \ n = -2/3,$$
 (5.5.56a)

$$\gamma_m = \gamma_0 + \frac{1}{2}\ln(\dot{\gamma}), \quad \gamma_0 = \text{const.}$$
 (5.5.56b)



Рис. 5.5.9: Структурные характеристики системы. Скорость сдвига составляет $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$. (а) Функция радиального распределения частиц в различные моменты времени после инициации сдвига: t = 0, 250, 500, 750, 1500 и 2500τ (снизу вверх). (b) Профили плотности $\rho(y)$.

Следует отметить, что выражение вида (5.5.56а) согласуется с идей, высказанной в работе [269], о том, что время структурной релаксации t_{α} в стекольной системе под сдвигом зависит от скорости сдвига следующим образом: $\dot{\gamma}^{-2/3}$. Кроме этого, такая зависимость времени кристаллизации от скорости сдвига была недавно установлена экспериментально для полимеров [270, 271].



Рис. 5.5.10: Зависимость параметра порядка Q_6 от деформации системы $\gamma = \dot{\gamma}$ с различными скоростями сдвига $\dot{\gamma} = 0.0001, 0.0005, 0.001, 0.005$ и $0.01\tau^{-1}$ (слева направо). Соответствие между кривыми и величиной $\dot{\gamma}$ такое же как на рисунке 5.5.8. Вставка: $\dot{\gamma}$ зависимость деформации γ_m , при которой параметр порядка достигает плато. Сплошная и точечная линия соответствуют логарифмической и степенной зависимостям соответственно.

Несмотря на то, что значительная доля переходит в кристаллическую фазу, полного структурного упорядочения в системе не происходит. Эту особенность можно объяснить рассмотрением профилей скоростей u(y) (рисунок 5.5.11). Как следует из рисунка, сдвиговый поток является сильно локализованным в области стенок, в то время как закристаллизованная часть системы "течет" практически с постоянной скоростью.



Рис. 5.5.11: Масштабированный профиль скорости как функция расстояния от нижней стенки. Система под сдвигом со скоростью $\dot{\gamma} = U_{wall}/L_y = 0.01\tau^{-1}$ при различных деформациях γ (выше $\gamma_m = 3$). Пунктирная линия соответствует $u/U_{wall} = 0.36$. Вставка: Система при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.001\tau^{-1}$ и различных деформациях, превышающих γ_m . Результаты усреднены по временному интервалу $t = \Delta \gamma / \dot{\gamma}$, где $\Delta \gamma = 0.01$.

Кластерный анализ, представленный в параграфе §5.4.2, выявляет следующие особенности в структурном упорядочении. Система кристаллизуется таким образом, что ~ 80% все частиц образуют кристаллическую фазу (см. рисунок 5.5.12), представляющую собой отдельные кристаллические областикластеры. По завершении режима, связанного с формированием упорядоченной фазы, дальнейшее медленное увеличение степени структурного упорядоченной фазы, дальнейшее медленное увеличение степени структурного упорядоченной фазы, происходит за счет "выравнивания" граней кластеров без существенного роста самих кластеров.



Рис. 5.5.12: Слева: Изменение различных характеристик кристаллизации с деформацией при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$: (а) Число частиц, формирующих кристаллическую фазу (•••) и потенциальная энергия, в расчете на одну частицу (сплошная линия). (b) Число кристаллических кластеров (•••). Справа: Распределение кластеров по размерам при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0.01$, 0.001 и 0.0001 τ^{-1} (пунктирная, тонкая и толстая линии соответственно) при деформации, где система характеризуется параметром порядка $Q_6 \approx 0.37$. Вставка: Распределения в дважды логарифмической шкале. Прямая линия представляет интерполяцию степенной зависимостью.

Весьма наглядно упорядоченную фазу характеризует распределение по кластерным размерам, представленное на рисунке 5.5.12. Как видно из рисунка, бо́льшую долю здесь составляют кластеры малого размера (n < 50частиц). Медленно спадающий хвост в распределении (для кластерных размеров n > 100) воспроизводится степенной зависимостью. При этом наклон хвоста в распределении слабо зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

§5.5.2 Модельное металлическое стекло

В качестве другой системы, представляющей сильный стеклоформирователь, рассматривается система Джугутова, частицы которой взаимодействуют через потенциал (5.4.44). Изначально моделируемая ячейка с N = 19 652 частицами имела форму куба объема L^3 с длиной ребра $L = 28.55\sigma$. Стекольная фаза была получена быстрым охлаждением системы от $T = 2.0\epsilon/k_B$ к температурам T = 0.01, 0.03 и $0.06\epsilon/k_B$. Скорость охлаждения составляла $\Delta T/\Delta t = 0.000 \ 97\epsilon/(k_BT)$. Данный алгоритм идентичен приведенному И. Ши и М. Фальком в работе [272]. Реализация неоднородного сдвига в системе осуществляется в соответствии с алгоритмом, представленным в §5.5.1. Давление, прикладываемое к верхней (перемещающейся) стенке, составляло $P_{yy} = 7.62\epsilon/\sigma^3$. Эксперимент для каждой точки ($\dot{\gamma}$, p, T)-диаграммы повторялся со 100 независимыми образцами.

С помощью кластерного анализа, описанного в параграфе §5.4.2, были определены временные траектории распределения кристаллических зародышей по размерам, f(n,t), а также их моменты

$$n^{(m)}(t) = \sum_{n} n^{m} f(n, t), \quad m = 0, \ 1, \ 2, \dots$$
 (5.5.57)

Здесь нулевой момент $n^{(0)}$ определяет полное число кластеров в системе, первый момент $n^{(1)}$ – полное число частиц, входящих в кристаллическую фазу, отношение второго и первого моментов $n^{(2)}/n^{(1)}$ оценивает эффективный средний размер кластера относительно всех частиц системы. В случае системы конечного размера получаем, что $n^* = \max_{n,f_n\neq 0} [f(n,t)]$ представляет собой размер самого большого кластера. Кроме этого, средний линейный размер кластера $\langle \xi \rangle$ также оценивался через расстояние между максимальноудаленными частицами в кластере, где усреднение $\langle \ldots \rangle$ выполнялось по всем кластерам.



Рис. 5.5.13: Временны́е зависимости различных характеристик, рассчитанные на основе данных моделирования неравновесной молекулярной динамики системы при температуре $T = 0.03\epsilon/k_B$ и скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.005\tau^{-1}$.(а) Параметр ориентационного порядка $\mathcal{Q}_6(t)$. Вставка: функция радиального распределения частиц, рассчитанная для кристаллических кластеров в момент времени, указанный стрелкой. Пики в радиальном распределении частиц располагаются на расстояниях $\sim \sigma n^{1/2}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ – номер пика. Такое распределение пиков соответствует ГЦК-структуре. (b) Число частиц, формирующих кристаллическую фазу $s^{(1)}(t)$. (c) Число кристаллических кластеров $s^{(0)}(t)$.

Характеристики $\mathcal{Q}_6(t)$, $s^{(0)}(t)$ и $s^{(1)}(t)$, полученные с помощью кластерного анализа на основе данных моделирования, представлены для частного случая на рисунке 5.5.13. Из рисунка видно, что все три величины характеризуются коррелированным поведением. На приведенных временны́х зависимостей отчетливо виден переход аморфной системы в упорядоченную фазу. При этом этап перехода и предшествующий ему этап характеризуются отчетливым разделением. Отметим, что подобное поведение наблюдается во временны́х зависимостях среднего размера кластера $n^{(2)}/n^{(1)}$ и $\langle \xi \rangle$. Такое поведение в упорядочении отлично от того, что наблюдалось в случае с Леннард-Джонсовской системы, и может указывать на активационный характер кристаллизации системы. Из анализа функций радиального распределения $g_{cl}(r)$, рассчитанных для частиц новой фазы, устанавливаем, что по завершению перехода формируется ГЦК кристаллическая структура (см. описание к рисунку 5.5.13). Локальная кристаллическая структура кластеров и распределение кластеров по размерам по завершению перехода не зависят от скорости сдвига. Отметим, что упорядочение начинается в центральной области системы, находящейся между стенками, что отчетливо видно из профилей плотности, представленных на рисунке 5.5.14. Такой характер упорядочения наблюдается при всех рассмотренных температурах T и значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$. По завершению перехода ~ 83% частиц, формирующих систему, становят-



Рис. 5.5.14: Профили плотности, рассчитанные для частиц, формирующих кристаллическую фазу. Результаты представлены для отдельной системы в различные моменты времени после инициации сдвига.

ся включенными в упорядоченную фазу. Оставшиеся частицы формируют, главным образом, области, граничащие со стенками. Незначительные флуктуации в размерах отдельных кластеров также наблюдаются, но могут быть обусловлены "механическим шумом" в результате деформации [222].

Наличие достаточно хорошей статистики – до 100 независимых траекторий для каждой точки ($\dot{\gamma}, p, T$)-диаграммы – позволяет выполнить статистический анализ наблюдаемого перехода и характеризацию в рамках метода среднего времени первого появления (СВПП), представленного в параграфе §4.3. Согласно методу СВПП выберем глобальный параметр порядка Q_6 в качестве реакционной координаты. На рисунке 5.5.15а представлены усред-



Рис. 5.5.15: (а) Зависимости параметра ориентационного порядка \mathcal{Q}_6 от деформации, рассчитанные согласно методу СВПП. Каждая кривая соответствует фиксированной температуре и значению скорости сдвига $\dot{\gamma} \in [0.0001, 0.01]\tau^{-1}$, а также является результатом усреднения по 50 и более независимым траекториям. (b) Параметр ориентационного порядка \mathcal{Q}_6 как функция масштабированной деформации $\xi = \gamma/\gamma_n$. Вставка: СВППраспределения, умноженные на соответствующие значения скорости сдвига. Здесь сплошные линии представляют результаты обработки результатов моделирования молекулярной динамики; точечные линии – результаты подгонки выражения (5.5.58).

ненные по независимым траекториям зависимости параметра порядка \mathcal{Q}_6 от деформации $\gamma = \dot{\gamma}t$ при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. При некотором крити-

ческом значении деформации γ_n на кривых наблюдается отчетливый переход, где величина γ_n увеличивается с увеличением скорости сдвига. Определить значения критических деформаций можно следующим образом. Полагая активационный характер перехода, согласно методу СВПП получаем выражение

$$\gamma(\mathcal{Q}_6) = \frac{\gamma_n}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}[(\mathcal{Q}_6 - \mathcal{Q}_6^*)c] \right\}, \qquad (5.5.58)$$

где \mathcal{Q}_6^* определяет критическое значение параметра порядка, величина c характеризует наклон распределения $\gamma(\mathcal{Q}_6)$ в точке \mathcal{Q}_6^* . Процедура фиттинга СВПП-распределений, полученных из результатов моделирования молекулярной динамики, выражением (5.5.58) представлена на вставке к рисунку 5.5.15а.

Как видно из рисунка 5.5.15b, зависимости параметра порядка, масштабированные на величину критической деформации γ_n , сливаются в единую кривую, что указывает на единый механизм структурного перехода [222]. При этом отчетливо выделяются три этапа, характеризующие влияние внешнего сдвигового воздействия на микроскопическую динамику и упорядочение системы. Первый этап, где система остается, главным образом, в аморфной фазе, характеризуется флюидизацией и увеличением индуцированной сдвигом подвижности частиц. На этом этапе диффузия частиц увеличивается, а характеристический временной масштаб соотносится с временем структурной релаксации $\tau_{\alpha}(\dot{\gamma})$. Второй этап непосредственно соответствует переходу аморфной системы в упорядоченную фазу, и характеризуется временны́м масштабом $\tau_n = \gamma_n/\dot{\gamma}$ (или критической деформацией γ_n). На третьем этапе сдвиговое воздействие препятствует полной кристаллизации системы, а незначительный рост значений параметра порядка связан локальными структурными перегруппировками [262, 273].

Вычисленные значения скорости перехода $\tau_n^{-1} = \dot{\gamma}/\gamma_n$ при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и температурах T представлены на рисунке 5.5.16. При ма-



Рис. 5.5.16: Зависимости скорости перехода $\tau_n^{-1} = \dot{\gamma}/\gamma_n$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при трех различных температурах. Короткая прямая линия указывает единичный наклон.

лых значениях скорости сдвига величина $\tau^{-1}(\dot{\gamma})$ линейно растет. Отметим, что скорость перехода в области малых $\dot{\gamma}$ практически не зависит от температуры. С увеличением значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$ рост значений $\tau^{-1}(\dot{\gamma})$ прекращается, и, начиная с $\dot{\gamma} \approx 0.005 \tau^{-1}$ скорость перехода для всех значений температуры начинает уменьшаться. Такое поведение очень подобно тому, что было представлено выше для случая скоростей нуклеации, рассчитанных для этой же системы при однородном сдвиге.

Для характеризации нуклеационного процесса в данной системе с помощью метода СВПП были вычислены значения параметров нуклеации и роста кристаллических зародышей при различных температурах и скоростях сдвига. Найденные значения критического размера n_c , времени появления первого зародыша с критическим размером t_c , характеристики роста $c_g \rho_s \mathcal{G}_c^2$, а также

Таблица 5.1: Параметры кинетики кристаллизации аморфной системы Джугутова под неоднородным сдвигом: температура T, скорость сдвига $\dot{\gamma}$ (найденная с помощью метода СВПП), критический размер n_c , время появления первого зародыша t_c , параметр $c_g \rho_s \mathcal{G}_c^2$, доля максимальной кристаллизации α_∞ . Численная плотность аморфной фазы составляла $\rho_{am} = 0.85\sigma^{-3}$, для кристаллической ГЦК-фазы имеем $\rho_c = 1.09\sigma^{-3}$.

$T (\epsilon/k_B)$	$\dot{\gamma}~(au^{-1})$	n_c	$t_c(\tau)$	$c_g \rho_s \mathcal{G}_c^2 \ (10^{-5} \tau^{-2})$	α_{∞}
0.01	0.0001	10 ± 1	1400 ± 350	0.8	0.77 ± 0.01
0.01	0.0005	11	310 ± 10	19.4	0.68 ± 0.01
0.01	0.001	15	235 ± 5	46.1	0.68 ± 0.01
0.01	0.002	20 ± 1	195 ± 5	84.4	0.69 ± 0.01
0.01	0.005	21 ± 2	200 ± 6	89.3	0.69 ± 0.01
0.01	0.008	19 ± 1	215 ± 2.5	69.7	0.7 ± 0.01
0.01	0.01	16 ± 1	280 ± 5	34.6	0.7 ± 0.01
0.03	0.0001	9	850 ± 150	2.1	0.77 ± 0.02
0.03	0.0005	13 ± 1	298 ± 6	24.8	0.71 ± 0.01
0.03	0.001	15 ± 1	235 ± 5	46.1	0.77 ± 0.01
0.03	0.002	21 ± 2	195 ± 5	93.9	0.76 ± 0.01
0.03	0.005	20 ± 2	176 ± 10	109.6	0.75 ± 0.01
0.03	0.008	18 ± 1	178	97.0	0.78 ± 0.02
0.03	0.01	15 ± 1	179 ± 15	79.5	0.75 ± 0.01
0.06	0.0001	9	835 ± 35	2.2	0.7 ± 0.01
0.06	0.0005	13 ± 1	294 ± 6	25.5	0.73 ± 0.01
0.06	0.001	14 ± 1	235 ± 5	43.0	0.74 ± 0.01
0.06	0.002	16 ± 1	190	75.2	0.74 ± 0.01
0.06	0.005	18 ± 1	158 ± 8	122.4	0.72 ± 0.01
0.06	0.008	15 ± 1	150	113.3	0.68 ± 0.02
0.06	0.01	14	165 ± 10	87.4	0.75 ± 0.02
доля максимальной кристаллизации α_{∞} представлены в таблице 5.1. Трактовку этих результатов удобно выполнять в сопоставлении с результатами, полученными для случая однородного сдвига (см. §5.4). Несмотря на то, что в обоих случаях величина критического размера n_c увеличивается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$, в случае неоднородного сдвига значения критического размера – меньше в 7-9 раз. Так, максимальный критический размер в данном случае не превышает 20 ± 2 частиц. Данное различие отчасти объясняется размерными эффектами [24]. С уменьшением температуры время ожидания t_c увеличивается, что качественно согласуется с представлениями классической теории нуклеации. С другой стороны, весьма интересными представляются найденные $\dot{\gamma}$ -зависимости времени ожидания первого зародыша. Так, на начальном этапе изотермы $t_c(\dot{\gamma})$ демонстрируют спад, что указывает на ускорение в формировании зародышей новой фазы в результате сдвига. Далее, достигая минимума при $\dot{\gamma} = 0.002 - 0.008 \tau$, время ожидания начинает увеличиваться.

На рисунке 5.5.17 представлены $\dot{\gamma}$ -зависимости скорости стационарной нуклеации J_s , определенные на основе данных моделирования согласно методу Ясуоко-Матсумото, а также с помощью метода СВПП. Данные получены при различных температурах T = 0.01, 0.03 и $0.06\epsilon/k_B$. Из рисунка видно, что оба метода производят практически одинаковые значения для J_s при всех Tи $\dot{\gamma}$. Далее, поведение изотермических кривых $J_s(\dot{\gamma})$ коррелирует с соответствующими кривыми для скорости перехода (см. рисунок 5.5.16), а также для времен ожидания $t_c(\dot{\gamma})$ (см. вставку на рисунке 5.5.17). Другая важная особенность заключается в том, что такая зависимость скорости стационарной нуклеации от скорости сдвига согласуется с результатами, полученными для случая однородного сдвига (см. рисунок 5.4.5), где также наблюдается рост в $J_s(\dot{\gamma})$, который после насыщения сменяется спадом.

Выявляются также следующие различия в зависимостях $J_s(\dot{\gamma},T)$ для слу-



Рис. 5.5.17: Скорость нуклеации как функция скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при температурах T = 0.01, 0.03 и $0.06\epsilon/k_B$. Закрашенные символы представляют результаты, полученные с помощью метода СВПП, пустые символы – результаты, найденные через метод Ясуоко-Матсумото. Короткая прямая линия отображает единичный наклон. Вставка: Обратное время ожидания t_c^{-1} от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных температурах. Соответствие между кривыми и значениями температуры такое, как на основном рисунке.



Рис. 5.5.18: Масштабированные кривые, характеризующие рост кристаллических кластеров в системе при температурах T = 0.01, 0.03 и $0.06\epsilon/k_B$ и различных скоростях сдвига. Символы (•••) отображают результат подгонки зависимостью $\mathcal{A}(\xi-1)^2$, где $\mathcal{A} = 1.7 \pm 0.3$.

чаев однородного и неоднородного сдвигов. Во-первых, положение максимума в изотермах $J_s(\dot{\gamma})$ при неоднородном сдвиге, представленных на рисунке 5.5.17, смещается в область более высоких $\dot{\gamma}$. Такое смещение обусловлено различием в плотностях систем: внешнее давление составляло $P_{yy} = 7.62\epsilon/k_B$ в случае неоднородного сдвига, и $P_{yy} = 14\epsilon/k_B$ в случае однородного сдвига. В более плотной системе слабые сдвиговые деформации способны вызывать существенные локальные структурные перестройки и разрушать формирующиеся кристаллические структуры [262]. Другое различие связано с тем, что скорость нулеации $J_s(\dot{\gamma})$ имеет более высокие значения в случае неоднородного сдвига.

Кривые роста кристаллических зародышей представлены на рисунке 5.5.18

в масштабированном виде:

$$\frac{n(\xi)}{n_c} = \frac{c_g \rho_s (\mathcal{G}_c t_c)^{3\nu}}{n_c} (\xi - 1)^{3\nu} + 1, \quad \xi = \frac{t}{t_c} \ge 1.$$
(5.5.59)

Как видно из рисунка, все кривые роста сливаются в единую зависимость, указывающую на универсальный характер роста. Данная зависимость полностью воспроизводится выражением (5.5.59) с параметром $\nu = 2/3$ и фактором $c_g \rho_s (\mathcal{G}_c t_c)^2/n_c = 1.7 \pm 0.3$ для всех рассмотренных температур. Учитывая то, что в случае трехмерного изотропного роста параметр $\nu = 1$, ме́ньшие значения $\nu = 2/3$ непосредственно связаны с влиянием сдвига на механизмы роста. Такое поведение отчасти согласуется с экспериментальными результатами диффузионно-волновой спектроскопии для коллоидных стекол под сдвигом [274], где был обнаружен рост кристаллитов согласно $\propto t^{3\nu}$ при $3\nu = 1$.

На основе данных компьютерного моделирования были рассчитаны временны́е зависимости $\alpha(t)$, характеризующие эволюцию доли кристаллической фазы в системе. При этом величина $\alpha(t)$ усреднялась для каждого отдельного значения температуры T и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ по независимым экспериментам. Результаты при четырех значениях скорости сдвига представлены на рисунке 5.5.19. Как видно из рисунка, кинетика кристаллизации характеризуется тремя временны́ми этапами. Так, на первом этапе доля кристаллической фазы в системе незначительна. На втором этапе наблюдается рост $\alpha(t)$. И, наконец, на третьем этапе увеличение доли кристаллической фазы практически прекращается, и $\alpha(t)$ выходит на насыщение со значением α_{∞} . То обстоятельство, что $\alpha_{\infty} < 1$ указывает на неполную кристаллизацию стекольной системы: $\sim 65 - 70\%$ системы кристаллизуется.



Рис. 5.5.19: Левый: Временная эволюция доли кристаллической фазы $\alpha(t)$ при температурах T = 0.01, 0.03 и $0.06\epsilon/k_B$ и различных значениях скорости сдвига $\dot{\gamma} = [0.05, 0.001, 0.005, 0.0001]\tau^{-1}$. Крайняя левая кривая соответствует меньшему значению $\dot{\gamma}$, крайняя правая – большему. Символами ($\circ \circ \circ$) показаны результаты кластерного анализа, выполненного для данных моделирования молекулярной динамики, сплошная линия – результаты вычислений согласно (5.5.61).

Для описания кристаллизационной кинетики используем кинетическую теорию Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами, полагая, что скорость нуклеации и закон роста кристаллитов известны. Предположим, что переход к стационарной нуклеации происходит на предельно-коротком временном масштабе. Тогда скорость нуклеации J(t) можно представить в виде

$$I(t) = I_s H(t - t_c). (5.5.60)$$



Рис. 5.5.20: Зависимости $\alpha(t)$ при $T = 0.01\epsilon/k_B$ и $\dot{\gamma} \in [0.0001; 0.01]\tau^{-1}$. Кривые масштабированы в соответствии с (5.5.62).

Подставляя выражения (5.5.60) и (4.6.54) в (4.6.51), находим

$$\frac{\alpha(t)}{\alpha_{\infty}} = 1 - \exp\left\{-\frac{I_s n_c}{\rho_s} \left[(t - t_c) + \frac{c_g \rho_s \mathcal{G}_c^{3\nu}}{(3\nu + 1)n_c} (t - t_c)^{3\nu + 1} \right] \right\},$$
(5.5.61)

где через α_{∞} учитывается возможность неполной кристаллизации,

 $0 < \alpha_{\infty} \leq 1$. По аналогии с выражением (5.5.59), уравнение (5.5.61) может быть представлено в обезразмеренном виде:

$$\frac{\alpha(\xi)}{\alpha_{\infty}} = 1 - \exp\left\{-\frac{I_s n_c t_c}{\rho_s} \left[(\xi - 1) + \frac{c_g \rho_s \mathcal{G}_c^{3\nu} t_c^{3\nu}}{(3\nu + 1)n_c} (\xi - 1)^{3\nu + 1} \right] \right\}.$$
(5.5.62)

В случае, когда критический размер n_c – много меньше размера системы, первым линейным членом в экспоненциальном выражении уравнения (5.5.61) можно пренебречь. Далее, если время ожидания t_c является незначительным в кинетике нуклеации, то уравнение (5.5.61) принимает вид известного уравнения Аврами (4.6.53). Сопоставление результатов расчета выражения (5.5.61) с зависимостями $\alpha(t)$, полученными непосредственно из кластерного анализа, представлено на рисунке 5.5.19. Отметим, что в качестве "свободного" параметра здесь выступает лишь параметр α_{∞} , характеризующий насыщение в $\alpha(t)$. Масштабирование зависимостей $\alpha(t)$ в соответствии с выражением (5.5.62) показано на рисунке 5.5.20. Как видно из рисунка, временные зависимости, характеризующие кинетику кристаллизации при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$, сливаются в единый тренд, что указывает на универсальность в кристаллизационной кинетике стекольной системы при сдвиговой деформации.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Показано, что в рамках концепции временны́х корреляционных функций описание релаксационной динамики в неупорядоченных конденсированных средах может быть выполнено в рамках единого самосогласованного подхода, в котором удается избежать изначальных гипотез о конкретном временно́м поведении корреляционных функций от интересуемых динамических переменных. Возможные аналитические временны́е зависимости для корреляционных функций, получаемые в этом подходе, разделяются на три класса:

- Набор ортогональных динамических переменных, характеризующих поведение системы, изначально является конечным.
- Соотношение между временными масштабами релаксационных процессов, связанных с набором ортогональных динамических переменных, является известным. Это, в частности, позволяет выполнить переход к сокращенному описанию динамики системы.
- В релаксации различных процессов, соотносимых с ортогональными динамическими переменными, наблюдается подобие/масштабируемость.

2. Представленный подход позволяет определять коэффициенты переноса (самодиффузии, вязкости, теплопроводности), которые связываются с временными корреляционными функциями от соответствующих потоковых переменных через интегральные соотношения Кубо-Грина. На примере коэффициента самодиффузии получены выражения, содержащие такие микроскопические характеристики как потенциал межчастичного взаимодействия и функции распределения частиц. Установлено согласие теоретических расчетов коэффициента самодиффузии для Леннард-Джонсовской жидкости с результатами молекулярно-динамических расчетов для широкого диапазона температур и плотностей.

3. Показано, что эффекты статистической памяти, учитываемые при описании динамических процессов в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, могут быть оценены количественно с помощью введенной меры памяти. Важным отличием данной меры от других аналогичных критериев статистической памяти (временной нелокальности), предложенных в работах Юльметьева-Шурыгина, Толкнера-Хангги, Станиславского и *др.* является то, что она может быть рассчитана непосредственно на основе численных экспериментов по моделированию молекулярной динамики или данных по некогерентному рассеянию нейтронов.

4. На основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти развита обобщенная микроскопическая теория флуктуаций плотности в однокомпонентных жидкостях. Установлено, что микроскопическая коллективная динамика в простых жидкостях определяется двух-, трех-, и четырехчастичными корреляциями. Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов в жидком литии, натрии, цезии и алюминии. Показано, что теория обобщает вязкоупругую модель и согласуется с гидродинамической теорией в длинноволновом пределе.

5. Развита теория взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, описывающая микроскопическую одночастичную динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах вблизи температуры плавления, модельных коллоидных растворах вблизи золь-гель перехода. Представленная теория позволяет верно воспроизводить особенности обозначенных неупорядоченных систем в окрестности критических точек (стеклования и геляции, соответственно), чем отличается от известных, существующих в настоящее время, версий теории взаимодействующих мод. 6. На основе моделирования динамики частиц коллоидного раствора установлено наличие в окрестности золь-гель перехода выраженной динамической неоднородности, обусловленной условным разделением частиц системы на "быстрые" (подвижные), дающие основной вклад в диффузию, и "медленные", формирующие связанные структуры и ответственные за колебательные процессы. При этом динамика частиц каждой группы ("подвижных" и "медленных") является однородной, удовлетворяющей гауссовому распределению.

7. Развит подход определения параметров процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы в рамках метода оценки распределения средних времен первого появления значений параметра порядка и метода термодинамического интегрирования. Подход может применяться как для трактовки экспериментальных данных, так и результатов моделирования молекулярной динамики. Отметим, что данный подход позволяет извлекать практически исчерпывающую информацию о кинетике начального этапа фазового перехода: критические размеры зародышей новой фазы, средние времена ожидания зародышей критического размера, характеристики роста зародышей, зависящую от времени скорость нуклеации и др.. Применимость подхода не зависит от метастабильности системы. Подход может использоваться как для трактовки равновесных, так и неравновесных (индуцируемых, "управляемых") фазовых переходов.

8. На основе моделирования молекулярной динамики выполнено исследование гомогенной стационарной и нестационарной нуклеации, роста капель воды и кинетики конденсации паров воды. Установлено, что в соответствии с положениями классической теории нуклеации величина критического размера зародыша новой фазы на этапе стационарной нуклеации с течением времени не изменяется, а рост зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково. Температурные зависимости среднего времени ожидания первого критического зародыша, времени индук-

226

ции и скорости стационарной нуклеации являются коррелируемыми. Установлено, что эффективный потенциал межмолекулярного взаимодействия, предложенный Молинеро и Мур в 2008 г., корректно воспроизводит температурную зависимость поверхностного натяжения, а также "производит" значения скорости стационарной капельной нуклеации, которую хорошо согласуются с результатами моделирования молекулярной динамики с атомистическим модельным потенциалом TIP4P.

9. На основе крупно-масштабного моделирования неравновесной атомарной динамики выполнено исследование индуцируемых внешними сдвиговыми деформациями процессов кристаллической нуклеации, роста кристаллитов и кинетики кристаллизации в стеклах при глубоких переохлаждениях. Установлено, что структурное упорядочение в стеклах при малых и умеренных скоростях сдвига происходит через механизм гомогенной нуклеации. При этом, малые скорости сдвиговой деформации ускоряют процессы кристаллизации, а большие замедляют как нуклеацию, так процесс роста кристаллических зародышей. Развиты обобщения к классической теории нуклеации и кинетической теории кристаллизации.

10. На основе результатов моделирования атомарной динамики исследовано влияние сдвига на характеристики нуклеации в случаях однородного и неоднородного типов сдвиговой деформации. В случае однородного сдвига обнаружено, что сдвиговое воздействие порождает анизотропию в локальных перегруппировках и анизотропию в давлении. Это приводит к появлению несферичности в форме зародыша (огибающая поверхность приближает форму эллипсоида), а также его ориентированности относительно направления сдвига. В случае неоднородной сдвиговой деформации стекольной системы конечной толщины, наиболее вероятным местом возникновения кристаллических зародышей является центральная область системы относительно градиентного направления.

Литература

- Фетисов, Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г. В. Фетисов.-М.: Физматлит, 2007. – 672 с.
- [2] Matsuda, K. Synchrotron radiation studies of an expanded fluid alkali metal / K. Matsuda, K. Tamura, M. Inui *et al.* // Eur. Phys. J. Special Topics. -2011. - V.196. - P.95.
- [3] Scopigno, T. Microscopic dynamics in liquid metals: The experimental point of view / T. Scopigno, G. Ruocco, F. Sette // Rev. Mod. Phys. - 2005. -V.77, №.3 - P.881.
- [4] Binder, K. Glassy Materials and Disordered Solids / K. Binde, W. Kob. Singapore: World Scientific Publishing. – 2005. – 442 p.
- [5] Гуревич, В. Л. К теории бозонного пика в стеклах / В. Л. Гуревич, Д.
 А. Паршин, Н. R. Schober // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т.76, №.9. С.650–654.
- [6] Berthier, L. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials / L. Berthier, G. Biroli // Rev. Mod. Phys. - 2011. - V.83. -P.587-645.
- [7] Valiev, R. Materials science: Nanomaterial advantage / R. Valiev // Nature.
 2002. V.419. P.887.

- [8] Бражкин, В. В. Рентгеноаморфные сплавы системы медь-олово, полученные закалкой расплава при высоком давлении / В. В. Бражкин, С. В. Попова // Металлофизика. 1985. Т.7. №.3. С.103.
- [9] Ma, E. Nanocrystalline materials: Controlling plastic instability / E. Ma // Nature Materials. - 2003. - V.2 - P.7.
- [10] Wang, Y. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // Nature. 2002. V.419. P.912.
- [11] Андриевский, Р. А. Металлические нано- и микростёкла: новые подходы в наноструктурном материаловедении / Р. А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2013. - Т.183, №.3. – С.277.
- [12] Глезер, А. М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А. М. Глезер,
 И. Е. Пермякова. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
- [13] Абросимова, Г. Е. Эволюция структуры аморфных сплавов / Г. Е. Абросимова // Успехи физических наук. – 2011. – Т.181, №.12. – С.1265.
- [14] Андриевский, Р. А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №.2. – С.337.
- [15] Гантмахер, В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. – М.: Физматлит, 2005. – 232 с.
- [16] Доценко, В. С. Критические явления в спиновых стеклах с беспорядком / В. С. Доценко // Успехи физических наук. – 1995. – Т.165, №.5, – С.481-528.
- [17] Васильев, М. Н. Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике / М. Н. Васильев. – Санкт-Петербург: ПИЯФ, 1998. – 774 с.

- [18] Паташинский, А. З. Флуктуационная теория фазовых переходов / А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
- [19] Белащенко, Д. К. Структура жидких и аморфных металлов / Д. К. Белащенко. – М. : Металлургия, 1985. – 398 с.
- [20] Скришевский, А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел.
 / А. Ф. Скришевский. М. : Высшая школа, 1980. 174 с.
- [21] Лагарьков, А. Н. Метод молекулярной динамики в статистической физике / А. Н. Лагарьков, В. М. Сергеев // Успехи физических наук. – 1978. – Т.125, №.3. – С.409-448.
- [22] Полухин, В. А. Моделирование аморфных металлов / В. А. Полухин,
 Н. А. Ватолин. М.: Наука, 1985. 288 с.
- [23] Barrat, J.-L. Basic Concepts for Simple and Complex Liquids / J.-L. Barrat,
 J.-P. Hansen. Cambridge: University Press, 2003.
- [24] Hansen, J.-P. Theory of Simple Liquids / J.P. Hansen, I. R. McDonald. London: Academic Press, 2006. – 556 p.
- [25] Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation / D. Frenkel, B. Smit. San Diego: Academic, 2001.
- [26] Evans, Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids / D. J. Evans,
 G. Morriss. New York: Cambridge U.P., 2008. 314 p.
- [27] Рыжов, В. Н. Теоретические исследования конденсированных сред / В.
 Н. Рыжов, А. Ф. Барабанов, М. В. Магницкая, Е. Е. Тареева // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178. – С.1118–1124.
- [28] Метод молекулярной динамики в физической химии: коллективная монография – М: Наука, 1996. – 334 с.

- [29] Norman, G. E. Molecular dynamics analysis of the crystallization of an overcooled aluminum melt / G. E. Norman, V. V. Pisarev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V.86, №.9. – P.1447-1452.
- [30] Белащенко, Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ / Д. К. Белащенко. - М.: МИСИС, 2005. — 408 с.
- [31] Товбин, Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю.
 К. Товбин. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
- [32] Roth, J. Shock waves in materials with Dzugutov-potential interactions / J. Roth // Phys. Rev. B. - 2005. - V.72, №1. - P.014125.
- [33] Rodney, D. Modeling the mechanics of amorphous solids at different length scale and time scale / D. Rodney, A. Tanguy, D. Vandembroucq // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. - 2011. - V.19. - P.083001.
- [34] Götze, W. Complex Dynamics of Glass-Forming liquids / W. Götze. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [35] Мокшин, А.В. Кинетика нуклеации и роста кластеров: подходы в нахождении параметров / А.В. Мокшин // Динамические явления в сложных системах: монография / В.С. Анищенко [и др.]; отв. ред. А.В. Мокшин, С.А. Демин, Р.М. Хуснутдинов, О.Ю. Панищев. – Казань: РИЦ "Школа", 2011. – Гл.12. – С.201-216.
- [36] Fokin, V. M. Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment: collective monograph "Nucleation Theory and Applications" / V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, E. D. Zanotto; edited by J.W.P. Schmelzer. – Weinheim: Wiley, 2005. - Ch. 4. – P.74-125.
- [37] Trudu, F. Freezing of a Lennard-Jones Fluid: From Nucleation to Spinodal Regime / F. Trudu, D. Donadio, M. Parrinello// Phys. Rev. Lett. - 2006.
 - V.97. - P.105701.

- [38] Bartell, L. S. Do supercooled liquids freeze by spinodal decomposition? / L.
 S. Bartell, D. T. Wu // J. Chem. Phys. 2006. V.125, P.194503.
- [39] Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. Л.: Наука, 1975. – 592 с.
- [40] Скрипов, В. П. Метастабильная жидкость / В. П. Скрипов. М.: Наука, 1972. – 312 с.
- [41] Kashchiev, D. Nucleation: Basic Theory with Appplications / D. Kashchiev.
 Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [42] Kalikmanov, V. I. Nucleation Theory / V. I. Kalikmanov. New York: Springer, 2013.
- [43] Zwanzig R. Nonequilibrium statistical mechanics / R. Zwanzig.-Oxford: Clarendon Press, 2001.-222 p.
- [44] Климонтович, Ю. Л. Статистическая физика / Ю. Л. Климонтович. М.: Наука, 1982. – 608 с.
- [45] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д. Н. Зубарев.-М.: Мир, 1980.-415 с.
- [46] Zubarev D. N. Statistical mechanics of nonequilibrium Processes. V.1: Basic Concepts. Kinetic theory / D. N. Zubarev, V. G. Morozov, G. Röpke.-Berlin: Academic Verlag, 1996.
- [47] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, M. Ronchetti, Phys. Rev. B 28, 784 (1983).
- [48] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero, and D. Frenkel, J. Chem. Phys. 104, 9932 (1996).
- [49] Берри, Р.С. Фазовые переходы в кластерах различных типов / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179, №.2. – С.147-177.

- [50] Hänggi P., Reaction-rate theory: fifty years after Kramers / P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec // Rev. Mod. Phys. 1990. Vol. 62, №.2. P.251-341.
- [51] Гинзбург, С. Л. Необратимые явления в спиновых стеклах / С. Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1989. – 152с.
- [52] Mokshin, A. V. Simple measure of memory for dynamical processes described by the generalized Langevin equation / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi // Phys. Rev. Lett. - 2005. - V.95. - P.200601(1)-200601(4).
- [53] Забурдаев В. Ю. Эффекты "памяти" в стохастическом транспорте /
 В. Ю. Забурдаев, К. В. Чукбар // Письма в ЖЭТФ.-2003.-Т.77, №10.-С.654-658.
- [54] Balucani U. Dynamics of the liquid state / U. Balucani, M. Zoppi.-Oxford: Clarendon Press, 1994.-352 p.
- [55] Hänggi P. Colored Noise in Dynamical Systems: Advances in Chemical Physics / P. Hänggi, P. Jung; Edited by I. Prigogin and S. A. Rice.-New York: Wiley, 1995. – P. 239-326.
- [56] Mokshin A.V. Diffusion processes and memory effects / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // New J. Phys.-2004.-Vol.6.-P.1-10.
- [57] Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Trachenko K. // Phys. Rev. E. - 2012. - V.85. - P.031203.
- [58] Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., Trachenko K. // Phys. Rev. Lett. - 2013. - V.111. - P.145901.

- [59] Рудой, Ю.Г. Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна / Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов А.Д. // УФН. 2000. Т.170. С.1265-1296.
- [60] Berne, B. J. On the Calculation of Time Correlation Functions / B. J.
 Berne, G. D. Harp // Advances in Chemical Physics XVII. 1970. V.63.
 P.63-227.
- [61] Cox D. R. The Theory of Stochastic Processes / D. R. Cox, H. D. Miller.-London: Chapman and Hall, 1984.-398 p.
- [62] Balucani U. Dynamical correlations / U. Balucani, M.H. Lee, V. Tognetti // Phys. Rep.-2003.-Vol.373-P.409-492.
- [63] Van Hove L. Correlation in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles / L. Van Hove // Phys. Rev.-1954.-Vol.95, №1.-P.249-262.
- [64] Kubo R. Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems / R. Kubo // J. Phys. Soc. Japan.-1957.-Vol.12, №6.-P.570-586.
- [65] Callen H. B. Irreversibility and Generalized Noise / H. B. Callen, T. R. Welton // Phys. Rev.-1951.-Vol.83, №1.-P.34-40.
- [66] Kubo R. The fluctuation-dissipation theorem / R. Kubo // Rep. Prog. Phys.-1966.-Vol.29-P.255-282.
- [67] Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике / Н. Н. Боголюбов.-М.-Л.: Гостехиздат, 1946.-120 с.
- [68] Zwanzig R. Memory effects in irreversible thermodynamics / R. Zwanzig // Phys. Rev.-1961.-Vol.124, №5.-P.983–992.

- [69] Zwanzig R. Ensemble method in the theory of irreversibility / R. Zwanzig // J. Chem. Phys.-1960.-Vol.33, №5.-P.1338–1342.
- [70] Mori H. Transport, collective motions and Brownian motion / H. Mori // Rep. Theor. Phys.-1965.-Vol.33, №3.-P.423-455.
- [71] Mori H. A continued fraction representation of the time-correlation functions
 / H. Mori // Prog. Theor. Phys.-1965.-Vol.34, №3.-P.765-776.
- [72] Copley, J. R. D. The dynamic properties of monatomic liquids / J. R. D Copley, S. W. Lovesey // Rep. Prog. Phys.-1975.-Vol.38, №4.-P.461-563.
- [73] Tankeshwar K. Collective density excitations in liquid aluminium / K. Tankeshwar, G.S. Dubey, K. Pathak // J. Phys. C.-1988.-Vol.21, №22.-P.L811-L814.
- [74] de Schepper I.M. Hydrodynamic time correlation functions for a Lennard-Jones fluid / I. M. de Schepper, E. G. D. Cohen, C. Bruin, J. C. van Rijs // Phys. Rev. A.-1988.-Vol.38, №1.-P.271-287.
- [75] Jr. Florencio, J. Exact time evolution of a classical harmonic-oscillator chain / J. Jr. Florencio, M. H. Lee // Physical Review A. – 1985. –V.31. – P.3231-3236.
- [76] Lee, M. H. Method of Recurrence Relations and Applications to Many-Body Systems / M. H. Lee, J. Hong, Jr. J. Florencio // Physica Scripta. - 1987.
 - V.19. -P.498-504.
- [77] Lee M. H. Generalized Langevin equation and recurrence relations / M. H. Lee // Phys. Rev. E.-2000.-Vol.62, №2.-P.1769-1772.
- [78] Wierling, A. Dynamic structure factor of linear harmonic chain a recurrence relation approach / A. Wierling // The European Physical Journal B. – 2012. – V.85. –P.1–9.

- [79] Wierling, A. Dynamic Structure Factor for a Harmonic Oscillator and the Harmonic Oscillator Chain / A. Wierling, I. Sawada // Contributions to Plasma Physics. - 2012. V.52. - P.49-52.
- [80] Kawasaki, K. Kinetic Equations and time correlation functions of critical fluctuations / K. Kawasaki // Ann. Phys. (NY). - 1970. - V.61. - P.1.
- [81] Leutheusser, E. Dynamical model of the liquid-glass transition / E. Leutheusser // Phys. Rev. A. - 1984. - V.29. - P.2765.
- [82] Götze, W. Relaxation processes in supercooled liquids / W. Götze, L. Sjogren // Rep. Prog. Phys.-1992.-Vol.55, №3.-P.241-376.
- [83] Götze, W. Some aspects of phase transitions described by the self consistent current relaxation theory / W. Götze // Z. Phys. B: Condensed Matter. – 1984. – V.56. – P.139.
- [84] Юльметьев, Р. М. Микродинамические особенности дипольного механизма ядерной спиновой релаксации в жидкостях / Р. М. Юльметьев // Acta Physica Polonica.-1980.-T.A58, №6.-C.801-810.
- [85] Юльметьев, Р. М. Корреляционные эффекты в ядерной квадрупольной релаксации спинов в сжиженных инертных газах / Р. М. Юльметьев // Acta Physica Polonica.-1984.-T.A65, №1.-C.33-38.
- [86] Юльметьев, Р. М. Микродинамическая теория ядерной квадрупольной релаксации в жидких металлах и полупроводниках / Р. М. Юльметьев // Acta Physica Polonica.-1984.-T.A65, №1.-C.25-32.
- [87] Шурыгин, В. Ю. Влияние немарковских эффектов в тепловом движении частиц на интенсивность некогерентного рассеяния медленных нейтронов в жидкости / В. Ю. Шурыгин, Р. М. Юльметьев // ТМФ.-1990.-Т.83, №2.-С.223-235.

- [88] Мокшин, А.В. Микроскопическая динамика простых жидкостей / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев. – Казань: Центр инновационных технологий, 2006. – 152с.
- [89] Физика простых жидкостей. Статистическая теория / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
- [90] Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования / Под редакцией Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. – М.: Мир, 1973. – 400 с.
- [91] Wang C. H. Spectroscopy of Condensed Media: Dynamics of molecular interactions / C. H. Wang.-New York: Academic Press, 1985.-356 p.
- [92] Burkel E. Inelastic Scattering of X-rays with very High Energy Resolution
 / E. Burkel.-Berlin: Springer, 1991.-112 p.
- [93] Egelstaff P. A. Thermal Neutron Scattering / P. A. Egelstaff.-Academic Press: New York, 1965.-540 p.
- [94] Feldman, Yu. Dielectric Relaxation Phenomema in Complex Materials / Yu.
 Feldman, A. Puzenko, Ya. Ryabov // Advances in Chemical Physics. 2006.
 V.133.
- [95] Mokshin, A.V. Relaxation Processes in Many Particle Systems Recurrence Relations Approach / A.V. Mokshin // Discontinuity, Nonlinearity, and Complexity. – 2013. – V.2. – P.43-56.
- [96] Рид М. Методы современной математической физики 1. Функциональный анализ / М. Рид, Б. Саймон.-М.: Мир, 1977.-357 с.
- [97] Lee, M. H. Solutions of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations / M. H. Lee // Phys. Rev. B. – 1983. – V.26, №.5. – P.2547-2551.

- [98] Mokshin, A.V. Analysis of the dynamics of liquid aluminium: Recurrent relation approach / A. V. Mokshuin, R. M. Yulmetyev, R.M., Khusnutdinoff, P. Hänggi // Journal of Physics: Condensed Matter. - 2007. - V.19(4). -P.046209(1)-046209(16).
- [99] Мокшин, А.В. Коротко-временная асимптотика ВКФ при замыкании M_n(t) = M_{n-1}(t) и интерпретация замыкания с помощью подхода рекуррентных соотношений Ли / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, А.Ш. Мухетдинов, Ю.А. Леонтьев // Вестник ТГГПУ. – 2006. – Т.7. – С.26-31.
- [100] Lee, M. H. Can the velocity autocorrelation function decay exponentially?
 / M. H. Lee // Phys. Rev. Lett. 1983. V.51, №.14. P.1227-1230.
- [101] Mokshin, A. V. Universal Approach to Overcoming Nonstationarity, Unsteadiness and Non-Markovity of Stochastic Processes in Complex Systems / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi // Physica A.-2005.-Vol.345-P.303-325.
- [102] Мокшин, А.В. Релаксационные масштабы и мера немарковости / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов // Вестник КГПУ. – 2005. – Т.4. – С.11-16.
- [103] Nigmatullin, R. R. 'Fractional' kinetic equations and 'universal' decoupling of a memory function in mesoscale region / R. R. Nigmatullin // Physica A. - 2006. - V.363. - P.282-298.
- [104] Nigmatullin, R. R. // Physica A. 2000. V.285. P.547.
- [105] Юльметьев, Р. М. Описание магнитной релаксации спинов в жидкостях на основе идеи Боголюбова об иерархии времен релаксации / Р. М. Юльметьев // ТМФ.-1977.-Т.30, №2.-С.264-281.

- [106] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абромовица и И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
- [107] Rubin, R. J. Momentum Autocorrelation Functions and Energy Transport in Harmonic Crystals Containing Isotopic Defects / R. J. Rubin // Phys. Rev.-1963.-Vol.131, №3.-P.964–989.
- [108] Licinio, P. / P. Licinio, M. B. L. Santos // Phys. Rev. E. 2002. V.65. -P.031714.
- [109] Ferreira, J. L. / J. L. Ferreira, G. O. Ludwig, A. Montes // Plasma Phys. Controlled Fusion. - 1991. - V.33. - P.297.
- [110] Vainstein, M. H. / M. H. Vainstein, D. A. Stariolo, J. J. Arenzon // J. Phys. A. - 2003. - V.36. - P.10907.
- [111] Peyrard, M. / M. Peyrard // Phys. Rev. E. 2001. V.64. -P.011109.
- [112] Hänggi, P. Memory index of first-passage time: A simple measure of non-Markovian character / P. Hänggi, P. Talkner // Phys. Rev. Lett. - 1983. -V.51. - P.2242.
- [113] Stanislavsky, A. A. Memory effects and macroscopic manifestation of randomness / A. A. Stanislavsky // Phys. Rev. E.-61.-Vol.5, Nº4752-4759.-P.2000.
- [114] Resibois, P. Classical Kinetic Theory of Fluids / P. Resibois, M. De Leener.-New-York: Wiley, 1977.-430 p.
- [115] Langevin, P. / P. Langevin, C. R. Hebd // Seances Acad. Sci. (Paris). 1908. – V.146. –P.530.
- [116] Lee, M. H. / M. H. Lee // Journal of Molecular Structure (Theochem). 1995. – V.336. – P.269.

- [117] Диткин В.А. Интегральные преобразования и операционное исчисление / В.А. Диткин, А.П. Прудников.-М.: Физматгиз, 1974.-542 с.
- [118] Van Deijeren, H. / H. Van Beijeren // Rev. Mod. Phys. 1982. V.54. P.195.
- [119] Vivaldi, F. / F. Vivaldi et al. // Phys. Rev. Lett. 1983. V.51. P.727.
- [120] Lutz, E. / E. Lutz // Phys. Rev. E. 2001. V.64. P.051106.
- [121] Timashev, S.F. Anomalous diffusion as a stochastic component in the dynamics of complex processes / S.F. Timashev, Yu.S. Polyakov, P.I. Misurkin, S.G. Lakeev // Phys. Rev. E. - 2010. - V.81 - P.041128(1-17).
- [122] Овчинников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
- [123] Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев.
 М.: Наука, 1988. 240 с.
- [124] Mokshin, A.V. Diffusion Time-Scale Invariance, Randomization Processes and Memory Effects in Lennard-Jones Liquids / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi // Phys. Rev. E.-2003.-Vol.68, №5.-P.051201(1)-051201(5).
- Bansal, R. Sum rules and atomic correlations in classical liquids / R. Bansal,
 K. N. Pathak // Phys. Rev. A.-1974.-Vol.9, №6.-P.2773-2782.
- [126] Heyes, M. D./ M. D. Heyes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1983. V.79. – P.1741.
- [127] Nuevo, M. J. Mass Dependence of Isotope Self-diffusion by Molecular Dynamics / M. J. Nuevo, J. J. Morales, M. D. Heyes // Phys. Rev. E.-1995.-Vol.51, №3.-P.2026-2032.

- [128] Joslin, C. G. / C. G. Joslin, C. G. Gray // Mol. Phys. 1986. V.58. -P.789.
- [129] Novikov, A.G. Coherent effects and relaxation processes in liquid potassium / A.G. Novikov, V.V. Savostin, A.L. Shimkevich, R.M. Yulmetyev, T.R. Yulmetyev // Physica B: Condens. Matter.-1996.-Vol.228, №3-4.-P.312-318.
- [130] Novikov, A.G. Self-diffusion in liquid potassium / A.G. Novikov, V.V. Savostin, A.L. Shimkevich, O.V. Sobolev, M.V. Zaezjev // J. Phys.: Condens. Matter.-1996.-Vol.8, №20.-P.3525-3536.
- [131] Blagoveshchenskii, N. M. Study of the microdynamics of liquid lithium and lithium-hydrogen melt by inelastic neutron scattering / N. M. Blagoveshchenskii, V. A. Morozov, A. G. Novikov, M. A. Pashnev, V. V. Savostin, A. L. Shimkevich // Crystallography Reports. – 2007. – V.52, №.3. – P.460-465.
- [132] Blagoveshchenskii, N. M. Investigation of liquid lithium relaxation time by means of the memory function formalism / N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov // Physica B: Condensed Matter. - 2011. - V.406, №.9. - P.1749-1751.
- [133] Blagoveshchenskii, N. M. Investigation of the atom-atom and structural relaxation in liquid alkali metals by means of the memory function formalism / N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov, V. V. Savostin // Crystallography Reports. - 2011. - V.56, №.7. - P.1096-1099.
- [134] Blagoveshchenskii, N. M. Self-diffusion in liquid lithium from coherent quasielastic neutron scattering // N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov, V. V. Savostin // Physica B: Condensed Matter. - 2012. - V.407, №.23. -P.4567-4569.

- [135] Blagoveshchenskii, N. M. Collective microdynamics of liquid lithium: An inelastic neutron scattering study / N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov, V. V. Savostin // Physics of the Solid State. - 2010. - V.52, №.5. - P.969-973.
- [136] Mokshin, A. V. Time-scale invariance of relaxation processes of density fluctuation in slow neutron scattering in liquid cesium / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi, V. Yu. Shurygin // Phys. Rev. E.-2001.-Vol.64, №5.-P.057101(1)-057101(4).
- [137] Mokshin, A. V. Dynamic structure factor in liquid cesium on the basis of time-scale invariance of relaxation processes / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, P. Hänggi, V.Yu. Shurygin // Письма в ЖЭТФ.-2002.-Т.76, №3.-С.181-184.
- [138] Mokshin, A. V. New evidence for the idea of time-scale invariance of relaxation processes in simple liquids: the case of molten sodium / A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, T. Scopigno, P. Hänggi // J. Phys.: Condens. Matter.-2003.-Vol.15, №14.-P.2235-2257.
- [139] Мокшин, А.В. Коллективная Динамика Жидкого Алюминия вблизи Температуры Плавления: Теория и Компьютерное Моделирование [Текст] / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов, Р. Hänggi // ЖЭТФ. – 2006. – Т.130. – С.974-983.
- [140] Michler E. / // E. Michler, H. Hahn, P. Schofield, J. Phys. F: Metal Phys. - 1977. - V.7. - P.869.
- [141] Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.-М.: Наука, 1982.-620 с.

- [142] Mokshin, A.V. Relaxation time scales in collective dynamics of liquid alkali metals / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // J. Chem. Phys. – 2004. – V.121, №15. – P.7341-7346.
- [143] Мокшин А.В. Флуктуации локальной плотности в жидком алюминии вблизи температуры плавления / А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2006. – т.6. – с.1-4. – Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [144] Мокшин, А.В. Рекурсивно-регрессионная самоорганизация моделей анализа и контроля сложных систем / А.В. Мокшин, В.В. Мокшин, И.М. Якимов, Р.М. Юльметьев // Нелинейный мир. – 2009. – Т.7, №1. – Р.66-76.
- [145] Мокшин, А.В. Рекуррентные соотношения и релаксационные функции в методе Ли / А.В. Мокшин, Ю.В. Меркулова // Вестник ТГГПУ. – 2010, №2(20). – С. 28-30.
- [146] Mountain, R. D. // Rev. Mod. Phys. 1966. T.38. P.205.
- [147] Scopigno, T. Phonon-like and single-particle dynamics in liquid lithium / T.
 Scopigno, U. Balucani, A. Cunsolo, C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette,
 R. Verbeni // Europhys. Lett.-2000.-Vol.50, №2.-P.189–195.
- [148] Scopigno, T. Density fluctuations in molten lithium: inelastic x-ray scattering study / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // J. Phys.: Condens. Matter.-2000.-Vol.12, №37.-P.8009-8034.
- [149] Bodensteiner, T. Collective dynamics in liquid cesium near the melting point
 / T. Bodensteiner, Chr. Morkel, W. Gläser, B. Dorner // Phys. Rev. A.-1992.-Vol.45, №8.-P.5709-5720.
- [150] Egelstaff, P.A. Properties of collective modes in fluids: Methodology / P.A. Egelstaff, W. Gläser // Phys. Rev. A.-1985.-Vol.31, №6.-P.3802-3811.

- [151] Scopigno, T. Inelastic X-ray scattering study of the collective dynamics in simple liquid metals / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // J. Non-Cryst. Solids.-2002.-Vol.312-314-P.121-127.
- [152] Scopigno, T. Observation of Umklapp processes in noncrystalline materials
 / T. Scopigno, M. D'astuto, M. Krisch, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette //
 Phys. Rev. B.-2001.-Vol.64, №1.-P.012301(1)-012301(4).
- [153] Scopigno, T. High-Frequency Acoustic Modes in Liquid Gallium at the Melting Point / T. Scopigno, A. Filipponi, M. Krisch, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette // Phys. Rev. Lett.-2002.-Vol.89, №25.-P.255506(1)-255506(4).
- [154] Angelini, R. Structural and Microscopic Relaxation Processes in Liquid Hydrogen Fluoride / R. Angelini, P. Giura, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, R. Verbeni // Phys. Rev. Lett.-2002.-Vol.88, №25.-P.255503(1)-255503(4).
- [155] Hishigori, T. Memory function approach to nonlinear deterministic systems: An exact linear equation / T. Hishigori // J. Math. Phys.-1981.-Vol.22, №12.-P.2903-2909.
- [156] Scopigno, T. / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // Phys. Rev.
 E. 2001. V.63. P.011210.
- [157] Singh, S. / S. Singh, K. Tankeshwar // Phys. Rev. E. 2003. V.67. -P.012201.
- [158] Хуснутдинов, Р. М. Исследование динамических процессов в неупорядоченных системах методом молекулярной динамики: дис. ... канд. физ.мат. наук: 01.04.02 / Хуснутдинов Рамиль Миннегаязович. – Казань, 2007.
- [159] Хадеев, И.И. Микроскопическая динамика аморфного металлического сплава Ni₃₃Zr₆₇ / И.И. Хадеев, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Фазо-

вые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т.6. – С. 1-3. – Режим доступа: http://ptosnm.ru

- [160] Khusnutdinoff, R.M. Microscopic Structural and Dynamical Properties of Amorphous Metallic Alloy Ni₃₃Zr₆₇ at the Temperature T=300K / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin and I.I. Khadeev // Journal of Physics: Conference Series. - 2012. - V. 394. - P.012012(1)-012012(6).
- [161] Хуснутдинов, Р.М. Микроскопическая коллективная динамика атомов в аморфном металлическом сплаве Ni₃₃Zr₆₇ / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, И.И. Хадеев // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2014. – № 1. – С.90-98.
- [162] Scopigno, T. Inelastic x-ray scattering study of the collective dynamics in liquid sodium / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // Phys. Rev. E.-2002.-Vol.65, №3.-P.031205(1)-012301(7).
- [163] Scopigno, T. Evidence of Two Viscous Relaxation Processes in the Collective Dynamics of Liquid Lithium / T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, F. Sette // Phys. Rev. Lett.-2000.-Vol.87, №19.-P.4076–4079.
- [164] Scopigno, T. Inelastic X-ray scattering determination of the dynamic structure factor of liquid lithium / T. Scopigno, U. Balucani, A. Cunsolo, C. Masciovecchio, G. Ruocco, F. Sette // Philosophical Magazine B.-1999.-Vol.79, №11/12.-P.2027-2035.
- [165] Copley, J.R.D. Density fluctuations in liquid rubidium. I. Neutron-scattering measurements / J.R.D. Copley, J.M. Rowe // Phys. Rev. A.-1974.-Vol.9, №4.-P.1656-1666.
- [166] Copley, J.R.D Short-Wavelength Collective Excitations in Liquid Rubidium Observed by Coherent Neutron Scattering / J.R.D. Copley, J.M. Rowe // Phys. Rev. Lett.-1974.-Vol.32, №2.-P.49-52.

- [167] Waseda, Y. The Structure of Non-crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids / Y. Waseda.-New-York: McGraw-Hill, 1980.-326 p.
- [168] Sharma, R.K. Propagation of collective modes in liquid cesium / R.K. Sharma, K. Tankeshwar // Phys. Rev. E.-1997.-Vol.55, №1.-P.564-571.
- [169] Balucani, U. Liquid alkali metals at the melting point: Structural and dynamical properties / U. Balucani, A. Torcini, R. Vallauri // Phys. Rev. B.-1993.-Vol.47, №6.-P.3011-3020.
- [170] de Gennes, P. Liquid dynamics and inelastic scattering of neutrons / P. de Gennes // Physica.-1959.-Vol.25-P.825.
- [171] W. Kob, C. Donati, S.J. Plimpton, P.H. Poole, S.C. Glotzer. // Phys. Rev. Lett. - 1997. - V.79. - P.2827.
- [172] Ryltsev, R.E. Superfragile Glassy Dynamics of a One-Component System with Isotropic Potential: Competition of Diffusion and Frustration / R. E. Ryltsev, N. M. Chtchelkatchev, V. N. Ryzhov // Phys. Rev. Lett. - 2013. -V.110. - P.025701(1-4).
- [173] Stanley, H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena / H.E. Stanley.-Oxford: Clarendon Press, 1971.-328 p.
- [174] Mokshin, A.V. Self-Consistent Approach in the Microdynamics Description of Supercooled Liquids and Glasses / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, R.M. Khusnutdinov, P. Hanggi // ΦΤΤ. - 2006. - T.48. - C.1662-1665.
- [175] Мокшин, А.В. Высокочастотная микроскопическая динамика в стеклах / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов, Р. Hänggi // Химическая Физика. – 2007. – Т.26. – С.5-10.

- [176] Мокшин, А.В. Молекулярная динамика жидкого свинца вблизи точки плавления / А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, Р.М. Юльметьев // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135 – С.477-489.
- [177] Мокшин, А.В. Приближение взаимодействующих мод в дробностепенном обобщении. Динамика частиц в переохлажденных жидкостях и стеклах / А.В. Мокшин, А.В. Чванова, Р.М. Хуснутдинов // Теор. Мат. Физ. – 2012. – Т.171. – С.135-149.
- [178] March, N. H. Liquid Metals / N.H. March. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [179] Stukowski A., Sadigh B., Erhart P., Caro A. // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. - 2009. - V. 17. - P.075005(1-13).
- [180] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. - 1984. - V. 81. - P. 3684-3690.
- [181] Mokshin, A.V. Shear Induced Crystallization of an Amorphous System / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E – 2008. – V.77. – P.021505(1)-021505(7).
- [182] N. Anento, L.E. González, D.J. González, Y. Chushak, A. Baumketner // Phys. Rev. E. - 2002. - V. 70. - P.041201.
- [183] Мокшин, А.В. Динамическая неоднородность коллоидного раствора вблизи золь-гель-перехода / А.В. Мокшин, С.О. Забегаев, Р. М. Хуснутдинов // ФТТ. – 2011. – Т. 53., №3. – С.532-537.
- [184] Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С.12.
- [185] Coniglio A., De Arcangelis L., Del Gado E., Fierr A. et al.// J. Phys.: Cond. Matter. - 2004. - V.16. - P.S4831.

- [186] de Candia A., Del Gado E., Fierro A., Sator N., Coniglio A. // Physica A. - 2005. - V.358. - P.239.
- [187] de Candia A., Del Gado E., Fierro A., Sator N., Tarzia M., Coniglio A. // Phys. Rev. E. - 2006. - V. 74. - P. 010403.
- [188] Stillinger F.H., Weber T.A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P.5262.
- [189] Rahman A., Singwi K.S., Sjolander A. // Phys. Rev. 1962. V.126. -P.986.
- [190] Abete T., de Candia A., Del Gado E., Fierro A., Coniglio A. // Phys. Rev. E. - 2008. - V.78. - P.041404.
- [191] Мокшин, А.В. Эффект "старения" коллоидного геля / А.В. Мокшин, С.О. Забегаев, А.И. Веряскина // Вестник ТГГПУ. – 2010. – Т.21. – С.34-37.
- [192] Забегаев, С. О. Динамика золь-гель перехода в коллоидном растворе / С. О. Забегаев, А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2010. – Т.6. – С. 1-4. – Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [193] Odagaki T., Hiwatari Y. // Phys. Rev. A. 1991. V.43. P.1103.
- [194] Федер Е. Фракталы / Е. Федер. М.: Мир, 1991. 254 с.
- [195] Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю.Ю. Тарасевич. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
- [196] Bushuev, Yu. G. Molecular Dynamics Investigation of the Transient Regime in the Freezing of Salt Clusters / Yu. G. Bushuev, L. S. Bartell // J. Phys. Chem. B. - 2007. - V.111. - P.1712-1720.
- [197] Chushak, Y. Melting and Freezing of Gold Nanoclusters / Y. Chushak, L.
 S. Bartell // J. Phys. Chem. B. 2001. V.105. P.11605-11614.

- [198] Baidakov, V. G. Crystal nucleation rate isotherms in Lennard-Jones liquids
 / V. G. Baidakov, A. O. Tipeev, K. S. Bobrov, G. V. Ionov // J. Chem.
 Phys. 2010. V.132. P.234505.
- [199] Baidakov, V. G. Crystal nucleation and the solid-liquid interfacial free energy / V. G. Baidakov, A. O. Tipeev / J. Chem. Phys. - 2012. - V.136. - P.074510.
- [200] Шевкунов, С. В. Флуктуационная статистическая теория зародышеобразовнаия в парах воды при околокритических температурах / С. В. Шевкунов // Теплофизика высоких температур . – 2013. – Т.51, №.1. – С.86–96.
- [201] Шевкунов, С. В. Компьютерное моделирование нуклеации паров воды на электронейтральных наночастицах / С. В. Шевкунов // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135. – С.510-535.
- [202] Kuksin, A. Y. Standards for molecular dynamics modelling and simulation of relaxation / A. Y. Kuksin, I. V. Morozov, G. E. Norman, V. V. Stegailov, I. A. Valuev // Molecular Simulation. - 2005. - V.31. - P.1005-1017.
- [203] Laio, A. Escaping free-energy minima / A. Laio, M. Parrinello // PNAS. 2002. – V.99, №.20, – P.12562–12566.
- [204] Köster, U. // Mater. Sci. Eng. 1988. V.97. P.183.
- [205] Debenedetti, P.G. // Nature. 2006. V.441. P.168.
- [206] Shneidman V.A. // J. Chem. Phys. 2001. V.115. P.8141.
- [207] Wu D. / In Solid State Physics; Editors H. Ehrenreich, F. Spaepen. New York: Academic Press, 1997.
- [208] Yasuoka K., Matsumoto M. // J. Chem. Phys. 1998. V.109. P.8451.

- [209] Mokshin, A.V. Crystal nucleation and cluster-growth kinetics in a model glass under shear / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. - 2010. -V.82. - P.021505(1)-021505(8).
- [210] Понтрягин Л.С., Андронов А.А., Витт А.А. // ЖЭТФ. 1933. Т. 3. С. 165.
- [211] Туницкий, Н.Н. Методы физико-химической кинетики / Н.Н. Туницкий, В.А. Каминский, С.Ф. Тимашев. – М.: Химия, 1972. – 198 с.
- [212] Bartell L.S., Wu D.T. // J. Chem. Phys. 2006. V.125. P.194503.
- [213] Wedekind J., Reguera D., Strey R. // J. Chem. Phys. 2007. V.126. -P.134103.
- [214] Mokshin, A.V. Steady-State Homogeneous Nucleation and Growth of Water Droplets: Extended Numerical Treatment / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // The Journal of Physical Chemistry B. - 2012. - V.116 - P.11959-11967.
- [215] Mokshin A.V. Growth Kinetics of the Homogeneously Nucleated Water Droplets: Simulation Results / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Journal of Physics: Conference Series. - 2012. - V. 394. - P.012023(1)-012023(4).
- [216] Mokshin, A.V. A Method for Analyzing the Non-Stationary Nucleation and Overall Transition Kinetics. A Case of Water / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Chem. Phys. - 2014. - V.140. - P.024104(1)-024104(6).
- [217] Хуснутдинов, Р.М. Локальная структура и микроскопическая динамика жидкой воды при высоких давлениях / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Г.Р. Мухаметзянова // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т.4. – С. 1-4. – Режим доступа: http://ptosnm.ru

- [218] Khusnutdinoff, R. M. Vibrational features of water at the low-density/highdensity liquid structural transformations / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. - 2012. v.391. - p.2842-2847.
- [219] Хуснутдинов, Р.М. Водородная связь в жидкой воде: результаты квантово-механического моделирования молекулярной динамики / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Р. Зарипов // Динамические явления в сложных системах: монография / В.С. Анищенко [и др.]; отв. ред. А.В. Мокшин, С.А. Демин, Р.М. Хуснутдинов, О.Ю. Панищев. – Казань: РИЦ "Школа", 2011. – Гл. 17. – С.297-306.
- [220] Статистическая интерпретация данных по структурному упорядочению в конденсированных средах / А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 9. – С.45-47. – Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [221] Мокшин, А.В. Флуктуационно-шумовая спектроскопия в исследовании сигналов колебаний земной коры / А.В. Мокшин, Ю.В. Меркулова // Георесурсы. – 2012. – Т.6(48). – С.40-44.
- [222] Mokshin, A.V. Shear induced structural ordering of a model metallic glass / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // J. Chem. Phys. - 2009. - V.130. - P.034502(1)-034502(6).
- [223] Мокшин, А.В. Воздействие сдвига на структурное упорядочение в модельном стекле / А.В. Мокшин, J.-L. Barrat // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74 – С.1197-1199.
- [224] Molinero V., Moore E.B., // J. Phys. Chem. B. 2009. V.113. P.4008-4016.

- [225] Маленков, Г.Г. Количественные характеристики неоднородности структуры воды / Г.Г. Маленков // Журнал Структурной Химии. – 2007. – Т.48, №.4. – Р.747–752.
- [226] Malenkov, G. Collective effects in diffusional motion of water molecules: computer simulation / G. Malenkov, Yu. Naberukhin, V. Voloshin // Struct. Chem. - 2011. - V.22. - P.459-463.
- [227] Malenkov, G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties / G. Malenkov // J. Phys.: Condens. Matter. - 2009. - V.21. - P.283101(1-35).
- [228] IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance, IAPWS, 1994. – Режим доступа: http:// www.iapws.org/relguide/surf.pdf.
- [229] Matsubara H., Koishi T., Ebisuzaki T. // J. Chem. Phys. 2007. V.127. -P.214507(1-11).
- [230] Yasuoka K., Matsumoto M. // J. Chem. Phys. V.1998. V.109. P.8451-8462.
- [231] Alexandrov A.A. Tables of Thermophysical Properties of Water and Steam
 / A.A. Alexandrov, B.A. Grigoriev. Moscow: MEI, 1999.
- [232] Lifshitz E.M. Physical Kinetics / E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii. Washington: Butterworth, 2006.
- [233] Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т.12. С.525.
- [234] Andreev, N.S. Liquidation Phenomena in Glasses / N.S. Andreev, O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshitz, G.P. Roscova, V.N. Filipovich. – Leningrad: Nauka, 1974.
- [235] Nucleation Theory and Applications / Editors J.W.P. Schmelzer, G. Röpke, V.B. Priezzhev. – Dubna: Joint Institute for Nuclear Research Publishing House, 1999.
- [236] Schmelzer, J.W.P. / Theory of nucleation in viscoelastic media: application to glass formation in glassforming melts // J.W.P. Schmelzer, R. Müller, J. Möller, I.S. Gutzow. - 2003. - V.315. - 144-160.
- [237] Мокшин, А.В. Нуклеация в металлическом стекле при сдвиговых деформациях / А.В. Мокшин, J.-L. Barrat // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т.75, №5. - С.729-731.
- [238] Мокшин, А.В. Процессы структурного упорядочения в металлических стеклах: влияние сдвигового воздействия / А.В. Мокшин // Флуктуации и шумы в сложных системах живой и неживой природы: монография / В.В. Учайкин [и др.]; отв. ред. Р.М. Юльметьев, А.В. Мокшин, С.А. Демин, М.Х. Салахов. – Казань: РИЦ "Школа", 2008. – Гл.7. – С.245-255.
- [239] Хуснутдинов, Р.М. Структурные трансформации в воде между графеновыми слоями / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 9. – С.6-10.– Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [240] Becker R., Döring W. // Ann. Phys. 1935. V.24. P.719.
- [241] Slezov V. V., Nucleation Theory and Applications / V.V. Slezov, J. W. P. Schmelzer, and A. S. Abyzov; edited by J. W. P. Schmelzer. – Weinheim: Wiley, 2005.
- [242] Mokshin, A.V. Extension of Classical Nucleation Theory for Uniformly Sheared Systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. - 2013. - V.87. - P.062307(1)-062307(5).

- [243] Мокшин, А.В. Упорядочение в модельном металлическом стекле под внешним однородным сдвигом / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77, №3 – С.313-316.
- [244] Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 2007. – 264 с.
- [245] Вакуленко, А.А. Кинетика фазовых переходов в твердых телах под нагрузкой / А.А. Вакуленко, С.А. Кукушкин // Физика твердого тела. – 2000. – Т.42. – С.172-175.
- [246] Guan P., Lu S., Spector M.J.B., Valavala P.K., Falk M.L. / Phys. Rev. Lett. - 2013. - V.110. - P.185502(1-4).
- [247] Reguera D., Rubi J.M. // J. Chem. Phys. 2003. V.119. P.9888.
- [248] Hoover Wm. G., Hoover C. G., Petravic J. // Phys. Rev. E. 2008. V.78. - P.046701.
- [249] Korn, G.A. Mathematical Handbook / G.A. Korn, T.M. Korn. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [250] Löwen, H. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V.20. P.404201.
- [251] Cugliandolo L.F. The effective temperature // J. Phys. A: Math. Theor. 2011. – V.44. – P.483001(1)-483001(41).
- [252] Blaak, R. Crystal Nucleation of Colloidal Suspensions under Shear / R. Blaak, S. Auer, D. Frenkel, H. Löwen // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V.93. – P.068303.
- [253] Blaak, R. Homogeneous nucleation of colloidal melts under the influence of shearing fields / R. Blaak, S. Auer, D. Frenkel, H. Löwen // J. Phys.: Condens. Matter. - 2004. V.16. - P.S3873.

- [254] Dzugutov, M. Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order / M. Dzugutov // Phys. Rev. A. – 1992. – V.46, №6. – P.R2984.
- [255] Khusnutdinoff, R.M. Short-Range Structural Transformations in Water at High Pressures / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V.357, №7. - P.1677-1684.
- [256] Rintoul M. D., Torquato S. // J. Chem. Phys. 1996. V.105. P.9258.
- [257] Хуснутдинов, Р.М. Локальный структурный порядок и одночастичная динамика в металлическом стекле / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74 – С.677-680.
- [258] Мокшин, А.В. Учет трехчастичных корреляций в неупорядоченных конденсированных средах при высоких давлениях / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т. 8. – С. 1-3. – Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [259] Галимзянов, Б.Н. Моделирование однородного сдвига в металлическом стекле. Нуклеация / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 11. – С.67-70.– Режим доступа: http://ptosnm.ru
- [260] Anikeenko, A. V. Homogeneous crystalization of the Lennard-Jones liquid. Structural analysis based on Delaunaysimplices method / A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev // Journal of Structural Chemistry. – 2006. – V.47, №.2. – P.267-276.
- [261] Lochmann, K. Statistical verification of crystallization in hard sphere packings under densification / K. Lochmann, A. Anikeenko, A. Elsner, N. Medvedev, D. Stoyan // Eur. Phys. J. B. - 2006. - V.53. - P.67-76.

- [262] Cerdà J. J. Shear effects on crystal nucleation in colloidal suspensions / J. J. Cerda, T. Sintes, C. Holm, C. M. Sorensen, A. Chakrabarti // Phys. Rev. E. 2008. V.78. P.031403.
- [263] Graham, R.S. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers / R.S. Graham, P.D. Olmsted // Phys. Rev. Lett. - 2009. - V.103. - P.115702.
- [264] Haxton, T.K. Activated Dynamics and Effective Temperature in a Steady State Sheared Glass / T.K. Haxton, A.J. Liu // Phys. Rev. Lett. - 2007. -V.99. - P.195701.
- [265] Xu N., O'Hern C.S. // Phys. Rev. Lett. 2005. V.94. P.055701.
- [266] Rahman A. // Phys. Rev. 1964. V.136. P.A405.
- [267] Ruocco G., Sette F., Di Leonardo R., Monaco G., Sampoli M., Scopigno T., Viliani G. // Phys. Rev. Lett. - 2000. - V.84. - P.5788.
- [268] Semdyankin, S. I. Effects of topological order on vibrational dynamics in simple close-packed glasses / S.I. Semdyankin, M. Dzugutov, S. N. Taraskin, S. R. Elliott // J. Non-Cryst. Solids. - 2001. - V.293-295. - P.327.
- [269] Berthier, L. A two-time-scale, two-temperature scenario for nonlinear rheology / L. Berthier, J.-L. Barrat, J. Kurchan // Phys. Rev. E. - 2000. -V.61. - P.5464.
- [270] Naudy S., Fulchiron R. // J. Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2007. – V.45. –P.2982.
- [271] Lellinger D., Floudas G., Alig I. // Polymer. 2003. V.44. P.5759.
- [272] Shi Y., Falk M. L. // Phys. Rev. B. 2006. V.73. P.214201.

- [273] Allen, R. J. Study of homogeneous nucleation under shear in a 2D Ising model / R. J. Allen, C. Valeriani, S. Tănase-Nicola, P. R. ten Wolde, D. Frenkel // J. Chem. Phys. - 2008. - V.129. - P.134704.
- [274] Haw, M.D. Colloidal glasses under shear strain / M.D. Haw, W.C.K. Poon, P.N. Pusey, P. Hebraud, F. Lequeux // Phys. Rev. E. - 1998. - V.58. -P.4673.