

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

УДК 538.9+539.2+536.7

**МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ДИНАМИКА
В СТЕКЛАХ**

© 2007 г. А. В. Мокшин^{1,2,*}, Р. М. Юльметьев^{1,2}, Р. М. Хуснутдинов^{1,2}, Р. Hanggi³¹Казанский государственный университет²Казанский Государственный Педагогический Университет³University of Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany

E-mail: mav@theory.karan-spu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2006

На основе формализма функций памяти Цванцига–Мори развивается микроскопическая теория динамических процессов в стеклах и переохлажденных жидкостях. Получено выражение для динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, содержащее только микроскопические релаксационные параметры системы. Вычисленные частотные спектры $S(k, \omega)$ аргонового стекла при $T = 5$ К для диапазона значений волновых чисел от 1.74 до 8.0 нм⁻¹ хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Динамические процессы с теклообразующих система относятся к одной из наиболее актуальных проблем в современной физике конденсированных сред [1–5]. Известно, что такие системы кроме температуры плавления T_m характеризуются также температурой T_g , в которой происходит калориметрический переход в стеклообразное состояние. Состояние вещества при $T < T_g$ называется стеклом, а стеклообразующую систему при $T_g < T < T_m$ принято называть переохлажденной жидкостью [6, 7].

В последнее время особый интерес вызывают исследования физических механизмов, отвечающих за релаксационные процессы в микроскопической динамике переохлажденных жидкостей [8–10]. Хотя многие детали динамики этих систем уже хорошо изучены, некоторые вопросы остаются неразрешенными до сих пор. Так, например, несмотря на обнаруженную взаимосвязь между стеклованием (расстекловыванием) и особенностями долговременной динамики [11–14], влияние так называемого “эффекта структурного ареста” на высокочастотные коллективные возбуждения (звуковые волны) до конца не изучено [8, 15, 16].

Наиболее простой и удобный способ получения детальной информации о динамических процессах в конденсированных средах заключается в нахождении динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ или соответствующих им спектров продольного потока плотности, $\tilde{G}_L(k, \omega)$. Величина $S(k, \omega)$ может быть определена как теоретически, так и экспериментально в опытах по рассеянию света, нейтронов и рентгеновских лучей. Для стекол и переохлажденных жидкостей экспериментально установлено [16], что в этих системах аку-

стические возбуждения наблюдаются вплоть до значений волнового числа k , соответствующих межатомам расстояниям. Причем ширина высокочастотных пиков в $S(k, \omega)$, характеризующая затухание этих коллективных возбуждений, описывается степенным законом $\Gamma(k) \sim Dk^\alpha$, где $\alpha \approx 2$ и значение коэффициента D практически не зависит от температуры. Аналогичные свойства были обнаружены и в динамике флуктуаций локальной плотности в жидких металлах [17–20]. Это указывает на единую природу высокочастотной коллективной динамики на микроскопических пространственных масштабах в жидкостях и стеклах.

Рассмотрим нормированную временную корреляционную функцию (ВКФ)

$$\phi(k, t) = \frac{\langle \delta\rho_{-k}(t)\delta\rho_k(0) \rangle}{\langle |\delta\rho_k(0)|^2 \rangle}$$

флуктуаций локальной плотности

$$\delta\rho_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j).$$

Здесь N – число частиц, \mathbf{k} – волновой вектор и $\mathbf{r}_j(t)$ – радиус-вектор положения j -ой частицы. Лаплас-образ функции $\phi(k, t)$ непосредственно определяет динамический структурный фактор

$$S(k, \omega) = \frac{S(k)}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Re}[\tilde{\phi}(k, s = i\omega + \epsilon)], \quad (1)$$

где $S(k) = \langle |\delta\rho_k(0)|^2 \rangle$ – статический структурный фактор системы.

Другая важная характеристика высокочастотной динамики исследуемой системы – временная корреляционная функция продольного потока [21]:

$$G_L(k, t) = \frac{\langle J_L(k, 0)J_L^*(k, t) \rangle}{\langle |J_L(k, 0)|^2 \rangle} = \frac{m}{k_B T} \frac{S(k) \partial^2 \phi(k, t)}{k^2 \partial t^2} \quad (2)$$

где m – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Применяя лаплас-преобразование к уравнению (2) и учитывая (1), получаем

$$\tilde{G}_L(k, \omega) = \frac{\omega^2 m \pi}{k^2 k_B T} S(k, \omega). \quad (3)$$

Временная корреляционная функция $\phi(k, t)$ может быть найдена формально точно из следующего интегриродифференциального уравнения [8, 16, 22, 23]:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 \phi(k, t)}{dt^2} + \Omega_1^2(k) \phi(k, t) + \\ & + \Omega_2^2(k) \int_0^t d\tau M_2(k, t - \tau) \frac{d\phi(k, \tau)}{d\tau} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

$$S(k, \omega) = S(k) \left[f(k) \delta(\omega) + \frac{1 - f(k)}{\pi} \frac{[\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)] M_2'(k, \omega)}{[\omega^2 - \Omega_1^2(k) + \omega \Omega_2^2(k) M_2''(k, \omega)]^2 + [\omega \Omega_2^2(k) M_2'(k, \omega)]^2} \right], \quad (7)$$

где $\tilde{M}_2(k, i\omega) = M_2'(k, \omega) + i M_2''(k, \omega)$. Следует отметить, что в уравнении (7) появляется параметр неэргодичности (параметр $f(k)$ Дебая–Валлера), который может быть выражен через частотные релаксационные параметры [8, 22]:

$$f(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \phi(k, t) = 1 - \frac{\Omega_1^2(k)}{\Omega_1^2(k) + \Omega_2^2(k)}.$$

Таким образом, определение динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и, соответственно, частотного спектра продольного потока $\tilde{G}_L(k, \omega)$ сводится к нахождению функции памяти $M_2(k, t)$ второго порядка (или ее лаплас-образа).

В формализме Цванцига–Мори [23, 24] ВКФ флуктуаций локальной плотности, $\phi(k, t)$, соответствует набор функций памяти $M_n(k, t)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, которые также являются временными корреляционными функциями соответствующих динамических переменных. Младшая функция памяти $M_1(k, t)$ связана с ВКФ флуктуаций продольной компоненты импульса, функция памяти второго порядка $M_2(k, t)$ – с ВКФ флуктуаций энергии, а функция памяти третьего порядка $M_3(k, t)$ – с ВКФ флуктуаций потока энергии [25].

где $M_2(k, t)$ – функция памяти второго порядка, а $\Omega_1^2(k)$ и $\Omega_2^2(k)$ – частотные релаксационные параметры. Последние выражаются через частотные моменты динамического структурного фактора

$$\omega^{(n)}(k) = \frac{\int d\omega \omega^n S(k, \omega)}{\int d\omega S(k, \omega)}, \quad n = 2, 4, 6, \dots, \quad (5)$$

следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \Omega_1^2(k) &= \omega^{(2)}(k) = \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)}, \\ \Omega_2^2(k) &= \frac{\omega^{(4)}(k)}{\omega^{(2)}(k)} - \omega^{(2)}(k) = 3 \frac{k_B T}{m} k^2 + \\ &+ \frac{N}{mV} \int d\mathbf{r} g(r) [1 - \cos(\mathbf{k}\mathbf{r})] \nabla_1^2 U(r) - \Omega_1^2(k). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $g(r)$ – функция распределения двух частиц, $U(r)$ – потенциал межчастичного взаимодействия.

Применяя преобразование Лапласа к уравнению (4), для неэргодичной системы с учетом (1) получаем [16, 15]

Лаплас-образы функций памяти взаимосвязаны следующим рекуррентным соотношением:

$$\tilde{M}_n(k, s) = [s + \Omega_{n+1}^2(k) \tilde{M}_{n+1}(k, s)]^{-1}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (8)$$

где соответствующие частотные релаксационные параметры $\Omega_n^2(k)$ выражаются через частотные моменты $\omega^{(n)}(k)$, определенные уравнением (5). Таким образом, стохастическая динамика рассматриваемой системы характеризуется иерархией различных релаксационных процессов, которые описываются функциями $\phi(k, t)$, $M_1(k, t)$, $M_2(k, t)$, \dots . Временные релаксационные масштабы этих процессов можно определить как

$$\tau_n(k) = \int_0^\infty dt M_n(k, t) = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{M}_n(k, s). \quad (9)$$

Следуя принципу Н. Боголюбова о сокращенном описании статистических систем [26], в соответствии с масштабной-временной инвариантностью релаксационных процессов [25] можно предположить, что на некотором n -ом уровне происходит

выравнивание (сближение) временных масштабов “соседних” релаксационных процессов:

$$\tau_{n+1}(k) = \tau_n(k). \quad (10)$$

Фактически это означает переход к конечному набору переменных, требуемых для сокращенного описания динамики системы. Следуя подходу, развитому ранее для описания микроскопической динамики жидких металлов вблизи температур плавления [17–20], предположим, что такое выравнивание возникает при $n = 3$. Это означает, что основной вклад в микроскопическую динамику оказывают переменные, связанные с флуктуациями плотности, импульса, энергии и их потоков. Отметим, что это соответствует обычному гидродинамическому подходу. Учитывая (10) и (9), можно записать $\tilde{M}_4(k, s) = \tilde{M}_3(k, s)$. С учетом этого равенства выражение (8) при $n = 3$ можно переписать в виде

$$\tilde{M}_3(k, s) = [s + \Omega_4^2(k)\tilde{M}_3(k, s)]^{-1}. \quad (11)$$

Получая из уравнения (11) функцию $\tilde{M}_3(k, s)$ и подставляя ее в соотношение (8) при $n = 2$, находим

$$\begin{aligned} \tilde{M}_2(k, s) &= \\ &= \frac{2\Omega_4^2(k)}{\Omega_3^2(k)[s^2 + 4\Omega_4^2(k)]^{1/2} + s[2\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)]}, \end{aligned}$$

или

$$\tilde{M}_2(k, i\omega) = M_2'(k, \omega) + iM_2''(k, \omega), \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} M_2'(k, \omega) &= \\ &= \frac{2\Omega_3^2(k)\Omega_4^2(k)[4\Omega_4^2(k) - \omega^2]^{1/2}}{\Omega_3^4(k)[4\Omega_4^2(k) - \omega^2] + \omega^2[2\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)]^2}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} M_2''(k, \omega) &= \\ &= \frac{2\omega\Omega_4^2(k)[2\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)]}{\Omega_3^4(k)[4\Omega_4^2(k) - \omega^2] + \omega^2[2\Omega_4^2(k) - \Omega_3^2(k)]^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Соотношения (12)–(14) совместно с (7) определяют частотный спектр динамического структурного фактора $S(k, \omega)$. В частном случае, когда частотный спектр функции памяти второго порядка $\tilde{M}_2(k, i\omega)$ определяется белым шумом, спектры $S(k, \omega)$ согласно уравнению (7) содержат центральный пик (при $\omega = 0$) и два боковых пика, симметрично расположенных относительно центрального на частотах $\pm\omega_c(k)$. Отметим, что существование высокочастотных пиков зависит лишь от безразмерной величины–отношения $\Omega_1^2(k)/\Omega_2^2(k)$ [21]. В общем случае, ширина $\Gamma(k)$, положение

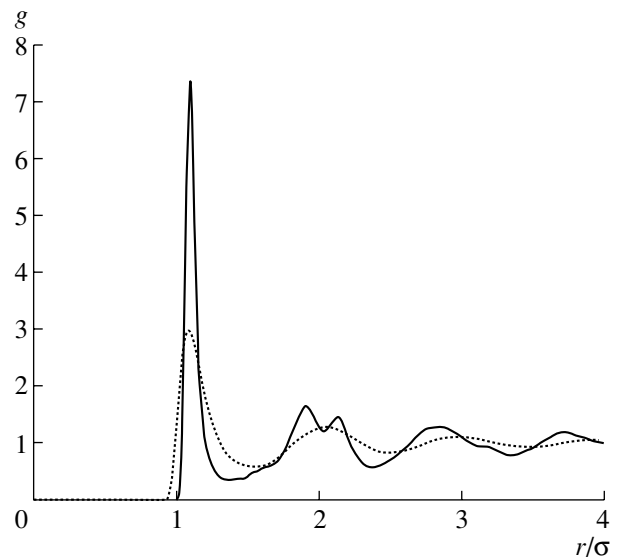


Рис. 1. Двухчастичная функция радиального распределения аргона при $T = 5$ К и $\rho = 1680$ кг/м³ (сплошная линия), при $T = 96.78$ К и $\rho = 1426$ кг/м³ (точечная линия).

$\omega_c(k)$ и высота боковых пиков определяются четырьмя частотными параметрами $\Omega_n^2(k)$, $n = 1, 2, 3, 4$. Важно отметить, что развитый нами подход позволяет получить функцию памяти $M_2(k, t)$ второго порядка в виде линейной комбинации элементарных релаксационных функций [20]. Подобная $M_2(k, t)$ структура полностью согласуется с идеями теорий взаимодействующих мод, широко используемых в анализе экспериментальных данных для стекол [27].

Численные расчеты развитой теоретической модели были выполнены для аргонового стекла при температуре $T = 5$ К и плотности $\rho = 1680$ кг/м³. На рис. 1 представлена полученная нами с помощью моделирования молекулярной динамики функция радиального распределения двух частиц для аргона при $T = 5$ К, $\rho = 1680$ кг/м³ и при $T = 96.78$ К, $\rho = 1426$ кг/м³. Из рисунка видно, что для первого состояния главный максимум в радиальной функции становится более острым, а второй максимум расщепляется на два пика. Как известно, такие особенности в поведении радиальной функции характерны для стекол [28].

С помощью уравнений (7), (13) и (14) были найдены динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ и частотные спектры $\tilde{G}_L(k, \omega)$ (см. уравнение (3)). Параметр $\Omega_1^2(k)$ был найден с помощью уравнения (6), численные значения второго релаксационного параметра $\Omega_2^2(k)$ и статического структурного фактора $S(k)$ были взяты из работы [8]. Ча-

Статический структурный фактор $S(k)$ и частотные релаксационные параметры $\Omega_n^2(k)$ (10^{24} с^{-2}), $n = 1, 2, 3$ и 4 , используемые в теоретических расчетах для нахождения динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ аргонного стекла при $T = 5 \text{ К}$

$k, \text{ нм}^{-1}$	$S(k), 10^{-4}$	$\Omega_1^2(k)$	$\Omega_2^2(k)$	$\Omega_3^2(k)$	$\Omega_4^2(k)$
1.74	6.23	5.1033	3.6581	6.980	15.12
4.40	7.12	27.917	23.502	50.09	131.17
5.40	7.42	40.750	33.689	81.23	239.34
8.00	9.35	70.560	64.407	189.75	688.85

стотные параметры $\Omega_3^2(k)$ и $\Omega_4^2(k)$ находились из сопоставления теоретических результатов с данными молекулярной динамики. Численные значения статического структурного фактора и частотных релаксационных параметров, используемых в расчетах, представлены в таблице. На рис. 2 полученные теоретические результаты для $S(k, \omega)$ и $\tilde{G}_L(k, \omega)$ при волновых числах $k = 1.74, 4.4, 5.4$ и 8.0 нм^{-1} сравниваются с данными компьютерного

моделирования молекулярной динамики, взятыми из работы [8]. Следует отметить, что молекулярно-динамические исследования были выполнены авторами [8] для системы с периодическими граничными условиями, состоящей из $N = 2048, 10976$ и 32000 атомов аргона с потенциалом Леннарда-Джонса (глубина потенциальной ямы $\epsilon/k_B = 125.2 \text{ К}$, межчастичное расстояние $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$) [8]. Из рис. 2 видно, что теоретические кривые хорошо воспроизводят данные молекулярной ди-

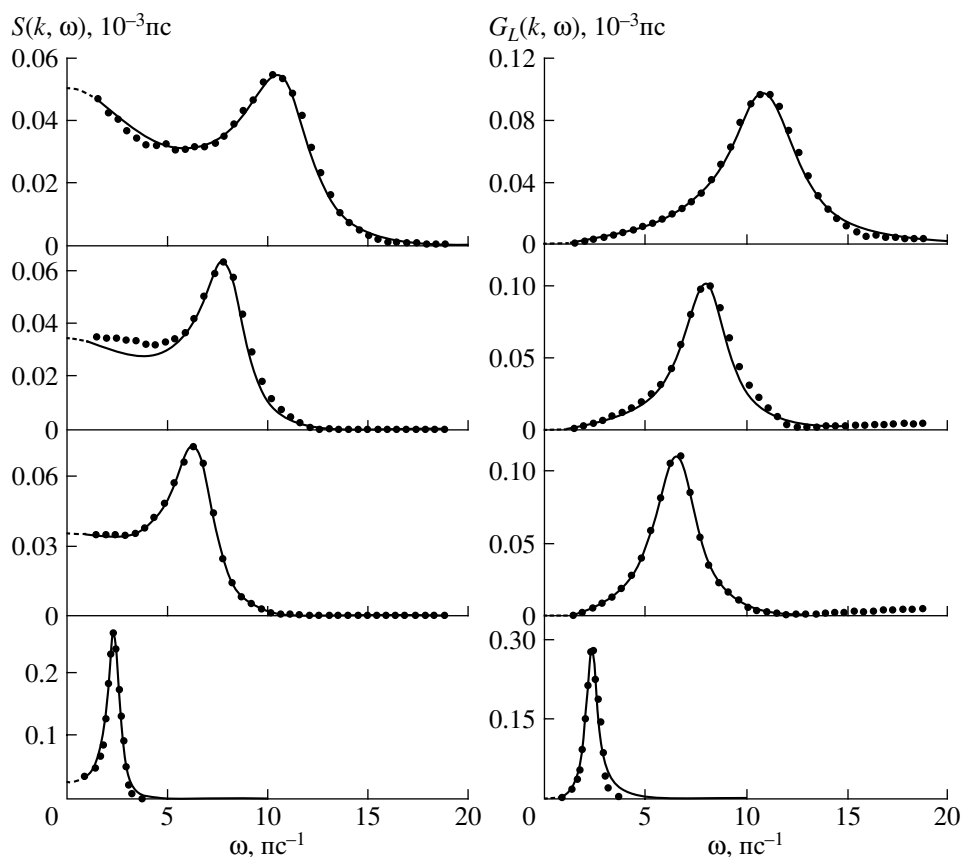


Рис. 2. Спектры (слева (динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и соответствующие им спектры (справа) поточковой корреляционной функции $\tilde{G}_L(k, \omega)$ аргонного стекла для $T = 5 \text{ К}$ при $k = 1.74, 4.4, 5.4$ и 8.0 нм^{-1} (снизу вверх): точки – данные компьютерного моделирования молекулярной динамики [8], сплошная линия – теоретические результаты.

намики для всех значений волновых чисел. Некоторое расхождение теоретических результатов с данными компьютерного моделирования молекулярной динамики, наблюдаемое на рис. 2 в низкочастотных областях $S(k, \omega)$, связано с погрешностями, возникающими при численном фурье (лаплас-)преобразовании данных моделирования для коррелятора плотности [8]. О наблюдаемом хорошем количественном согласии теории и результатов компьютерного моделирования можно судить по дисперсии высокочастотного пика $\omega_c(k)$ динамического структурного фактора застеклованного аргона, представленной на рис. 3.

Учитывая то, что подобная зависимость частоты бокового пика от волнового числа наблюдается также в системах, находящихся в жидком состоянии, особый интерес вызывает сравнение результатов для жидкостей и стекол. На рис. 3 представлена также дисперсия высокочастотного пика для жидкого аргона, жидких щелочных металлов (лития, рубидия, цезия) и застеклованного лития в приведенных единицах. В качестве масштабных единиц были взяты волновое число, соответствующие атомарному радиусу r_0 : $k_0 = 2\pi/r_0$, и частота, соответствующая тепловым колебаниям частиц, находящихся в системе при температуре плавления T_m : $\omega_0 = 2\pi k_0(m/k_B T_m)^{-1/2}$. Из рис. 3 видно, что частота коллективных возбуждений в случае жидкого аргона меньше частот $\omega_c(k)$, наблюдаемых в застеклованном аргоне. Это свидетельствует об уменьшении периода соответствующих колебаний при переходе системы из жидкого в стекольное состояние. Данный вывод подтверждается также результатами, полученными для щелочных металлов.

Таким образом, в настоящей работе показано, что теоретический подход, развитый ранее для описания релаксационных процессов в жидких металлах вблизи температур плавления [14], эффективен также в исследовании динамики стеклообразующих систем. Численные расчеты динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и частотных спектров временной корреляционной функции продольного потока $\tilde{G}_L(k, \omega)$, выполненные для аргонового стекла при температуре $T = 5$ К и значений волновых чисел, соответствующих микроскопическим пространственным масштабам, хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики. Недавно в работе [9] была высказана гипотеза о том, что динамические процессы и связанные с ними коллективные возбуждения, которые наблюдаются в тетрагерцовой области частотных спектров динамического структурного фактора, имеют единую природу как в жидком состоянии, так и в стекольной фазе. Результаты настоящей работы убедительно свидетельствуют в пользу этой гипотезы. В работе также установлено, что в отличие от

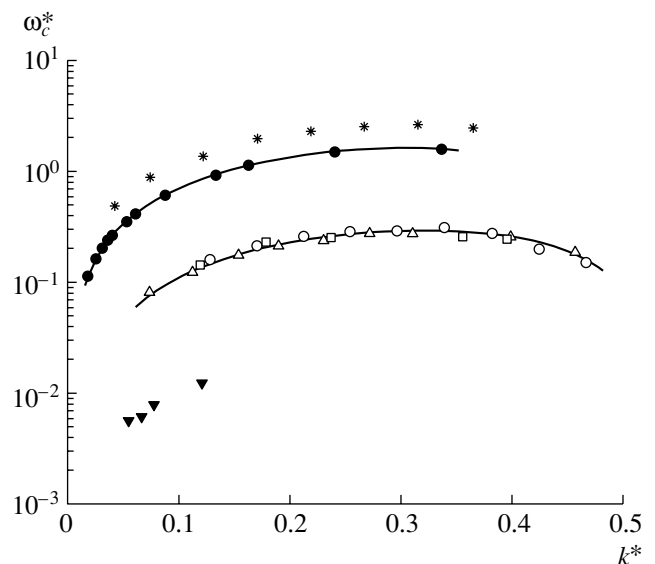


Рис. 3. Дисперсия бокового пика в динамическом структурном факторе в приведенных единицах $\omega_c^*(k^*) = \omega_c(k^*)/\omega_0$ ($k^* = k/k_0$): (●) – аргоновое стекло при $T = 5$ К [8], (▼) – жидкий аргон при $T = 300$ К [29], (△) – жидкий литий при $T = 475$ К, (*) – застеклованный литий при $T = 5$ К, (○) – жидкий цезий при $T = 308$ К, (□) – жидкий рубидий при $T = 320$ К [30]; сплошные линии – теоретические результаты.

ширины высокочастотных пиков динамического структурного фактора, которая практически не зависит от температуры, частота $\omega_c(k)$ соответствующих коллективных возбуждений имеет сильно выраженную температурную зависимость.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. В. Гетце (W. Götze), М. Сперлу (M. Sperl) за содействие в работе и полезные замечания.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-02-16639а) и МОН РФ (грант РНП р 2.1.1.741).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson P.W. // Science. 1995. V. 267. P. 1615.
2. Sokolov A.P. // Science. 1996. V. 273. P. 1675.
3. Debenedetti P.G., Stillinger F.H. // Nature. 2001. V. 410. P. 259.
4. Grigera T.S., Martin-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P. // Nature. 2003. V. 422. P. 289.
5. Novikov V.N., Sokolov A.P. // Nature. 2004. V. 431. P. 961.
6. Götze W. Liquids, Freezing, and the Glass Transition. Amsterdam: North-Holland. 1991.
7. Крупянский Ю.Ф., Гольданский В.И. // УФН. 2002. Т. 172. С. 1247.
8. Ruocco G., Sette F., Di Leonardo R. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5788.

9. *Scopigno T., Ruocco G., Sette F., Monaco G.* // Science. 2003. V. 302. P. 849.
10. *Ediger M.D., Angell C.A., Nagel S.R.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13200.
11. *Matic A., Börjesson L., Ruocco G. et al.* // Europhys. Lett. 2001. V. 54. P. 77.
12. *Masciovecchio C., Monaco G., Ruocco G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 544.
13. *Fioretto D., Buchenau U., Comez L. et al.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 4470.
14. *Mokshin A.V., Yulmetyev R.M., Hänggi P.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 200601.
15. *Mossa S., Monaco G., Ruocco G. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 1077.
16. *Ruocco G., Sette F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 9141.
17. *Yulmetyev R.M., Mokshin A.V., Hänggi P., Shurygin V.Yu.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 057101.
18. *Yulmetyev R.M., Mokshin A.V., Hänggi P., Shurygin V.Yu.* // JETP Lett. 2002. V. 76. P. 147.
19. *Yulmetyev R.M., Mokshin A.V., Scopigno T., Hänggi P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 2235.
20. *Mokshin A.V., Yulmetyev R.M., Hänggi P.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 81. P. 7341.
21. *Balucani U., Zoppi M.* Dynamics of the Liquid State. Oxford.: Clarendon Press. 1994.
22. *Götze W., Sjögren L.* // Rep. Prog. Phys. 1992. V. 55. P. 241.
23. *Zwanzig R.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 1338.
24. *Mori H.* // Prog. Theor. Phys. 1965. V. 33. P. 423.
25. *Yulmetyev R.M., Mokshin A.V., Hänggi P., Shurygin V.Yu.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. С. 181.
26. *Боголюбов Н.Н.* Динамические проблемы в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
27. *Das S.P.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 785.
28. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Т. 172. С. 647.
29. *Bafle U., Verkerk P., Barocchi F. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 2394.
30. *Scopigno T., Ruocco G., Sette F.* // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 881.