

# Отчёт В.А. Левашова о работе проделанной на кластере ИВЦ НГУ

за 2020 год

## Тема:

Изучение структуры модельной системы частиц взаимодействующих через гармонический-отталкивающий потенциал в жидком и стеклообразном состояниях методом тройной корреляционной функции.

TITLE: Structure of the simple harmonic-repulsive system in liquid and glassy states studied by the triple correlation function

## Состав Коллектива

- 1) **Левашов** Валентин Александрович, КТИНП СО РАН, с.н.с. руководитель и основной исполнитель по теме работы.
- 2) **Рыльцев** Роман Евгеньевич, Институт Metallургии УО РАН, Уральский Федеральный Университет, Коллаборатор. Один из руководителей гранта поддержавшего исследование.
- 3) **Щелкачёв** Николай Михайлович, Институт Физики Высоких Давлений имени Л.Ф. Верещагина, Троицк, Москва, МФТИ. Коллаборатор. Один из руководителей гранта поддержавшего исследование.

## Информация о гранте

Работа выполнена в рамках гранта **РНФ 18-12-00438**

## Информация о публикации

Structure of the simple harmonic-repulsive system in liquid and glassy states studied by the triple correlation function.

V.A. Levashov, R.E. Ryltsev and N.M. Chtchelkatchev,  
**J. Phys.: Condens. Matter** 33 (2020) 025403 (14pp)

[arXiv:2009.03501](https://arxiv.org/abs/2009.03501)

# 1 Введение

Развитие понимания структуры жидкостей и аморфных материалов на атомарном или молекулярном уровне и развитие методов эффективного описания этих структур является одним из наиболее актуальных направлений исследований в области физики конденсированного состояния [1-8]. В частности, в последние несколько лет, используя методы самообучающихся компьютерных нейронных сетей, было достаточно убедительно продемонстрировано, что замедление динамических процессов в переохлаждённых жидкостях имеет связь со структурными изменениями в жидкостях [9-15]. При этом необходимо отметить, что анализ с помощью нейронных сетей не обеспечивает (по крайней мере пока) интуитивного понимания структурных изменений коррелирующих с динамическим замедлением в переохлаждённых жидкостях.

Понимание процесса кристаллизации также связано с пониманием структуры жидкостей. В частности, за последние 10 лет были получены убедительные указания на то, что зародыши кристалла образуются в тех областях жидкости в которых наиболее сильно выражен ориентационный порядок «условных» связей между соседними частицами, т. е., углы между «связями» [16-18]. Описание такого порядка часто осуществляется с использованием ориентационных параметров порядка (ОПП) введённых П.Д. Стейнхардт (P.J. Steinhardt) в 1981 г. Заметный прогресс связанный с использованием этих параметров в последние 10 лет обусловлен тем, что начали рассматриваться ОПП усреднённые по ближайшему окружению сформированному частицами-соседями, а также корреляции между усреднёнными ОПП (УОПП). Такие УОПП, по-сути, описывают не только ориентационный порядок между ближайшими соседями, но также ориентационный порядок между более дальними соседями (вторыми, третьими и даже четвёртыми). Таким образом, УОПП помогают «увидеть» в жидкой фазе флюктуационные зародыши кристаллической структуры. Однако, в стеклообразующих жидкостях флюктуационные зародыши кристаллической фазы могут быть не выраженными или отсутствовать вообще. В этом случае ОПП и УОПП оказываются практически бесполезными. Более того, в жидкостях из которых могут формироваться достаточно сложные кристаллические структуры, а не только наиболее простые «кубические» решётки, ОПП и УОПП также, по-сути, неприменимы.

Таким образом, для развития понимания характерных структурных изменений связанных с изменениями динамического поведения жидкостей по-прежнему необходимо развивать методы структурной характеристики жидкостей. Одним из возможных подходов к этой проблеме является детальное изучение тройной корреляционной функции (ТКФ). Рассмотрение ТКФ позволяет изучать ориентационные или угловые корреляции в системах практически на любых расстояниях и для систем в которых ОПП и УОПП неприменимы. Хотя сам подход является хорошо известным, общее количество работ, посвящённых детальному количественному изучению поведения ТКФ в различных модельных системах переохлаждённых жидкостей, весьма ограничено. В 2020 году нами, с использованием ТКФ, изучалась модельная система «мягких» частиц, которая может быть использована для моделирования коллоидных частиц, звёздо-образных полимеров и мицелл в жидкостях, а также пузырей образуемых мыльными растворами [19]. Основным результатом этой работы является демонстрация того факта, что изменения в геометрических параметрах некоторых треугольников образуемых частицами жидкости оказываются чувствительными к переходу жидкость-стекло. При этом, как ожидаемо оказалось, некоторые стороны треугольников, чувствительные к динамическому переходу,

соответствуют не первым а вторым, третьим, четвёртым и более дальним соседям. Если этот результат подтвердится и на других модельных системах, которые мы планируем изучать, то это будет означать, что связь между структурой и динамикой может быть понята даже через сравнительно простые геометрические характеристики.

Другая работа выполненная в 2020 году касалась изучения степени схожести в структурах жидкостей и структурах кристаллов образующихся из этих жидкостей вблизи температуры кристаллизации. Дело в том, что жидкость рассматриваемой нами однокомпонентной системы из «мягких» частиц при разных давлениях кристаллизуются в существенно разные кристаллические структуры [20]. Другими словами, существенно разные кристаллические структуры соответствуют минимуму потенциала Гиббса при разных давлениях. Использование парной и тройной корреляционной функций (ПКФ и ТКФ) позволяют сравнить структуры жидкости при разных давлениях со структурами кристаллизующихся из этих жидкостей кристаллов. При этом, это сравнение можно произвести и для расстояний существенно превышающих расстояние до ближайших соседей. Проведённые нами расчёты показывают, что при разных давлениях действительно существует определённое сходство между соответствующими жидкими и кристаллическими структурами. Степень этого сходства легко оценить сравнивая между собой результаты полученные при разных давлениях.

Эта работа представляется нам интересной с нескольких точек зрения. Во-первых, данная работа ещё раз явно показывает, что в жидкости существует структурное ориентационное упорядочение на расстояниях заметно превышающих расстояние до ближайших соседей, т.е., на расстояниях сравнимых с расстоянием до третьих и четвёртых соседей. Также существует слабое упорядочение и на больших расстояниях. Сходство этого упорядочения с упорядочением наблюдаемым в кристаллах указывает на реальность и значимость наблюдаемых эффектов. Во вторых, полученные результаты показывают, что изучая количественно структурные изменения в жидкости можно делать определённые предсказания о стабильности различных кристаллических структур в зависимости от внешних параметров. Расчёты структур, в принципе, более просты чем расчёты термодинамических потенциалов. Поэтому развитие возможностей предсказывать области стабильности кристаллических структур по изменениям в структуре жидкостей представляет определённый интерес с практической точки зрения для разработки новых сплавов. В третьих, данная работа интересна также с исторической точки зрения. В следующем параграфе мы опишем этот момент более подробно.

Исторический контекст проделанной нами работы о наблюдаемом сходстве между жидкостями и кристаллизующимися из них кристаллическими структурами представляется нам, на данный момент, следующим образом. Ещё в 1897 г. В. Оствалд (W. Ostwald) сформулировал так называемое правило стадий Оствалда или правило шагов Оствалда. Согласно этому правилу, первоначально образуемый в жидкости зародыш кристалла не обладает структурой соответствующей кристаллу с наименьшей энергией Гиббса при данных термодинамических условиях. Вместо этого, образуемый зародыш (или вообще первоначально образуемая твёрдая фаза) обладает структурой соответствующей минимальной разнице в энергии Гиббса с жидкой фазой. В дальнейшем структура зародыша, по мере его роста будет, в случае полиморфных соединений, меняться в направлении более стабильных структур. Одной из причин такого механизма зародышеобразования может являться увеличение энергии Гиббса в связи с возникновением границы между жидкой и твёрдой фазами. Чем больше структурного сходства между жидкой и твёрдой фазами, тем меньше возрастание энергии Гиббса из-за возникновения границы. Т.е., если существуют два минимума на поверхности энергии Гиббса, то величина потенциального барьера между этими минимумами будет меньше если структура жидкости

схожа со структурой кристалла. Поэтому, стадии процесса кристаллизации также определяются динамическими факторами. Таким образом, правило стадий Оствалда уже подразумевает определённое структурное сходство между жидкостями и кристаллами. Второй исторический момент связан с изучением структур переохлаждённых жидкостей вообще. До 1959 г. при оценках и расчётах свойств переохлаждённых жидкостей широко применялись различные модели жидкости предполагающие, по-сути, что жидкости являются разупорядоченными кристаллами [22-23]. Однако, появление в 1959 г. классической работы Д.Д. Бернала, в которой он ввёл понятие разупорядоченной плотно-упакованной структуры, а также быстрое развитие компьютерного моделирования привели к тому, что изучение связи между структурами жидкостей и соответствующих им твёрдых тел практически прекратилось. При этом нужно отметить, что в 20 веке в основном изучались атомарные системы для которых модель Бернала для жидкостей, основанная на разупорядоченной и плотной упаковке жёстких шаров, вообще говоря, применима. Эта модель, однако, совершенно неприменима для мягких систем которые начали активно изучаться в 21 веке. По мягкими системами мы подразумеваем коллоидные системы, системы звездо-образных полимеров в растворах, мицеллы в растворах и системы подобные системам мыльных пузырей. Все эти системы могут моделироваться с помощью модельных мягких шаров, которые могут значительно (и даже полностью) перекрываться при сближении. Для таких жидких систем при больших давлениях структурная модель Бернала совершенно неприменима.

Наша работа показывает, что в мягких системах наблюдается явное сходство между структурами жидкостей при разных давлениях и структурах наблюдаемых кристаллов при тех же давлениях. Это сходство становится особенно очевидным при сравнении результатов полученных при разных давлениях. При этом, это сходство наблюдается также на расстояниях соответствующих вторым, третьим и четвёртым соседям. Мы исследовали структуры методами парной и тройной корреляционных функций (ПКФ и ТКФ). Метод ПКФ широко применяется и его мы описывать не будем. Ниже мы приведём некоторые определения связанные с ТКФ.



## 2 Некоторые определения связанные с Тройной Корреляционной Функцией (ТКФ).

Метод ТКФ, вообще говоря, хорошо известен. Он применялся для изучения различных систем. Однако, в основном, он применялся для изучения того насколько хорошо различные приближения или замыкающие соотношения, связывающие ТКФ с ПКФ, описывают поведение ТКФ. Таким образом, детальных изучений поведения ТКФ, рассчитанной напрямую, при переохлаждении жидкости, ранее было сделано не так много. Мы описываем литературу связанную с ТКФ более детально в нашей работе [19].

Предположим, что мы рассматриваем систему частиц в некотором объёме, «V». Внутри этого объёма мы можем выбрать три точки с векторными координатами  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ . ТКФ для выбранных трёх точек может быть определена следующим образом:

$$\rho_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \left\langle \left( \frac{dN(\vec{r}_1, t)}{d\vec{r}_1} \right) \cdot \left( \frac{dN(\vec{r}_2, t)}{d\vec{r}_2} \right) \cdot \left( \frac{dN(\vec{r}_3, t)}{d\vec{r}_3} \right) \right\rangle_t, \quad (1)$$

В (1)  $d\vec{r}_1$  это дифференциальный элемент объёма вокруг точки  $\vec{r}_1$ ,  $dN(r_1)$  это количество частиц внутри этого объёма. При этом усреднение производится по времени  $t$  в предположении, что система эргодична.

В том случае если взаимодействие между частицами отсутствует, т. е., для случая невзаимодействующих частиц во внешнем поле, (1) упрощается в:

$$\rho_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \left\langle \left( \frac{dN(\vec{r}_1, t)}{d\vec{r}_1} \right) \right\rangle_t \cdot \left\langle \left( \frac{dN(\vec{r}_2, t)}{d\vec{r}_2} \right) \right\rangle_t \cdot \left\langle \left( \frac{dN(\vec{r}_3, t)}{d\vec{r}_3} \right) \right\rangle_t = \rho_1(\vec{r}_1) \cdot \rho_1(\vec{r}_2) \cdot \rho_1(\vec{r}_3). \quad (2)$$

При этом (2) подразумевает, что система может находиться во внешнем поле, т. е., вообще говоря  $\rho_1(\vec{r}_1) \neq \rho_1(\vec{r}_2) \neq \rho_1(\vec{r}_3) \neq \rho_0$ .

Если же частицы взаимодействуют, но рассматриваемая система изотропна, что также подразумевает отсутствие внешних полей, то ТКФ зависит только от длин сторон треугольника с вершинами в  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$ :

$$\rho_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \tilde{\rho}_3(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|, |\vec{r}_3 - \vec{r}_2|, |\vec{r}_3 - \vec{r}_1|). \quad (3)$$

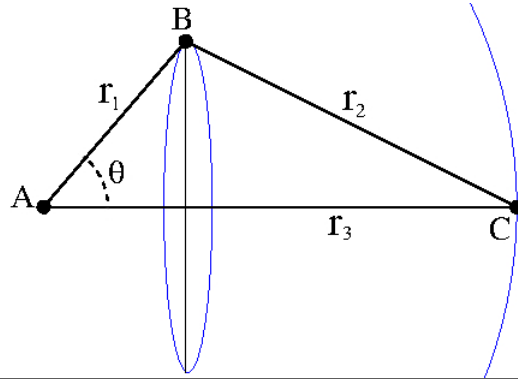


Рис. 1. Иллюстрация к используемому определению ТКФ.

Для иллюстрации формул связанных с ТКФ удобно сначала рассмотреть случай идеального газа и затем обобщить эти формулы на случай частиц со взаимодействием. Напишем формулу для количества треугольников в идеальном газе с плотностью  $\rho_o$  по отношению к выбранной частице «А». Из Рис. 1 следует, что:

$$dN = 4\pi r_3^2 dr_3 \rho_o \cdot 2\pi r_1 \sin[\theta] r_1 d\theta dr_1 \rho_o = 8\pi^2 \rho_o^2 r_1 r_2 r_3 dr_1 dr_2 dr_3. \quad (4)$$

Второе равенство в (4) следует из теоремы косинусов для треугольников. Из неё следует, что  $\sin[\theta] d\theta = (r_2 dr_2) / (r_1 r_3)$ . Для удобства сравнений структур при разных плотностях имеет смысл переписать (4) в терминах расстояний приведённых к среднему расстоянию между частицами. Такой подход позволяет более явно оценить изменения в кристаллических структурах которые не соответствуют простому перемасштабированию расстояний в одной и той же решётке. Предполагая что:  $\rho_o = 1/a^3$ , мы определяем:

$$\tilde{r} = \frac{r}{a}, \quad g_2(\tilde{r}) = \frac{\rho(r)}{\rho_o}. \quad (5)$$

С этими определениями мы переписываем (4):

$$dN = 8\pi^2 \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 d\tilde{r}_3. \quad (6)$$

Формулы (4) и (6) написаны для случая идеального газа. В том случае если между частицами существует взаимодействие и в предположении что ПКФ,  $g_2(\tilde{r})$ , известна, логично, исходя из Рис. 1, предположить, что разумной оценкой для ТКФ является следующее выражение, называемое «Суперпозиционным Приближением Кирквуда» (СПК):

$$dN = 8\pi^2 \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 d\tilde{r}_3 \cdot [g_2(\tilde{r}_1) g_2(\tilde{r}_2) g_2(\tilde{r}_3)] \quad (7)$$

Исходя из (7), естественно определить ТКФ следующим образом:

$$g_3(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3) \equiv \frac{dN}{8\pi^2 \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \tilde{r}_3 d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 d\tilde{r}_3}. \quad (8)$$

Вопрос о сходстве между  $g_3(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3)$ , рассчитанной напрямую из структур, и произведением  $[g_2(\tilde{r}_1)g_2(\tilde{r}_2)g_2(\tilde{r}_3)]$ , полученным исходя из известных ПКФ-ий, активно изучался в прошлом. Эти работы показали, что произведение ПКФ-ий является весьма плохим приближением к «настоящей» ТКФ. Более того, различные другие приближения также изучались. Ни одно из этих приближений не обеспечивает удовлетворительного описания «настоящей»  $g_3(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2, \tilde{r}_3)$ . С нашей точки зрения, которая основана на литературе с которой мы знакомы, большая часть усилий связанных с изучением ТКФ-ий была направлена на изучение различных «замыкающих соотношений» (closure relations) между ТКФ и ПКФ. Эта ситуация, с нашей точки зрения, привела к тому, что непосредственных изучений поведения ТКФ не так много. В нашей работе, мы предприняли попытку изучить поведение ТКФ вне связи с ПКФ, хотя результаты для СПК мы также приводим для сравнения [19].

Нами также было предложено несколько иное представление ТКФ. С нашей точки зрения, предложенный нами подход более удобен для анализа ТКФ.

### 3 Изучаемая Модельная Система

Мы изучали модельную однокомпонентную систему частиц взаимодействующих через парный гармонический-отталкивающий потенциал:

$$\phi(r) = \epsilon \left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)^2, \quad \text{if } r \leq \sigma. \quad \phi(r) = 0, \quad \text{if } r > \sigma. \quad (9)$$

Мы использовали метод молекулярной динамики для изучения структур образуемых этими частицами при различных давлениях и температурах. Эта система изучалась в разных контекстах ранее. В частности, в нашей предыдущей работе было показано, что при разных давлениях эта система кристаллизуется в несколько существенно разных кристаллических структур, как это показано в Таблице 1 [20].

0.3 < P < 0.7	0.7 < P < 1.7	1.7 < P < 3.9	3.9 < P < 6.6	6.6 < P < 6.9	6.9 < P < 8.0
<i>FCC</i>	<i>BCC</i>	<i>Ia<math>\bar{3}d</math></i>	<i>A5</i>	<i>BCT</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>

Таблица 1. Области стабильности, зависимости от давления, различных кристаллических структур образующихся из жидкости в процессе кристаллизации. Давление измеряется в единицах  $\epsilon/\sigma^3$ . Для образовавшихся в результате кристаллизации структур были рассчитаны зависимости потенциала Гиббса от давления при нуле температур. Результаты этих расчётов представлены в таблице.

Таким образом изучаемая нами система позволяет изучать насколько структура жидкости коррелирует со структурой образующихся из неё кристаллических структур.

Другим ранее полученным нами результатом было наблюдение необычайной стабильности жидкости по отношению к кристаллизации при давлении ( $P=1.8$ ). При этом давлении мы не наблюдали процесс кристаллизации даже в очень долгих симуляциях.

Опубликованная в этом году работа касается изучения структурных изменений в жидкости при давлении ( $P=1.8$ ) при понижении температуры [19]. Изменения в структуре анализировались с помощью ПКФ и ТКФ.

Другая выполненная в этом году работа касается изучения сходства в жидких и соответствующих им кристаллических структурах. Анализ также производился методами ПКФ и ТКФ.

## 4 Результаты полученные при давлении (P=1.8).

Для того чтобы определить примерную температуру стеклования жидкости при давлении P=1.8, т. е., при давлении при котором жидкость не кристаллизуется мы рассчитали зависимость среднего квадрата смещения частиц от времени при разных температурах. Результаты представлены на Рис. 1. Из полученных данных следует, что переход жидкость-стекло происходит при (приблизительной) температуре  $T=0.0025$ , т. е., при этой температуре изучаемая нами система перестаёт быть эргодичной при доступной нам продолжительности симуляций.

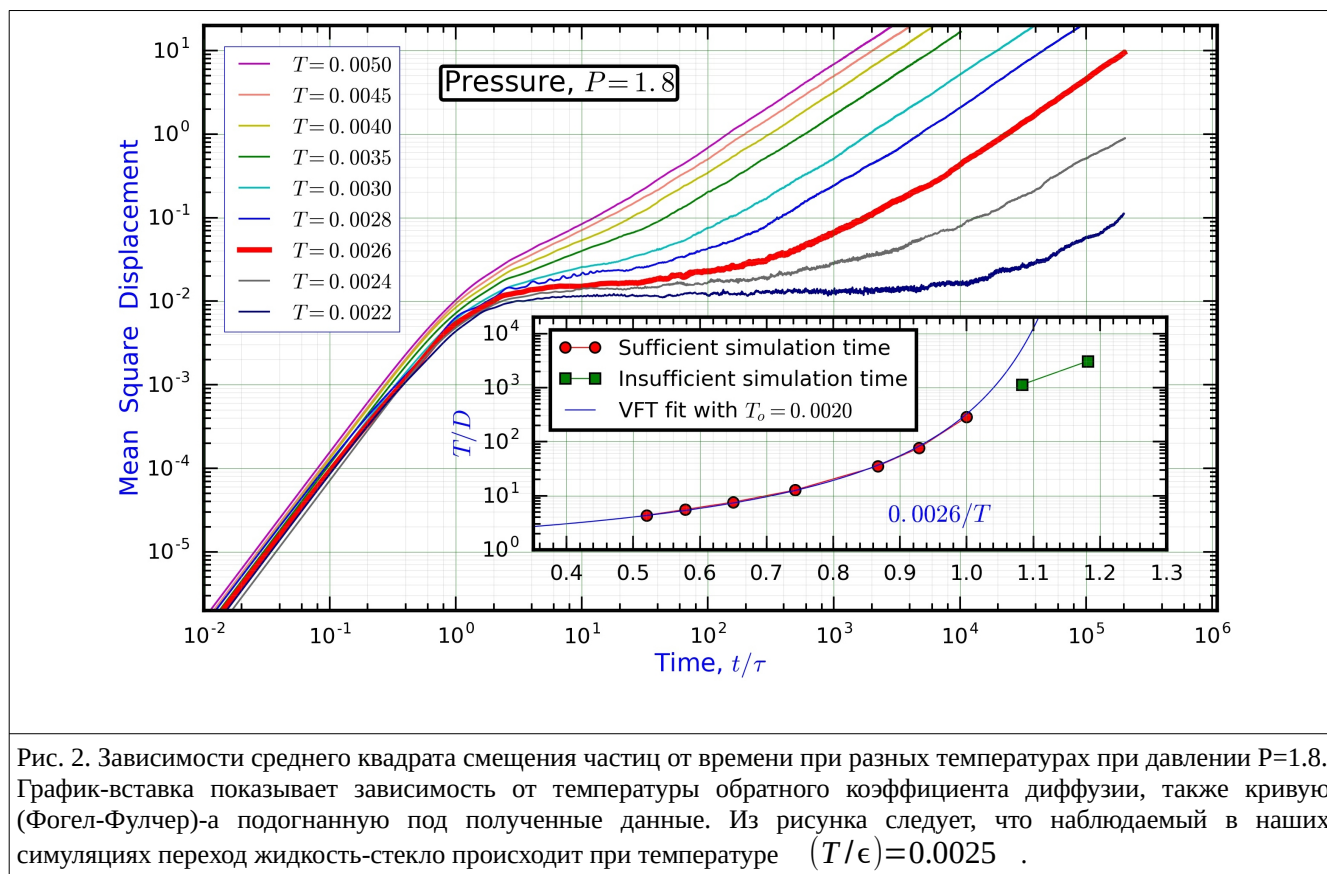


Рис. 2. Зависимости среднего квадрата смещения частиц от времени при разных температурах при давлении P=1.8. График-вставка показывает зависимость от температуры обратного коэффициента диффузии, также кривую (Фогел-Фулчер)-а подогнанную под полученные данные. Из рисунка следует, что наблюдаемый в наших симуляциях переход жидкость-стекло происходит при температуре  $(T/\epsilon)=0.0025$ .

Далее мы количественно проанализировали изменения в ПКФ при понижении температуре. Полученные результаты показаны на Рис. 3. На Рис.3 мы видим, что при понижении температуры происходит расщепление первого пика в ПКФ. Такое поведение совершенно не типично для атомарных систем описываемых взаимодействиями в сильном отталкивании на маленьких расстояниях. Однако, для систем с мягкими взаимодействиями такое поведение достаточно типично [19]. Другой чертой показанных графиков является развитие четвертого маленького пика при понижении температуры. Развитие этой особенности по своему характеру напоминает расщепление второго пика в ПКФ в атомарных системах с сильным отталкиванием на маленьких расстояниях. Как показывает наш анализ ТКФ, развитие этой особенности связано с тем что при понижении температуры некоторые тройки частиц стремятся располагаться на одной прямой. Этот результат не так легко предположить исходя из анализа ПКФ или исходя из поведения ориентационных параметров порядка (ОПП). Однако, анализ ТКФ явно показывает развитие этой тенденции.

Далее, мы детально изучили зависимости высот различных пиков от температуры. Результаты показаны на Рис. 4.

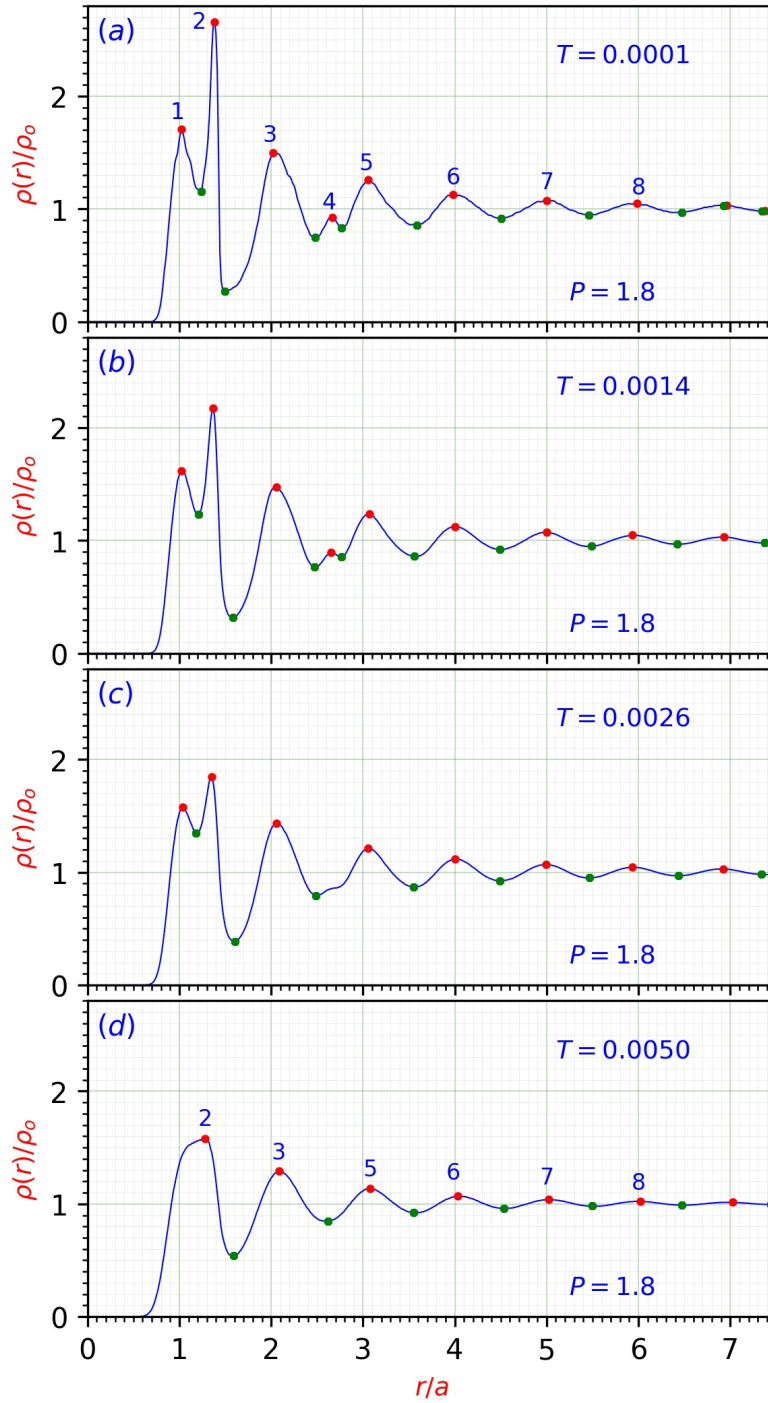


Рис. 3. Зависимости от расстояния ПКФ при некоторых выбранных температурах. При  $T > 0.0026$  система находится в жидком состоянии, а при температуре  $T < 0.0026$  мы можем считать что система находится в стеклообразном состоянии. Порядок пиков и минимумов в ПКФ указан на кривых точками и цифрами.

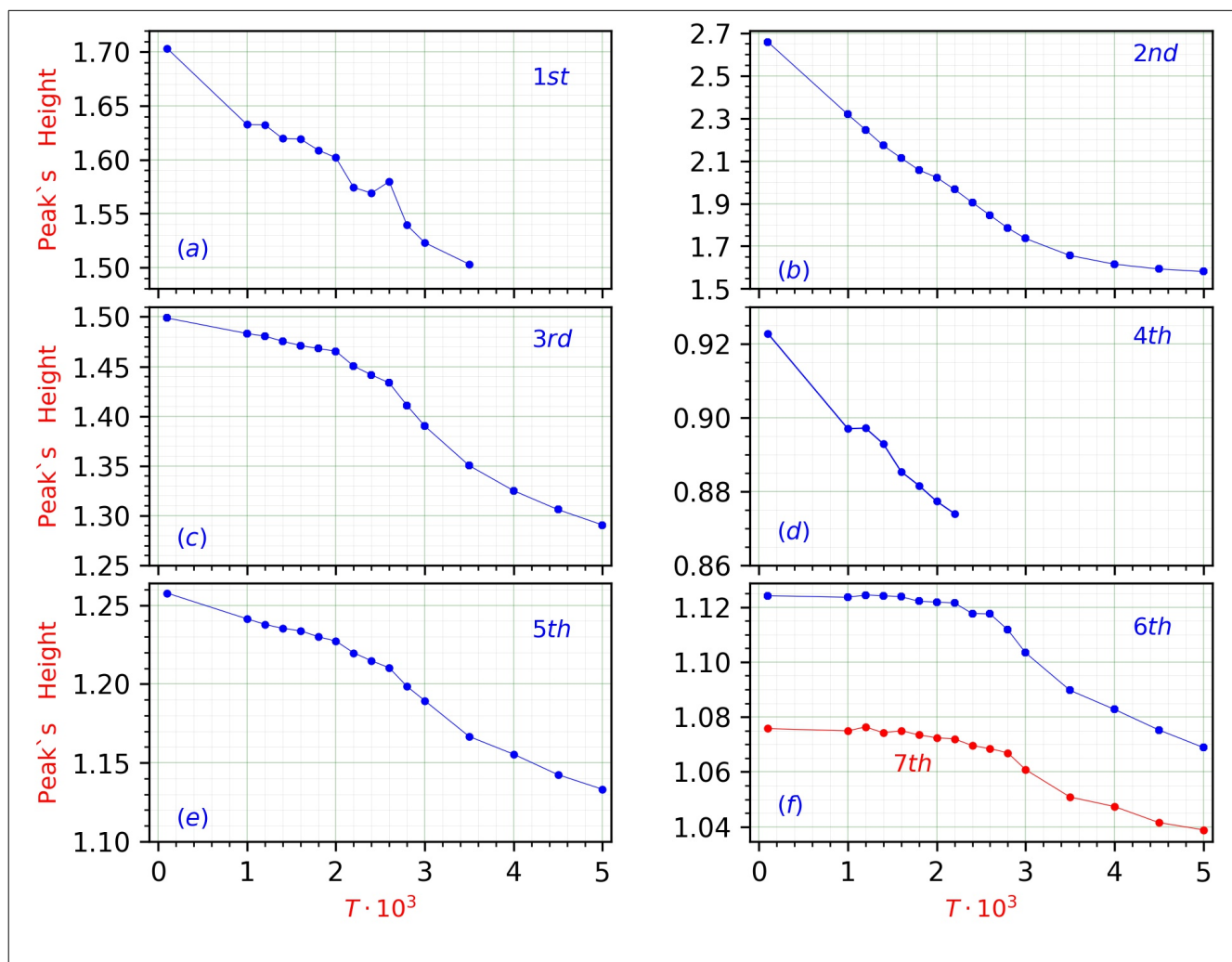


Рис. 4. Зависимости от температуры высот пиков в ПКФ. Порядок пиков соответствует их обозначениям на Рис. 3. Мы видим, что показанные зависимости высот 3-го, 5-го, 6-го и 7-го пиков демонстрируют изменение поведения при переходе жидкости в стекло.

Из Рис.4 следует, что скорости возрастания высот 3-го, 5-го, 6-го и 7-го пиков меняются при переходе жидкости в стекло при температуре  $T \approx 0.0025$ . Из Рис.4 следует, что достаточно широко принятое мнение о том, что структура стёклообразующих жидкостей и стёкол не чувствительна к переходу, вообще говоря, не вполне правильно поскольку результаты для 3-го, 5-го, 6-го и 7-го пиков, очевидно, чувствительны к переходу. Эти данные также указывают на то, что порядок формирующийся в жидкости при переходе весьма сложен поскольку трудно разобраться в том какие именно структурные изменения приводят к наблюдаемому изменению высот дальних пиков. С другой стороны мы также видим, что при переходе стеклования не происходит скачкообразного изменения высот пиков. В тоже время принято считать, что динамика системы меняется «почти» скачкообразно. С этой точки зрения, основной вопрос в области касающийся того почему динамика меняется почти скачкообразно в то время как в структурных изменениях не происходит «скачка» остаётся в силе.

Затем мы детально изучали поведение ТКФ. Результаты представлены на Рис. 5.



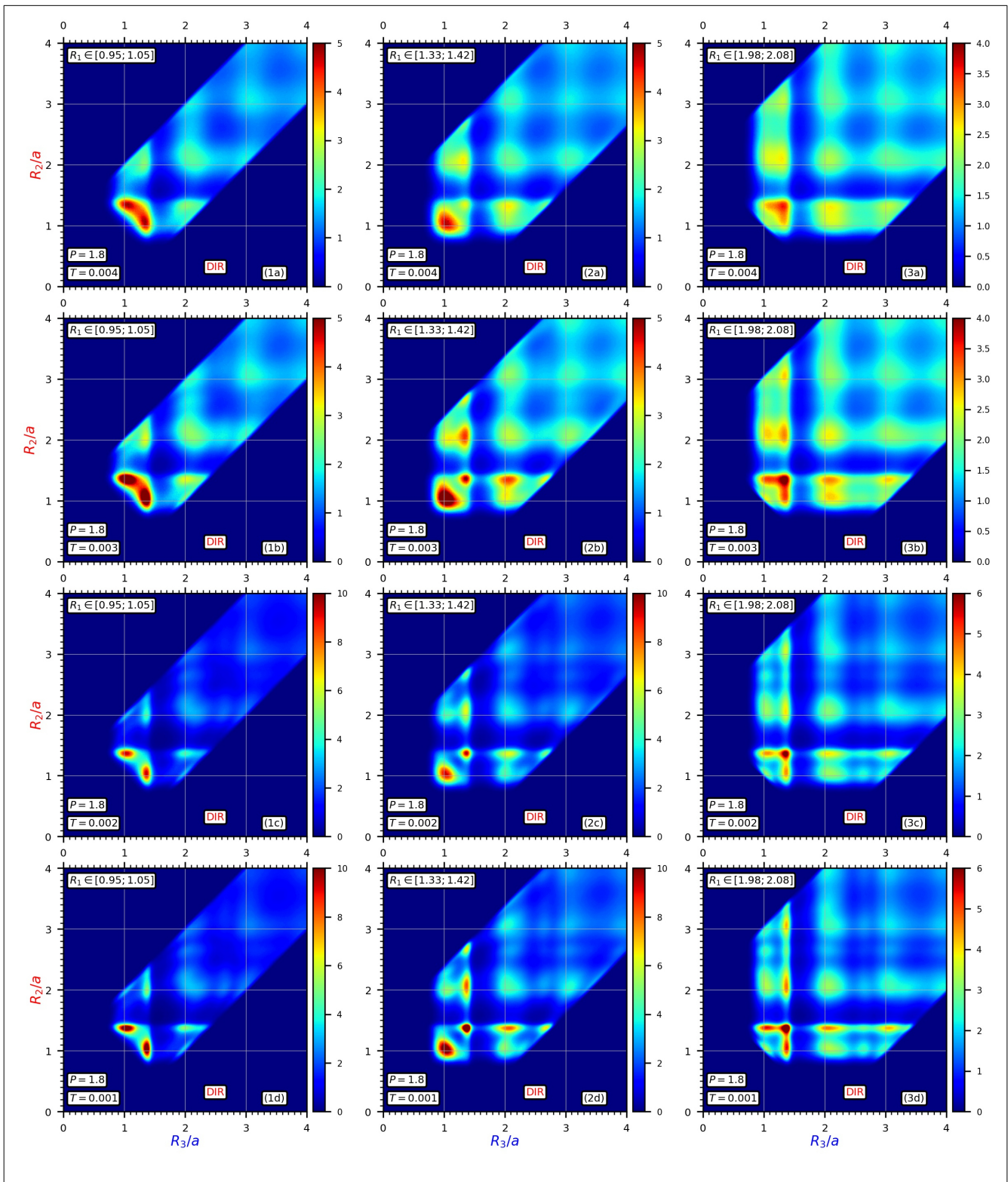


Рис. 5. Срезы ТКФ,  $g_3(r_1, r_2, r_3)$ , в зависимости от  $r_2$  и  $r_3$ , для некоторых выбранных, почти фиксированных, значений  $r_1$  которые указаны на рисунках. В разных колонках показаны результаты для одного и того же среза при разных температурах. При анализе треугольников мы упорядочиваем длины их сторон так что:  $r_1 \leq r_2 \leq r_3$ . Это упорядочение отражено в рисунках.

Заметим, что из Рис.5, в частности следует, что треугольник минимального размера в системе является равнобедренным, а не равносторонним.

Далее мы изучили зависимость высот различных пиков в ТКФ от температуры. При этом мы изучили эту зависимость как для ТКФ рассчитанной напрямую из структур так и для ТКФ рассчитанной исходя из приближения Суперпозиционного Приближение Кирквуд-а (СПК). Необходимо отметить, что не все пики которые можно получить из ПКФ в комбинации с СПК реально существуют в системе. На Рис.6 мы показываем как высоты реально существующих пиков зависят от температуры.

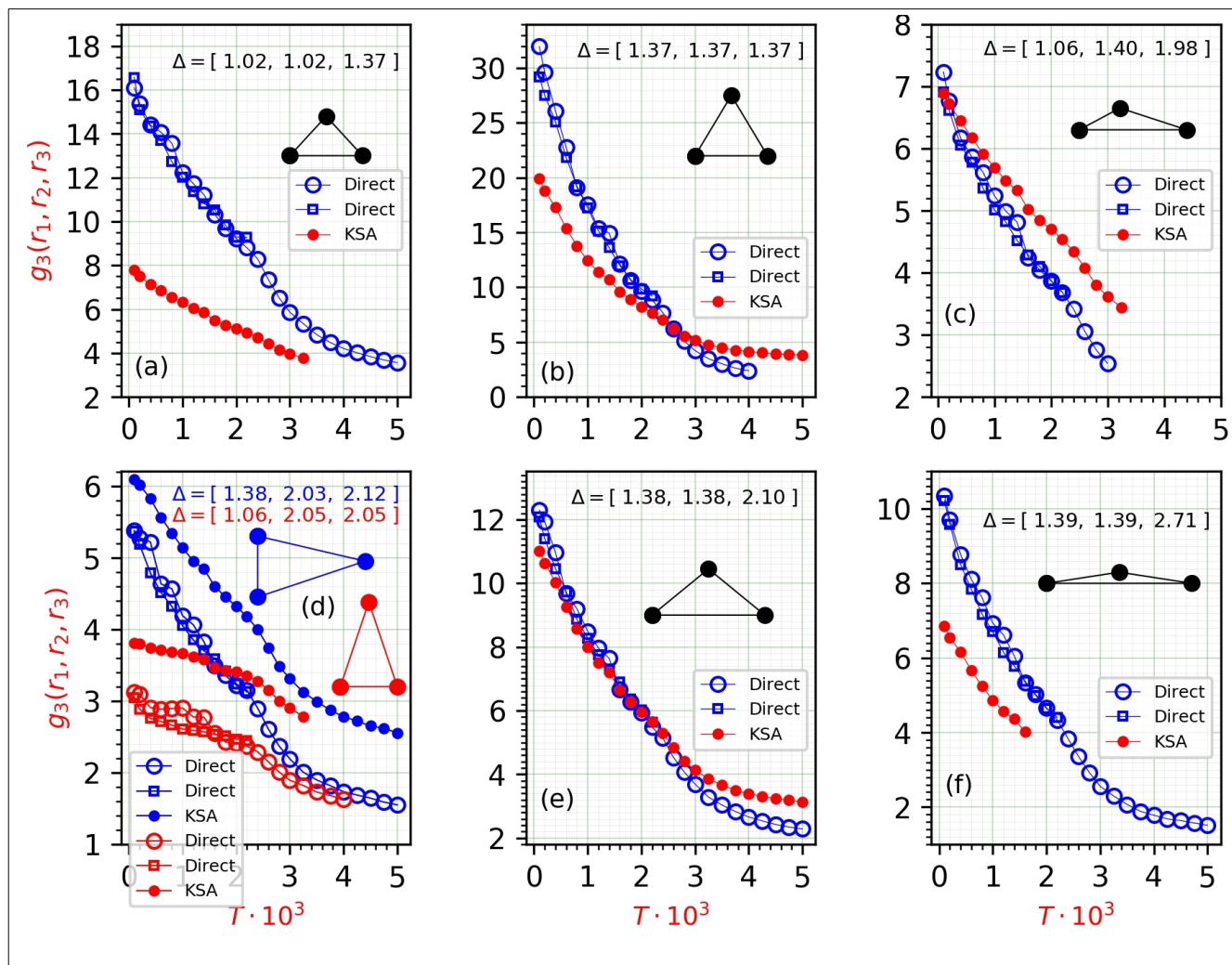


Рис. 6. Зависимости высот некоторых выбранных пиков в ТКФ от температуры. Длины сторон рассматриваемых треугольников указаны на картинках. Для каждого из рассматриваемых треугольников, высота соответствующего ему пика рассчитывалась как напрямую из структур так и исходя из рассчитанных ПКФ с использованием СПК (KSA =Kirkwood's Superposition Approximation). Из существенной разницы между синими и красными кривыми при низких температурах следует, СПК (при низких температурах) не описывает правильным образом развитие ориентационного порядка в жидкости и стекле. Вставка (f) связана с развитием 4-го пика в ПКФ показанной на Рис.3.

Из разницы между синими и красными кривыми следует, что ПКФ в комбинации с СПК не описывает правильным образом развитие ориентационных корреляций в жидкости. Поскольку разница между синими и красными кривыми возрастает при понижении температуры, то становится очевидно, что рассмотрение ТКФ рассчитанной напрямую из структур обеспечивает дополнительную структурную информацию которую нельзя извлечь из ПКФ очевидным образом. Интересным наблюдением также является то, что высоты многих пиков оказываются нечувствительными к переходу жидкость-стекло.



Наконец, мы детально исследовали зависимость форму пиков в ТКФ от температуры. Результаты представлены на Рис. 7. Для каждого из выбранного пиков в ТКФ мы рассматривали его зависимость от одного из аргументов ТКФ при двух других аргументах ТКФ фиксированных на значениях соответствующих положению максимума. В названиях панелей на Рис. 7 обозначение «C» (от «Cut»-срез) соответствует тому аргументу который меняется при двух других фиксированных аргументах обозначенных фиксированными цифрами. Далее мы изучили как положения средних весов пиков и их ширины зависят от температуры. Ширины пиков мы определяем как усреднённые квадраты отклонения от средних значений. При этом, границы областей интегрирования по пикам определяются положениями близлежащих минимумов в соответствующих срезах. Из данных представленных на панелях (b) следует, что геометрия многих пиков весьма чувствительна к переходу жидкость-стекло.

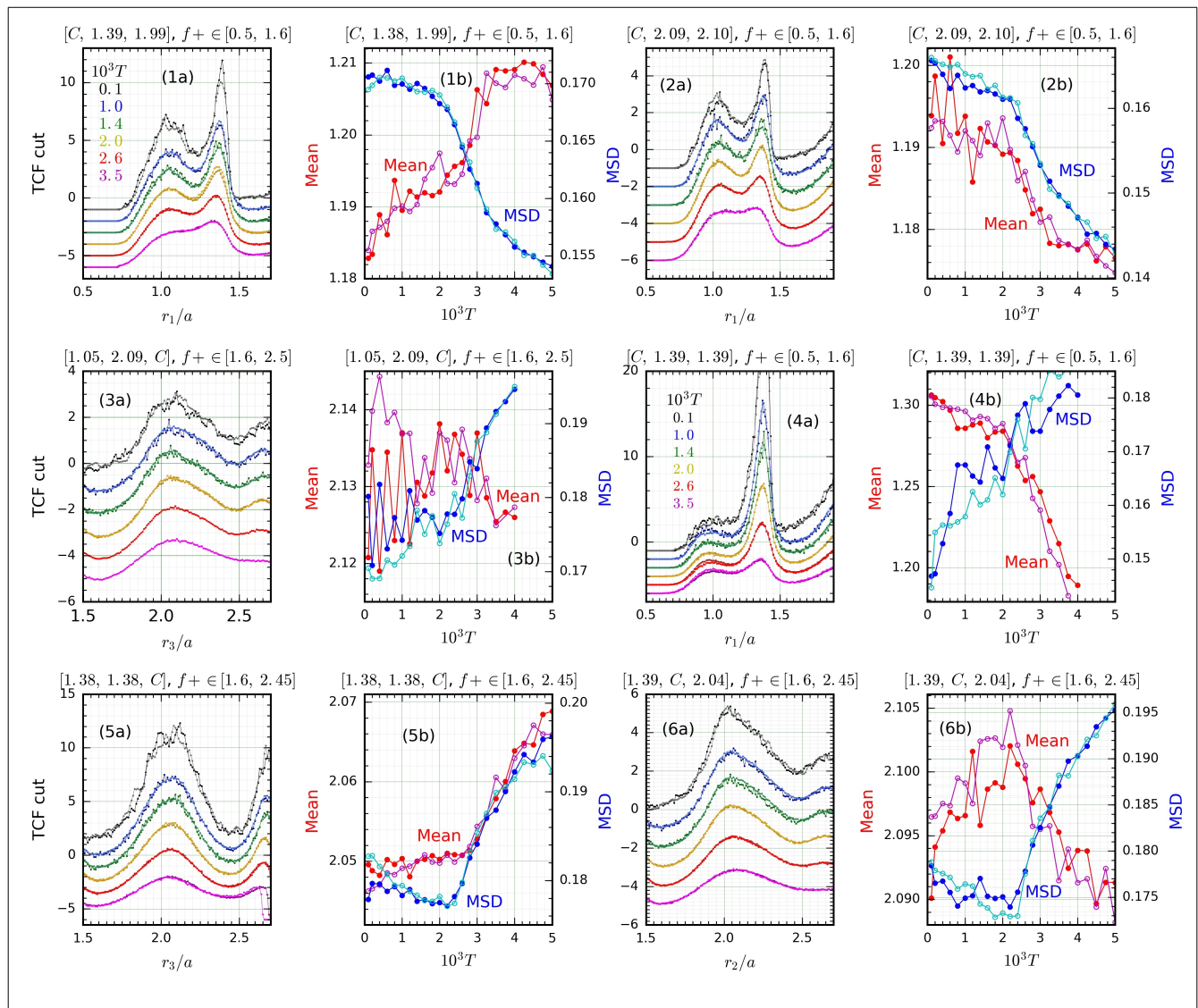


Рис. 7. Зависимость формы пиков в ТКФ от температуры. Для каждого из выбранного пиков в ТКФ мы рассматривали его зависимость от одного из аргументов ТКФ при двух других аргументах ТКФ фиксированных на значениях соответствующих положению максимума. В названиях панелей обозначение «C» (от «Cut»-срез) соответствует тому аргументу который меняется при двух других фиксированных аргументах обозначенных фиксированными цифрами. Панели (b) показывают как положения средних весов пиков и их ширины зависят от температуры. Ширины пиков мы определяем как усреднённые квадраты отклонения от средних значений. При этом, границы областей интегрирования по пикам определяются положениями близлежащих минимумов в соответствующих срезах. Из данных представленных на панелях (b) следует, что геометрия многих пиков весьма чувствительна к переходу жидкость-стекло.

## 5 Заключение

Основным результатом наших исследований при давлении  $P=1.8$  является демонстрация того, что динамические изменения в поведении изучаемой системы коррелируют с достаточно простыми структурными изменениями отражающими ориентационное или угловое упорядочение в положениях частиц.

Тот факт, что мы были способны получить вышеописанный результат указывает на то, что более широкое использование ТКФ может оказаться весьма полезным для понимания структуры и динамике жидкостей.

Было бы необычайно полезно проверить общность полученных результатов и на других типичных модельных системах.

## 6 Литература

- [1] H. Tanaka, H. Tong, R. Shi, and J. Russo.  
Revealing key structural features hidden in liquids and glasses.  
Nat. Phys. 1, 333 (2019).
- [2] Z. Zhang and W. Kob.  
Revealing the three-dimensional structure of liquids using four-point correlation functions.  
PNAS 117, 14032 (2020).
- [3] H. Tong, S. Sengupta and H. Tanaka,  
Emergent solidity of amorphous materials as a consequence of mechanical self-organisation.  
Nat. Commun. 11, 4863 (2020).
- [4] S. Marín-Aguilar, H.H. Wensink, G. Foffi , and F. Smallenburg,  
Tetrahedrality Dictates Dynamics in Hard Sphere Mixtures.  
Phys. Rev. Lett. 124, 208005 (2020).
- [5] D. Wei, J. Yang, M.-Q. Jiang, L.-H. Dai, Y.-J. Wang, J.C. Dyre, I. Douglass, and P. Harrowell.  
Assessing the utility of structure in amorphous materials.  
J. Chem. Phys. 150, 114502 (2019).
- [6] K. Wong, R.P. Krishnan, C. Chen, Q. Du, D. Yu, Z. Lu, K. Samwer and S.M. Chathoth.  
The role of local-geometrical-orders on the growth of dynamic-length- scales in glass-forming liquids.  
Sci. Rep. 8, 2025 (2018).
- [7] H. Tong and H. Tanaka.  
Role of Attractive Interactions in Structure Ordering and Dynamics of Glass-Forming Liquids.  
Phys. Rev. Lett. 124, 225501 (2020).
- [8] H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani and K. Watanabe.  
Critical-like behaviour of glass-forming liquids.  
Nat. Mater. 9, 324 (2010).
- [9] S.S. Schoenholz, E.D. Cubuk, D.M. Sussman, E. Kaxiras, and A.J. Liu.  
A structural approach to relaxation in glassy liquids.  
Nat. Phys. 12, 469–471 (2016).
- [10] E.D. Cubuk, S.S. Schoenholz, J.M. Rieser, B.D. Malone, J. Rottler, D.J. Durian, E. Kaxiras, and A.J. Liu.  
Identifying Structural Flow Defects in Disordered Solids Using Machine-Learning Methods.

Phys. Rev. Lett. 114, 108001 (2015).

[11] X. Ma, Z.S. Davidson, T. Still, R.J.S. Ivancic, S.S. Schoenholz, A.J. Liu, and A.G. Yodh. Heterogeneous Activation, Local Structure, and Softness in Supercooled Colloidal Liquids. Phys. Rev. Lett. 122, 028001 (2019).

[12] S.S. Schoenholz, E.D. Cubuk, E. Kaxiras, and A. Liu. Relationship between local structure and relaxation in out-of-equilibrium glassy systems. Proc. Natl Acad. Sci. USA 114, 263–267 (2017).

[13]. F.P. Landes, G. Biroli, O. Dauchot, A.J. Liu, and D.R. Reichman. Attractive versus truncated repulsive supercooled liquids: the dynamics is encoded in the pair correlation function. Phys. Rev. E 101, 010602 (2020).

14. V. Bapst, V. et al. Unveiling the predictive power of static structure in glassy systems. Nat. Phys. 16, 448–454 (2020).

[15] E. Boattini, S. Marín-Aguilar, S. Mitra, G. Foffi, F. Smalenburg, L. Filion. Autonomously revealing hidden local structures in supercooled liquids. Nat. Commun. 11, 5479 (2020).

[16] T. Kawasaki and H. Tanaka. Formation of a crystal nucleus from liquid. PNAS 107, 14036 (2010).

[17] J. Russo and H. Tanaka, Selection mechanism of polymorphs in the crystal nucleation of the Gaussian core model. Soft Matter 8, 4206 (2012).

[18] J. Russo and H. Tanaka. Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters. J. Chem. Phys. 145, 211801 (2016).

[19] V.A. Levashov, R.E. Ryltsev, N.M. Chetkatchev. Structure of the simple harmonic-repulsive system in liquid and glassy states studied by the triple correlation function. J. Phys.: Condens. Matter. 33, 025403 (2020).

[20] V.A. Levashov. Crystalline structures of particles interacting through the harmonic-repulsive pair potential. J. Chem. Phys. 147, 114503 (2017).

[21] W. Ostwald, Z. Phys. Chem. 22, 289 (1897).  
W. Ostwald. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 22: 289–330 (1897).

[22] J.D. Bernal. A geometrical approach to the structure of liquids. Nature, 183(4655):141–147, 1959.

[23] Y.I. Frenkel. Kinetic theory of liquids. Dover, 1955.