

Основной текст отчёта В.А. Левашова о работе проделанной на кластере ИВЦ НГУ за период: Май/2022-Май/2023 года.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР МОДЕЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРНОЙ И ТРОЙНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ.
ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕПОЧЕК ЧАСТИЦ В МОДЕЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ КОБА-АНДЕРСОНА
И ВАХНСТРОМА.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования связанные с изучением процесса стеклования по-прежнему остаются одним из наиболее актуальных направлений в области физики конденсированного состояния [1]. Процесс стеклования заключается, в частности, в том, что вязкость переохлаждённых жидкостей, при дальнейшем охлаждении, возрастает более чем на 10 порядков в весьма узком диапазоне температур (ширина интервала порядка 10К-50К —для разных веществ по-разному). При этом структура жидкости при переходе жидкость--стекло качественным образом не изменяется. При этом количественные структурные изменения, если измерять их используя рентгеновское рассеяние или, что эквивалентно, функцию радиального парного распределения носят также невыраженный характер. Отсутствие выраженных структурных изменений при процессе стеклования указывает, в частности, на то, что механизм этого процесса существенно отличается от процесса кристаллизации [1].

Несмотря на то, что структурные изменения при переходе жидкость—стекло носят невыраженный характер существует несколько подходов к описанию этого феномена основанных на том, что причиной перехода являются именно структурные изменения или структурные корреляции в жидкостях. В связи с этим, развитие методов описания структурных изменений в жидкости остаётся актуальной задачей в области изучения перехода жидкость—стекло и изучения структур жидкостей вообще [1-13].

Подходы к описанию структур жидкостей обычно основаны на рассмотрении некой выбранной частицы и частиц в её окружении [1-6]. В более ранних работах предполагалось, что для понимания поведения жидкостей достаточно ограничиться рассмотрением геометрии оболочек образуемых так называемыми первыми соседями выбранной частицы—тем более, что первая оболочка очень хорошо выражена на наблюдаемой экспериментально функции радиального распределения частиц. Однако, в последние 20 лет было убедительно продемонстрировано, что для понимания поведения жидкостей необходимо также рассматривать структурное упорядочение (или структурные корреляции) на более дальних расстояниях [1-13].

Одним из наиболее важных результатов полученных в сравнительно недавних работах является демонстрация того, что частицы с наиболее стабильными оболочками группируются в кластеры. Под наиболее стабильными оболочками подразумеваются оболочки обладающие наименьшими значениями потенциальной энергии, если принимать во внимание только взаимодействия между центральной частицей и частицами в оболочке, а также взаимодействие частиц в оболочке между

собой. В частности, было показано, что кластеры начинают образовываться при температуре ниже определённого значения. При этом размеры кластеров при дальнейшем понижении температуры увеличиваются. Также было показано, что температура при которой появляются кластеры совпадает с температурой при которой в динамике частиц в жидкости становится более сложной [8-13]. В частности, с температурой при которой в жидкости развивается динамическая неоднородность (ДН). ДН это феномен существенно разной скорости диффузии частиц в различных частях жидкости [14,15]. В мобильных доменах ДН могут участвовать от нескольких десятков до ~150 частиц.

Необходимо однако заметить, что подход основанный на рассмотрении наиболее стабильных оболочек и формируемых ими кластеров не обнаруживает прямого указания на температуру перехода жидкость-стекло, T_g . Вместо этого, развитие кластеров начинается при температуре T_x , которая существенно выше температуры T_g . Также было показано, что при T_g не происходит перколяционного перехода связанного с возникновением большого кластера с размерами соответствующими размеру системы [8-13]. В общем, вопрос о структурных причинах перехода жидкость-стекло остаётся открытым.

В одной из наших предыдущих работ [7] мы рассматривали изменения при охлаждении в парной и тройной корреляционной функциях рассчитанных на так называемой мягкой модельной жидкости. В рамках этой работы мы показали, что некоторые черты в парной и тройной корреляционных функциях демонстрируют, как функции температуры, излом при T_g . Этот результат является весьма интересным. Поэтому в 2022 году мы изучили развитыми методами две другие модельные системы частиц. Этими моделями являются наиболее широко используемые бинарные системы частиц Коба-Андерсона и Вахнстрома [16,17]. Полученные результаты явно показывают, что тщательный анализ поведения парной и тройной корреляционных функций при охлаждении позволяет предсказывать как температуру T_x так и температуру T_g . Эти результаты частично представлены в этом отчёте.

При визуальном анализе некоторых локальных структур, полученных при моделировании бинарной системы Коба-Андерсона, мы заметили, что в системе наблюдаются цепочки частиц, образуемых большими частицами. Наблюдаемые цепочки могли содержать до 7 частиц. Анализ литературы показал, что образование таких структур ранее не было описано. При этом, необходимо сразу заметить, что мы наблюдали сугубо структурный эффект который не связан с хорошо известными динамическими цепочками частиц, которые связаны с ДН в жидкости [14]. В связи с тем, что такие структурные цепочки ранее не обсуждались, мы решили изучить их статистически и исследовать их связь с другими явлениями присущими переохлаждённым жидкостям.

Принципиальная важность наблюдения весьма длинных цепочек состоящих из частиц заключается в том, что их существование прямо указывает на существование угловых корреляций в жидкостях на расстояниях примерно в 7–10 межатомных дистанций.

Для объяснения полученных нами результатов, нам необходимо кратко объяснить концепцию врождённых структур (ВС-р) [Inherent Structures (IS)].

Концепция ВС-р является одной из наиболее часто используемых в области изучения поведения переохлаждённых жидкостей и перехода жидкость—стекло. Для кристалла при конечной температуре, с частицами колеблющимися вблизи положений равновесия, ВС-ой является идеальный кристалл, т.е., структура кристалла при конечной температуре из которой удалены

смещения частиц обусловленные колебаниями кристаллической решётки. Процедура удаления смещений частиц при моделировании может быть осуществлена, например, путём минимизации потенциальной энергии системы методом наискорейшего спуска или методом сопряжённых градиентов. Структура соответствующая минимуму потенциальной энергии является, по определению, ВС-ой. Такой же подход применяется для нахождения ВС-р мгновенных конфигураций жидких состояния. Ранее было показано, в частности, что средние значения потенциальных энергий ВС-р демонстрируют нетривиальную зависимость от температуры. В частности, было показано, что энергии ВС-р практически не зависят от температуры при температурах выше чем T_x . При понижении температуры ниже T_x энергии ВС-р начинают уменьшаться. Перегиб в значении средних энергий ВС-р, в зависимости от температуры, используется для определения T_x . Такое поведение средних энергий ВС-р указывает на существование сложных релаксационных процессов в жидкости. В частности, в работах [8,9] было показано, что рост кластеров из стабильных оболочек коррелирует с уменьшением энергий ВС-р.

В нашей работе мы также изучали как энергии ВС-р соотносятся с количеством частиц участвующих в цепочках. Наши результаты показывают, что увеличение количества частиц участвующих в цепочках во ВС-ах напрямую связано с уменьшением значений энергии врождённых структур. Таким образом, результаты полученные для частиц очень схожи с результатами полученными для кластеров состоящих из стабильных оболочек. Поэтому возникает естественный вопрос о связи цепочек с кластерами. Изучение этого вопроса связано с рассмотрением различных типов стабильных оболочек. Полученные на сегодняшний день результаты указывают на то, что наблюдаемые нами цепочки перекрываются с кластерами лишь случайным образом, т.е., результаты указывают на то, что связи между цепочками и кластерами нет.

Более детальное рассмотрение вопроса о соотношении между цепочками и кластерами мы планировали сделать в следующих публикациях. Однако, складывающаяся ситуация с текущей статьёй может потребовать рассмотрения этого вопроса в этой статье.

Мы также сравнили скорость диффузии частиц образующих цепочки со средней скоростью диффузии всех частиц на временах отвечающих времени распада ближайшей оболочки для средней частицы (время поздней бета-релаксации). Полученные результаты показывают, что скорость диффузии частиц входящих в цепочки несколько ниже чем скорость диффузии частиц не входящих в цепочки. Максимальный наблюдавшийся эффект (10--20)%. Для частиц входящих в кластеры этот эффект больше $\sim(50)\%$. При этом, интересным наблюдением является то, что распределения потенциальных энергий частиц входящих в цепочки указывают на то, что частицы входящие в цепочки склонны иметь несколько большие значения потенциальных энергий. Таким образом, образование цепочек может быть связано с энтропийными эффектами.

В любом случае, наблюдение образования и развития структурных цепочек является открытием нового структурного эффекта.

Далее мы описываем полученные результаты более детально. В этом отчёте мы не приводим все ссылки на литературу. Полный список литературы можно найти в ссылке [18]

2. ИЗУЧАВШИЕСЯ МОДЕЛИ ЧАСТИЦ

В нашей работе мы моделировали бинарные системы частиц Коба-Андерсона и Вахнстрома [16,17]. Обе эти модели очень широко используются при исследованиях переохлаждённых жидкостей и перехода жидкость—стекло [1-15]. Модель Коба-Андерсона состоит из частиц большего размера и меньшего размера в соотношении 4:1. Модель Вахнстрома состоит из больших и меньших частиц в соотношении 1:1. В обоих моделях потенциалы взаимодействия между частицами это модифицированные потенциалы Леннарда-Джонса. Потенциалы модифицированы так, чтобы энергии и силы взаимодействия между парами частиц становились равными нулю на конечном расстоянии.

Явная форма использовавшегося потенциала Коба-Андерсона следующая:

$$U_{ab}(r) = 4\epsilon_{ab}[\phi_{ab}^{LJ}(r) + \phi_{ab}^D(r) + C_{ab}], \text{ если } r < r_{abc},$$

$$U_{ab}(r) = 0, \text{ если } r > r_{abc}$$

где

$$\phi_{ab}^{LJ}(r) = \left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r}\right)^6,$$

$$\phi_{ab}^D(r) = \left[6\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}}\right)^{12} - 3\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}}\right)^6\right]\left(\frac{r}{r_{abc}}\right)^2,$$

$$C_{ab} = \left[7\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}}\right)^{12} - 4\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{abc}}\right)^6\right].$$

В приведённых выше уравнениях индексы (*a*) и (*b*) обозначают типы взаимодействующих частиц. Константа r_{abc} соответствует расстоянию обрезания потенциала для частиц типов (*a*) и (*b*). Часть потенциала $\phi_{ab}^{LJ}(r)$ соответствует не модифицированному потенциалу Леннарда-Джонса. Часть $\phi_{ab}^D(r)$ обращает в ноль производную $U_{ab}(r)$ при $r = r_{abc}$. Константа C_{ab} обращает в ноль $U_{ab}(r)$ при $r = r_{abc}$.

В модели Коба-Андерсона, $\sigma = \sigma_{aa} = 1\sigma$, $\sigma_{ab} = 0.8\sigma$ и $\sigma_{bb} = 0.88\sigma$, $\epsilon = \epsilon_{aa} = 1\epsilon$, $\epsilon_{ab} = 1.5\epsilon$, $\epsilon_{bb} = 0.5\epsilon$. Массы частиц обоих типов одинаковы $m_a = m_b = m$. Расстояния обрезания $r_{abc} = 2.5\sigma_{ab}$. Общая количественная плотность частиц в модели $\rho = N/V = (1.2)$.

При изучении системы Вахнстрома мы использовали иной тип модификации потенциалов—так называемую модификацию смещённой силы (shifted force potential):

$$U_{ab}(r) = 4\epsilon_{ab}\left\{\phi_{ab}^{LJ}(r) + (r_{abc} - r)\left[\frac{d\phi_{ab}^{LJ}(r)}{dr}\right]_{r=r_{abc}} - \phi_{ab}^{LJ}(r_{abc})\right\}, \text{ если } r < r_{abc}$$

$$U_{ab}(r) = 0, \text{ если } r_{abc} < r.$$

Легко увидеть, что приведённые выше формулы для потенциалов взаимодействия также приводят к нулевым значениям потенциалов и сил взаимодействия при $r = r_{abc}$.

В модели Вахнстрёма $\sigma = \sigma_{aa} = 1\sigma$, $\sigma_{ab} = (11/12)\sigma$ и $\sigma_{bb} = (5/6)\sigma$, $\epsilon = \epsilon_{aa} = \epsilon_{ab} = \epsilon_{bb}$. Массы частиц были следующими $m_a = m$, $m_b = 0.5m$. Расстояния обрезания были следующими $r_{abc} = 2.5\sigma_{ab}$. Общая количественная плотность частиц в модели $\rho = N/V = (1.296)$.

3. НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ.

Для получения структур для анализа была применена стандартная методика рутинно используемая при применении методов молекулярной динамики (МД). Моделирование структур осуществлялось в каноническом ансамбле, т.е., при постоянных NVT , где N , V и T количество частиц в системе, объём системы и температура соответственно.

Единицей измерения длины, σ , была выбрана длина σ_{aa} из определения потенциалов взаимодействия, где индекс (a) соответствует большим частицам. Единицей измерения энергии был выбран параметр $\epsilon = \epsilon_{aa}$. Единицей измерения времени параметр $\tau = \sqrt{m\sigma/\epsilon}$. Такие определения единиц измерений были использованы для обеих систем.

В нашем моделировании мы использовали программу по молекулярной динамике LAMMPS [18].

Первоначально системы были приготовлены как простые кубические решётки с чередующимися плоскостями заполненными только частицами типа (a) или частицами типа (b). В модели Коба-Андерсона на четыре плоскости частиц типа (a) приходилась одна плоскость частиц типа (b). В модели Вахнстрёма плоскости чередовались. Далее частицам были случайным образом присвоены скорости в соответствии с распределением Максвелла. В дальнейшем в моделировании был использован термостат Нозе-Гувера. Далее система была расплавлена и перемешана при высокой температуре, когда диффузия протекает очень быстро.

В дальнейшем этапы охлаждения, релаксации и набора данных проводились обычным образом. Больше деталей о методике набора данных можно найти в [18]. Существенной деталью используемой в данной работе было то, что мы, для модели Коба-Андерсона, для надёжного набора данных, моделировали 10 эквивалентных систем содержащих по 8000 частиц каждая. Также мы моделировали 6 эквивалентных систем содержащих по 64000 частиц каждая для выяснения роли конечных размеров исследуемых систем. Для модели Вахнстрёма статистика набранных данных заметно хуже и данных, вообще, на данный момент, также меньше.

4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Модели Коба-Андерсона и Вахнстрёма очень хорошо изучены [1-5,8,9,11-17]. Для демонстрации соответствия изучаемых нами систем результатам полученным ранее, мы показываем на Рис. 1,2 зависимости от температуры некоторых стандартных функций/параметров для модели Коба-Андерсона.

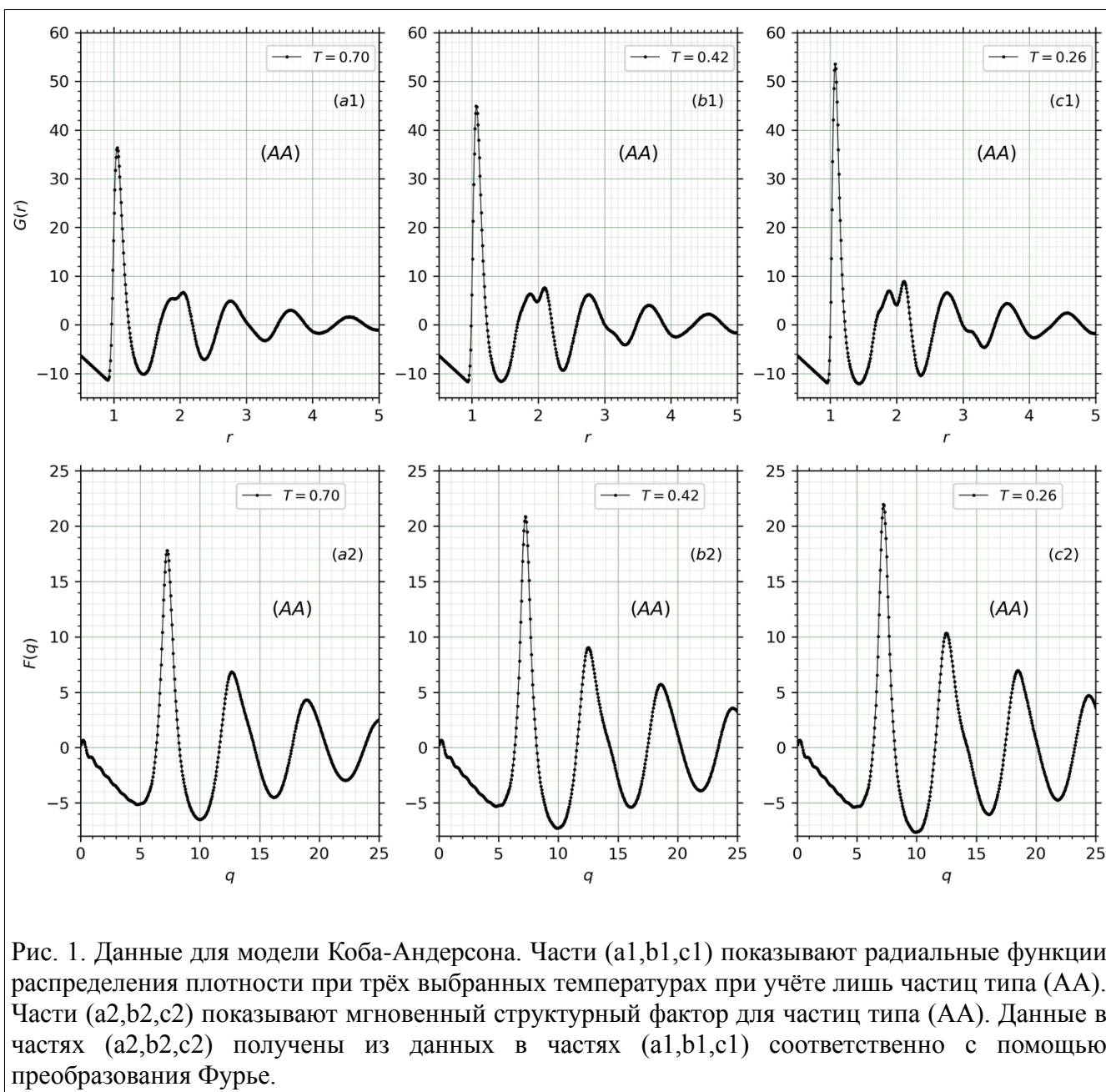


Рис. 1. Данные для модели Коба-Андерсона. Части (a1,b1,c1) показывают радиальные функции распределения плотности при трёх выбранных температурах при учёте лишь частиц типа (AA). Части (a2,b2,c2) показывают мгновенный структурный фактор для частиц типа (AA). Данные в частях (a2,b2,c2) получены из данных в частях (a1,b1,c1) соответственно с помощью преобразования Фурье.

На Рис. 1 мы показываем рассчитанные из данных молекулярной динамики функции радиальной плотности и мгновенного структурного фактора при трёх выбранных температурах. Функция радиальной плотности для структурных корреляций частиц типа (A) определяется следующим образом:

$$G_{AA}(r) = 4\pi r [\rho_{AA}(r) - \rho_{AA0}],$$

где ρ_{AA0} (для Рис. 1) это средняя плотность частиц типа (A), а $\rho_{AA}(r)$ это радиальная плотность частиц типа (A) по отношению к выбранной частице типа (A).

Функции $G(r)$ и $F(q)$ связаны преобразованием Фурье:

$$F(q) = \int_0^{\infty} G(r) \sin(qr) dr,$$

$$G(r) = (2/\pi) \int_0^{\infty} F(q) \sin(qr) dq.$$

На Рис. 1, температура $T = 1$ соответствует слабо переохлаждённой жидкости, $T = 0.46$ соответствует стеклу вблизи температуры перехода жидкость-стекло и $T = 0.26$ соответствует стабильному стеклянному состоянию.

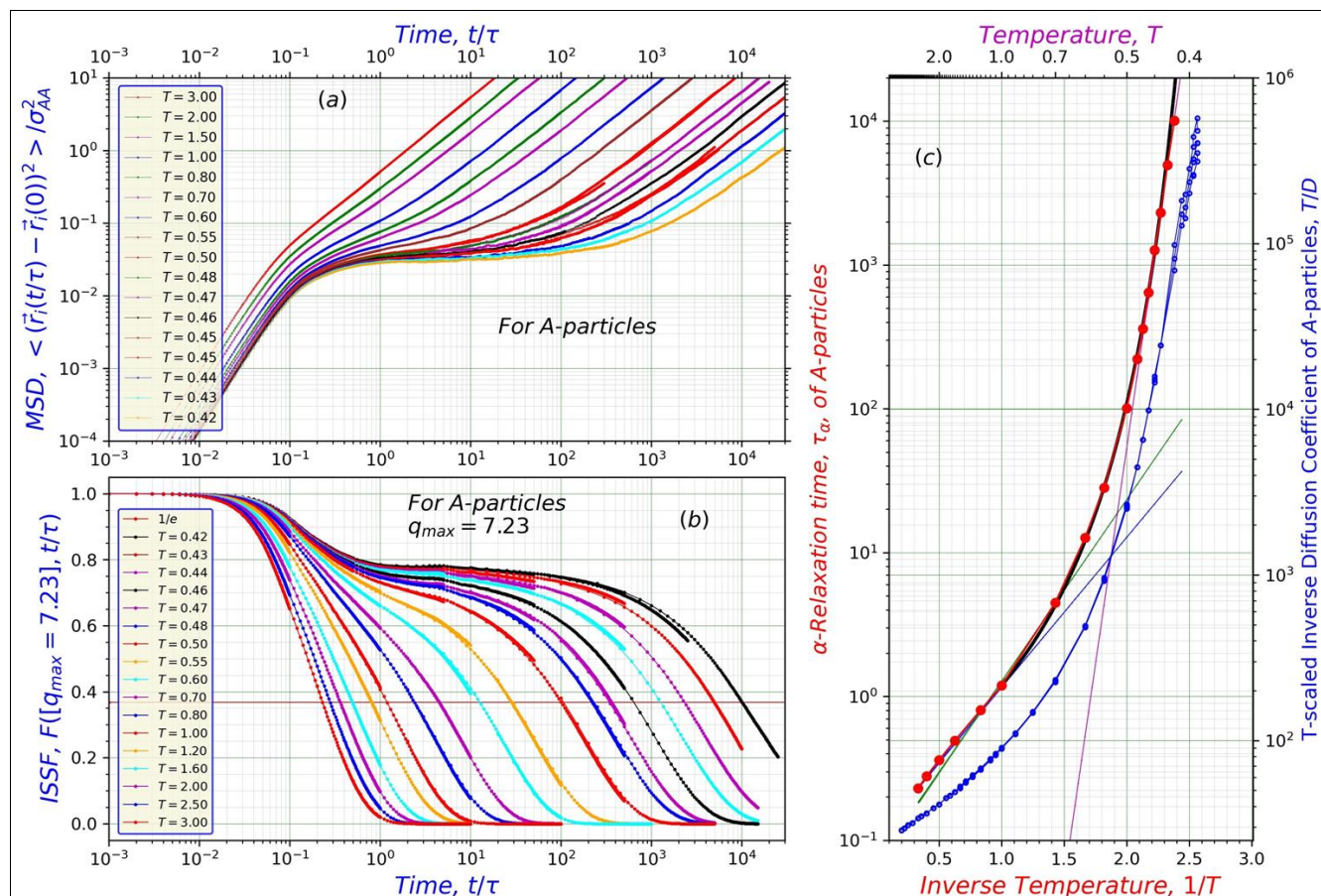


Рис. 2. Некоторые стандартные динамические характеристики для жидкости в модели Коба-Андерсона. (а) Зависимости от времени среднего квадрата смещения больших частиц для разных температур. (б) Зависимости от времени промежуточной функции некогерентного рассеяния для разных температур ПФНКР. (с) Синие точки и кривая показывают зависимость от температуры

обратного коэффициента диффузии помноженного на температуру, (T/D) , для больших частиц. Кривая, соединяющая точки, показана для удобства восприятия. Синие точки получены из данных представленных в части (а) этого рисунка. Правая ординат показывает соответствующие значения для коэффициента диффузии. Красные точки показывают зависимость от температуры времён релаксации ПФНКР полученных из анализа данных в части (b) этого рисунка. Чёрная кривая в части (c) показывает подгоночную кривую Фогеля-Фулчера. Левая ось ординат показывает соответствующие значения для времён релаксации ПФНКР.

Из Рис. 1 следует, что при переходе жидкость-стекло структура жидкости меняется непрерывным образом в отличие от изменений происходящих при кристаллизации.

Результаты на Рис. 1 соответствуют результатам полученным для модели Коба-Андерсона ранее [16] и мы не будем на них останавливаться более детально.

На Рис. 2(a) мы показываем зависимости среднего квадрата смещения частиц в зависимости от времени при выбранных температурах:

$$\langle [\Delta \vec{r}_i(t)]^2 \rangle_{i,t_0} \equiv [1/(N_i M_{t_0})] \sum_{i,t_0} [\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)]^2,$$

где усреднение проводится по количеству рассматриваемых частиц в системе, N_i , и по количеству начальных моментов времени, M_i .

Согласно формуле диффузии Эйнштейна, на (очень) больших временах для переохлаждённой жидкости мы имеем:

$$D(T) = \langle [\Delta \vec{r}_i(t)]^2 \rangle_{i,t_0} / 6t$$

Результаты для зависимости коэффициента диффузии от температуры показаны как синие точки на Рис. 2(c).

На Рис. 2(b) мы показываем зависимости промежуточных функций некогерентного рассеяния (ПФНКР) от времени для различных температур. ПФНКР были рассчитаны согласно формуле уже учитывающей усреднение по различным углам рассеяния:

$$F(q_{max}, T, t) = \left\langle \frac{\sin[q_{max} \Delta r_{i,t_0}(t)]}{q_{max} \Delta r_{i,t_0}(t)} \right\rangle_{i,t_0}.$$

В выражении выше присутствуют только скалярные величины. Выбранная величина вектора рассеяния, $q_{max} = 7.23/\sigma$, соответствует позиции первого пика в F_q на Рис. 1(c2). Усреднение ведётся по выбранным частицам и начальным моментам времени.

Из данных представленных на Рис.2(a,b) следует, что динамика в системе начинает замедляться быстрее при понижении температуры ниже $T = 1\epsilon$. В частности, при понижении температуры ниже $T = 1\epsilon$ в системе начинает развиваться двух-ступенчатый механизм релаксации. Первая

степень этой релаксации связана с колебаниями частиц вблизи временных положений равновесия, а вторая, на больших временах, со структурными изменениями в системы обусловленными существенно более сложными коллективными явлениями.

Время релаксации показанное на Рис.2(c) соответствует моменту когда ПФНКР уменьшается до значения $1/e \approx 1/2.718 \approx 0.37$, что соответствует показанной на Рис.2(b) горизонтальной линии.

Уже описанные нами результаты являются хорошо известными [5,7-16]. Далее мы описываем новые результаты.

Результатом нашей предыдущей работы [6] стало утверждение, что тщательный анализ изменений в парной и тройной корреляционной функциях при охлаждении жидкостей позволяет предсказывать температуру стеклования для мягкой (коллоидной) модельной жидкости. В 2022 году мы исследовали ранее развитыми методами две вышеописанные жидкости являющиеся моделями для металлических расплавов. Для демонстрации полученных результатов, мы рассматриваем на Рис 3.4 более детально парциальные парные корреляционные функции для модели Коба-Андерсона.

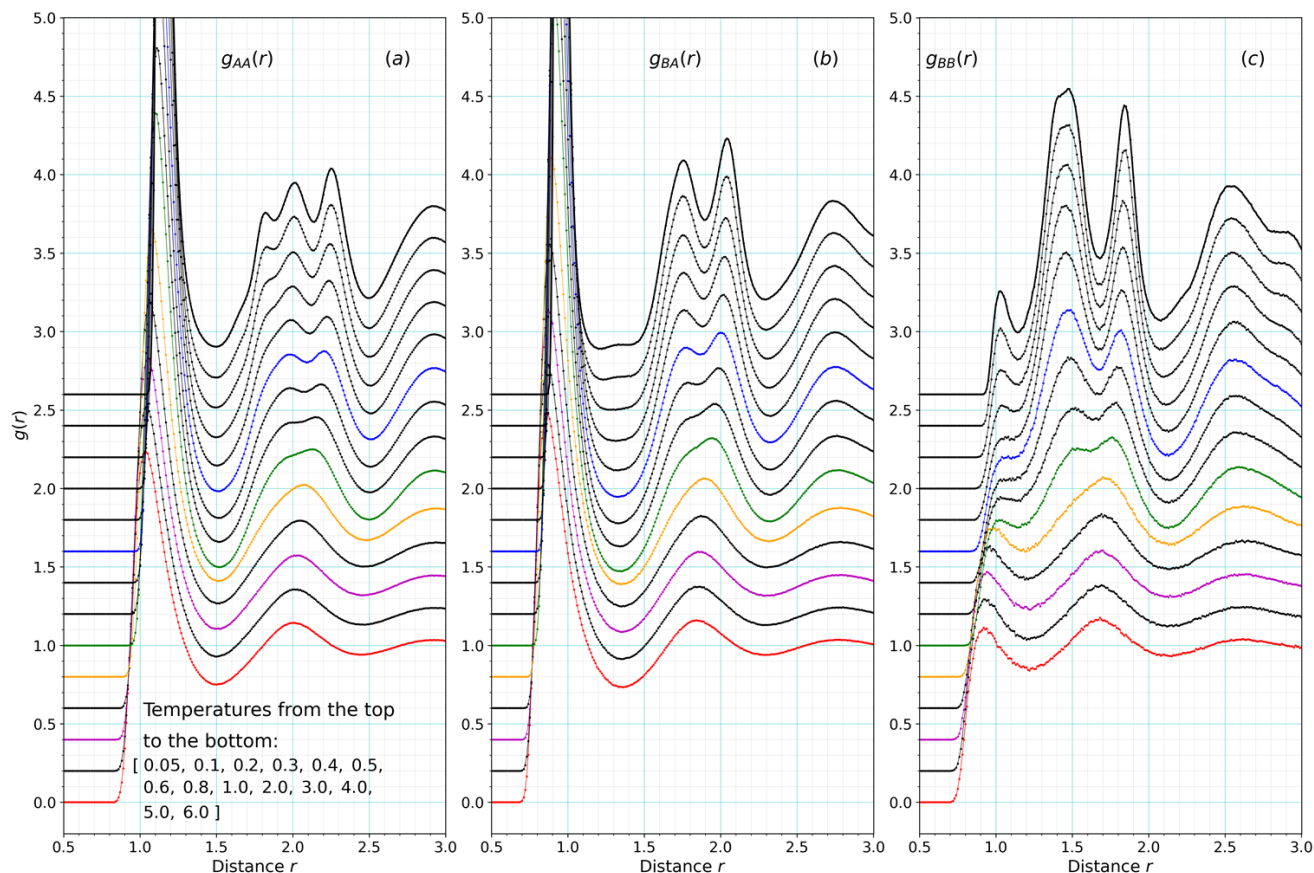


Рис. 3. Эволюция парциальных функций радиальной плотности при понижении температуры для модели Коба-Андерсона. Кривая для каждой последующей более низкой температуры сдвинута вверх на 0.2 по отношению к предыдущей кривой соответствующей более высокой температуре. Панели (a), (b) и (c) для радиальных плотностей $g_{aa}(r)$, $g_{ba}(r)$ и $g_{bb}(r)$ соответственно. Результаты для следующих температур (сверху вниз) представлены на рисунке: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 (синяя), 0.6, 0.8, 1.0 (зелёная), 2.0 (оранжевая), 3.0, 4.0 (фиолетовая), 5.0, 6.0 (красная).

На Рис.3 можно увидеть, что при понижении температуры первый пик в становится более высоким и слегка смещается вправо. Также хорошо видно, что происходит расщепление второго пика при понижении температуры, что указывает на развитие структурного порядка в жидкости который распространяется за пределы первой координационной оболочки. Эти результаты хорошо известны.

В нашей предыдущей работе [6], а также в этой работе мы, в частности, продемонстрировали, что тщательный количественный анализ кривых представленных на Рис.3 содержит в себе весьма чёткие указание на существование температур T_g и T_x . Примеры такого анализа представлены на Рис. 4.

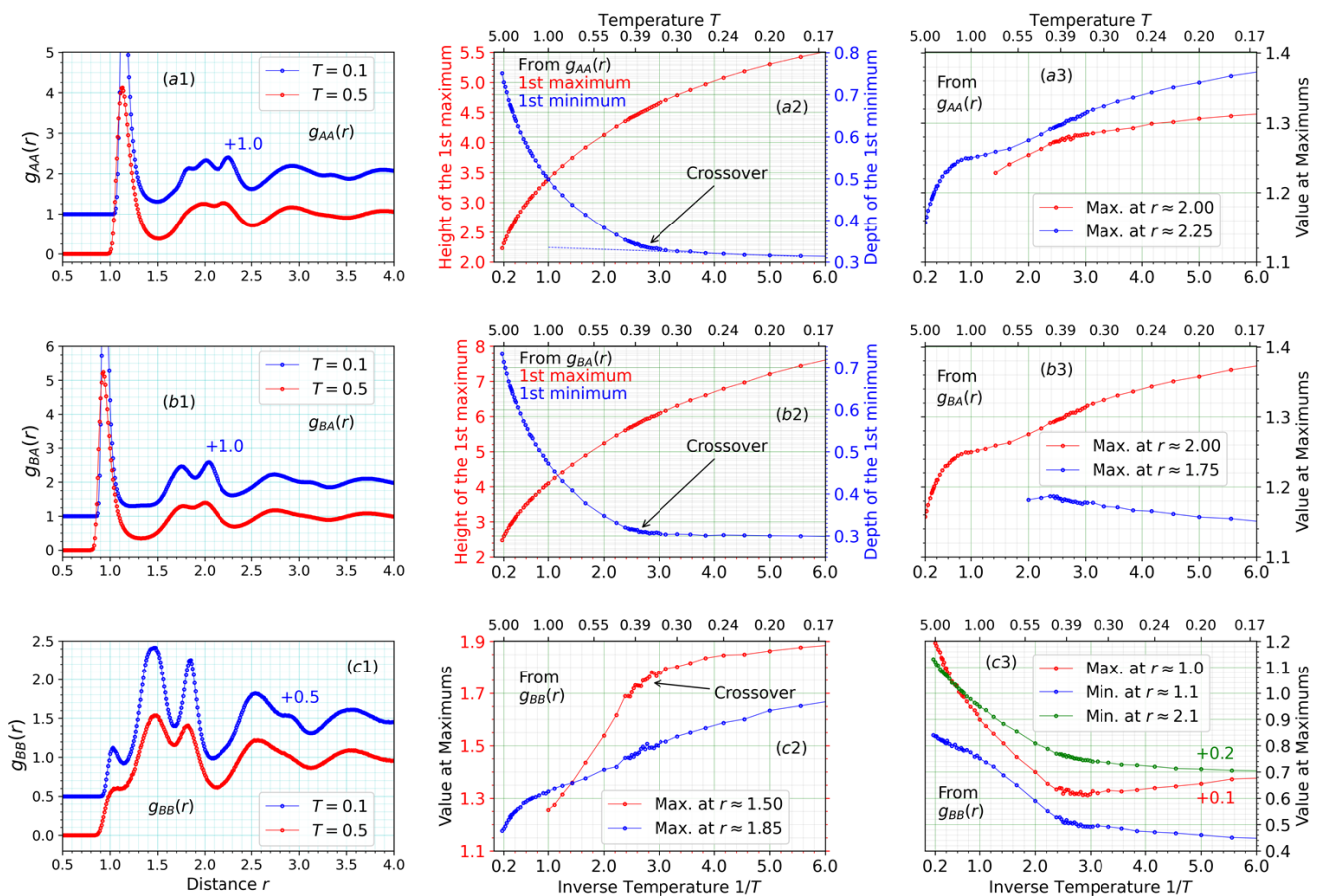


Рис. 4. Примеры детального анализа для парциальных функций радиальной плотности (ПФРП) для модели Коба-Андерсона. Рис-ки. (a1),(b1),(c1) показывают ПФРП. На каждом из этих рис. Показаны данные для двух температур. Данные те же, что и на Рис.3. Синие кривые смещены вверх по отношению к красным кривым. Величины смещений показаны как (+1.0) и (+0.5). Первая, вторая и третья строки на рисунке показывают результаты для ПФРП $g_{AA}(r)$, $g_{BA}(r) = g_{AB}(r)$ и $g_{BB}(r)$ соответственно. Рис-ки (a2) и (b2) показывают как высота первого пика и глубина первого максимума зависят от температуры. Высоты первого пика показаны на левой оси ординат, а глубины первого минимума на правой оси ординат. На рис-ке (c2) показано как

высоты двух выбранных пиков в $g_{BB}(r)$ зависят от температуры. Стиль представления результатов на Рис.-ках (a3), (b3), (c3) аналогичен с (c2). На Рис.-ке (c3) также показана глубина одного из минимумов.

Красная кривая на Рис.-ке 4(a2) показывает как высота первого/основного пика в $g_{AA}(r)$ зависит от обратной температуры ($1/T$). Обратная температура показана на нижней оси абсциссе, а сама температура на верхней абсциссе. Мы видим, что кривая остаётся плавной во всём интервале температур. Долгое время такое поведение служило основанием для утверждения, что со структурой жидкости при переходе жидкость-стекло (при $T_g \approx 0.39$) практически ничего не происходит. Однако, если мы внимательно посмотрим на поведение глубины первого минимума, то можно заметить, что при понижении температуры ниже $T \approx 0.39$ глубина первого минимума практически не изменяется. При этом заметим, что глубина первого минимума не равна нулю при $T < 0.39$. Т.е., из Рис.-ка 4(a2) видно, что при $T \approx 0.39$ происходит перегиб в поведении кривой соответствующей первому минимуму в парциальной функции радиальной плотности (ПФРП). Описанный перегиб ещё более явен из Рис.-ке 4(b2).

На Рис.-ке 4(c2) показано поведение двух основных (первых) пиков $g_{BB}(r)$. Примерные положения этих пиков на оси абсцисс указаны на рисунке. Так, из Рис.-ка 4(c2) совершенно очевидно, что в расной кривой соответствующей пику при $r \approx 1.5$ происходит перегиб при $T \approx T_g \approx 0.39$. Интерес вызывает также поведение синей кривой при уменьшении ($1/T$) ниже 0.5, т.е., при $T > 2.0$. Наблюдаемый перегиб может быть связан с приближением температуры к критической точке, т.е., с перегревом жидкости. Заметим, что подобного перегиба не происходит с красными кривыми на Рис.-ках (a2) и (b2). Т.е., перегиб при высоких температурах также связан с упорядочением частиц на расстояниях больших чем расстояние до ближайших соседей.

Результаты представленные на Рис.-ках (a2),(b2),(c2) также показывают, что аккуратный анализ (ПФРП) способен весьма явно указать на переход при $T \approx T_g \approx 0.39$. При этом важно заметить, что следы этого перехода хорошо выражены также на расстояниях превышающих расстояние до ближайших соседей (до ближайшей структурной оболочки). Эти результаты указывают на то, что динамический переход при T_g может быть связан с образованием неких упорядоченных структур в жидкости. При этом, масштабы этих структур должны быть больше чем размеры оболочек индивидуальных частиц.

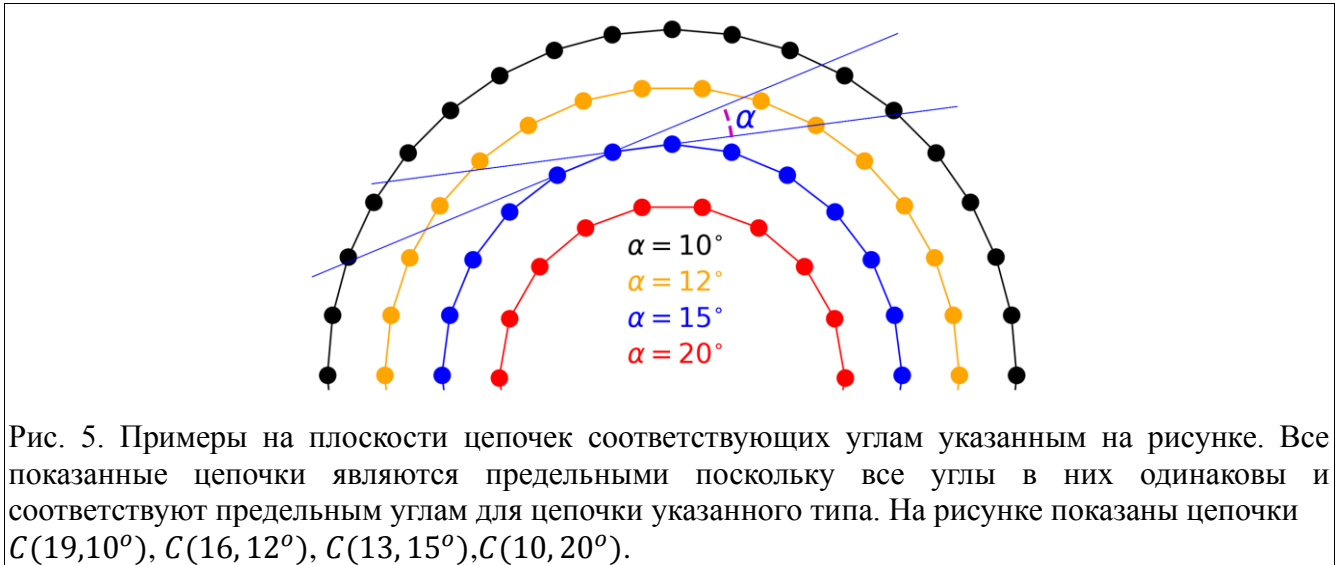
Мы также изучали поведение тройной корреляционной функции на моделях Коба-Андерсона и Вахнстрема. Все полученные результаты поддерживают уже сделанные нами заключение о формировании в жидкости при охлаждении структур с размерами заметно большими чем расстояние до ближайших соседей. Мы не будем описывать эти результаты здесь более подробно.

Полученные на этом этапе результаты, а также обзор литературы привели нас к тому, что мы попытались исследовать конфигурации вокруг некоторых частиц визуалью. При этом, мы рассматривали размеры конфигураций на масштабах соответствующие примерно 4-м меж-частичным расстояниям. Изучение таких конфигураций привело нас к мысли, что некоторые частицы в системе образуют приблизительно линейные цепочки частиц—мы наблюдали цепочки содержащие 5 частиц и более. Эти наблюдения навели нас на мысль изучить формирование таких цепочек статистическими методами.

Как мы уже описали во введении, наши результаты касаются наблюдения ранее не обсуждавшегося структурного эффекта, т.е., наблюдения приблизительно линейных цепочек

образованных частицами системы. Мы определяем цепочку как совокупность частиц где каждая частица внутри цепочки имеет два соседа и угол между двумя связями от выбранной частицы до двух её соседей в цепочке больше некоего выбранного угла. Иллюстрация этого определения представлена на Рис. 5. Заметим, например, что согласно выбранному определению все частицы входящие в цепочки типа $C(7,10^\circ)$ также являются участниками цепочек $C(7,15^\circ)$, а также участниками цепочек $C(6,10^\circ)$.

Первые две строчки на Рис. 6 показывают мгновенные фотографии системы Коба-Андерсона состоящей из 8000 частиц. При этом, показаны только большие частицы формирующие цепочки типа $C(7,15^\circ)$.



Из сравнения фотографий соответствующих разным температурам видно, что существует тенденция увеличения количества частиц участвующих в цепочках при понижении

температуры. Последняя строчка на Рис. 6 демонстрирует статистический анализ количества частиц участвующих в цепочках. Например, Рис. 6(a) показывает распределение вероятностей для нахождения определённого количества частиц участвующих в цепочках $C(6,15^\circ)$. На практике, вместо числа частиц показана какая часть от всех больших частиц участвует в цепочках. Рис. 6(b,c) подобны Рис. 6(a), но они для цепочек типа $C(6,20^\circ)$ и $C(7,20^\circ)$.

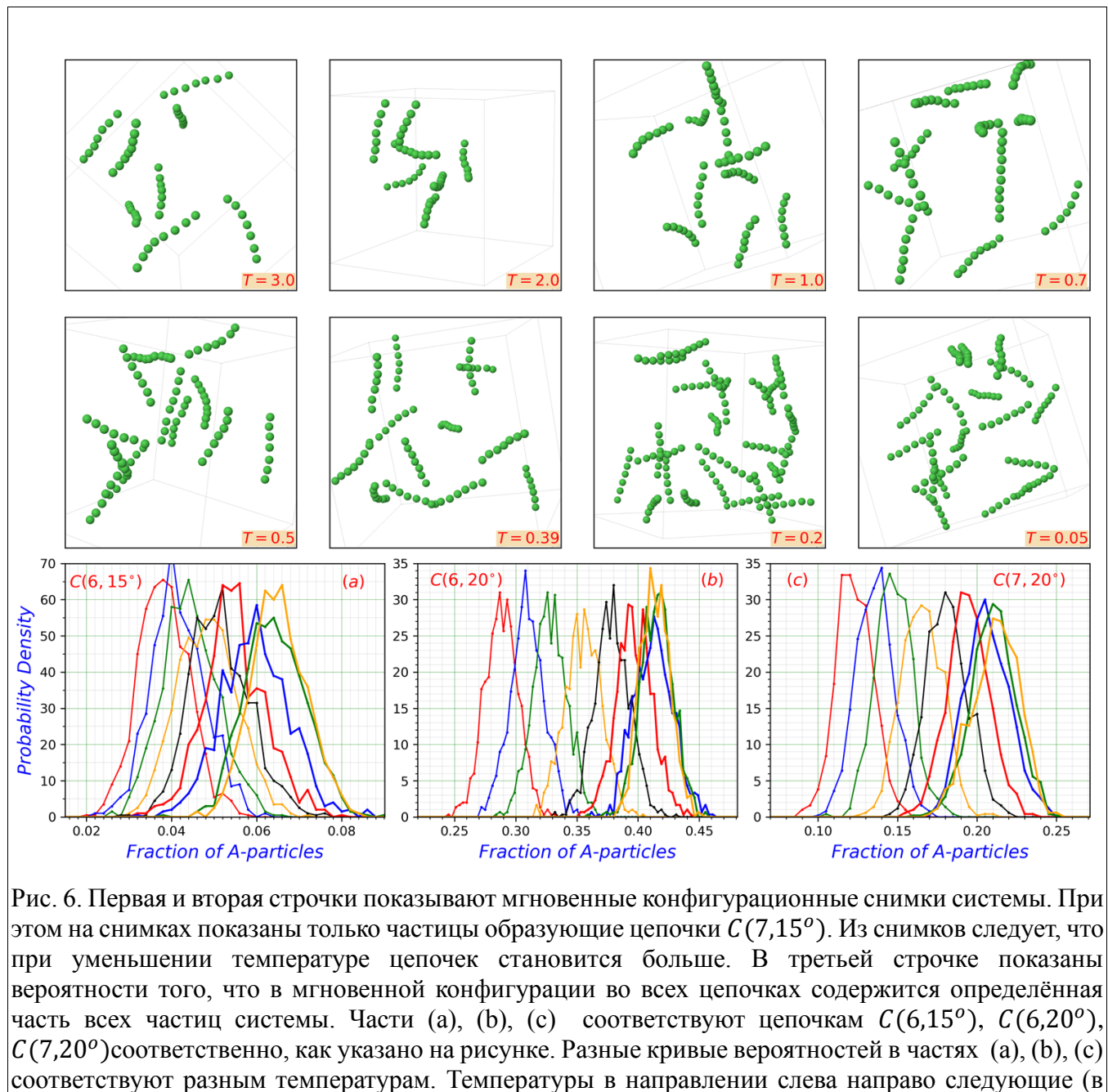
Рис. 7 содержит результаты дальнейшего статистического анализа касательно количества частиц участвующих в цепочках разных типов. В каждой отдельной строчке содержатся результаты для цепочек с фиксированным количеством частиц. Разные столбцы соответствуют разным предельным углам для цепочек. Три красные кривые на каждом под-рисунке (пР-ке) соответствуют результатам полученным на системах с ненулевыми температурами—так называемых родительских структурах. Так средние красные кривые показывают как среднее количество частиц участвующих в цепочках зависит от температуры. Две другие красные кривые (сверху и снизу от среднего значения) показывают среднее значение плюс/минус сигма среднего значения.

Из результатов видно, что средние значения количества частиц участвующих в цепочках увеличиваются при понижении температуры. Так для цепочек типа $C(6,15^\circ)$ фракция, f , частиц

участвующих в цепочках увеличивается от $f \sim 3.8\%$ до $f \sim 6.8\%$. Для цепочек типа $C(6, 20^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 28\%$ до $f \sim 42\%$. Для цепочек типа $C(7, 15^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 0.9\%$ до $f \sim 1.9\%$. Наконец, для цепочек типа $C(7, 20^\circ)$ фракция меняется от $f \sim 12.5\%$ до $f \sim 21.0\%$.

Нужно отметить, что кривые описывающие количество частиц участвующих в цепочках в зависимости от температуры не демонстрируют особенностей вблизи температуры $T = 1.0\epsilon$, т.е., вблизи температуры где начинает развиваться динамическая неоднородность и где динамика существенным образом замедляется.

Синие кривые на Рис. 7 показывают результаты полученные на врождённых структурах (BC).



единицах ϵ): 3.0, 2.0, 1.5, 1.0, 0.7, 0.5, 0.39, 0.20, 0.05. Видно, что при уменьшении температуры кривые смещаются направо, т.е., количество частиц участвующих в цепочках всех типов увеличивается.

Из полученных результатов следует, что при $T > 1.0\epsilon$ количество частиц участвующих в цепочках различных типов во ВС остаётся практически постоянным. С другой стороны, при понижении температуры ниже $T = 1.0\epsilon$ количество частиц участвующих в цепочках начинает возрастать при дальнейшем понижении температуры. Эти результаты подобны результатам полученным для зависимости от температуры потенциальной энергии врождённых структур.

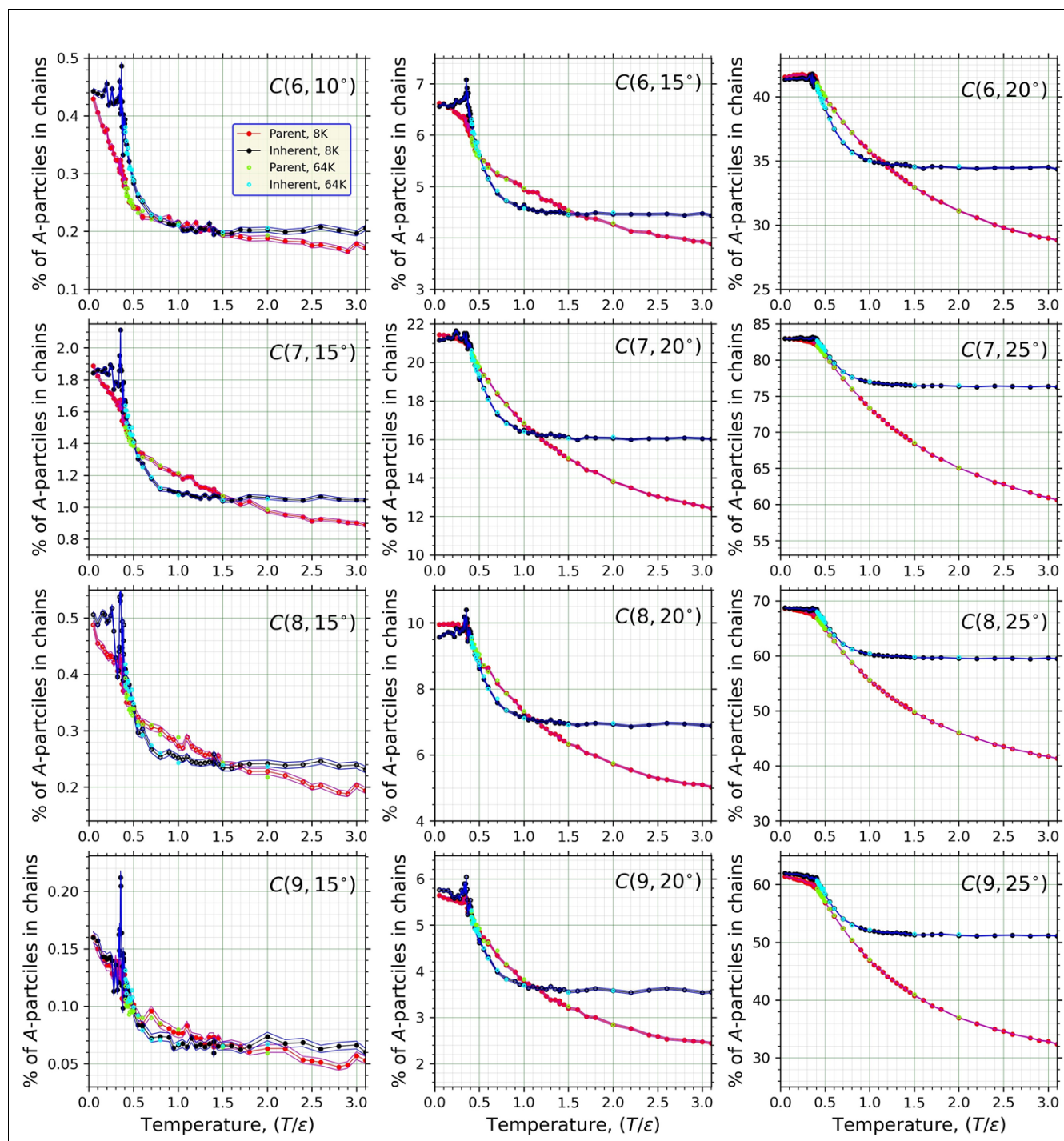


Рис.7. Зависимости среднего количества частиц участвующих в цепочках различных типов от температуры. На осях ординат показаны фракции больших частиц участвующих в цепочках по отношению к полному количеству больших частиц. Красные кривые показывают результаты полученные на «реальных» структурах, а синие на «врождённых» структурах (ВС). Основные кривые были получены на системе содержащей 8000 частиц. Светло-зелёные точки и светло-голубые точки были получены на системе содержащей 64000 частиц. Заметим, что из рисунка следует, что температура при которой структура жидкости (или уже стекла) перестаёт изменяться на доступных нам временах релаксации равна примерно $T \approx 0.39\epsilon$.

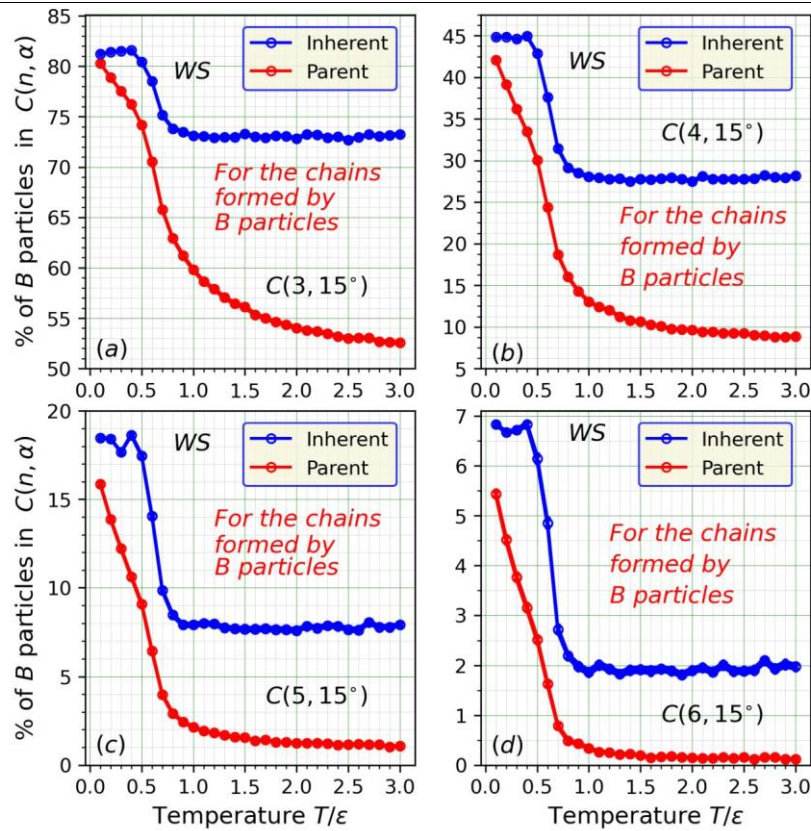


Рис. 8. Зависимости среднего количества частиц (средней фракции частиц) участвующих в цепочках различных типов от температуры для модели Вахнстрема. На рисунке представлены результаты для цепочек состоящих только из больших частиц.

Они указывают на то, что при понижении температуры ниже $T = 1.0\epsilon$ в жидкости начинают происходить сложные релаксационные процессы как структурные, так и динамические. Образование приблизительно линейных цепочек из частиц, видимо, является одним из таких процессов.

Чтобы выяснить является ли процесс образования цепочек специфической особенностью модели Коба-Андерсона (мКА) или это более общий феномен мы исследовали модель жидкости Вахнстрема (мВ). Напомним, что мКА состоит из больших частиц и меньших частиц в соотношении 4:1, а мВ состоит из больших и меньших частиц в соотношении 1:1. Наши исследования показали, что в мВ также образуются цепочки состоящие из больших частиц. Также

подобная тенденция проявляется и для цепочек в которых присутствуют частицы как большего так и меньшего размера. Результаты для мВ представлены на Рис.8.

Из Рис.8 следует, что феномен формирования цепочек частиц в жидкости, видимо, является весьма общим.

Ввиду того, что мы установили, что количество цепочек образующихся во врожденных структурах демонстрирует явно нетривиальную зависимость от температуры, имеет смысл сравнить полученные нами результаты с результатами полученными для кластеров частиц состоящих из стабильных оболочек. Для расчётов мы использовали ранее разработанную программу[11-13]. Результаты представлены на Рис.9. Оболочка на Рис.9(a) (под-Рис.9(a)) является наиболее стабильной для рассматриваемой модели. Данные показывают, что при высоких температурах оболочки такого типа (квадратная анти-призма с двумя вершинами) практически отсутствуют в системе. Однако, при понижении температуры практически 40% всех частиц принадлежат к таким кластерам. Следует также обратить внимание на то, что врожденные структуры полученные из реальных/родительских структур при высокой температуре уже содержат в себе большое (приблизительно 20%) количество оболочек типа (11A). Это указывает на то, что образование таких оболочек, вообще говоря, может не требовать сложных релаксационных процессов. Черные кривые на Рис.9(b,c) показывают, что при уменьшении температуры увеличивается количество кластеров с разными геометриями. При этом многие из этих кластеров чувствительны к температуре перегиба $T \approx 1.0\epsilon$.

На Рис.10 мы показываем мгновенную фотографию системы Коба-Андерсона при температуре $T \approx 0.7\epsilon$. На фотографии показаны только частицы, принадлежащие к оболочкам (11A).

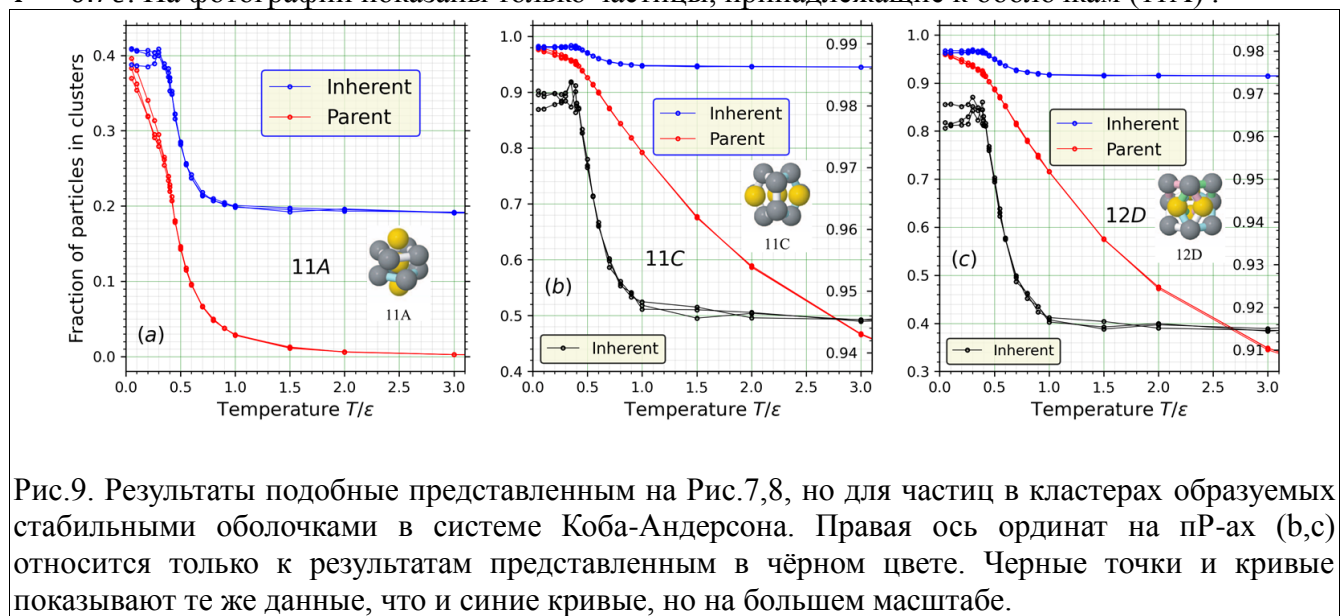


Рис.9. Результаты подобные представленным на Рис.7,8, но для частиц в кластерах образуемых стабильными оболочками в системе Коба-Андерсона. Правая ось ординат на пР-ах (b,c) относится только к результатам представленным в чёрном цвете. Черные точки и кривые показывают те же данные, что и синие кривые, но на большем масштабе.

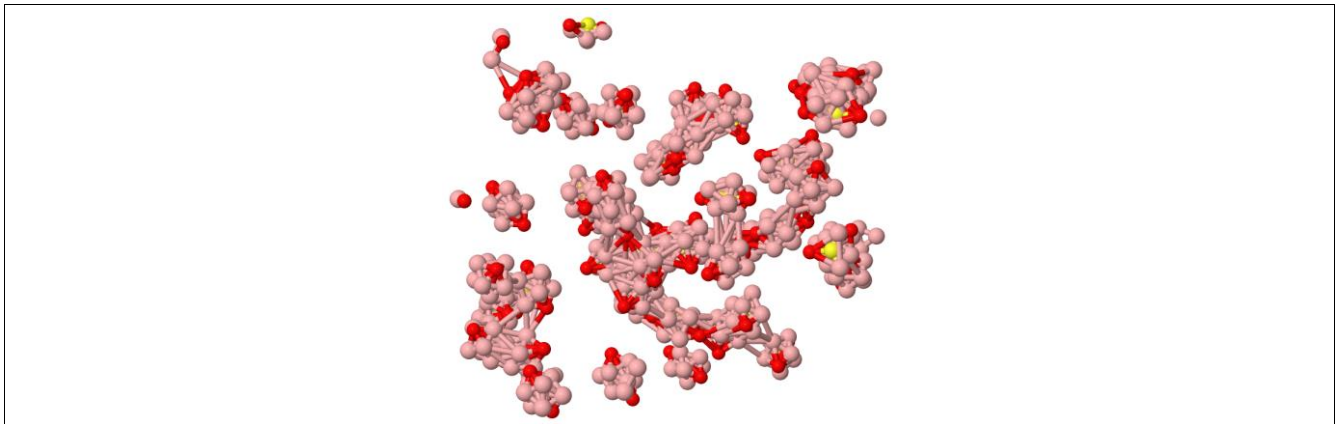


Рис.10. Полученная нами мгновенная фотография структуры в модели Коба-Андерсона при температуре $T \approx 0.7\epsilon$. На фотографии показаны только частицы входящие в стабильные оболочки типа (11A). На фотографии видно, что стабильные оболочки начинают образовывать кластеры [11-12].

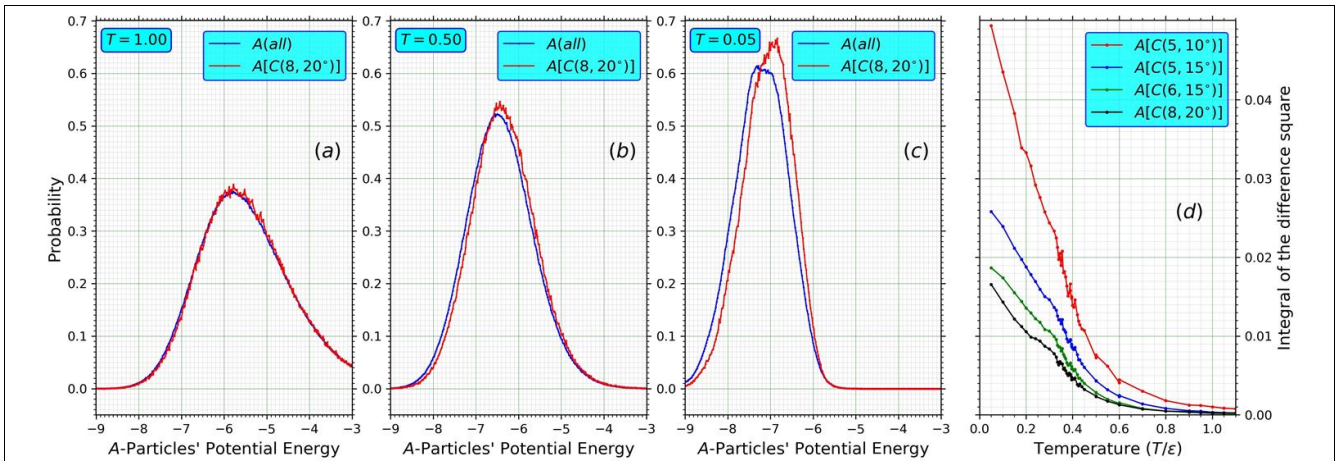


Рис.11. (a,b,c) Распределения вероятностей для потенциальных энергий частиц типа (A) для модели Коба-Андерсона при выбранных температурах. Синие кривые показывают распределения для всех частиц типа (A). Красные кривые показывают распределения только для частиц типа (A) принадлежащих к цепочкам типа $C(8, 20^\circ)$. (d) Разность между соответствующими красными и синими кривыми в квадрате была проинтегрирована по всем значениям потенциальной энергии. Значения интегралов в зависимости от температуры для цепочек разных типов представлены разными кривыми.

Из Рис.10 следует, что стабильные оболочки имеют тенденцию объединяться в кластеры [11-12].

Сравнивая полученные нами результаты для цепочек с результатами для стабильных оболочек типа (11A), мы приходим к выводу, что разные структурные геометрии в системе чувствительны к температуре перегиба $T \approx 1.0\epsilon$.

Важным вопросом касающимся всех наблюдаемых структур является вопросом о том как физические свойства частиц принадлежащих к тем или иным структурам отличаются от свойств остальных частиц.

В частности, для частиц принадлежащих к цепочкам мы сравнили распределения потенциальных энергий для частиц принадлежащих и не принадлежащих к цепочкам. Результаты представлены на Рис.11.

Из пР-ов 11(a,b,c) следует, что частицы входящие в цепочки склонны иметь большие значения потенциальной энергии. Выраженность этого эффекта увеличивается при понижении температуры. Чтобы количественно оценить величину этого эффекта мы проинтегрировали квадраты разности между красными и синими кривыми по значениям потенциальной энергии для цепочек разных типов при различных температурах. Значения этих интегралов в зависимости от температуры для цепочек разных типов представлены на Рис.11(d). Из результатов следует, что чем более прямой является цепочка, тем более энергии частиц образующих цепочки отличаются потенциальных «средних» частиц. Таким образом, казалось бы, разумным является предположение, что цепочки представляют из себя некие дислокации.

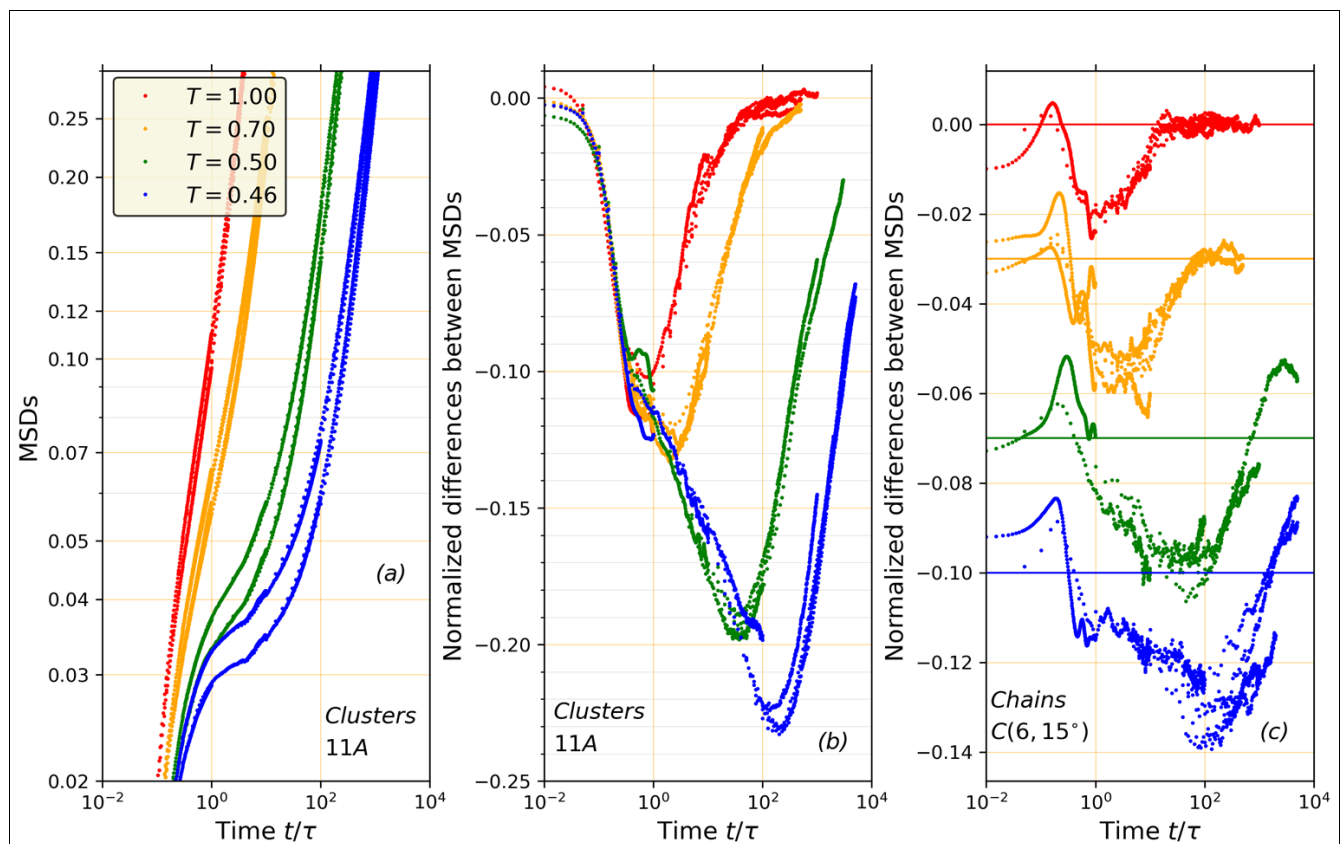


Рис.12. На под-рисунке (a) показаны зависимости среднего квадрата смещения для частиц принадлежащих к стабильным оболочкам (и кластерам), а также для всех частиц вообще. Каждые две кривые одного цвета отвечают одной температуре. Частицы принадлежащие к стабильным оболочкам демонстрируют более медленную диффузию, т.е., в каждой паре одноцветных кривых кривые соответствующие частицам в стабильных оболочках лежат ниже кривых соответствующих всем частицам вообще. Заметим, что на оси ординат данные показаны в логарифмическом масштабе. На под-рисунке (b) показаны зависимости от времени нормированных разностей между одноцветными кривыми на под-Рисунке (a). Нормировка была проведена на значения среднего квадрата смещения для всех частиц для соответствующих времён. Мы вычитаем из тех кривых которые ниже те кривые которые выше—поэтому на под-рисунке (b) негативные значения.

Однако, тогда парадоксальным представляется тот факт, что количество цепочек увеличивается при понижении температуры. На данный момент у нас нет объяснения этого результата.

Мы также сравнили скорость диффузии частиц образующих цепочки со скоростью диффузии всех частиц. Результаты представлены на Рис.12.

Из пР-а 12(b) следует, что при наименьшей температуре «средние» частицы входящие в стабильные оболочки максимум на 23% медленнее чем «средние» частицы вообще. Этот максимум замедления достигается на временах «выхода» частицы из окружающей её оболочки частиц.

пР-ок 12(c) аналогичен пР-ку 12(b), но он сравнивает скорости диффузии частиц входящих в цепочки со скоростью диффузии всех частиц. Из рисунка следует, что частицы входящие в цепочки также медленнее чем «средние» частицы вообще. При этом эффект относительного замедления примерно равен 5%. Т.е., эффект для частиц входящих в цепочки примерно в 5 раз меньше чем эффект для частиц образующих стабильные оболочки.

Эффект замедления для частиц входящих в цепочки является неожиданным в связи с тем, что, согласно Рис.11, потенциальные энергии частиц входящих в цепочки выше чем энергии «средних» частиц вообще. Из-за последнего обстоятельства можно было бы ожидать, что диффузия для частицы входящих в цепочки будет более быстрой. Однако, ситуация противоположна.

Интересным является также вопрос о стабильности наблюдаемых цепочек. Иными словами, вопрос об их времени жизни. Мы избрали следующий подход к оценке стабильности цепочек.

Представим, что в некий начальный момент времени, t_o , мы знаем количество и номера всех частиц входящих в цепочки определённого типа, например типа $C(6,15^\circ)$. Условимся, что полное число таких частиц $N_o(6,15^\circ)$ и что средняя фракция таких частиц $p_o(6,15^\circ) \equiv \langle N_o(6,15^\circ)/N_{tot} \rangle_{t_o}$, где N_{tot} полное число частиц рассматриваемого типа в системе. Иными словами $p_o(6,15^\circ)$ это вероятность того, что случайная частица определённого типа входит в множество частиц формирующих цепочки в каждый отдельный момент времени.

Через очень большое время, t_{large} , рассматриваемая жидкость (почти) забудет о начальной конфигурации. Условимся, что в момент времени $(t_o + t_{large})$ мы рассматриваем цепочки типа $C(6,20^\circ)$. Если бы мы рассматривали систему в момент времени t_o , то все частицы входящие в цепочки $C(6,15^\circ)$ также входили бы и в цепочки $C(6,20^\circ)$. В момент времени $(t_o + t_{large})$ ситуация другая. В этом случае, любая частица которая участвовала в формировании цепочек частиц $C(6,15^\circ)$ в момент t_o имеет такую же вероятность входить в набор частиц формирующих цепочки $C(6,20^\circ)$ как и любая другая частица в системе (потому что система забыла о начальном состоянии). Поэтому вероятность того, что некая выбранная частица входила в множество частиц формирующих цепочки $C(6,15^\circ)$ в момент времени t_o и одновременно входит в множество частиц формирующих цепочки $C(6,20^\circ)$ в момент времени $(t_o + t_{large})$ равна $[N_{tot} \cdot p_o(6,15^\circ) \cdot p_o(6,20^\circ)]$.

Определим величину $N_{overlap}[C(6,15^\circ, t_o), C(6,20^\circ, t_o + t)]$ как среднее число частиц входящих в цепочки $C(6,15^\circ, t_o)$ (в момент времени t_o) и одновременно в цепочки $C(6,20^\circ, t_o + t)$ (в момент времени $(t_o + t)$).

Исходя из наших предыдущих рассуждений, среднее количество частиц $\langle N_{overlap}[C(6,15^o, t_o), C(6,20^o, t_o + t)] \rangle_{t_o}$ должно стремиться к $N_{tot} p_o(6,15^o) p_o(6,20^o)$ при стремлении времени (t) к бесконечности. Поэтому имеет смысл рассмотреть поведение вспомогательной величины

$$K_{6,15^o}^{6,20^o}(t) \equiv \frac{N_{overlap}[C(6,15^o, t_o), C(6,20^o, t_o + t)]}{N_{tot} \cdot f(6,15^o)}$$

которая должна стремиться к $p_o(6,20^o)$ при стремлении времени к бесконечности. Заметим, что значения величин $p_o(6,15^o)$ и $p_o(6,20^o)$ показаны на Рис. 7.

Поведение $K_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ показано на Рис. 13(b).

Исходя из предыдущих рассуждений имеет смысл определить следующую корреляционную функцию:

$$F_{6,15^o}^{6,20^o}(t) \equiv \frac{N_{overlap}[C(6,15^o, t_o), C(6,20^o, t_o + t)] - N_{tot} \cdot p_o(6,15^o) \cdot p_o(6,20^o)}{N_{overlap}[C(6,15^o, t_o), C(6,20^o, t_o)] - N_{tot} \cdot p_o(6,15^o) \cdot p_o(6,20^o)}$$

Из определения $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ видно, что числитель и знаменатель в определении отличны от нуля в момент времени t_o . При этом, в момент времени t_o числитель и знаменатель одинаковы. Таким образом, в момент времени t_o корреляционная функция $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ равна единице.

С другой стороны, на очень больших временах $N_{overlap}[C(6,15^o, t_o), C(6,20^o, t_o + t)]$ стремится к значению $N_{tot} \cdot p_o(6,15^o) \cdot p_o(6,20^o)$. Таким образом, на больших временах корреляционная функция $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ стремится к нулю. Поведение корреляционной функции $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ показано на Рис.13(c).

Характерной чертой в поведении $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ является наличие по крайней мере двух режимов релаксации. Первый режим заканчивается на временах $t = 0.3$ ти он примерно соответствует времени колебания выбранной «средней» частицы вокруг временного положения равновесия созданного частицами окружающими выбранную. Далее следует(ют) период(ы), более сложной структурной релаксации.

Мы определяем времена жизни цепочек как времена на которых $F_{6,15^o}^{6,20^o}(t)$ распадается до значений 0.2и 0.1. Эти значения показаны на Рис.13(б) как горизонтальные линии штрихом.

На Рис.13(d) зависимости времён релаксации от обратной температуры. Из результатов видно, что при высоких температурах времена релаксации цепочек существенно короче чем времена релаксации промежуточной функции некогерентного рассеяния (ПФНКР). Такое поведение ожидаемо поскольку даже одно достаточно большое смещение одной частицы в цепочке ведёт к разрушению цепочки вообще. Да данном этапе преждевременно делать какие-либо заключения касательно поведения кривых при более низких температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Мы детально изучили изменения с температурой в парной и тройной корреляционной функциях рассчитанных на хорошо известных модельных жидкостях Коба-Андерсона и Вахнстрома. Полученные результаты показывают, что тщательный анализ корреляционных функций позволяет весьма точно предсказывать температуру перехода жидкость-стекло, T_g , температуру T_x при которой начинается замедление в динамике переохлаждённых жидкостей, а также, возможно, критическую температуру T_c при которой исчезает разница в плотности между жидким и газообразным состоянием вещества. Проведённый анализ парной и тройной корреляционных функций также указывают на то, что в изученных жидкостях, при охлаждении, формируются некие сравнительно упорядоченные структуры с размерами превосходящими расстояние до ближайших соседей и размеры до ближайших структурных оболочек в функциях распределения в парной корреляционной функции. Таким образом, встаёт вопрос о понимании структур которые вызывают наблюдаемые изменения в корреляционных функциях. Частичному изучению таких структур посвящена вторая часть выполненной работы.

Таким образом, другая часть работы посвящена изучению ранее не обсуждавшегося структурного свойства двух известных модельных жидкостей. Схожесть результатов полученных на этих моделях позволяет с высокой степенью уверенности, предположить, что это структурное свойство является весьма общим для металлических расплавов и металлических стёкол. Также можно написать, что мы изучали эволюцию структуры двух модельных жидкостей при охлаждении с использованием совершенно нового подхода к описанию структуры. Подход основан на наблюдении образования приблизительно линейных цепочек из некоторых частиц в изучаемых системах.

Основной результат показан на Рис. 7. Из представленных данных следует, что количество наблюдаемых цепочек увеличивается при понижении температуры. Также было показано, что в количестве цепочек наблюдаемых во врождённых структурах явным образом отражается присутствие перехода связанного началом развития более коллективных динамических процессов в жидкости.

Мы также исследовали различные свойства цепочек, как статические, так и динамические.

На данный момент, вопрос о связи между развитием в жидкости цепочек и сложными динамическими процессами в жидкости остаётся невыясненным. Выполненные нами исследования касательно связи между наблюдаемыми нами цепочками и другими структурными подходами к описанию жидкостей, на данный момент, не выявили такой связи.

Естественным является вопрос о том в связи с чем в жидкости могут образовываться цепочки частиц. В этом контексте мы заметим, что в последние 10-20 лет было опубликовано довольно много работ о связи между кристаллическими и жидкими состояниями вещества, а также о связи между аморфными и кристаллическими состояниями. В некотором смысле, эти работы придают вторую жизнь очень старым и уже почти забытым идеям на которых основывались рассуждения жидкостей в начале 20 века—до появления компьютеров. Естественно в этом контексте упомянуть работы Якова Френкеля и, в частности, его монографию «Кинетическая теория жидкостей». Возвращаясь к наблюдаемым нами цепочкам, мы предполагаем, что эти цепочки могут являться некими одномерными зародышами трёхмерных кристаллов.

Очевидно, что в свете сделанных наблюдений остаётся много вопросов, которые требуют дальнейшего изучения. Например, необходимо более детально изучить вопрос о связи цепочек с другими структурами эффектами наблюдавшимися в жидкостях ранее. Также необходимо изучить другие модельные системы, чтобы более чётко прояснить вопрос об общности полученных результатов.

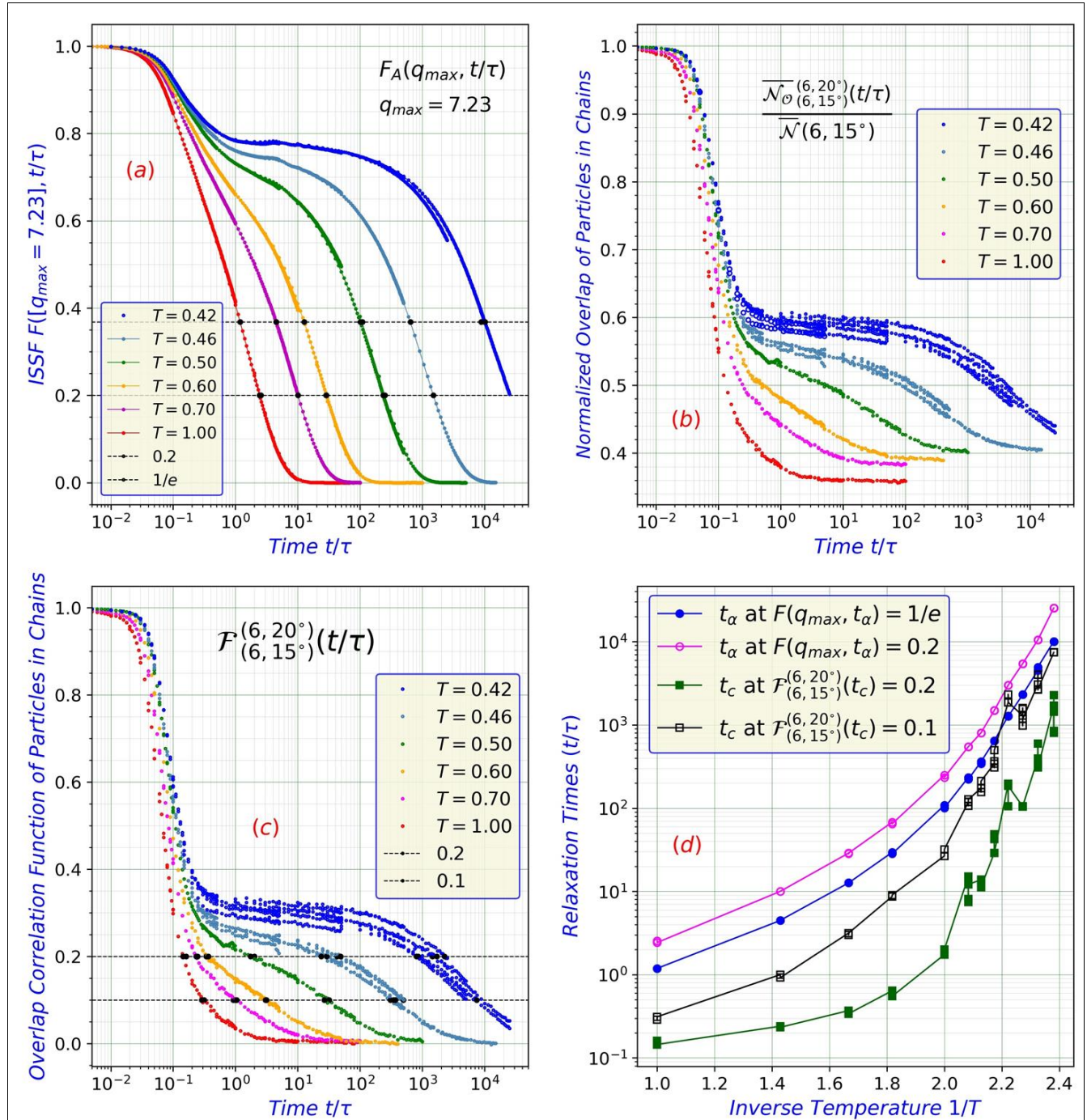


Рис.13. (a) Релаксация ПФНКР при выбранных температурах. Характерные времена релаксации определяются как времена на которых ПФНКР распадается до значений $(1/e) \approx 0.37$ и 0.2 . (b) Релаксация вспомогательной величины $K_{6,15^{\circ}}^{6,20^{\circ}}(t)$. (c) Релаксация корреляционной функции $F_{6,15^{\circ}}^{6,20^{\circ}}(t)$. Времена жизни цепочек определяются как времена на которых функция

$F_{6,15^\circ}^{6,20^\circ}(t)$ распадется до значений 0.2 и 0.1. (d) Зависимости времён релаксации ПФНКР, а также зависимости времён жизни цепочек от обратной температуры.

Мы пытались опубликовать полученные нами результаты в *Physical Review Letters* и в *Physical Review E*. В обоих случаях редакции, без отсылки статьи рецензентам, предлагали опубликовать результаты в другом журнале. На данный момент, мы планируем попытаться переубедить редакцию *Physical Review E*. Версии статьи предназначенные для публикации можно найти на arXiv.

<https://arxiv.org/abs/2209.07981>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] H. Tanaka, H. Tong, R. Shi, & J. Russo,
Revealing key structural features hidden in liquids and glasses.
Nature Reviews Physics, 1(5), 333-348 (2019).
- [2] G. Sun and P. Harrowell,
A general structural order parameter for the amorphous solidification of a supercooled liquid.
The Journal of Chemical Physics, 157(2), p.024501 (2022).
- [3] Y.C. Hu, Y.W.. Li, Y. Yang, P.F. Guan, H.Y. Bai, and W.H. Wang,
Configuration correlation governs slow dynamics of supercooled metallic liquids.
Proceedings of the National Academy of Sciences, 115(25), pp.6375-6380 (2018).
- [4] E. Boattini, F. Smallenburg, and L. Filion,
Averaging local structure to predict the dynamic propensity in supercooled liquids.
Physical Review Letters, 127(8), p.088007 (2021).
- [5] Z. Zhang and W. Kob,
Revealing the three-dimensional structure of liquids using four-point correlation functions.
Proceedings of the National Academy of Sciences, 117(25), pp.14032-14037 (2020).
- [6] V.A. Levashov, R.E. Ryltsev, and N.M. Chtchelkatchev,
Structure of the simple harmonic-repulsive system in liquid and glassy states studied by the triple correlation function.
Journal of Physics: Condensed Matter, 33(2), p.025403 (2020).
- [7] C.P. Royall, S.R. Williams, T. Ohtsuka, and H. Tanaka,
Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest.
Nature Materials, 7(7), pp.556-561 (2008).
- [8] U.R. Pedersen, T.B. Schrøder, J.C. Dyre, and P. Harrowell,
Geometry of slow structural fluctuations in a supercooled binary alloy.
Physical Review Letters, 104(10), p.105701 (2010).
- [9] D. Coslovich,
Locally preferred structures and many-body static correlations in viscous liquids.
Physical Review E, 83(5), p.051505 (2011).
- [10] M. Leocmach, and H. Tanaka,
Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition.
Nature Communications, 3(1), pp.1-8 (2012).
- [11] A. Malins, J. Eggers, C.P. Royall, S.R. Williams, and H. Tanaka,
Identification of long-lived clusters and their link to slow dynamics in a model glass former.

The Journal of Chemical Physics, 138(12), p.12A535 (2013).

[12] A. Malins, J. Eggers, H. Tanaka, and C.P. Royall,
Lifetimes and lengthscales of structural motifs in a model glassformer.
Faraday Discussions, 167, pp.405-423 (2013).

[13] C.P. Royall, and S.R. Williams,
2015. The role of local structure in dynamical arrest.
Physics Reports, 560, pp.1-75 (2015).

[14] N. Lačević, F.W. Starr, T.B. Schröder, V.N. Novikov, and S.C. Glotzer,
Growing correlation length on cooling below the onset of caging in a simulated glass-forming liquid.
Physical Review E, 66(3), p.030101 (2002).

[15] N. Lačević, F.W. Starr, T.B. Schröder, and S.C. Glotzer,
Spatially heterogeneous dynamics investigated via a time-dependent four-point density correlation function.
The Journal of Chemical Physics, 119(14), pp.7372-7387 (2003).

[16] W. Kob, and H.C. Andersen,
Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function.
Physical Review E, 51(5), p.4626 (1995).

[17] G. Wahnström, Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system.
Physical Review A, 44(6), p.3752 (1991).

[18] V.A. Levashov,
Concerning the formation of chains of particles in the Kob-Andersen (4: 1) and Wahnström (1: 1) model liquids on cooling and supercooling.
arXiv preprint arXiv:2209.07981 (2022).