

ПЕРЕХОД БЕРЕЗИНСКОГО–КОСТЕРЛИЦА–ТАУЛЕСА И СЦЕНАРИИ ПЛАВЛЕНИЯ ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМ

В. Н. Рыжов *, *Е. А. Гайдук*,
Е. Е. Тареева, *Ю. Д. Фомин*, *Е. Н. Циок*

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН,
Троицк, Россия

Обсуждаются современные теории плавления двумерных систем, базирующиеся в основном на представлениях теории Березинского–Костерлица–Таулеса фазовых переходов в двумерных системах с непрерывной симметрией. В настоящее время существуют три основных сценария плавления двумерных кристаллов, которые, как показано в рамках компьютерного моделирования, реализуются в двумерной системе сфер Герца, применяемых для описания поведения ряда систем мягкой материи. Система показывает сложное фазовое поведение с наличием всех трех сценариев плавления в различных областях фазовой диаграммы.

The article discusses modern theories of melting of two-dimensional systems based mainly on the representations of the Berezinskii–Kosterlitz–Thouless theory of phase transitions in two-dimensional systems with continuous symmetries. Currently, there are three main scenarios of two-dimensional crystals melting. In the framework of computer simulation, it is shown that these scenarios are realized in a two-dimensional system of Hertz spheres used to describe the behavior of a number of systems of soft matter. The system exhibits complex phase behavior with all three melting scenarios in different areas of the phase diagram.

PACS: 02.70.Ns; 05.70.Ln; 64.10.+h; 64.60.Ej; 64.70.D

При изучении так называемой мягкой материи (soft matter), включающей растворы протеинов, полимеры, коллоиды, пылевую плазму и т. д., в определенной степени возобновился интерес к статистической механике систем, описываемых достаточно простыми изотропными эффективными потенциалами, которые хорошо подходят для использования их в рамках методов

*E-mail: ryzhov@hppi.troitsk.ru

компьютерного моделирования. Предсказание свойств данных систем возможно в основном только с использованием эффективных потенциалов, которые определяют структуру мягкой материи, ее коллективную динамику и термодинамику.

Фазовые диаграммы для эффективных потенциалов могут качественно отличаться от фазовых диаграмм стандартных молекулярных систем типа инертных газов. В данной работе обсуждается поведение систем с изотропными модельными ограниченными потенциалами типа потенциала Герца, которые могут быть применены для качественного описания коллоидов, полимерных глобул, звездообразных полимеров. По сравнению со стандартными потенциалами в данных системах кардинальным образом меняется и усложняется вид фазовой диаграммы — появляются в большом количестве новые кристаллические фазы, максимумы и минимумы на кривой плавления, стекольные состояния, а также аномальное поведение в жидкой фазе, которое соответствует хорошо известным водоподобным аномалиям [1, 2]. Особый интерес вызывает поведение систем с ограниченными потенциалами в двух измерениях. В этом случае в системе не только наблюдаются разнообразные кристаллические фазы и аномалии в жидкой фазе, но и появляется удивительная возможность наблюдать различные сценарии плавления в разных областях фазовой диаграммы.

Плавление двумерных систем подробно рассмотрено в недавнем обзоре [3] (см. также [4, 5]). В отличие от трехмерных систем, которые в силу симметричных соображений всегда плавятся посредством одного перехода первого рода, сильно развитые флуктуации в двух измерениях принципиально меняют возможные сценарии плавления.

Как известно, кристаллическая фаза отличается от изотропной жидкости наличием двух нарушенных симметрий — трансляционной и ориентационной. Пайерлс, Ландау [6, 7], а позднее, основываясь на теореме Боголюбова [8], и Мермин [9, 10] показали, что в двух измерениях дальний кристаллический (трансляционный) порядок не может существовать из-за термодинамических флуктуаций и трансформируется в квазидальний, характеризующий медленным степенным убыванием корреляций параметра порядка. В то же время настоящий дальний ориентационный порядок (порядок в ориентациях «связей», соединяющих молекулу с ее ближайшими соседями) действительно существует в двух измерениях, как впервые было отметил Мермин [10] (см. также [3]). При этом при высоких температурах существует обычная изотропная жидкость.

В работах Березинского, Костерлица и Таулеса [11, 12]) (см. также [3, 5]) было показано, что квазидальний порядок в двумерных вырожденных системах, к которым относятся и двумерные кристаллы, разрушается в результате диссоциации связанных топологических дефектов. В случае $X-Y$ -модели, например, это вихри. Еще в первоначальной работе [12] Костерлиц и Таулес

отметили, что двумерный кристалл должен плавиться посредством диссоциации дислокационных пар, которые в данном случае являются топологическими дефектами. При наличии квазидальнего трансляционного порядка эти дефекты хорошо определены.

Диссоциация дислокационных пар, приводящая к плавлению при температуре T_m и являющаяся аналогом диссоциации вихрь–антивихрь при стандартном переходе Березинского–Костерлица–Таулеса, происходит при условии [12, 13, 15]

$$k_B T_m = \frac{K a_0^2}{16\pi}, \quad (1)$$

где a_0 — период рассматриваемой треугольной решетки; $K = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{(2\mu + \lambda)}$ — модуль Юнга, μ и λ — коэффициенты Ламе [3]. Характеризующая квазидальний трансляционный порядок корреляционная функция плотность–плотность $G_T(r)$ имеет вид

$$G_T(r) \propto r^{-\eta_T(T)}, \quad (2)$$

где показатель η_T ниже температуры плавления T_m имеет значения $\eta_T(T_m) \leq 1/3$, $\eta_T(T_m) = 1/3$ соответствует неустойчивости кристаллической фазы по отношению к диссоциации дислокационных пар. Пик теплоемкости находится выше T_m , при этом форма пика зависит от вида модели.

Так как в двумерном кристалле кроме квазидальнего трансляционного порядка существует дальний ориентационный порядок, то, как заметили позднее Хальперин и Нельсон [13, 14], жидкость выше точки диссоциации дислокационных пар оказывается неизотропной. Они установили, что диссоциация дислокационных пар не полностью разрушает дальний ориентационный порядок, а только превращает его в квазидальний [3]. Получающаяся в результате новая фаза получила название «гексатической» по аналогии с жидкими кристаллами, однако в отличие от жидких кристаллов она реализуется в системах с изотропными потенциалами. В рамках достаточно грубой аналогии гексатическую фазу можно представить как упорядоченную систему шестиугольных кластеров, состоящих из молекулы и ее шести ближайших соседей. При этом корреляционная функция ориентационного параметра порядка для системы шестиугольников спадает с расстоянием по степенному закону (квазидальний ориентационный порядок). В гексатической фазе существуют свободные дислокации, поэтому ее модуль сдвига равен нулю, т. е. она представляет собой жидкость с элементами упорядочения. Дислокацию можно представить в виде связанной пары двух дисклинаций. Гексатическая фаза превращается в обычную изотропную жидкость в результате перехода Березинского–Костерлица–Таулеса (БКТ) посредством диссоциации дисклинационных пар.

Хальперин и Нельсон [14] предложили рассматривать в качестве феноменологического ориентационного параметра порядка для треугольной решетки

величину

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{6i\vartheta(\mathbf{r})}, \quad (3)$$

где $\vartheta(\mathbf{r})$ — ориентация связи между двумя ближайшими соседями по отношению к некоторой фиксированной оси. Квазидальний порядок при температуре выше T_m характеризуется степенным убыванием корреляций:

$$G_6(r) \propto r^{-\eta_6(T)}. \quad (4)$$

Для описания длинноволновых флуктуаций в анизотропной жидкости они ввели феноменологический гамильтониан, аналогичный гамильтониану X – Y -модели [14]:

$$H_A = \frac{1}{2} K_A(T) \int d^2r (\nabla\vartheta(\mathbf{r}))^2, \quad (5)$$

где константа Франка $K_A(T)$ связана с η_6 следующим соотношением:

$$\eta_6(T) = \frac{18k_B T}{\pi K_A(T)}. \quad (6)$$

Диссоциация дисклинационных пар происходит при $T_i > T_m$. Уравнение для определения T_i имеет вид

$$T_i = \frac{\pi K_A(T_i)}{72k_B T_i}, \quad (7)$$

при этом $\eta_6(T_i) = 1/4$. Это значение показателя соответствует температуре неустойчивости гексатической фазы по отношению к образованию изотропной жидкости.

Представленная теория носит название теории Березинского–Костерлица–Таулеса–Хальперина–Нельсона–Янга (БКТХНЯ). В рамках этой теории двумерный кристалл должен плавиться посредством двух непрерывных переходов типа БКТ с промежуточной гексатической фазой.

Теория БКТХНЯ долгое время была наиболее популярной и породила большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, основанных на компьютерном моделировании (см. соответствующие ссылки в работе [3]). В настоящее время можно с достаточной степенью уверенности, опираясь как на эксперимент, так и на компьютерное моделирование [16], утверждать, что системы с дальнедействующим взаимодействием (например, кулоновское или диполь-дипольное взаимодействие, мягкие сферы $1/r^n$ с показателем $n \leq 6$) плавятся в соответствии со сценарием БКТХНЯ.

В то же время стандартный переход первого рода также может реализоваться. Возможные механизмы подобного перехода предложены, например,

в работах [3, 17, 18], при этом оказалось, что ведущую роль в определении характера перехода играет величина энергии ядра топологического дефекта (дислокации): при малой энергии ядра двумерное плавление может происходить как переход первого рода в результате, например, образования границ зерен [17] или диссоциации дисклинационных квадруполей [18]. В рамках метода функционала плотности в теории кристаллизации было показано, что сценарий плавления зависит от вида межмолекулярного потенциала [19–24], однако детальное описание зависимости сценариев двумерного плавления от вида потенциала в большинстве случаев требует использования методов компьютерного моделирования [3].

Вместе с тем в последнее время был предложен еще один сценарий [16, 25, 26], в соответствии с которым переход из кристалла в гексатическую фазу является непрерывным переходом типа БКТ, в то время как гексатическая фаза переходит в изотропную жидкость в результате перехода первого рода. Данный сценарий, видимо, справедлив для систем мягких сфер $1/r^n$ при $n > 6$ [16, 27], включая двумерную систему твердых сфер [28]. Как обсуждалось в работе [3], в настоящее время отсутствует последовательная теория перехода первого рода гексатик–изотропная жидкость. Возможный механизм состоит в том, что переход БКТ может стать переходом первого рода при уменьшении энергии ядра топологического дефекта [29–31].

Следует отметить, что в данный момент нет четких теоретических критериев, позволяющих однозначно определить, исходя из вида потенциала, по какому сценарию пойдет плавление. При этом следует учесть тот факт, что теория БКТХНЯ, так же как и компьютерное моделирование мягких сфер [16, 27] и эксперименты с двумерными твердыми сферами [28], относилась к треугольной кристаллической решетке. Однако в последнее время были обнаружены двумерные системы с квадратными и более сложными решетками, для исследования сценариев плавления которых существующие теории могут быть применены только условно. Более того, как обсуждалось в [27, 32], случайный пиннинг способен изменить сценарий плавления и превратить переход первого рода в двухстадийное плавление с непрерывным переходом из кристалла в гексатическую фазу и переходом первого рода из гексатической фазы в изотропную жидкость. Таким образом, изучение связи между формой межчастичного потенциала и существованием гексатической фазы является интересной задачей, которая пока далека от однозначного решения.

Для построения фазовой диаграммы и определения сценария плавления для конкретной двумерной системы решали уравнения состояния, которые отличаются в случае двух непрерывных переходов с промежуточной гексатической фазой (в этом случае в области плавления наблюдается монотонно возрастающее поведение уравнения состояния) и перехода первого рода, при котором уравнение состояния содержит петли Майера–Вуда (двумерный аналог петли Ван дер Ваальса), которые с помощью построения Максвелла по-

зволяют определить двухфазную область. Кроме того, рассчитываются трансляционный и ориентационный параметры порядка, а также их корреляционные функции (2) и (4), из которых определяются пределы устойчивости кристаллической и гексатической фаз [33–37]. Граница устойчивости гексатической фазы может быть определена из поведения ориентационной корреляционной функции $G_6(r) \propto r^{-\eta_6}$, показатель степени которой при переходе гексатик – изотропная жидкость должен удовлетворять условию $\eta_6 = 1/4$, в то время как трансляционная корреляционная функция при переходе кристалл–гексатик также убывает степенным образом $G_T(r) \propto r^{-\eta_T}$ с показателем, равным $\eta_T = 1/3$.

В рамках предложенного подхода рассмотрим поведение сценариев двумерного плавления системы с потенциалом Герца [37], который имеет вид

$$U(r) = \begin{cases} \varepsilon(1 - r/\sigma)^{5/2}, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (8)$$

Этот потенциал соответствует энергии деформации упругих шаров при одноосном сжатии. Параметр ε связан с упругими характеристиками шаров следующим образом: $\varepsilon = (2/15)E\sigma^3/(1 - \nu^2)$, где E — модуль Юнга, а ν — коэффициент Пуассона материала шаров. Строго говоря, потенциал (8) применим только при малых деформациях и не может использоваться при больших сжатиях и плотностях, однако оказалось, что его можно использовать для качественного описания поведения мягких незаряженных макромолекул, таких как полимерные глобулы и звездообразные полимеры.

Для определения примерных границ существования фаз методом молекулярной динамики изучались уравнения состояния системы, радиальные функции распределения и дифракционные картины. На рис. 1 показана по-

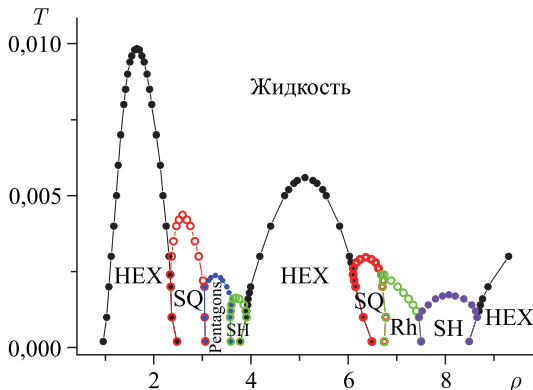


Рис. 1. Фазовая диаграмма двумерной системы сфер Герца: HEX — треугольная фаза; SQ — квадратная; Pentagons — додекагональный квазикристалл; SH — треугольная фаза, вытянутая в одном направлении; Rh — ромбоэдрическая

лученная фазовая диаграмма. Отметим, что скачки плотности в двумерных системах, как правило, очень малы, поэтому ширина двухфазной области оказывается меньше размера символов. Видно, что полученная фазовая диаграмма чрезвычайно сложна. Она характеризуется наличием большого коли-

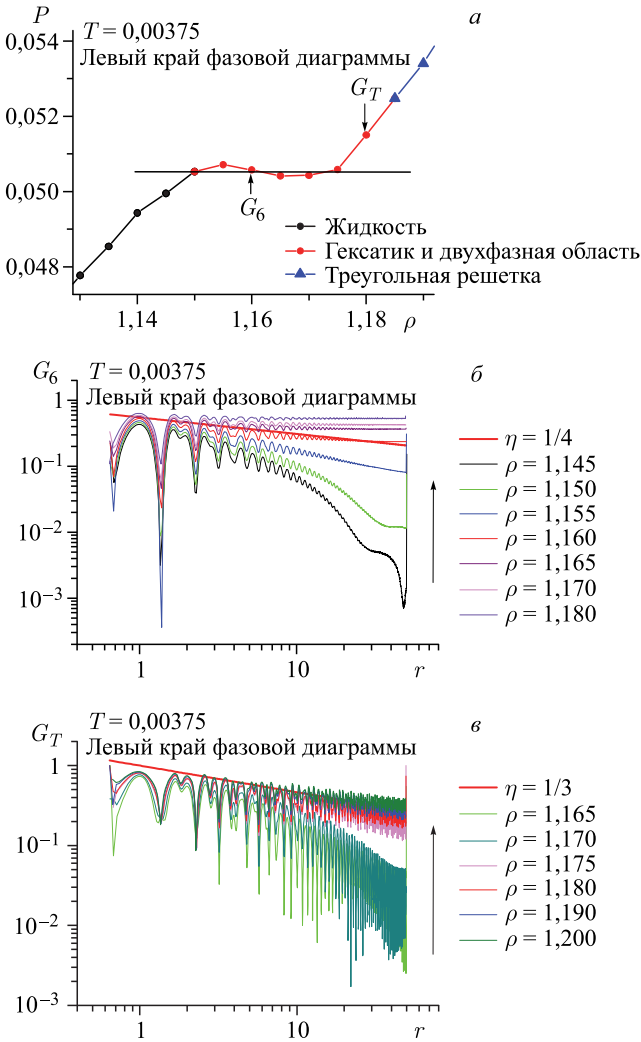


Рис. 2. а) Уравнение состояния системы сфер Герца при $T = 0,00375$ при пересечении линии плавления в сторону уменьшения плотностей. б) Корреляционная функция ориентационного параметра порядка вдоль той же изотермы. в) Корреляционная функция трансляционного параметра порядка вдоль той же изотермы

чества разных фаз, включая такие сложные структуры, как, например, додекагональный квазикристалл. Сценарии плавления треугольного и квадратного кристаллов с низкой плотностью рассчитывались из уравнения состояния, ориентационного и трансляционного параметров порядка и их корреляционных функций. Рассмотрим сначала плавление левой ветви треугольного кристалла (см. рис. 1). На рис. 2, *a* показана изотерма системы при движении из кристалла в жидкость. На эту изотерму нанесены точки потери устойчивости кристалла и гексатика, полученные из условий $\eta_T = 1/3$ (для показателя степени трансляционной корреляционной функции) и $\eta_6 = 1/4$ (для показателя степени ориентационной корреляционной функции), показанных на рис. 2, *б, в*. Из полученных результатов можно сделать вывод, что переход из кристалла в гексатик является непрерывным, тогда как переход из гексатика в жидкость — переходом первого рода.

При рассмотрении плавления правой ветви треугольного кристалла с низкой плотностью наблюдается другая картина (рис. 3, *a, б*). Как видно из ри-

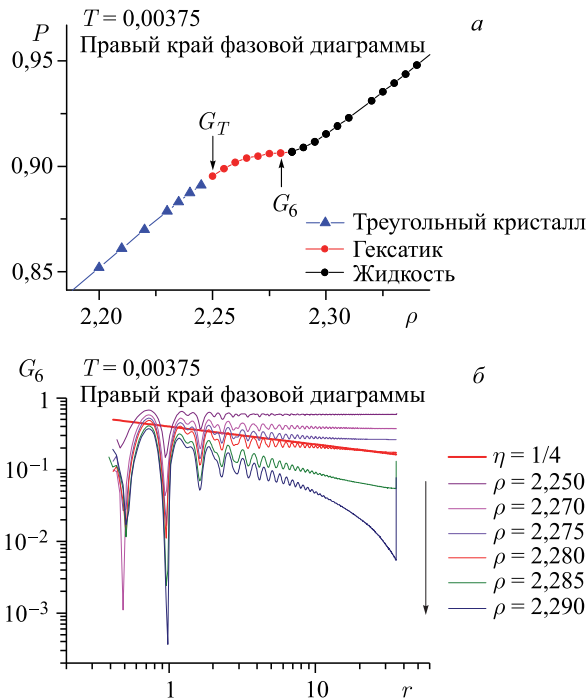


Рис. 3. *a*) Уравнение состояния системы сфер Герца при $T = 0,00375$ при пересечении линии плавления в сторону увеличения плотностей. *б*) Корреляционная функция ориентационного параметра порядка вдоль той же изотермы. Корреляционная функция трансляционного параметра порядка, аналогичная показанной на рис. 2, *в*

сунков, правая ветвь треугольного кристалла плавится в соответствии со сценарием БКТХНЯ.

При рассмотрении аналогичным образом плавления квадратного кристалла выяснилось, что плавление левой и правой ветвей происходит по разным сценариям: левая ветвь фазовой диаграммы плавится по третьему сценарию (переход БКТ из кристалла в тетрастик и переход первого рода из тетратика в изотропную жидкость), тогда как правая — посредством одного перехода первого рода из кристалла в жидкость. Кроме того, оказалось, что между треугольной и квадратной решетками существует область аномального поведения плотности, подобная наблюдаемой в воде [37].

Таким образом, при двух измерениях в рамках одного и того же достаточно простого феноменологического потенциала удается получить широкий спектр физических свойств, включая сложную фазовую диаграмму с большим набором кристаллических структур, в том числе квазикристаллические состояния, аномальное поведение в жидкой фазе, а также удивительный факт, связанный с тем, что в различных областях фазовой диаграммы система может плавиться в соответствии с различными сценариями, что совершенно невозможно в случае трех измерений.

Авторы приносят благодарность В. В. Бражкину и Д. Френкелю за проявленный интерес к работе и полезные обсуждения различных аспектов темы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00092).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Gribova N. V.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. P. 061201.
2. *Pamies J. C., Cacciuto A., Frenkel D.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 044514.
3. *Рыжов В. Н., Тареева Е. Е., Фомин Ю. Д., Циок Е. Н.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 921.
4. *Рыжов В. Н.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 125.
5. *Kosterlitz J. M.* // Rep. Prog. Phys. 2016. V. 79. P. 026001.
6. *Landau L. D.* // Phys. Z. Sowjetunion. 1937. V. 11. P. 26.
7. *Peierls R. E.* // Helv. Phys. Acta. 1934. V. 7. P. 81.
8. *Боголюбов Н. Н.* Квазисредние в задачах статистической механики // Собр. науч. тр.: В 12 т. Т. VI. М.: Наука, 2006. 236 с.
9. *Mermin N., Wagner H.* // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 1133.
10. *Mermin N. D.* // Phys. Rev. 1968. V. 176. P. 250.
11. *Березинский В. Л.* // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 907.
12. *Kosterlitz J. M., Thouless D. J.* // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. 1181.
13. *Halperin B. I., Nelson D. R.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 121.
14. *Nelson D. R., Halperin B. I.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 2457.
15. *Young A. P.* // Ibid. P. 1855.
16. *Kapfer S. C., Krauth W.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 035702.
17. *Chui S. T.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 178.

18. Рыжов В.Н. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. С. 1627.
19. Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Phys. Lett. A. 1979. V. 75. P. 88.
20. Рыжов В.Н., Тареева Е.Е. // ТМФ. 1981. Т. 48. С. 416.
21. Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 8789.
22. Рыжов В.Н., Тареева Е.Е. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. С. 2044.
23. Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Physica A. 2002. V. 314. P. 396.
24. Chumakov E. S., Fomin Y. D., Shangina E. L., Tareyeva E. E., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // Physica A. 2015. V. 432. P. 279.
25. Bernard E. P., Krauth W. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 155704.
26. Engel M. et al. // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 042134.
27. Tsiok E. N., Fomin Y. D., Ryzhov V. N. // Physica A. 2018. V. 490. P. 819.
28. Thorneywork A. L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. P. 158001.
29. Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 12907.
30. Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 6162.
31. Irz D. Y., Ryzhov V. N., Tareyeva E. E. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 3051.
32. Tsiok E. N., Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 032110.
33. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 510. P. 012016.
34. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 18C522.
35. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 4966.
36. Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // Soft Matter. 2018. V. 14. P. 2152.
37. Fomin Yu. D., Gaiduk E. A., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. // Mol. Phys. 2018. V. 116. P. 3258.