



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

ФАКУЛЬТЕТ ФН «Фундаментальные науки»

КАФЕДРА ФН-4 «Физика»

РАСЧЕТНО-ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ

на тему:
РОЛЬ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИТЯЖЕНИЯ В
ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ И ДИФФУЗИИ В
ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Студент Фн4-81Б
(Группа)

(Подпись, дата)

Н.А. Дмитрюк
(И.О.Фамилия)

Руководитель ВКР

(Подпись, дата)

С.О. Юрченко
(И.О.Фамилия)

Нормоконтролер

(Подпись, дата)

А.А. Есаков
(И.О.Фамилия)

2020 г.

АННОТАЦИЯ

В данной работе объектом исследования были системы с обобщенным потенциалом взаимодействия

Леннарда-Джонса, на которых выявлялась роль дальнодействия притяжения на фазовые диаграммы вещества, а так же его роль в диффузии. Для решения данной задачи были использованы методы молекулярной динамики и пост-обработка с использованием MATLAB и математических и графических библиотек для языка Python.

В ходе работы были проведены множественные моделирования систем с различными потенциалами взаимодействия, модернизированы методы пост-обработки систем с разрешением отдельных частиц с помощью разбиения на ячейки Вороного. Реализован программный пакет для определения тройных и критических точек в веществе по фазовой диаграмме, а также нахождения температуры наибольших флуктуаций плотности системы.

На основании полученных зависимостей, впервые выявлено влияние дальнодействия притяжения в молекулярных системах на фазовые диаграммы вещества, положение тройной и критической точки и параметры переноса. Предложен способ расчета сжимаемости и скорости звука, используя только координаты частиц.

Содержание

АННОТАЦИЯ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 2. Модель плавления перегретых кристаллов	6
1.1. Плавление в системах твердых сфер: новая модель с экспериментально измеримым параметром порядка	6
ГЛАВА 3. Диффузия на жидкких бинодальях: влияние дальнодействия силы притяжения	25
2.1. Введение	25
2.2. Методы	26
2.3. Результаты	32
2.4. Заключение главы	33
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	36

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

На протяжении всего прошлого столетия, большие усилия были посвящены исследованию физики мягкой материи: все их термодинамические свойства на фазовой диаграмме ниже критической точки в настоящее время хорошо известны. С другой стороны, экспериментальные исследования в сверхкритической области были ограничены до сих пор из-за технических трудностей. Структурно-динамические исследования, направленные на расширение изучения фазовой диаграммы жидкости далеко за пределы критической точки играют решающую роль во многих фундаментальных и прикладных областях исследований, такие как физика конденсированного состояния, планетология, нанотехнологии и управление отходами [?].

Знание зависимости макроскопических параметров системы от потенциала взаимодействия в ней частиц, является открытой проблемой физики мягкой материи. Точное прогнозирование, или хотя бы качественная их оценка, для систем с известным составом и внешними условиями (например, внешними электрическими или магнитными полями), позволяют избежать дорогостоящих исследований каждого отдельного вещества. Понимание влияния этих параметров на термодинамику системы, играет важную роль не только с точки зрения фундаментальных знаний, но и прикладных, например, в материаловедении, промышленности и медицине. Также это открывает возможности для создания новых веществ, удовлетворяющих потребности в определенном фазовом поведении, с нужными температурами плавления или скоростью звука и диффузией.

Цель бакалаврской квалификационной работы – установить связь между дальнодействием притяжения в двумерной системе частиц, взаимодействующих посредством обобщенного потенциала Леннарда–Джонса, с фазовой диаграммой, и параметрами переноса.

Задачами работы являются:

1. Разработка программного комплекса для расчета явлений переноса в 2D системах.
2. Разработка методов определения термодинамических свойств системы по распределениям плотностей.
3. Усовершенствование метода распознавание фаз и построения фазовых диаграмм.
4. Применение разработанных методов на различных потенциалах взаимодействия.
5. Применение наработок для изучения влияния потенциала взаимодействия на различные параметры системы.

ГЛАВА 2

Модель плавления перегретых кристаллов

1.1. Плавление в системах твердых сфер: новая модель с экспериментально измеримым параметром порядка

Были проведены исследования, направленные на развитие методик описания плавления – явления, широко представленного в природе и технологиях. В результате была разработана новая теоретическая модель среднего поля (представленная в настоящем разделе) для описания плавления в микроскопическом масштабе и применена для изучения распространения фронтов плавления в перегретых кристаллах во время роста зародышей. Предложенная модель основана на новом локальном параметре порядка – среднеквадратичном отклонении расстояний между частицами соседних ячеек Вороного, тем самым данный параметр порядка вводит локальные корреляции в модель среднего поля. Обнаружено, что предложенный подход обеспечивает точное описание плавления перегретых коллоидных (NIPAm) систем и модельных кристаллов, смоделированных методом МД, несмотря на значительные различия в динамике (бронновская и ньютоновская). Установлено, что предложенная модель проявляет богатый спектр динамических режимов, включая бифуркационное поведение (в процессе гомогенного зародышеобразования) на начальных стадиях плавления, а также демонстрирует аналогию с моделью [1, 2], описывающей тепловую эволюцию в химически реактивных средах и в комплексных (пылевых) плазменных кристаллах. Это позволяет предполагать, что предложенная модель будет обладать широким спектром применения, от атомных и молекулярных кристаллов до коллоидных и белковых систем.

В работе [3], для характеристики локальной разупорядоченности и идентификации конденсированных (жидких или твердых) фаз в конденсируемых системах был предложен подход, основанный на анализе ячеек Вороного – элементарной площади (“объема”), занимаемой каждой частицей в системе. В рамках подхода на первом этапе система разбивается на ячейки Вороного, чтобы

вычислить следующий параметр:

$$\sigma_i = \frac{1}{a_i N_{ni}} \sqrt{\sum_{j < k}^{N_{ni}} (r_{ij} - r_{ik})^2 / 2}, \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad (1.1)$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -ой частицы, N_{ni} – количество соседних ячеек, $a_i = \sqrt{S_i/\pi}$ – характерный радиус, S_i – площадь ячейки Вороного. На втором этапе для подавления сильных локальных тепловых флюктуаций проводится усреднение с соседними ячейками, которые имеют общую грань (сторона в 2D случае) с ячейкой частицы i [3]:

$$\lambda_i = \frac{1}{N_{ni} + 1} \left(\sigma_i + \sum_{j=1}^{N_{ni}} \sigma_j \right). \quad (1.2)$$

В результате получается стандартное отклонение λ_i^2 расстояний между соседними частицами в *физически малом объеме* в окрестности i -й частицы. Важно отметить, что λ_i^2 одинаково хорошо применимо для характеристизации как твердой, так и жидкой фаз системы, поскольку этот параметр связан с локальным беспорядком в физически малом объеме [3]. В кристаллах λ^2 связано с параметром Линдемана для соседних частиц [4], поскольку $\lambda^2 \propto \sigma_{\parallel}^2$, где σ_{\parallel}^2 – продольная компонента среднеквадратичного смещения ближайших частиц. Кроме того, σ_{\parallel}^2 играет важную роль в вычислении первого корреляционного пика в кристаллах [5–9].

Для изучения плавления в перегретых кристаллах были выполнены эксперименты аналогично тому, как это было сделано в работе [10]. Для создания трехмерных стабильных коллоидных кристаллов использовались суспензии термочувствительных коллоидных сфер NIPAm в водном растворе с 1 mM уксусной кислоты. К образцу было добавлено небольшое количество нефлуоресцентного красителя, 0,2% по объему, для поглощения тепла. Эффективный диаметр частиц изменяется линейно от 1.04 μm при 25°C до 0.89 μm при 30° С в воде.

Коллоидный образец размещался в стеклянном капиллярном канале размером $\sim 18 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ и выдерживался в состоянии покоя достаточно долго, чтобы сформировать поликристалл только с малым числом доменов. Показатели преломления частиц и растворителя совпадали, что позволило визуализировать

кристаллический слой в середине системы с помощью светлопольной микроскопии. При повышении температуры, из-за лазерного нагрева системы, объемная доля, занимаемая частицами, уменьшалась, вызывая плавление образца [11]. Более подробная информация об экспериментах представлена в работе [10].

Для дополнения экспериментов с коллоидами, в которых частицы движутся в броуновском (сверхзатухающем) режиме, проведено МД-моделирование кристаллов в условиях ланжевеновской динамики. В качестве характерного примера рассмотрена система частиц, взаимодействующих по обратному степенному закону (IPL18):

$$\varphi(r) = \epsilon a \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{18}, \quad (1.3)$$

где ϵ и σ – сила и характерный масштаб отталкивания соответственно, а параметр $a = 2.365$ введен для удобства моделирования скачкообразного изменения диаметра частиц. Использовалась нормированная температура $T/\epsilon \rightarrow T$, расстояние $r/\sigma \rightarrow r$, плотность частиц $\rho\sigma^3/m \rightarrow n$ и время $t\sqrt{\epsilon/m\sigma^2} \rightarrow t$ (m – масса частицы).

Для анализа плавления перегретого кристалла выполнено МД-моделирование системы, состоящей из $N = 7.2 \times 10^4$ частиц в NVT ансамбле при $n = 0.867$ и $T = 1$. В исходном состоянии частицы располагались в ГЦК решетке, ориентированной таким образом, чтобы плоскость (111) совпадала с горизонталью. Размеры области моделирования в x , y и z -направлениях были выбраны так, чтобы $L_x/L_z \approx 20.4$ и $L_y/L_z \approx 21.3$. Временной шаг был выбран равным $\Delta t = 7.4 \times 10^{-4} \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$. Расчеты методом молекулярной динамики проводились в открытом программном пакете LAMMPS. Моделирование проводилось в 2 этапа: (i) система моделировалась на протяжении 10^5 временных шагов с $a = 7.224$ для достижения состояния равновесия; (ii) значение a фиксировалось равным 2.365 и проводилось дополнительное моделирование на 4×10^5 шагов для анализа плавления в кристалле.

Примеры кристаллических и жидких структур показаны на Рис. 1.1(a) и 1.1(b) соответственно. Белые точки – это частицы, ячейки Вороного показаны сплошными серыми линиями, и окрашены в соответствии со значением параметра λ^2 – нормированным среднеквадратичным смещением между частицами в соседних ячейках Вороного [3]. В кристаллах λ^2 связано с параметром Линденмана для соседних частиц [4]. Это обусловлено тем, что $\lambda^2 \propto \sigma_{\parallel}^2$, где σ_{\parallel}^2 является продольной составляющей среднеквадратичного смещения ближайших частиц.

Кроме того, σ_{\parallel}^2 играет важную роль в вычислении первого корреляционного пика в кристаллах [5–9]. После плавления кристаллическая решетка разрушается, но, несмотря на диффузию частиц, разбиение Вороного все еще применимо в жидкости.

В случае систем с отталкиванием, рост λ^2 обеспечивается (i) повышением температуры или (ii) уменьшением плотности. В то время как первый механизм играет центральную роль в системах с мягким отталкиванием между частицами (например, в мягких кристаллах при низких температурах $\lambda^2 \propto T$), последний является определяющим в системах типа твердых сфер (таких как коллоиды NIPAm), коллективная динамика которых определяется объемной долей частиц. В обоих случаях λ^2 играет роль параметра порядка, и в этих терминах плавление представляет собой переход от состояний с малым λ^2 (кристалл) к состояниям с большим λ^2 (жидкость).

Чтобы получить самосогласованную модель эволюции λ^2 -поля, необходимо рассмотреть слабо неоднородное пространственное поле λ^2 . Параметр λ^2 неконсервативен, а следовательно его эволюция определяется нестационарным уравнением Гинзбурга-Ландау (или моделью Ланжевена) [12]:

$$\frac{\partial \lambda^2}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \lambda^2} + \varepsilon^{1/2} \xi(t, \mathbf{r}), \quad (1.4)$$

где Γ – обобщенная вязкость, \mathcal{F} – функционал свободной энергии системы, $\langle \xi(t, \mathbf{r}) \xi(t', \mathbf{r}') \rangle = \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ и $\varepsilon = 2k_B T \Gamma$. Последнее слагаемое в (1.2) описывает тепловые флуктуации поля λ^2 .

Функционал свободной энергии $\mathcal{F}[\lambda^2] = \int d\mathbf{r} F[\lambda^2]$ в квадратичном приближении может быть представлен в виде:

$$F[\lambda^2] = F_{1,2}^{(0)} + \frac{1}{2} A_{1,2} (\lambda^2 - \lambda_{1,2}^2)^2 + \frac{1}{2} \alpha_{1,2} (\nabla \lambda^2)^2, \quad (1.5)$$

где $F_{1,2}^{(0)}$ – энергия однородного состояния (1 или 2), A и α – положительные коэффициенты разложения [12], а индексы 1 и 2 соответствуют кристаллическому или жидкому состоянию при $\lambda^2 \leq \lambda_*^2$ соответственно. Параметр λ_*^2 – это порог, связанный с обобщенным критерием плавления типа Линдемана, и предполагается, что $F_1^{(0)} > F_2^{(0)}$ для рассматриваемого случая.

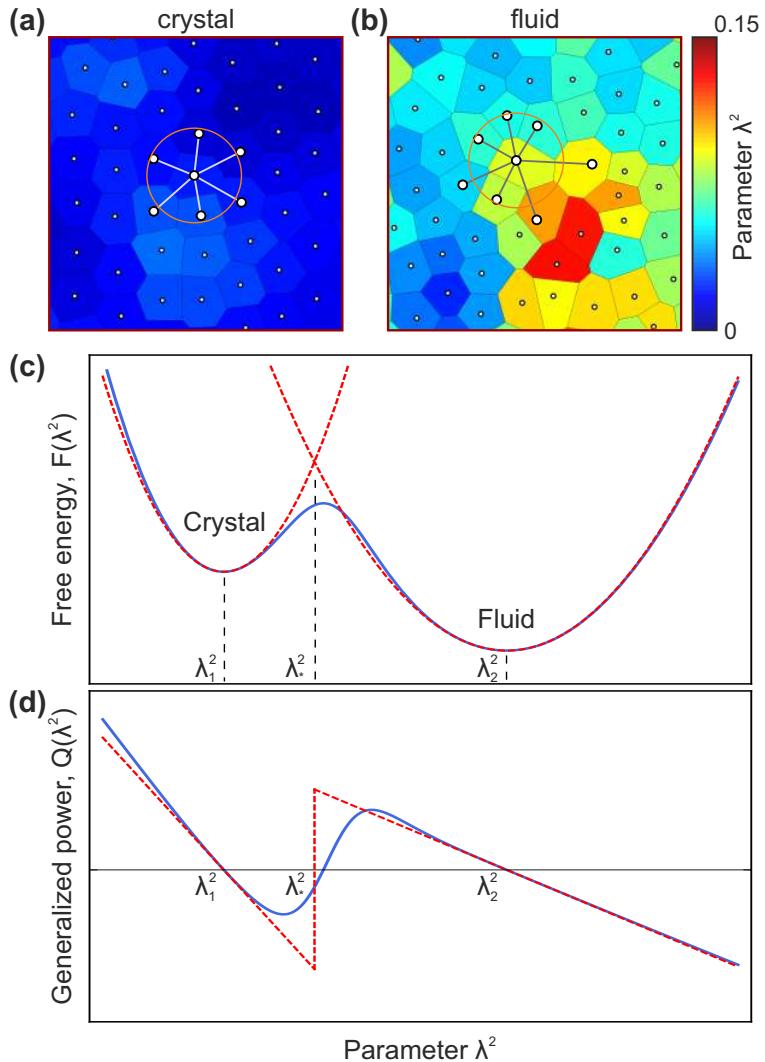


Рис. 1.1. Схематичное изображение к предлагаемой самосогласованной λ^2 -модели: (а) и (б) снимки системы в кристаллическом и жидкоком состоянии (взяты из МД моделирования). Ячейки Вороного раскрашены в соответствии со значениями параметра λ^2 . Панели (с) и (д) схематично иллюстрируют (синие линии) зависимость свободной энергии $F(\lambda^2)$ (в однородной системе) и обобщенную мощность $Q(\lambda^2)$, сопряженную с полем λ^2 . Пунктирные красные линии иллюстрируют ступенчатое приближение (1.5) и (1.7).

При помощи уравнений (1.4) и (1.5) можно получить:

$$\frac{\partial \lambda^2}{\partial t} = \chi_{1,2} \nabla^2 \lambda^2 + Q(\lambda^2) + \varepsilon^{1/2} \xi(t, \mathbf{r}), \quad (1.6)$$

где $\chi_{1,2} = \alpha_{1,2} \Gamma$ – характеризует диффузию λ^2 , а $Q(\lambda^2)$ – обобщенный источник λ^2 -поля,

$$Q(\lambda^2) = \begin{cases} -\gamma_1 (\lambda^2 - \lambda_1^2), & \lambda^2 < \lambda_*^2; \\ -\gamma_2 (\lambda^2 - \lambda_2^2), & \lambda^2 > \lambda_*^2, \end{cases} \quad (1.7)$$

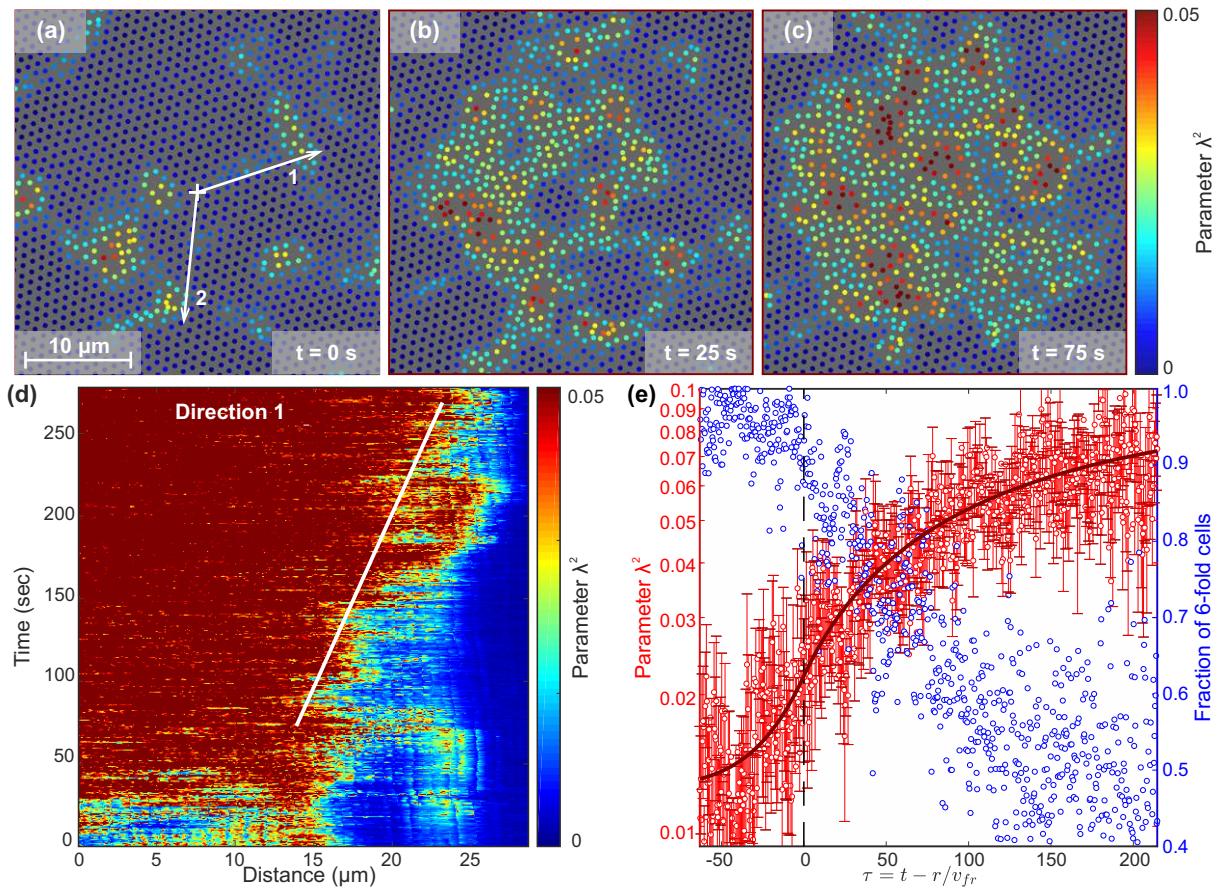


Рис. 1.2. Экспериментальное наблюдение автомодельного λ^2 -профиля распространяющегося фронта плавления в коллоидном кристалле при промежуточной степени перегрева: (а) - (с) Последовательные снимки системы, где круги представляют собой частицы, окрашенные в соответствии со значением λ^2 . (д) Эволюция поля $\lambda^2(r, t)$ в радиальном направлении (1), показанном на (а). (е) $\lambda^2(\tau)$ – профиль распространяющегося фронта плавления при росте зародышей. Красные символы – экспериментальные точки, красная сплошная линия – теоретическая аппроксимация (1.9). Синие символы представляют собой долю ячеек Вороного с 6-ю соседями в плоскости анализа, а резкое падение, указывает на разрушение кристаллической структуры.

где $\gamma_{1,2} = \Gamma A_{1,2}$. Уравнение (1.6) демонстрирует аналогию с эволюцией температуры в химически реактивных средах [13] и совпадает с уравнением для кинетической температуры, которое исследовалось в работах [1, 2, 14] при анализе распространяющихся фронтов неравновесного плавления в однослойных пылевых плазменных кристаллах.

Энергия (1.5) для однородного случая и соответствующая обобщенная мощность $Q(\lambda^2)$ показаны на Рис. 1.1(с) и 1.1(д). Как видно на Рис. 1.1(д), система может существовать долгое время в окрестности устойчивых состояний

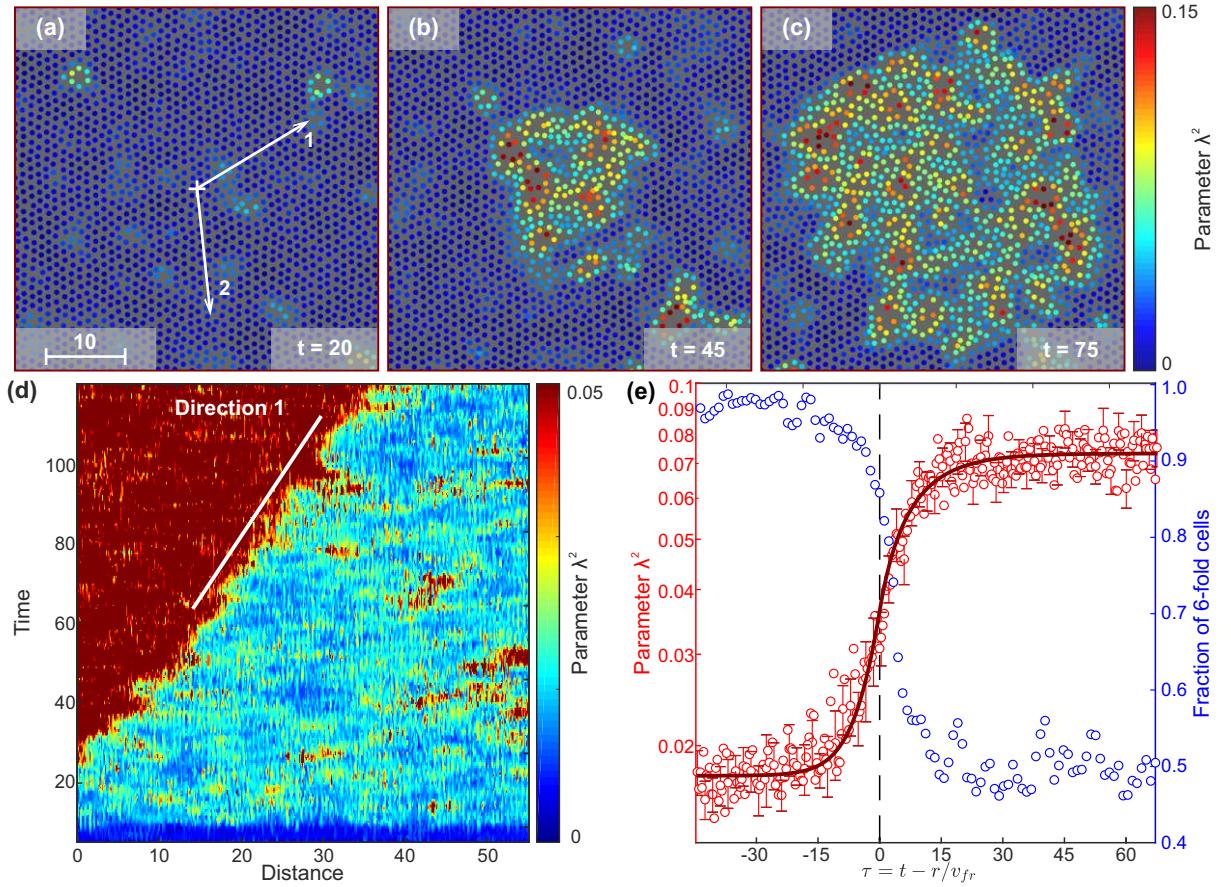


Рис. 1.3. Автомодельный λ^2 -профиль распространяющегося фронта плавления в перегретом кристалле, наблюдаемый при МД-моделировании: Описание такое же, как на Рис. 1.2.

с $\lambda^2 = \lambda_{1,2}^2$, тогда как пороговое значение $\lambda^2 = \lambda_*^2$ соответствует неустойчивой точке. Ниже будет показано, что решение уравнения (1.6) объясняет два важных явления, изучаемых в настоящем исследовании: (i) распространение автомодельных фронтов плавления в перегретых кристаллах, образованных частицами, движущимися в броуновском или ньютоновском динамическом режиме, и (ii) бифуркационное поведение различных λ^2 -флуктуаций (зародившейся плавления) в перегретом кристалле.

Если пренебречь влиянием теплового шума и полагать кривизну фронта плавления незначительной при его распространении, то это означает, что $\epsilon \simeq 0$ и в уравнении (1.6) можно записать $\nabla^2 = \partial^2 / \partial r^2$. В этом случае, самоподобный профиль (бегущей волны плавления) описывается функцией $\lambda^2(t - r/v_{\text{fr}}) \equiv \lambda^2(\tau)$ (где v_{fr} – скорость фронта), которая подчиняется уравнению:

$$\frac{\chi_{1,2}}{v_{\text{fr}}^2} \frac{d^2 \lambda^2}{d\tau^2} - \frac{d\lambda^2}{d\tau} - \gamma_{1,2}(\lambda^2 - \lambda_{1,2}^2) = 0, \quad (1.8)$$

учитывая, что $\lambda^2(\tau)$ и его производная $d\lambda^2/d\tau$ должны быть непрерывными в точке $\tau = 0$, где $\lambda^2 = \lambda_*^2$. Полученное уравнение идентично уравнению, которое возникает в задаче неравновесного плавления в комплексных (пылевых) плазменных кристаллах, а следовательно, решение уравнения (1.8) аналогично [1, 2]:

$$\frac{\lambda^2(\tau) - \lambda_1^2}{\lambda_*^2 - \lambda_1^2} = \begin{cases} e^{p_1\tau}, & \tau < 0; \\ 1 + (1 - e^{-p_2\tau}) p_1/p_2, & \tau > 0, \end{cases} \quad (1.9)$$

где $p_{1,2} = \left(\sqrt{1 + 4\gamma_{1,2}\chi_{1,2}/v_{\text{fr}}^2} \pm 1 \right) v_{\text{fr}}^2/2\chi_{1,2}$ – показатели в экспоненциальных ветвях решения до и после фронта плавления. В пределе $\tau \gg 1$, $\lambda^2(\tau) \rightarrow \lambda_2^2$, откуда следует, что $(\lambda_2^2 - \lambda_1^2) / (\lambda_*^2 - \lambda_1^2) = (1 + p_1/p_2)$. Скорость фронта плавления и показатели $p_{1,2}$ (неизвестные *aприори*) сложным образом определяются диффузией λ^2 , спецификой межчастичных взаимодействий и различием химических потенциалов на границе жидкость-твердое тело [15].

Первый вывод, следующий из уравнения (1.6) ($\epsilon = 0$), заключается в том, что самоподобный профиль $\lambda^2(\tau)$ представляет собой комбинацию двух экспоненциальных ветвей (1.9). Это утверждение может быть подтверждено на основе экспериментов с коллоидами NIPAm частиц. Эта коллоидная система ведет себя как модельная система твердых сфер [10, 15]. Модель твердых сфер представляет собой простейшее взаимодействие между двумя частицами с единственным ограничением: две частицы не могут проникать друг в друга. Все возможные конфигурации имеют нулевую потенциальную энергию, что означает, что свободная энергия полностью определяется энтропией. Следовательно, единственным параметром, определяющим фазовое состояние (и другие свойства системы), является объемная доля частицы $\phi = NV_p/V$, представляющая безразмерный аналог численной плотности частиц (где N – количество частиц, V_p – объем отдельной частицы, а V – полный объем системы). В то же время объемную долю можно регулировать с помощью лазерного нагрева коллоидной системы NIPAm в эксперименте, путем изменения объема частиц при нагреве.

Результаты эволюции поля λ^2 и автомодельных фронтов плавления в кристалле NIPAm показаны на Рис. 1.2. Для изучения распространяющихся фронтов плавления коллоидный ГЦК кристалл NIPAm частиц был нагрет при помощи лазерного излучения и был визуализирован слой, нормальный к направлению [111]. В этой плоскости частицы в ГЦК-кристалле формируют гексагональный кристалл, который разрушается во время плавления, как показано на

Рис. 1.2(а)-1.2(с), где частицы окрашены в соответствии со значениями λ^2 . В отличие от параметра Линдемана, λ^2 имеет конечное значение как в кристалле, так и в жидкости, и нечувствителен к выходу частиц из области наблюдения.

Эволюцию параметра λ^2 была проанализирована на разных расстояниях вдоль направления (1) на Рис. 1.2(а), таким же образом, как описано в работах [1, 2]. Эволюция λ^2 в направлении 1 показана на Рис. 1.2(д). На представленных графиках видно образование зародыша жидкости с радиусом $\simeq 15 \mu\text{m}$ и его последующий рост, что отображается в виде перехода от синей к красной области в λ^2 . Сплошная белая линия соответствует скорости фронта плавления $v_{\text{fr}} \simeq 0.05 \mu\text{m/s}$.

Наблюдаемый режим плавления был описан в работе [15] как *промежуточный перегрев*. В этом режиме рост жидкого зародыша аналогичен таковому при слабом перегреве (фронт плавления распространяется последовательно, с редкими "скачками вызванными зарождением новых зародышей перед фронтом), но несмотря на это, скорость фронта зависит от величины характеризующей степень "перегрева" $\Delta\phi = \phi_m - \phi$ нелинейно, где $\phi_m = 54,5\%$ – объемная доля соответствующая плавлению. Чтобы обосновать это, были использованы частицы с диаметром в ~ 1.33 раза больше, чем в работе [15] ($1.04 \mu\text{m}$ против $0.78 \mu\text{m}$ при 25°C), тогда как v_{fr} пропорционален размеру частиц. Учитывая соответствие экспериментов с частицами разного размера, в рассмотренном случае получается $\Delta\phi = \phi_m - \phi \simeq 3.5\%$ (это соответствует $v_{\text{fr}} \simeq 0.05/1.33 = 0,037 \mu\text{m/s}$ для более мелких частиц, см. Рис. 3с в работе [15]). Кроме того, эволюция поля λ^2 на Рис. 1.2 наглядно демонстрирует набор особенностей, присущих промежуточному перегреву, включая спонтанное образование и исчезновение малых (нездеспособных) зародышей, а также сильных колебаний фронта на Рис. 1.2 (д), вызванных тепловыми флуктуациями, вклад которых становится существенным для системы в окрестности фазового перехода, в соответствии с результатами, приведенными в работах [16, 17].

Для получения параметров автомодельного λ^2 -профиля, необходимых для последующего сравнения с рассматриваемой моделью, были усреднены временные зависимости $\lambda^2(\tau) \equiv \lambda^2(t - r/v_{\text{fr}})$, рассчитанные на разных расстояниях от центра, показанного крестом на Рис. 1.2(а) (10 точек, равномерно распределенных по линии 1, от 20 до $30 \mu\text{m}$). Экспериментально полученный профиль для $\lambda^2(\tau)$ показан на Рис. 1.2 (е) красными точками. Синие символы обозначают

количество ячеек с 6 гранями в плоскости анализа. Сплошная красная линия – самоподобный профиль, полученный с использованием уравнения (1.9), параметры которого ($p_{1,2}$ и λ_*^2) были найдены методом наименьших квадратов, при минимизации расхождений между экспериментальными и теоретическим точками (λ_1^2 рассчитано при анализе кристалла перед плавлением). Таким образом были определены значения λ^2 , соответствующие кристаллическому, жидкому и пороговому состояниям: $\lambda_1^2 \simeq 0.015$, $\lambda_2^2 \simeq 0.07$ и $\lambda_*^2 \simeq 0,025$ соответственно.

Теоретический автомодельный профиль (красная линия на Рис. 1.2 (e)) хорошо согласуется с экспериментальными данными, что подтверждает предложенную самосогласованную λ^2 -модель. Точка перехода (вертикальная пунктирная линия на Рис. 1.2 (e)) между экспоненциальными ветвями профиля λ^2 показывает точную корреляцию с началом интенсивного спада в доле 6-угольных ячеек Вороного в плоскости анализа, это указывает на то, что структура разрушается и эволюционирует от низкого к высокому λ^2 -состоянию, как было объяснено на примере Рис. 1.1.

Распространение фронтов плавления – медленный процесс по сравнению с характерным временем движения отдельных частиц. Это означает, что описание в терминах медленно флуктуирующего λ^2 -поля должно быть применимым как в коллоидах, демонстрирующих броуновский режим движения отдельных частиц, так и в системах с ланжевеновской динамикой. Чтобы подтвердить, что все ключевые особенности, наблюдаемые в случае колloidных систем, присутствуют и в атомарных кристаллах было выполнено моделирование аналогичного процесса методом МД с термостатом Ланжевена и слабым затуханием. При параметрах выполненного МД-моделирования плотность системы при плавлении и кристаллизации (в безразмерных единицах) составляет $n_m = 0,93$ и $n_f = 0,88$, соответственно [18]. Следовательно, ступенчатое изменение диаметра частиц в проведенных расчетах можно оценить как $(n_f/n)^{1/3} - 1 \simeq 0.5\%$ ($n = 0.867$), это позволяет вычислить падение эффективной объемной доли частиц относительно ее значения, соответствующего плавлению, как $\Delta\phi \simeq (n_m/n)^{1/3} - 1 \simeq 2.4\%$. Полученное значение близко к режиму промежуточного перегрева, обсуждаемому в работе [15].

Результаты проведенного МД-моделирования автомодельных фронтов плавления в перегретом кристалле частиц с IPL18 взаимодействием представлены на Рис. 1.3. Параметры профиля λ^2 на Рис. 1.3 (e) немного отличаются по срав-

нению с Рис. 1.2(е). Полученные значения λ^2 в кристаллическом, жидким и пороговом состояниях равны $\lambda_1^2 \simeq 0.01$, $\lambda_2^2 \simeq 0.07$, и $\lambda_*^2 \simeq 0.035$, соответственно. Значения λ_*^2 , полученные в МД и в эксперименте, хорошо согласуются с критерием Линдемана для ближайших соседей [4]. В частности, $L \simeq \sqrt{\lambda_*^2/2}$, что дает около 11% и 13% для экспериментов и моделирования, соответственно.

Таким образом, несмотря на различные динамические режимы, результаты моделирования методом МД демонстрируют высокий уровень сходства с коллоидным экспериментом. Более того, флуктуации фронта плавления при моделировании очень похожи на экспериментальные и согласуются с предыдущими исследованиями [15] в терминах предложенного λ^2 -подхода.

Как известно, процесс зародышеобразования при плавлении состоит из трех стадий [15]: (i) пребывание перегретого кристалла в метастабильном состоянии до образования критических зародышей (например, дефектов [19] или петель диффундирующих частиц [20]), (ii) образование критических зародышей [10, 21, 22], (iii) рост посткритических зародышей (изображено на Рис. 1.2 и 1.3). Флуктуации λ^2 , обусловленные наличием в уравнении (1.6) источника теплового шума $\xi(t, \mathbf{r})$, влияют на распространение фронта плавления. Это вызвано высокой восприимчивостью системы к флуктуациям вблизи фазового перехода. Переход происходит при $\lambda_{\text{cr}}^2 = \lambda_*^2$, и некоторые флуктуации вблизи фронтов плавления влияют на распространение фронта, как показано на Рис. 1.2 (d) и 1.3 (d). Однако флуктуации λ^2 на начальных этапах зарождения могут повлиять на эволюцию системы еще сильнее.

Чтобы проиллюстрировать нетривиальное бифуркационное поведение модели (1.6), чувствительной к эффектам теплового шума и структуре исходного λ^2 -распределения, было рассмотрено и численно решено стохастическое дифференциальное уравнение в частных производных, следующее из уравнения (1.6) и (1.7):

$$\begin{aligned} \partial_t \lambda^2 &= \nabla^2 \lambda^2 + Q(\lambda^2) + \varepsilon^{1/2} \xi(t, \mathbf{r}), \\ Q(\lambda^2) &= -(\lambda^2 - \lambda_1^2) + (\lambda_2^2 - \lambda_1^2) \eta(\lambda^2 - 1), \end{aligned} \quad (1.10)$$

где λ^2 нормировано на λ_*^2 , $\lambda^2 / \lambda_*^2 \rightarrow \lambda^2$, время $t\gamma \rightarrow t$, и расстояние $r\sqrt{\gamma/\chi} \rightarrow r$, и для простоты предполагается, что $\chi_{1,2} = \chi$, $\gamma_{1,2} = \gamma$; $\eta(s) = (1 + \exp(-100s))^{-1}$ – это сглаженная ступенчатая функция Хевисайда, и $\langle \xi(t, \mathbf{r}) \xi(t', \mathbf{r}') \rangle = \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Таким образом, в уравнении (1.10) свободными параметрами оста-

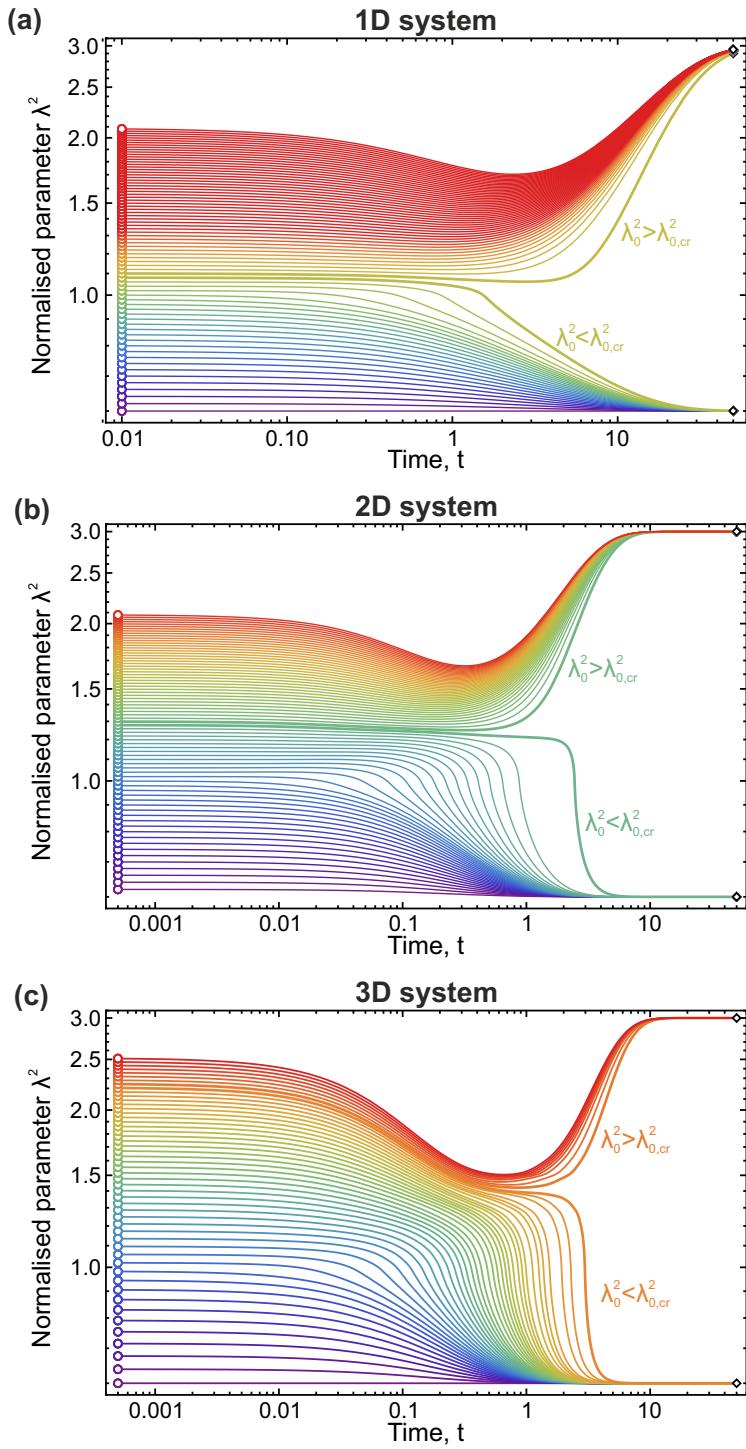


Рис. 1.4. Бифуркационное поведение при различных начальных флуктуациях (1.11), описываемое самосогласованной моделью эволюции λ^2 : Зависимости $\lambda^2(t, 0)$ при начальных значениях $\lambda^2(0, 0) \equiv \lambda_0^2 \gtrless \lambda_{0,\text{cr}}^2$ показаны для (а) 1D, (б) 2D и (в) 3D систем. Бифуркационное поведение отчетливо себя проявляет, благодаря качественному изменению вида $\lambda^2(t, 0)$ при малом изменении начального состояния в окрестности $\lambda_{0,\text{cr}}^2$.

ются величина теплового шума ε и нормированные параметры $\lambda_{1,2}^2$. Расчет был выполнен при значениях $\lambda_1^2 = 0.6$ и $\lambda_2^2 = 3.0$, полученных из эксперимента.

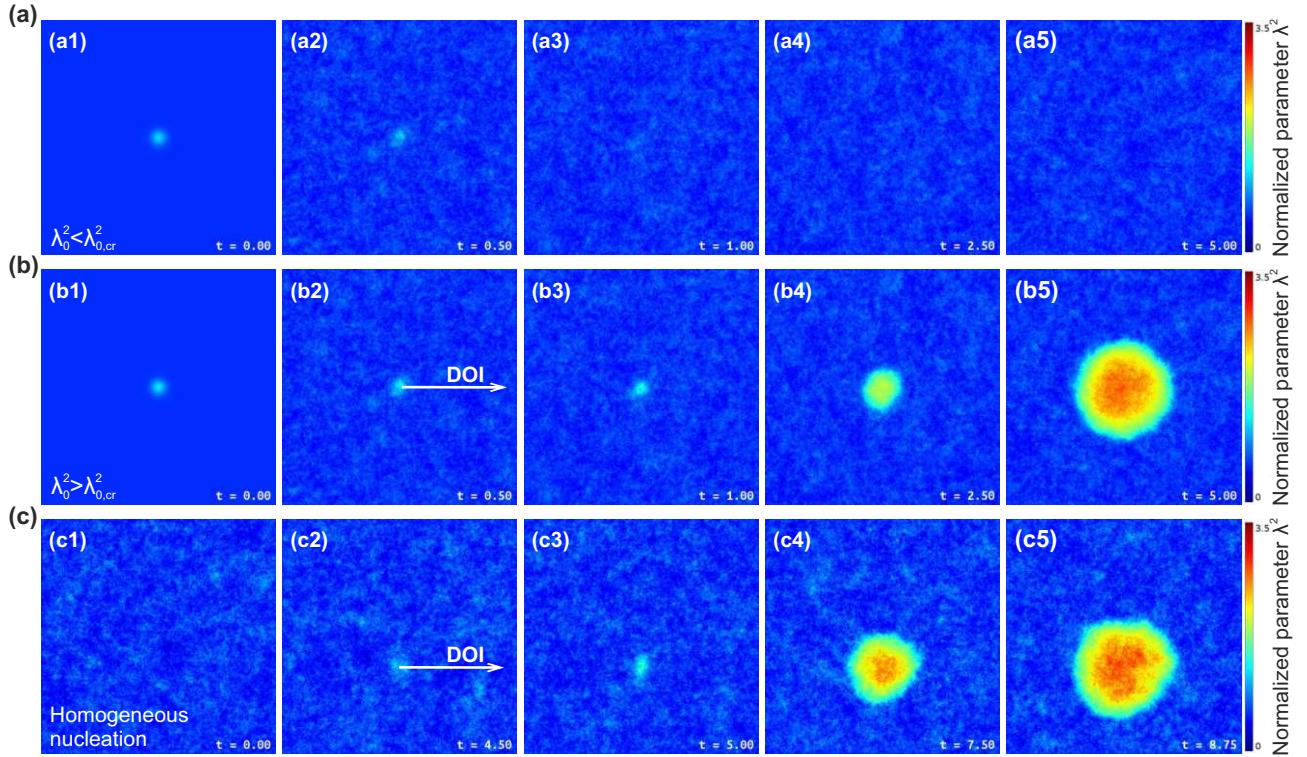


Рис. 1.5. Эволюция различных начальных λ^2 -флуктуаций и спонтанное зародышеобразование в однородной системе: Последовательность снимков эволюции (а) докритической и (б) сверхкритической начальной флуктуации λ^2 и (с) спонтанного зарождения из-за теплового шума.

Уравнение (1.10) было решено с использованием гауссовых начальных распределений λ^2 :

$$\lambda^2(0, \mathbf{r}) = \lambda_1^2 + \delta\lambda^2 \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{l^2}\right), \quad (1.11)$$

где величина $\delta\lambda^2$ изменялась в диапазоне от 0 до 1.5, а $l^2 = 0.4$ в 1D и $l^2 = 1$ в 2D случае. Размеры системы были выбраны равными 20 и 20×20 в 1D и 2D случае соответственно, и на ее границах поддерживались фиксированные значения $\lambda^2 = \lambda_1^2$. Уравнение (1.10) решалось с помощью экспоненциальной схемы Эйлера [23], используя временной шаг $\Delta t = 10^{-3}$ ($\Delta t = 5 \times 10^{-4}$) и 2048 (512×512) собственные функции в 1D (2D) случае. В трехмерном случае мы рассматривали систему с размерами $31.62 \times 31.62 \times 31.62$, используя временной шаг $\Delta t = 5 \times 10^{-4}$ и собственные функции $128 \times 128 \times 128$.

Следует отметить, что говоря о размерах задачи, мы имеем в виду симметрию ядер. Таким образом, уравнения записываются в одинаковой форме для двухмерных или трехмерных систем плавления, а различие связано с формой операторов ∇^2 в двухмерном и трехмерном случаях в уравнении (1.10). Та-

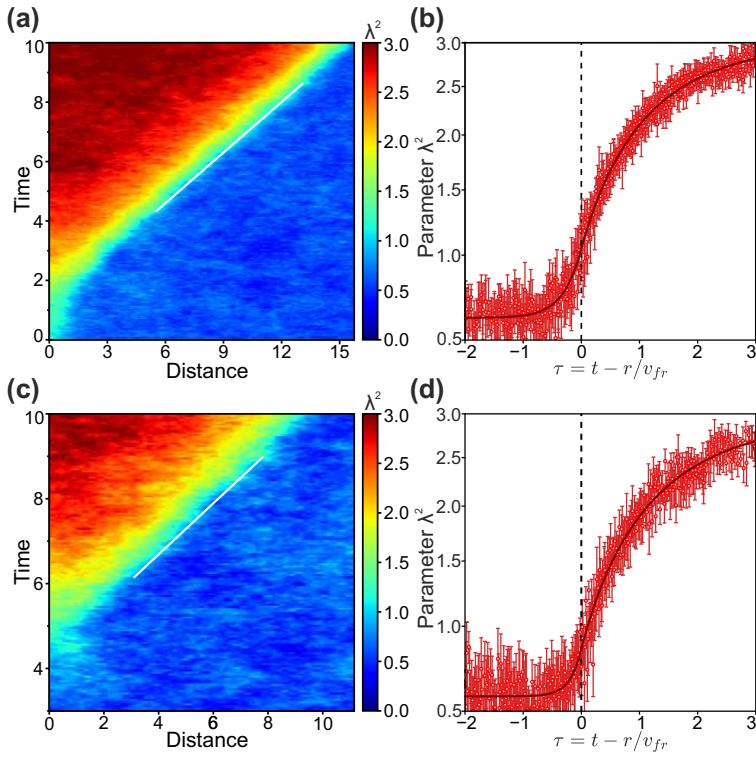


Рис. 1.6. Автомодельные фронты при росте сверхкритического и спонтанно образовавшегося зародыша: Эволюция поля λ^2 в радиальных направлениях, показанных белыми стрелками на Рис. 1.5 (b2) и 1.5 (c2) для (a, b) сверхкритических и (c, d) спонтанно образованных начальных флуктуаций. Графики (a, c) и (b, d) получены таким же образом, как (d, e) на Рис. 1.2 и 1.3.

ким образом, настоящие результаты соответствуют 3D перегретым кристаллам. Представленные результаты для одномерного и двухмерного случаев следует рассматривать как трехмерную систему с плоским фронтом плавления, движущимся в одном направлении, и цилиндрически расширяющимся, соответственно.

Для иллюстрации бифуркационного поведения, приводящего к зарождению и формированию устойчивых фронтов плавления, рассмотрена эволюция поля λ^2 с начальным распределением (1.11) при различных значениях $\delta\lambda^2$. Результаты при $\varepsilon = 0$ для случаев 1D, 2D и 3D систем представлены на Рис. 1.4. Временные зависимости $\lambda^2(t, 0)$ показаны на Рис. 1.4. В зависимости от величины $\delta\lambda^2$ (или $\lambda_0^2 \equiv \lambda^2(0, 0) = \lambda_1^2 + \delta\lambda^2$), решение демонстрирует бифуркационное поведение с критическими значениями $\lambda_{0,\text{cr}}^2 \simeq 1.09$ в 1D случае, $\lambda_{0,\text{cr}}^2 \simeq 1.29$ в 2D и $\lambda_{0,\text{cr}}^2 \simeq 2.2$ в 3D системе. Флуктуации с $\lambda_0^2 < \lambda_{0,\text{cr}}^2$ исчезают, система стремится к (кристаллическому) состоянию с малым λ^2 , а флуктуации с $\lambda_0^2 > \lambda_{0,\text{cr}}^2$ переходят в состояние с большим λ^2 (жидкость). При $\lambda_0^2 > \lambda_{0,\text{cr}}^2$ бифуркационное поведение

также зависит от начального значения λ_0^2 , и это наиболее очевидно для верхних кривых на Рис. 1.4(a) и 1.4(b), для которых характерно уменьшение значения λ_0^2 на начальном этапе эволюции, за которым следует резкий рост с переходом в жидкое состояние. Ниспадающее начальное падение отражает передачу энергии соседям от центральных частиц в исходном узле $\lambda^2(0, 0)$. Мы видим, что наибольшая начальная λ^2 – флюктуация, способная вызвать фазовый переход, соответствует трехмерным ядрам. Это ожидается, поскольку образование зародышей регулируется взаимодействием между процессами формирования поверхности (связанными с членом $(\nabla \lambda^2)^2$ в уравнении (1.5)) и высвобождением свободной энергии (описывается источником $Q(\lambda^2)$ в процессе эволюции системы).

Слабый тепловой шум незначительно влияет на эволюцию окологритических начальных состояний. Критические значения $\lambda_{0,\text{cr}}^2$ зависят от конкретного выбора профиля начальной флюктуации (что связано с градиентами λ^2) и (немного) от размерности системы. Однако бифуркации делают задачу существенно нелинейной: результирующий сценарий эволюции λ^2 определяется балансом между эффектами генерации и диссипации λ^2 в уравнении (1.10). В общем случае, из-за кривизны пространственно-неоднородных λ^2 -флюктуаций (цилиндрический или сферический зародыш), $\lambda_{\text{cr}}^2 > \lambda_*^2$.

Эффекты теплового шума проиллюстрированы на Рис. 1.5 на основе результатов, полученных при различных начальных флюктуациях, а также для случая спонтанного (индуцированного тепловыми флюктуациями) зародышеобразования в гомогенной системе. Рис. 1.5(a) и 1.5(b) демонстрируют снимки временной эволюции флюктуаций с $\lambda_0^2 \leq \lambda_{0,\text{cr}}^2$. Эти результаты соответствуют случаям $\lambda_0^2 = 1.28$ и 1.3 на Рис. 1.4(c) при $\varepsilon = 10^{-4}$. Начальные условия расчета показаны на Рис. 1.5(a1), 1.5(b1), тогда как эволюция систем проиллюстрирована на Рис. 1.5(a2-a5) и 1.5(b2-b5). Видно, что тепловой шум может влиять на форму окологритического зародыша и форму фронта плавления, как показано на Рис. 1.5(b4). Однако на следующих этапах эволюции, зародыши становятся симметричными, как показано на Рис. 1.5(b5). Такое же поведение наблюдалось в экспериментах по росту жидких зародышей при гомогенном плавлении коллоидных кристаллов [15].

Процесс самопроизвольного зародышеобразования в изначально однородном случае показан на Рис. 1.5(c). Эти результаты иллюстрируют численное

решение уравнения (1.10) при однородном начальном распределении $\lambda_0^2 = 0.6$ и при $\varepsilon = 5.8 \times 10^{-4}$. При достаточно сильном тепловом шуме флюктуационный механизм обеспечивает спонтанное образование критического зародыша, показанного на Рис. 1.5(с3). Рост зародышей сопровождается формированием жидкого зародыша перед фронтом плавления, таким же образом, как это наблюдается в экспериментах и моделировании методом МД.

Результаты моделирования эволюции λ^2 , показанные на Рис. 1.5(б) и 1.5(с), были обработаны в выбранных направлениях (обозначены на Рис. 1.5 белыми стрелками), таким же образом, как это было сделано с экспериментальными и МД данными, показанными на Рис. 1.2 и 1.3. Результаты обработки, представленные на Рис. 1.6(а) и 1.6(б), соответствуют росту критического зародыша, показанному на Рис. 1.5(б). На Рис. 1.6(а) отчетливо видно формирование фронта плавления из исходного зародыша. Аналогичное поведение наблюдалось экспериментально в комплексной (пылевой) плазме, как описано в работе [14], что подтверждает найденную здесь аналогию.

После того как фронт плавления сформирован, λ^2 -профиль описывается двумя экспоненциальными ветвями, как это и ожидалось (сплошная красная линия на рис. 1.6(б)). Результаты для гомогенного зародышеобразования (рис. 1.5(с)) показаны на Рис. 1.6 (с) и 1.6(д). В этом случае поле λ^2 сильно флюктуирует из-за повышенного теплового шума, и фронт плавления немного более размыт в пространстве (зеленая полосой на рис. 1.6(с)), но общее поведение аналогично Рис. 1.6(а) и 1.6(б). Таким образом, самосогласованность предложенной λ^2 -модели становится наглядно продемонстрированной: экспериментальные результаты, представленные на Рис. 1.2 и 1.3 и описанные уравнением (1.6), воспроизводятся на рисунках 1.5 и 1.6, полученных на основе уравнения (1.10).

Тенденции, которые мы наблюдали для эволюции двумерных ядер, качественно такие же, как и в трехмерном случае, когда мы рассматриваем сферические ядра, как показано на Рис. 1.7 и 1.8. Здесь поперечные сечения системы показаны на Рис. 1.7(а) и 1.7(б), чтобы проиллюстрировать зарождение суб- и сверхкритических ядер при $\lambda_0^2 = 2.21$ и $\lambda_0^2 = 2.23$ соответственно. Общая картина эволюции кластера полностью такая же, как и в случае 2D. Случай гомогенного зародышеобразования показан на рис. 1.7(с), где видно, что сильные тепловые флюктуации могут образовывать активированный кластер, способный к инду-

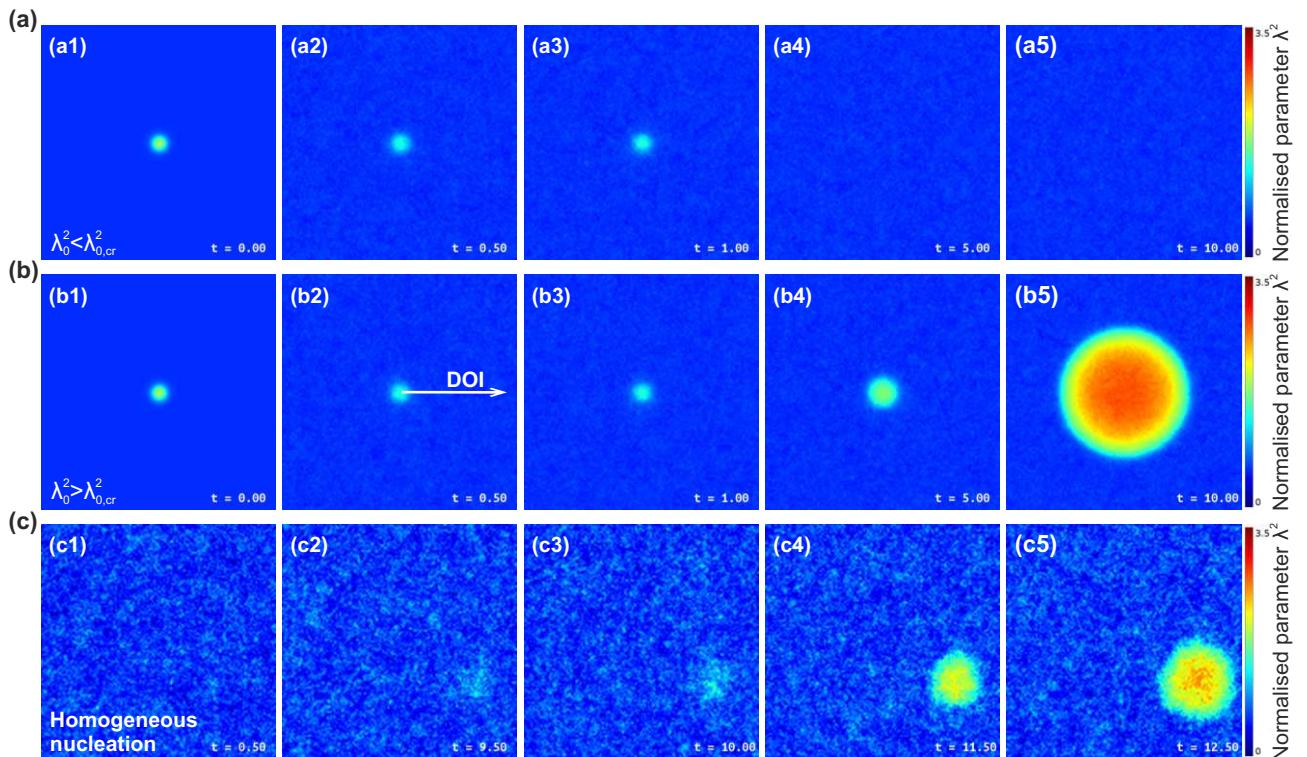


Рис. 1.7. Эволюция различных начальных трехмерных (сферических) λ^2 -флуктуаций (ядер) и спонтанное зарождение в однородной системе: Последовательные кадры иллюстрируют эволюцию (а) докритической и (б) сверхкритической λ^2 -флуктуации (ядра) и спонтанное зарождение ядра из-за теплового шума.

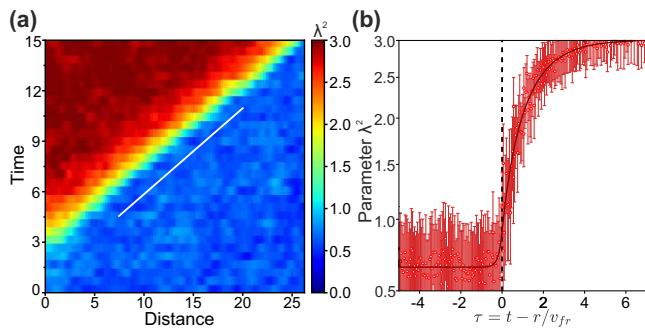


Рис. 1.8. Автомодельный фронт при росте ядра в трехмерной системе: Эволюция λ^2 - поля в радиальных направлениях, показанных белыми стрелками на Рис. 1.7(b2) для сверхкритического ядра. (а) и (б) получены таким же образом, как (д, е) на Рис. 1.2 и 1.3.

цированию фазового перехода через распространяющиеся фронты плавления. Последний проиллюстрирован на Рис. 1.8 так же, как на Рис. 1.6(a) и 1.6(b). На Рис. 1.8(а) видно, что после образования зародыша оно растет линейно. λ^2 -профиль на больших расстояниях от центра зародыша образование рассчитывался так же, как на Рис. 1.2, 1.3 и 1.6, и результат показан на Рис. 1.8(б): опять же,

λ^2 – профиль состоит из двухэкспонентных ветвей (показаны сплошной красной линией) в полное согласие с нашими экспериментами и результатами МД, обсуждавшимися ранее. Таким образом, предложенная модель среднего поля последовательно описывает зарождение и бифуркационное поведение λ^2 - поля в 1D, 2D и 3D системах.

В итоге, в рамках первого этапа настоящего проекта предложена модель среднего поля, для описания плавления, основанная на новом параметре порядка λ^2 – среднеквадратичном отклонении расстояний между частицами в соседних ячейках Вороного. Поведение поля λ^2 было проанализировано с использованием нестационарного уравнения Гинзбурга-Ландау с тепловым шумом и источниками. Показано, что разработанная модель демонстрирует существенно нелинейное поведение, в то время как слагаемые в уравнениях имеют ясный физический смысл в контексте анализа плавления кристаллов. Это было продемонстрировано путем анализа экспериментальных данных с использованием систем с разными режимами динамики движения частиц – броуновским в коллоидах и ньютоновским в MD моделировании, а так же на основе последующего сравнения с моделью, демонстрирующей превосходное описание распространения фронтов плавления и их структуры. Кроме того, будучи по своей сути микроскопической, предложенная модель позволяет с высокой степенью детализации изучать зародышеобразование в различных режимах перегрева (в зависимости от величины теплового шума) и эволюцию реалистичных жидких зародышей, которые могут принимать самые разные сложные формы.

При помощи экспериментов с плавлением коллоидных кристаллов NIPAm частиц и МД-моделирования перегретых кристаллов типа твердой сферы, образованных частицами с IPL18 взаимодействием, доказано, что профиль λ^2 стационарных фронтов состоит из двух экспоненциальных ветвей. Предложенная модель демонстрирует бифуркационное поведение, присущие начальным стадиям процесса зародышеобразования, и позволяет полностью восстановить процесс зародышеобразования в гомогенной системе и кинетику фронта плавления. Удалось обнаружить, что предложенная модель обеспечивает четкую аналогию между фронтами плавления в перегретых коллоидных и атомарных кристаллах и неравновесным плавлением в комплексной (пылевой) плазме, а также с фронтами реакции в экзотермических химически реактивных средах. Таким образом, предложенная теоретическая модель может послужить основой

для изучения широкого круга явлений в различных системах, от атомных и молекулярных до коллоидных и белковых систем.

Процесс зародышеобразования в перегретых кристаллах, кинетика образования и роста жидких зародышей и структура устойчивых фронтов плавления представляют собой центральные проблемы для понимания плавления кристаллов. Представленные результаты являются существенным шагом вперед, предоставляя простой и эффективный инструмент для изучения процессов зародышеобразования и плавления в перегретых кристаллах различной природы.

ГЛАВА 3

Диффузия на жидкых бинодальях: влияние дальнодействия силы притяжения

В этой работе мы используем моделирование молекулярной динамики для расчета фазовых диаграмм обобщенных систем Леннарда-Джонса с различными показателями притяжения. Оценены коэффициенты диффузии и подвижности (обратной диффузии) и проанализированы спектры коллективного возбуждения на жидких бинодалиях. Отмечено, что зависимость коэффициента подвижности от температуры является линейной в широком диапазоне температур, а ее наклон увеличивается с увеличением показателя притяжения. В начале нелинейной зависимости подвижности от температуры дисперсионные соотношения коллективных возбуждений жидкости обнаруживают переход от колебательного к монотонному ходу.

2.1. Введение

Диффузия играет важную роль в различных процессах переноса массы, начиная от науки и техники и заканчивая живой природой. Он играет решающую роль в биологических процессах [24, 25], а также в механизмах и кинетике химических реакций. Знание механизмов диффузии позволит добиться значительного прогресса в новых биотехнологиях и медицине, решить важные проблемы химической и фармакологической промышленности и не только [26].

Процесс диффузии очень хорошо изучен в газах и твердых телах. Например, очень подробное знание процесса диффузии достигается в кристаллических системах [27] из-за его практической важности в металлургии для легирования [28–30] и эксплуатации полупроводниковой электроники [31, 32].

Наше понимание процесса диффузии в жидкостях остается довольно ограниченным и фрагментарным, хотя за прошедшие годы был достигнут некоторый прогресс [33–36]. Существуют приближенные скейлинги и соотношения, которые могут с разной степенью точности описывать диффузию в разных системах. Пожалуй, простейшей оценкой температурной зависимости коэффициента диффузии в жидкости является закон Аррениуса [37]. Однако пренебрежение динамической вязкостью и другими особенностями реального потенциала взаимодействия делает его непригодным для точного определения коэффициента

диффузии в широком диапазоне температур. Среди других полезных соотношений, касающихся диффузии в жидкостях, можно упомянуть избыточное энтропийное масштабирование коэффициентов переноса [38–40], их скейлинги температуры замерзания и плотности [41–44], а также соотношение Стокс–Эйнштейна между коэффициентами вязкости диффузии и сдвига [45–49]. Существуют методы, позволяющие достаточно точно прогнозировать диффузию в конкретных системах, в том числе в широком интервале температур, вплоть до критической точки и в закритической области [50–52]. Доступны обширные результаты численного моделирования [53, 54]. В настоящее время применяются методы машинного обучения [55]. Однако остаются открытыми такие важные вопросы, как влияние потенциала взаимодействия между частицами на температурную зависимость коэффициента диффузии и насколько важны корреляции между спектрами возбуждения частиц и транспортными свойствами.

В этой статье, используя метод молекулярной динамики (МД), мы моделируем обобщенные системы Леннарда-Джонса с различными показателями притяжения. Рассчитаны температурные зависимости подвижности частиц (коэффициента обратной диффузии) на бинодали жидкости. Нашей основной целью является установление связи между диффузией, размахом межчастичного притяжения и свойствами коллективных возбуждений в простых жидкостях.

2.2. Методы

Мы анализируем транспортные свойства и их связь с коллективными модами на жидких бинодальях. для систем, взаимодействующих через обобщенный потенциал Леннарда-Джонса (LJ_{n-m}):

$$U_{n-m}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right] \quad (2.1)$$

где ϵ и σ — характерные масштабы энергии и длины соответственно. На протяжении всей статьи используются приведенные единицы измерения температуры $T/\epsilon \rightarrow T$, расстояния $r/\sigma \rightarrow r$ и плотности $\rho\sigma^3 \rightarrow n$.

Мы рассмотрели потенциалы LJ12-4, LJ12-5, LJ12-6 и LJ16-6. Мы также смоделировали этан [56], чтобы сравнить полученные результаты для LJ_{n-m} с результатами для системы, в которой взаимодействия не являются сферически-симметричными. В выбранной модели молекула этана рассматривается

как пара жестко связанных радикалов CH_3 , взаимодействующих с радикалами других молекул через потенциал [56]:

$$U_{\text{ethane}}(r) = \tilde{\varepsilon} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{16} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2.2)$$

где $\tilde{\varepsilon} = 0,69396$ ккал/моль и $\sigma = 3,783\text{\AA}$.

Все МД-симуляции были выполнены в ансамбле NVT (N, V и T - количество частиц, объем системы и температура соответственно) с периодическими граничными условиями с использованием пакета моделирования LAMMPS [57]. На первом этапе были рассчитаны линии бинодали по ссылкам [58, 59]. Исходное состояние системы формировалось в два этапа: (i) кубический ящик моделирования заполнялся равновесным кристаллом (в нашем случае ГЦК) из N частиц с плотностью, соответствующей близкому к нулю давлению; (ii) окно моделирования было расширено в направлении осей x так, чтобы окончательная средняя плотность системы ρ_a стала равной значениям, указанным в таблице 2.1. Результатирующее начальное состояние показано на рис. 2.1(a). Затем температура системы линейно увеличивалась от T_{start} до T_{stop} в течение n_{step} шагов моделирования с временным шагом Δt . Конденсированная фаза в какой-то момент начинает испаряться, образуя сосуществование газа и конденсата, если температура ниже критической, как показано на рис. 2.1(b). Принципиально то, что полученное таким образом состояние системы почти всегда имеет границы фаз, ортогональные оси x . В результате плотности ρ_g и ρ_c газовой и конденсированной фаз соответственно могут быть рассчитаны путем подгонки профиля плотности $\rho(x)$ выражением [58, 59]:

$$\rho(x) = \frac{\rho_l + \rho_g}{2} - \frac{\rho_l - \rho_g}{2} \tanh\left(\frac{|x| - L}{\delta}\right), \quad (2.3)$$

где L — половина площади, занимаемой жидкой фазой, а δ — характерная ширина границы раздела. Пример профиля плотности системы и его аппроксимация уравнением (2.3) показаны на рис. 2.1(c) гистограммой и красной линией соответственно. Параметры моделирования для рассмотренных моделей сведены в табл. 2.1.

Вблизи критической температуры расчет плотности газа и жидкости становится затруднительным из-за усиленных флуктуаций плотности. Однако положение критической точки на фазовой диаграмме можно вычислить, аппрок-

Potential	ρ_a	r_c	T_{start}	T_{stop}	n_{step}	Δt
Значения в безразмерных единицах:						
LJ12-4	0.25	15.0	1.0	5.5	3×10^6	5×10^{-4}
LJ12-5	0.25	10.0	0.8	2.4		
LJ12-6	0.35	8.0	0.5	1.4		
LJ16-6	0.31	8.0	0.8	1.6		
Единицы измерения СИ:						
Ethane	$0.22 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	25 \AA	80 K	320 K	2×10^6	2 фс

Таблица 2.1. Параметры, используемые в МД-моделировании для бимодальных расчетов: где ρ — средняя плотность системы, r_c — радиус отсечки, T_{start} и T_{stop} — начальная и конечная температуры моделирования, соответственно, n_{step} — количество шагов моделирования, а Δt — временной шаг.

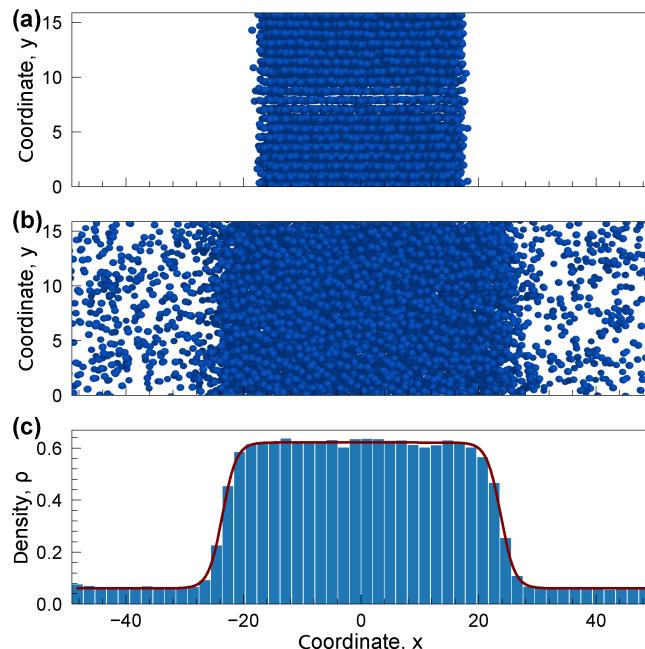


Рис. 2.1. (a) Система частиц для расчета фазовой диаграммы. Система частиц с потенциалом взаимодействия LJ12-6 при температуре $T = 1.13$ в виде плоского слоя. (b) Профиль плотности системы вдоль оси x . Область с высокой плотностью представляет собой конденсат, с низкой - газ. Темно-красная линия представляет собой аппроксимацию профиля плотности уравнением (2.3).

симируя жидкостную и газообразную бинодальные ветви вблизи критической точки выражением:

$$\rho_l - \rho_g \simeq A\tau^\beta, \quad \rho_l + \rho_g \simeq a\tau + 2\rho_{CP}, \quad (2.4)$$

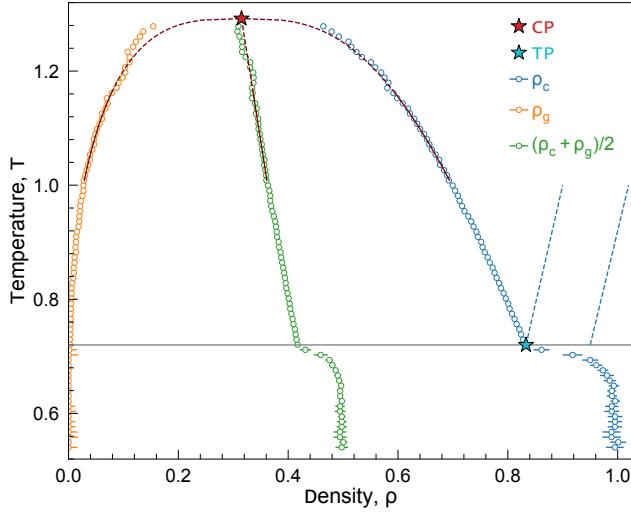


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма системы LJ12-6. Оранжевые и синие символы — плотности газа и конденсата, полученные путем подгонки данных МД по уравнению (2.3). Зеленые символы — это медиана $\rho_m = (\rho_g + \rho_c)/2$. Сплошная красная линия соответствует уравнению (2.4). Тройные и критические точки обозначены синими и красными звездочками соответственно.

где $\tau = T_{\text{CP}} - T$, T_{CP} и ρ_{CP} — температура и плотность в критической точке, β — критический индекс, A и a — свободные параметры. Критический индекс β зависит от класса универсальности системы, который определяется механизмами межчастичных взаимодействий [60]. В трех пространственных измерениях критический индекс $\beta_c = 0,5$ для потенциала LJ12-4, тогда как $\beta_c = 0,325$ для LJ12-5, LJ12-6, LJ16-6 и этан, согласно предыдущим результатам [56, 60, 61].

Пример полученных бинодалей для LJ12-6 и их околокритическая аппроксимация уравнением (2.4) показаны на рис. 2.2. Обратите внимание, что на конденсированной бинодали имеется явный излом (см. рис. 2.2), который указывает на падение плотности при плавлении и соответствует положению тройной точки. Полученные значения A и a аппроксимационного уравнения (2.4), а также плотности и температуры критических и тройных точек для рассматриваемых систем сведены в табл. 2.2.

Далее для расчета подвижности на конденсированной бинодали моделировались системы с плотностью и температурой, взятыми из полученных фазовых диаграмм. Для обобщенных леннард-ジョンсовских систем с $N = 4,0 \times 10^3$ моделировались шаги по времени $1,5 \times 10^5$. Для этана мы использовали $N = 1,065 \times 10^4$ молекул и проводили моделирование с временными шагами $7,0 \times 10^5$. Для релаксации системы использовались первые шаги по времени $5,0 \times 10^4$ для

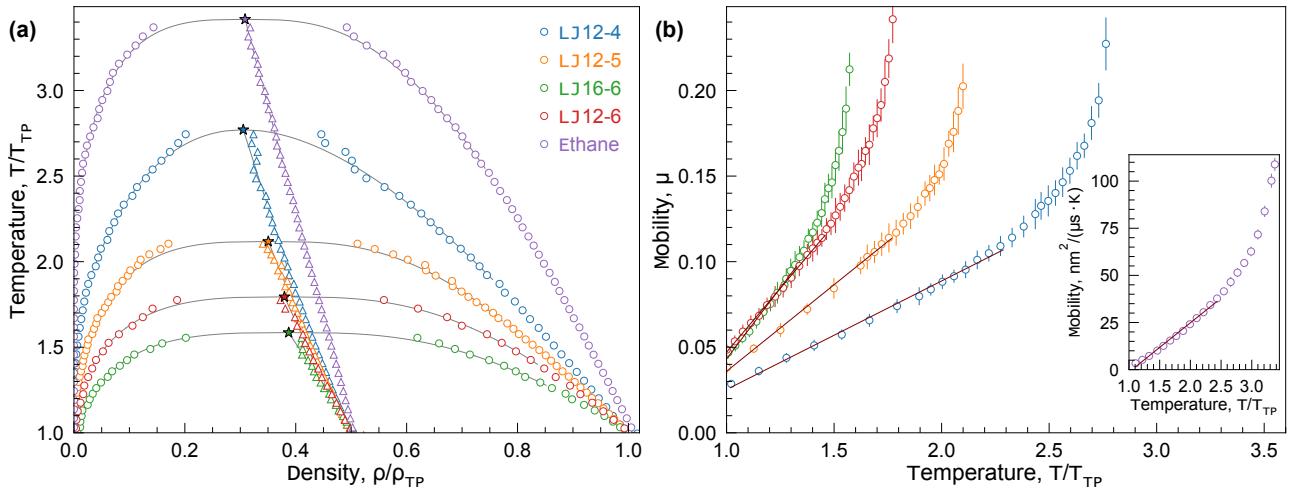


Рис. 2.3. (а) Фазовые диаграммы рассматриваемых систем. Фазовые диаграммы рассчитывались методом двухфазного моделирования, описанным в разделе 2.2. Цветные точки обозначают рассчитанные бинодали, треугольники обозначают срединные точки. Сплошные серые кривые показывают диапазон температур, используемый для аппроксимации и определения параметров в уравнении (2.4). Штриховые серые кривые соответствуют экстраполированным биноидам. (б) Температурная зависимость подвижности частиц. Подвижность частиц была рассчитана на жидких бинодальях с использованием метода, описанного в разделе 2.2. Точки, соответствующие экстраполированным бинодалим, отмечены серым цветом. Прямые линии соответствуют линейной аппроксимации подвижности. На вставке показана расчетная подвижность метана.

обобщенных LJ-систем и шаги $5,0 \times 10^5$ для этана. Остальные параметры были такими же, как и при расчете фазовых диаграмм.

Коэффициент самодиффузии D определялся по среднеквадратичному отклонению частиц:

$$\sigma^2(t) = \sum_{\alpha=1}^N (r_{\alpha}(t) - r_{\alpha}(0))^2 / N, \quad \sigma^2(t) = 6Dt, \quad (2.5)$$

где σ — среднеквадратичное отклонение, а t — время. Подвижность μ связана с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{D}{T}, \quad (2.6)$$

где T — температура системы.

Наконец, спектры возбуждения были получены с использованием обработ-

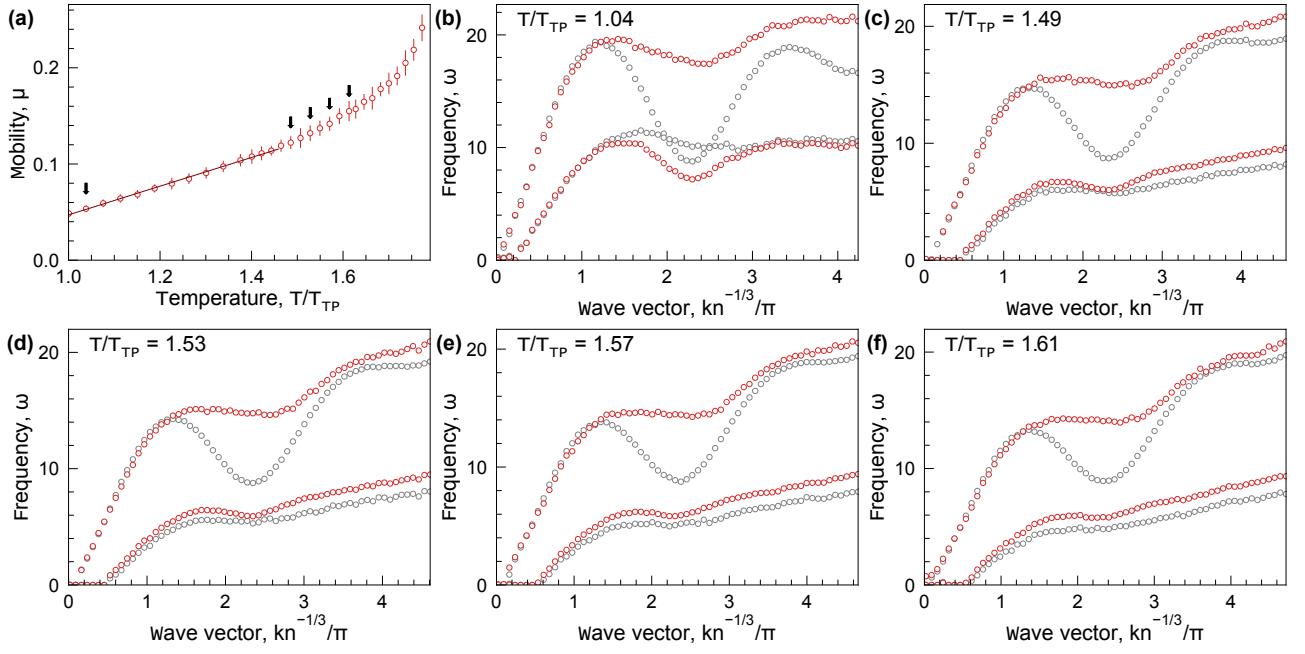


Рис. 2.4. (а) Температурная зависимость подвижности системы LJ12-6 вдоль жидкостной бинодали. Температуры, при которых рассчитывались спектры возбуждения, указаны черными стрелками. (б) - (ф) спектры возбуждения LJ12-6 систем. Спектры рассчитывались путем анализа скорости течения (уравнение (2.7)) так же, как в Ref. [63]. Красный цвет соответствует гибридным модам, серый — результатам анализа отдельных мод [63]. В левом верхнем углу указаны пониженные температуры.

ки тока скорости [62]:

$$C_{L,T}(\mathbf{q}, \omega) = \int dt e^{i\omega t} \text{Re} \langle \mathbf{j}_{L,T}(\mathbf{q}, t) \mathbf{j}_{L,T}(-\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (2.7)$$

где \mathbf{k} и ω — волновой вектор и частота, $\mathbf{j}_L = \mathbf{q}(\mathbf{j} \cdot \mathbf{q})/q^2$ и $\mathbf{j}_T = (\mathbf{j} \cdot \mathbf{e}_\perp)\mathbf{e}_\perp$ — продольная (L) и поперечная (T) компоненты тока частиц, $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t) = N^{-1} \sum_s \mathbf{v}_s(t) \exp(iqr_s(t))$ и $\mathbf{v}_s(t) = \dot{\mathbf{r}}_s(t)$ — скорость s -й частицы. Суммирование ведется по всем N частицам в системе. Усреднение по каноническому ансамблю обозначается $\langle \dots \rangle$. Анализ $C_{L,T}(\mathbf{q}, \omega)$ проводился по методикам, описанным в [63], что позволило получить дисперсионные соотношения продольной и поперечной мод.

МД-моделирование для расчета спектров возбуждения отличается от моделирования для подвижности только длительностью временного шага. Для LJ12-4 и LJ16-6 шаг по времени был выбран как $\Delta t = 1 \times 10^{-4} \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$, а для LJ12-5 и LJ12-6 шаг по времени составлял $\Delta t = 5 \times 10^{-4} \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$.

2.3. Результаты

Результаты расчета границ сосуществования газа и жидкости показаны на рис. 2.3(а). Цветные точки обозначают бинодали, треугольники соответствуют срединным точкам. Точки, которые использовались для аппроксимации [с использованием уравнения (2.4)], выделены сплошной серой линией. Экстраполированные бинодали обозначены пунктирной серой линией. Для каждой рассматриваемой системы температура и плотность выражаются в единицах температуры и плотности тройной точки соответственно. Последние значения вместе с параметрами критических точек приведены в Таб. 2.2.

LJn-m	T_{CP}	ρ_{CP}	T_{TP}	ρ_{TP}	A	a
LJ12-4	4.85	0.291	1.75	0.952	0.559	0.107
LJ12-5	2.18	0.304	1.03	0.867	0.804	0.208
LJ12-6	1.29	0.315	0.72	0.830	1.002	0.326
LJ16-6	1.55	0.316	0.98	0.816	0.969	0.334
Ethane	305.3	206.7	90.34	651.9	113.1	1.158

Таблица 2.2. Значения плотностей и температур критических и тройных точек и параметры аппроксимации по уравнению (2.4) для рассматриваемых моделей. Для обобщенных систем LJ температуры и плотности даны в сокращенных единицах. Для этана температура выражена в К, а плотность выражена в кг/м³. Параметры критической и тройной точек для этана взяты из работы [64].

Замечено, что с увеличением дальнодействующего характера потенциала температуры тройной и критической точек, а также их отношение T_{CP}/T_{TP} также увеличивать.

Затем по рассчитанным фазовым диаграммам рассчитывали подвижность частиц при плотностях и температурах, соответствующих бинодали жидкости. Полученная зависимость подвижности частиц от температуры представлена на рис. 2.3(б). Цветные точки на (б) соответствуют цветным точкам на (а). Серые точки обозначают подвижности на экстраполированных частях бинодали.

Заметим, что при низких температурах подвижность на бинодали имеет линейную зависимость от температуры. Его наклон увеличивается с уменьшением дальнодействующего характера потенциала взаимодействия (т. е. с увеличением показателя притяжения). Линейная зависимость сохраняется до определенной температуры, а затем становится нелинейной. Возникновение такой нелиней-

ности может быть связано с особенностями коллективной динамики частиц, которые должны коррелировать со спектрами коллективных возбуждений.

Расчетные спектры системы LJ12-6 показаны на рис. 2.4. На рис. 2.4(a) показана зависимость подвижности от температуры, а черными стрелками указаны температуры, при которых рассчитывались спектры. Мы выбрали несколько точек вблизи температуры, при которой наблюдается начало нелинейной зависимости, и одну температуру вблизи тройной точки. На рис. 2.4(b)-(f) показаны расчетные соотношения дисперсии продольных и поперечных мод в этих точках. Красный цвет соответствует модели с двумя осцилляторами, а серый — одномодовому анализу [63].

Нетрудно заметить, что по мере приближения температуры к точке, соответствующей возникновению нелинейной зависимости, дисперсионные соотношения демонстрируют переход от осциллирующей к монотонной зависимости от волнового числа. Таким образом, качественное изменение температурной зависимости подвижности частиц сопровождается количественным изменением спектров возбуждения. Наблюдаемая картина не является специфической для системы LJ12-6. Аналогичная тенденция наблюдается и для других исследованных обобщенных ЛД-систем (спектры их коллективных возбуждений см. в Приложении). Это дает новое свидетельство тесной связи между переносом жидкости и свойствами коллективного возбуждения.

2.4. Заключение главы

В настоящей работе исследовано влияние формы потенциала парного взаимодействия на фазовые диаграммы и подвижность частиц в жидкой фазе. Были рассчитаны кривые сосуществования газа и жидкости для потенциалов с переменной относительной силой притяжения. Было замечено, что с увеличением дальнодействующего характера потенциала температуры тройной и критической точек, а также их отношение $T_{\text{CP}}/T_{\text{TP}}$ также увеличивать. Коэффициент диффузии и обратный ему коэффициент подвижности вычислялись на жидких бинодалиях. Обнаружено, что температурная зависимость подвижности линейна в широком диапазоне температур с тем большим наклоном, чем меньше диапазон притяжения. Кроме того, установлено, что начало нелинейной температурной зависимости подвижности при высоких температурах совпадает

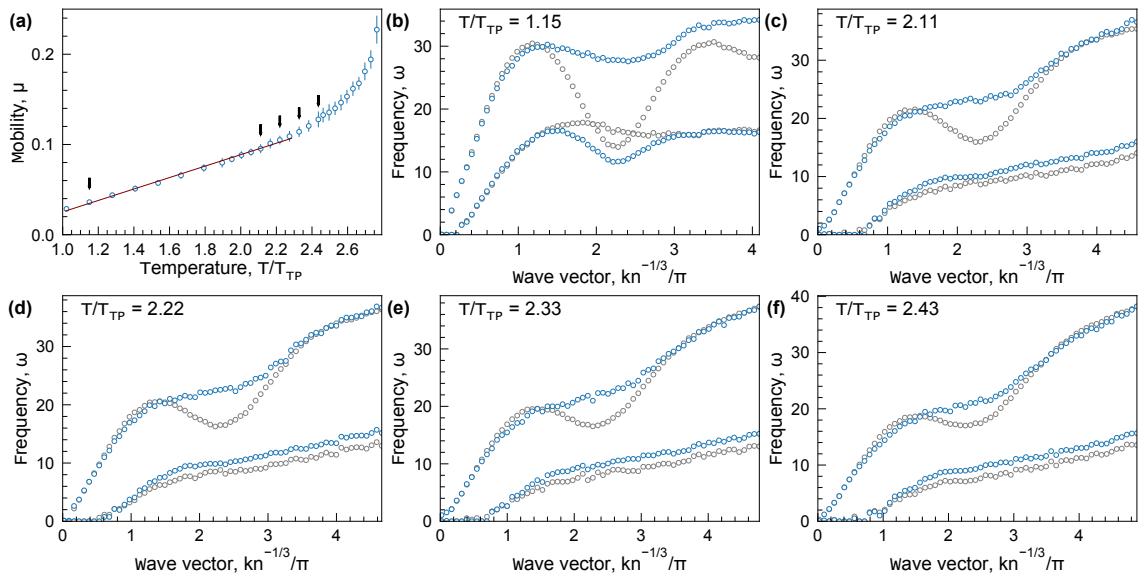


Рис. 2.5. Результаты для потенциала LJ12-4. Рисунок аналогичен рисунку 2.4(a)-(f).

с переходом дисперсионных зависимостей коллективных возбуждений от осциллирующей к монотонной зависимости от волнового числа. Эти результаты открывают возможности для дальнейшего изучения диффузии и ее связи с коллективными процессами в конденсированных многочастичных системах.

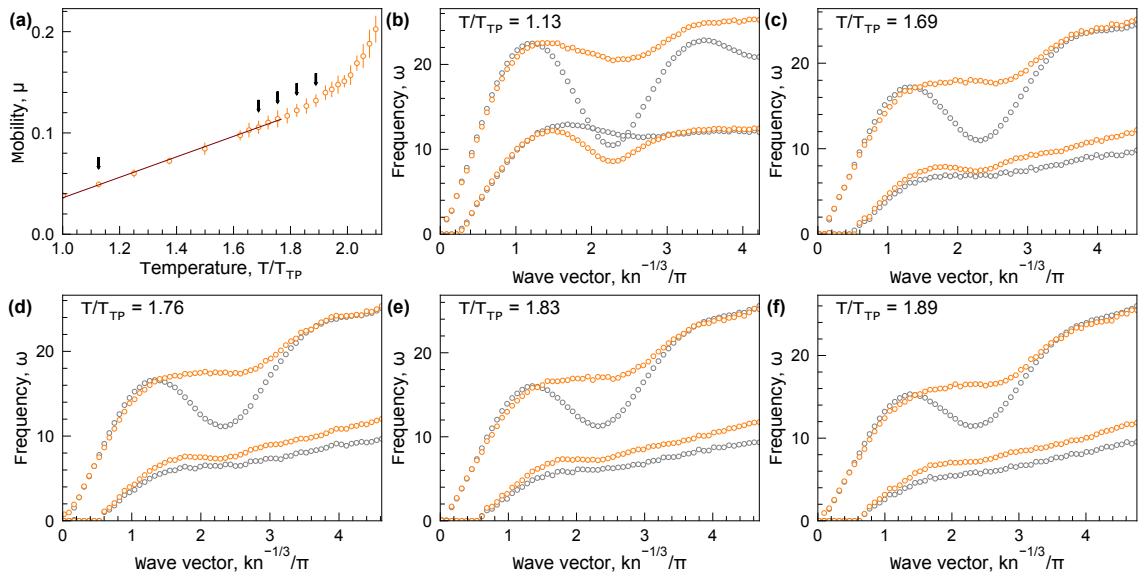


Рис. 2.6. Результаты для потенциала LJ12-5. Рисунок аналогичен рисунку 2.4(a)-(f).

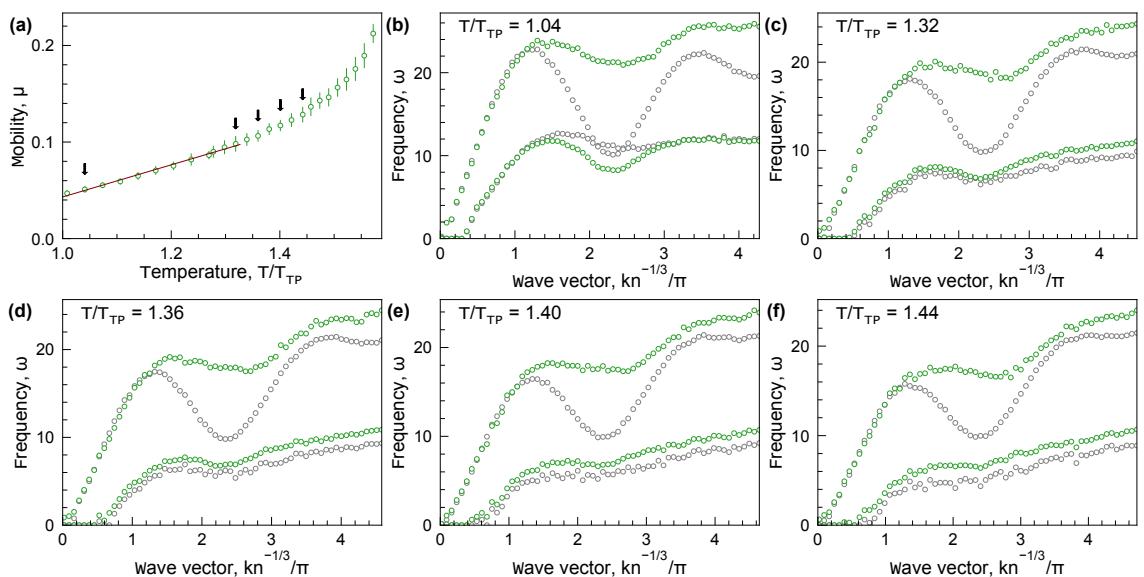


Рис. 2.7. Результаты для потенциала LJ16-6. Рисунок аналогичен рисунку 2.4(a)-(f).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Flame propagation in two-dimensional solids: Particle-resolved studies with complex plasmas / S. O. Yurchenko, E. V. Yakovlev, L. Couedel et al. // *Physical Review E*. 2017 oct. Vol. 96. No. 4. P. 043201. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.96.043201>.
2. Defect-governed double-step activation and directed flame fronts / Egor V. Yakovlev, Nikita P. Kryuchkov, Pavel V. Ovcharov et al. // *Physical Review E*. 2019. Vol. 100. No. 2. P. 023203. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.100.023203>.
3. Particle-resolved phase identification in two-dimensional condensable systems / Pavel V. Ovcharov, Nikita P. Kryuchkov, Kirill I. Zaytsev, Stanislav O. Yurchenko // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121. No. 48. P. 26860–26868. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09317>.
4. Bedanov V., Gadiyak G., Lozovik Y. On a modified lindemann-like criterion for 2d melting // *Physics Letters A*. 1985. Vol. 109. No. 6. P. 289–291. Access mode: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(85\)90617-6](https://doi.org/10.1016/0375-9601(85)90617-6).
5. Yurchenko S. O. The shortest-graph method for calculation of the pair-correlation function in crystalline systems // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 140. No. 13. P. 134502. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.4869863>.
6. Yurchenko S. O., Kryuchkov N. P., Ivlev A. V. Pair correlations in classical crystals: The shortest-graph method // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. Vol. 143. No. 3. P. 034506. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.4926945>.
7. Yurchenko S. O., Kryuchkov N. P., Ivlev A. V. Interpolation method for pair correlations in classical crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2016. Vol. 28. No. 23. P. 235401. Access mode: <http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=23/a=235401>.
8. Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system / Nikita P. Kryuchkov, Stanislav O. Yurchenko, Yury D. Fomin et al. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. No. 11. P. 2152–2162. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c7sm02429k>.
9. Experimental validation of interpolation method for pair correlations in model

- crystals / Egor V. Yakovlev, Manis Chaudhuri, Nikita P. Kryuchkov et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 151. No. 11. P. 114502. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5116176>.
10. Imaging the homogeneous nucleation during the melting of superheated colloidal crystals / Ziren Wang, Feng Wang, Yi Peng et al. // *Science*. 2012. Vol. 338. No. 6103. P. 87–90. Access mode: <https://doi.org/10.1126/science.1224763>.
 11. Alsayed A. M. Premelting at defects within bulk colloidal crystals // *Science*. 2005. Vol. 309. No. 5738. P. 1207–1210. Access mode: <https://doi.org/10.1126/science.1112399>.
 12. Desai R. C., Kapral R. Dynamics of Self-Organized and Self-Assembled Structures. Cambridge University Press. 2009. ISBN: 9780521883610.
 13. Impulsive spot heating and thermal explosion of interstellar grains revisited / A. V. Ivlev, T. B. Röcker, A. Vasyunin, P. Caselli // *The Astrophysical Journal*. 2015. Vol. 805. No. 1. P. 59. Access mode: <https://doi.org/10.1088/0004-637x/805/1/59>.
 14. Full melting of a two-dimensional complex plasma crystal triggered by localized pulsed laser heating / L. Couedel, V. Nosenko, M. Rubin-Zuzic et al. // *Physical Review E*. 2018. Vol. 97. No. 4. P. 043206. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.97.043206>.
 15. Direct observation of liquid nucleus growth in homogeneous melting of colloidal crystals / Ziren Wang, Feng Wang, Yi Peng, Yilong Han // *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. No. 1. P. 7942. Access mode: <https://doi.org/10.1038/ncomms7942>.
 16. Homogeneous melting near the superheat limit of hard-sphere crystals / Feng Wang, Ziren Wang, Yi Peng et al. // *Soft Matter*. 2018. Vol. 14. No. 13. P. 2447–2453. Access mode: <https://doi.org/10.1039/c7sm02291c>.
 17. Wang F., Han Y. Transformations of body-centered cubic crystals composed of hard or soft spheres to liquids or face-centered cubic crystals // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150. No. 1. P. 014504. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5059358>.
 18. Agrawal R., Kofke D. A. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence // *Molecular Physics*. 1995. Vol. 85. No. 1. P. 23–42. Access mode: <https://doi.org/10.1080/00268979500100911>.

19. *Forsblom M., Grimvall G.* How superheated crystals melt // *Nature Materials*. 2005. Vol. 4. No. 5. P. 388–390. Access mode: <https://doi.org/10.1038/nmat1375>.
20. *Bai X.-M., Li M.* Ring-diffusion mediated homogeneous melting in the superheating regime // *Physical Review B*. 2008. Vol. 77. No. 13. P. 134109. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physrevb.77.134109>.
21. Homogeneous nucleation and growth of melt in copper / Lianqing Zheng, Qi An, Yun Xie et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. No. 16. P. 164503. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.2790424>.
22. Melting dynamics of superheated argon: Nucleation and growth / Sheng-Nian Luo, Lianqing Zheng, Alejandro Strachan, Damian C. Swift // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126. No. 3. P. 034505. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.2424715>.
23. *Jentzen A., Kloeden P. E.* Overcoming the order barrier in the numerical approximation of stochastic partial differential equations with additive space–time noise // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2008. Vol. 465. No. 2102. P. 649–667. Access mode: <https://doi.org/10.1098/rspa.2008.0325>.
24. *Kaldenhoff R., Kai L., Uehlein N.* Aquaporins and membrane diffusion of CO₂ in living organisms // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*. 2014. Vol. 1840. No. 5. P. 1592–1595. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.09.037>.
25. *Mamontov E.* Microscopic diffusion processes measured in living planarians // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. No. 1. Access mode: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22643-9>.
26. *Ghez R.* A Primer of Diffusion Problems. Wiley. 1988. Access mode: <https://doi.org/10.1002/3527602836>.
27. *Seebauer E.* Estimating surface diffusion coefficients // *Progress in Surface Science*. 1995. Vol. 49. No. 3. P. 265–330. Access mode: [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(95\)00039-2](https://doi.org/10.1016/0079-6816(95)00039-2).
28. *Lu L., Lai M., Zhang S.* Diffusion in mechanical alloying // *Journal of Materials Processing Technology*. 1997. Vol. 67. No. 1-3. P. 100–104. Access mode: [https://doi.org/10.1016/s0924-0136\(96\)02826-9](https://doi.org/10.1016/s0924-0136(96)02826-9).
29. Diffusion coefficients of alloying elements in dilute mg alloys: A comprehensive

- first-principles study / Bi-Cheng Zhou, Shun-Li Shang, Yi Wang, Zi-Kui Liu // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 103. P. 573–586. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.010>.
30. Effect of alloying on the self-diffusion activation energy in γ -iron / A. A. Vasilyev, S. F. Sokolov, N. G. Kolbasnikov, D. F. Sokolov // *Physics of the Solid State*. 2011. Vol. 53. No. 11. P. 2194–2200. Access mode: <https://doi.org/10.1134/s1063783411110308>.
 31. Flatté M. E., Byers J. M. Spin diffusion in semiconductors // *Physical Review Letters*. 2000. Vol. 84. No. 18. P. 4220–4223. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.84.4220>.
 32. Kleinert P. Theory of hot-electron quantum diffusion in semiconductors // *Physics Reports*. 2010. Vol. 485. No. 1. P. 1–42. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.10.003>.
 33. Frenkel Y. Kinetic theory of liquids. New York, NY : Dover. 1955. Access mode: <https://cds.cern.ch/record/106808>.
 34. Hansen J.-P., McDonald I. R. Theory of Simple Liquids -. Amsterdam : Elsevier. 2006. ISBN: 978-0-080-45507-5.
 35. Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics. New York : Courier Corporation. 1984. ISBN: 978-0-486-64741-8.
 36. March N. H., Tosi M. P. Introduction to Liquid State Physics. World Scientific Pub Co Inc. 2002. ISBN: 9810246528.
 37. Briner B. G. Microscopic molecular diffusion enhanced by adsorbate interactions // *Science*. 1997. Vol. 278. No. 5336. P. 257–260. Access mode: <https://doi.org/10.1126/science.278.5336.257>.
 38. Rosenfeld Y. Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems // *Phys. Rev. A*. 1977 jun. Vol. 15. No. 6. P. 2545–2549. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreva.15.2545>.
 39. Dzugutov M. A universal scaling law for atomic diffusion in condensed matter // *Nature*. 1996. Vol. 381. No. 6578. P. 137–139. Access mode: <https://doi.org/10.1038/381137a0>.
 40. Dyre J. C. Perspective: Excess-entropy scaling // *J. Chem. Phys.* 2018. Vol. 149. No. 21. P. 210901. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5055064>.
 41. Rosenfeld Y. Excess-entropy and freezing-temperature scalings for transport coefficients: Self-diffusion in yukawa systems // *Phys. Rev. E*. 2000 nov. Vol. 62.

- No. 5. P. 7524–7527. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.62.7524>.
- 42. Communication: Simple liquids' high-density viscosity / L. Costigliola, U. R. Pedersen, D. M. Heyes et al. // *J. Chem. Phys.* 2018 feb. Vol. 148. No. 8. P. 081101. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5022058>.
 - 43. Khrapak S. Practical formula for the shear viscosity of yukawa fluids // *AIP Adv.* 2018. Vol. 8. No. 10. P. 105226. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5044703>.
 - 44. Khrapak S. A., Khrapak A. G. Transport properties of lennard-jones fluids: Freezing density scaling along isotherms // *Phys. Rev. E.* 2021. Vol. 103. No. 4. P. 042122. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.103.042122>.
 - 45. Zwanzig R. On the relation between self-diffusion and viscosity of liquids // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 79. No. 9. P. 4507–4508. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.446338>.
 - 46. Balucani U., Vallauri R., Gaskell T. Generalized stokes-einstein relation // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* 1990. Vol. 94. No. 3. P. 261–264. Access mode: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940313>.
 - 47. Ohtori N., Miyamoto S., Ishii Y. Breakdown of the stokes-einstein relation in pure lennard-jones fluids: From gas to liquid via supercritical states // *Phys. Rev. E.* 2017. Vol. 95. No. 5. P. 052122. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physreve.95.052122>.
 - 48. Revisiting the stokes-einstein relation without a hydrodynamic diameter / L. Costigliola, D. M. Heyes, T. B. Schröder, J. C. Dyre // *J. Chem. Phys.* 2019. Vol. 150. No. 2. P. 021101. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5080662>.
 - 49. Khrapak S. Stokes–einstein relation in simple fluids revisited // *Mol. Phys.* 2019. Vol. 118. No. 6. P. e1643045. Access mode: <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1643045>.
 - 50. Ohmori T., Kimura Y. Translational diffusion of hydrophobic solutes in supercritical water studied by molecular dynamics simulations // *The Journal of Chemical Physics.* 2003. Vol. 119. No. 14. P. 7328–7334. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.1607953>.
 - 51. Numerical study of h₂, CH₄, CO, o₂ and CO₂ diffusion in water near the critical

- point with molecular dynamics simulation / Xiao Zhao, Hui Jin, Yunan Chen, Zhiwei Ge // *Computers & Mathematics with Applications*. 2021. Vol. 81. P. 759–771. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.camwa.2019.11.012>.
52. Lamb W. J., Hoffman G. A., Jonas J. Self-diffusion in compressed supercritical water // *The Journal of Chemical Physics*. 1981. Vol. 74. No. 12. P. 6875–6880. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.441097>.
 53. Meier K., Laecke A., Kabelac S. Transport coefficients of the lennard-jones model fluid. II self-diffusion // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. No. 19. P. 9526–9535. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.1786579>.
 54. Baidakov V., Protsenko S., Kozlova Z. The self-diffusion coefficient in stable and metastable states of the lennard-jones fluid // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. Vol. 305. No. 2. P. 106–113. Access mode: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.002>.
 55. Machine learning prediction of self-diffusion in lennard-jones fluids / J. P. Allers, J. A. Harvey, F. H. Garzon, T. M. Alam // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 153. No. 3. P. 034102. Access mode: <https://doi.org/10.1063/5.0011512>.
 56. Optimized mie potentials for phase equilibria: Application to branched alkanes / Jason R. Mick, Mohammad Soroush Barhaghi, Brock Jackman et al. // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2017. Vol. 62. No. 6. P. 1806–1818. Access mode: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b01036>.
 57. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Journal of Computational Physics*. 1995. Vol. 117. No. 1. P. 1–19. Access mode: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X>.
 58. Surface tensions of linear and branched alkanes from monte carlo simulations using the anisotropic united atom model / F. Biscay, A. Ghoufi, F. Goujon et al. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol. 112. No. 44. P. 13885–13897. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp806127j>.
 59. Prediction of the surface tension of the liquid-vapor interface of alcohols from monte carlo simulations / F. Biscay, A. Ghoufi, V. Lachet, P. Malfreyt // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. No. 17. P. 8670–8683. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp1117213>.
 60. Luijten E., Blöte H. W. J. Boundary between long-range and short-range criti-

- cal behavior in systems with algebraic interactions // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 89. No. 2. P. 025703. Access mode: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.025703>.
61. *Potoff J. J., Bernard-Brunel D. A.* Mie potentials for phase equilibria calculations: Application to alkanes and perfluoroalkanes // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. Vol. 113. No. 44. P. 14725–14731. Access mode: <https://doi.org/10.1021/jp9072137>.
 62. Collective modes of two-dimensional classical coulomb fluids / Sergey A. Khrapak, Nikita P. Kryuchkov, Lukia A. Mistryukova et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2018 oct. Vol. 149. No. 13. P. 134114. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.5050708>.
 63. Excitation spectra in fluids: How to analyze them properly / Nikita P. Kryuchkov, Lukiya A. Mistryukova, Vadim V. Brazhkin, Stanislav O. Yurchenko // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. No. 1. P. 10483. Access mode: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46979-y>.
 64. *Younglove B. A., Ely J. F.* Thermophysical properties of fluids. II. methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1987. Vol. 16. No. 4. P. 577–798. Access mode: <https://doi.org/10.1063/1.555785>.