DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111

Аномальное поведение жидкостей в трехмерном и двумерном пространствах

[1]Фомин Ю.Д., [1]Циок Е.Н., [2]Теслюк А.Б., [1]Рыжов В.Н.

[1]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, http://www.hppi.troitsk.ru/
Москва 108840, Российская Федерация
[2]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", http://www.nrcki.ru/
Москва 123182, Российская Федерация

E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, anthony.teslyuk@grid.kiae.ru, ryzhov@hppi.troitsk.ru
Поступила 24.04.2021, рецензирована 30.04.2021, принята 04.05.2021

Аннотация: **Методом молекулярной динамики исследовались водоподобные аномалии в системе с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания в зависимости от параметров потенциала и размерности пространства. Мы исследовали аномалию плотности, диффузии и структурную аномалию и показали, что порядок следования аномальных областей кардинально зависит от ширины отталкивательной ступеньки и размерности пространства. Так, в трехмерной системе при малых значениях ширины ступеньки порядок следования аномальных областей такой же, как в воде, а в двумерной системе - как в жидком кремнеземе. С увеличением ширины ступеньки наблюдается инверсия областей аномалии диффузии и аномалии плотности. Такая необычная последовательность аномальных областей, отличная от воды и жидкого кремнезема, обусловлена исключительно шириной ступеньки и не зависит от размерности пространства.**

Ключевые слова: **водоподобные аномалии, метод молекулярной динамики, потенциал с отрицательной кривизной, ширина отталкивательной ступеньки, кремнезем**

PACS 61.20.Gy, 61.20.Ne, 64.60.Kw

Благодарности: Работа написана при поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-12-00092). Авторы благодарны В.В. Бражкину за интерес к работе, полезные обсуждения различных аспектов статьи и за критическое чтение рукописи.

Для цитирования: Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Теслюк А.Б., Рыжов В.Н. Аномальное поведение жидкостей в трехмерном и двумерном пространствах. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):111-118. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111.

The anomalous behavior of liquids in three-dimensional and two-dimensional spaces

Yury D. Fomin, Elena N. Tsiok, Valentin N. Ryzhov

L.F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics of Russian Academy of Sciences, http://www.hppi.troitsk.ru/
Moscow 108840, Russian Federation
E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, ryzhov@hppi.troitsk.ru

Anton B. Teslyuk

National Research Centre "Kurchatov Institute", http://www.nrcki.ru/
Moscow 123182, Russian Federation
E-mail: anthony.teslyuk@grid.kiae.ru
Received 24 April, 2021, peer-reviewed 30 April, 2021, accepted 04 May, 2021

Abstract: **Using a molecular dynamics method water-like anomalies in a core-softened system depending on the potential parameters and space dimension were investigated. We have examined**

the anomalies of density, diffusion and structure and have shown that the sequence of anomalous regions cardinally depends on the repulsive step width and space dimension. Thus, in a three-dimensional (3D) system with small values of the step width the sequence of anomalous regions is the same as in water, whereas in a two-dimensional (2D) system – as in liquid silica. With an increase in the step width, an inversion of the regions of the diffusion anomaly and of the density anomaly is observed. Such an unusual sequence of anomalous regions different from water and liquid silica is exclusively caused by the step width and does not depend on the space dimension.

Keywords: **water-like anomalies, molecular dynamics method, core-softened potential, repulsive step width, silica**

PACS 61.20.Gy, 61.20.Ne, 64.60.Kw

Acknowledgments: The work was written with the support of the Russian Science Foundation (grant 19-12-00092). The authors are grateful to V.V. Brazhkin for his interest in the work, helpful discussions of various aspects of the article, and for critical reading of the manuscript.

For citation: Yury D. Fomin, Elena N. Tsiok, Anton B. Teslyuk, Valentin N. Ryzhov. The anomalous behavior of liquids in three-dimensional and two-dimensional spaces. *RENSIT,* 2021, 13(2):111-118. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111.

Содержание

1. **Введение (112)**
2. **Изучаемые системы и методы исследования (113)**
3. **Аномальное поведение в трехмерной системе сглаженных коллапсирующих сфер (114)**
4. **Аномальное поведение в двумерной системе сглаженных коллапсирующих сфер (116)**
5. **Выводы (117)**

Литература (117)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что некоторые жидкости могут демонстрировать нестандартное, или аномальное поведение. Наиболее известной аномальной жидкостью является вода, у которой обнаружено более семидесяти аномалий [1,2]. Так, кривая плавления обычного льда имеет отрицательный наклон $dT/dP < 0$, плотность воды увеличивается при адиабатическом нагреве до температуры 4 градуса Цельсия (аномалия плотности) и др.

Вода является сложной жидкостью, поведение которой осложнено многими факторами (сеткой водородных связей, возможным существованием перехода жидкость-жидкость в переохлажденной области). Поэтому для изучения аномального поведения жидкостей были предложены более простые модели, которые тоже демонстрируют аномальное поведение.

Большим классом таких моделей являются системы с потенциалами с отрицательной кривизной (в англоязычной литературе больше распространен термин core-softened potentials). Наиболее простым потенциалом с отрицательной кривизной является потенциал коллапсирующих сфер, введенный Стеллом и Хеммером в статьях [3,4]. Этот потенциал состоит из твердого ядра и отталкивательной ступеньки.

$$U(\mathrm{r}) = \begin{cases} \infty, \ r \le \sigma \\ \varepsilon, \ \sigma < r \le \sigma' \\ 0, \ r > \sigma', \end{cases} \quad (1)$$

где σ - диаметр твердого ядра, σ’ - ширина ступеньки, ε - высота ступеньки.

Поведение системы коллапсирующих сфер изучалось в ряде статей, и было показано, что эта система демонстрирует сложную фазовую диаграмму, сильно зависящую от ширины ступеньки.

Впоследствии было предложено много разных моделей систем с потенциалами с отрицательной кривизной (потенциал Хаглы [5,6], система Леннард-Джонса+Гауссова яма [7] и др.). Наиболее изученной на сегодняшний день является предложенная в наших предыдущих работах система

сглаженных коллапсирующих сфер [8,9,10], которая определяется потенциалом

$$U(\mathrm{r})/\varepsilon = \left(\frac{\sigma}{r}\right) + 0.5(1-\tanh(k(r-\sigma_1))), \qquad (2)$$

где ε и σ задают масштаб энергии и длины, а отношение σ_1/σ определяет ширины ступеньки. Этот потенциал показан на **рис. 1.** В наших работах было произведено изучение фазовых диаграмм системы сглаженных коллапсирующих сфер при нескольких значениях ширины ступеньки в трехмерном пространстве и при σ_1/σ =1.35 в двумерном. Далее мы будем пользоваться безразмерными единицами, в которых расстояния измеряются в единицах σ, а энергии - в единицах ε. Как и в случае "настоящих" коллапсирующих сфер была обнаружена сильная зависимость фазовой диаграммы от ширины ступеньки. Кроме того, было показано, что при некоторых значениях ширины ступеньки система демонстрирует аномальные свойства, подобные аномалиям воды (водоподобные аномалии) - аномалию диффузии (то есть увеличение коэффициента диффузии при изотермическом увеличении плотности), аномалию плотности (отрицательное значение коэффициента теплового расширения) и структурную аномалию (жидкость становится менее структурированной при увеличении плотности).

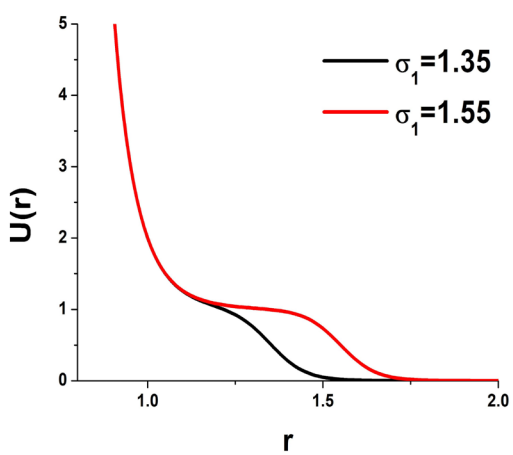

Рис. 1. *Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер для двух значений ширины ступеньки σ_1 = 1.35 и σ_1 = 1.55.*

В работе [11] было выдвинуто предположение, что области аномального поведения оказываются вложенными друг в друга на диаграмме плотность-температура (или давление-температура). В случае воды оказывается, что область аномальной плотности вложена в область аномалии диффузии, а та, в свою очередь, вложена в область структурной аномалии. Другое положение аномалий было обнаружено в жидком кремнеземе, в котором области аномалии диффузии и структурной аномалии меняются местами (область структурной аномалии внутри области аномалии диффузии) [12]. В наших работах было показано, что, на самом деле, тогда как область аномалии плотности всегда включена в область структурной аномалии, область аномалии диффузии может занимать любое место в этой последовательности.

Целью данной работы является сравнение положения областей водоподобных аномалий в трехмерных и двумерных системах сглаженных коллапсирующих сфер с разной шириной ступеньки.

2. ИЗУЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследуется система сглаженных коллапсирующих сфер, которая задается потенциалом из уравнения (2) при двух значениях ширины ступеньки σ_1 = 1.35 и σ_1 = 1.55. Эти два случая показаны на рис. 1.

Методы изучения трехмерных систем описаны в [8,9,10].

Двумерные системы изучались методом молекулярной динамики в каноническом ансамбле (фиксированные количество частиц *N*, площадь *S* и температура *T*). Моделировалась система из 20000 частиц в прямоугольной коробке с периодическими граничными условиями. Шаг по времени составлял *dt* = 0.001. Система термализовывалась в течении $2\cdot10^7$ шагов после чего моделировалась еще $3\cdot10^7$ шагов для вычисления ее свойств.

Для вычисления коэффициента диффузии проводилось дополнительное моделирование

в микроканоническом ансамбле (вместо температуры фиксировалась полная энергия системы E) в течение $2\cdot10^7$ шагов.

Коэффициент диффузии определялся по методу Эйнштейна-Смолуховского. Для определения области аномалии плотности вычислялись уравнения состояния вдоль изохор. На границе аномалии плотности эти уравнения состояния демонстрируют минимум.

Существует несколько подходов к определению структурной аномалии. В нашей статье [13] было показано, что наиболее корректный способ основан на вычислении избыточной энтропии $S_{ex}(\varrho,T) = S(\varrho,T) - S_{id}(\varrho,T)$, где S - энтропия жидкости, а S_{id} -энтропия идеального газа при тех же плотности и температуре. Именно этот метод применялся в данной работе.

Все вычисления производились с помощью пакета lammps.

3. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТРЕХМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР

Рассмотрим фазовую диаграмму системы с σ_1 = 1.35 в трехмерном пространстве. На **рис. 2***a,b* приведены эти фазовые диаграммы в координатах давление-температура и плотность-температура. Видно, что фазовые диаграммы демонстрируют большое число кристаллических фаз, которые идут в следующем порядке: ГЦК фаза с низкой плотностью, ГЦТ (гранецентрированная тетрагональная) фаза, простая кубическая, гексагональная и ГЦК фаза с высокой плотностью. Такое разнообразие кристаллических фаз связано с наличием двух параметров длины в потенциале: "твердого" ядра σ и ступеньки σ_1. Именно отношение этих характерных длин σ_1/σ является параметром, определяющим вид фазовой диаграммы.

Качественно полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Поскольку потенциал чисто отталкивательный, частицам невыгодно перекрываться ни ядрами, ни ступеньками. Поэтому при изотермическом движении от низких плотностей к высоким при достаточно низких температурах сначала происходит кристаллизация системы в плотноупакованную ГЦК структуру с параметром решетки, соответствующим размеру ступеньки σ_1. При дальнейшем увеличении плотности происходит "вдавливание" частиц на ступеньку, что приводит к возвратному плавлению системы, то есть кривая плавления ГЦК фазы с низкой

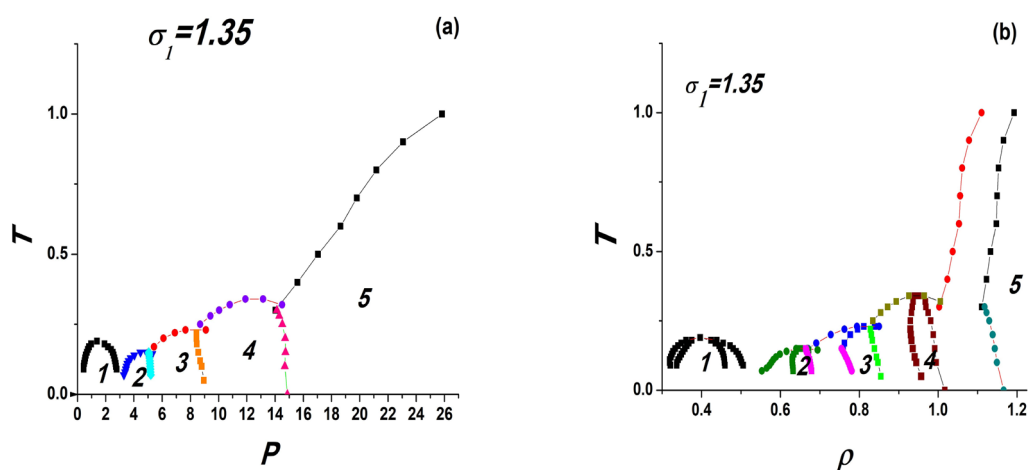

Рис. 2. *Фазовая диаграмма в координатах (a) P - T и (b) ρ - T для ступеньки σ_1 = 1.35. Фазы обозначены цифрами. 1 - ГЦК фаза с низкой плотностью, 2 - ГЦТ фаза, 3 - кубический кристалл, 4 - гексагональный кристалл, 5 - ГЦК фаза с высокой плотностью.*

плотностью проходит через максимум, и ее наклон становится отрицательным. Более того, в некотором узком интервале плотностей мы не обнаружили устойчивой кристаллической фазы. При дальнейшем увеличении плотности система кристаллизуется в рыхлые структуры с низким координационным числом. Причем координационное число увеличивается с увеличением плотности: ГЦТ - 4 ближайших соседа, простая кубическая - 6, гексагональная - 8 и ГЦК фаза с высокой плотностью - 12.

Рассмотрим подробнее участок фазовой диаграммы при плотностях выше плотности в максимуме на кривой плавления ГЦК фазы с низкой плотностью. Отрицательный наклон кривой плавления является одним из аномальных свойств воды, и это дает основания полагать, что в системе будут наблюдаться и другие аномальные свойства, характерные для воды.

В данной работе мы провели расчет трех аномалий: аномалии диффузии, аномалии плотности и структурной аномалии. Полученные результаты показаны на **рис. 3**. Взаимное расположение аномальных областей примерно соответствует таковому для воды: область аномальной плотности вложена в область аномалии диффузии, а та, в свою очередь, вложена в область структурной аномалии.

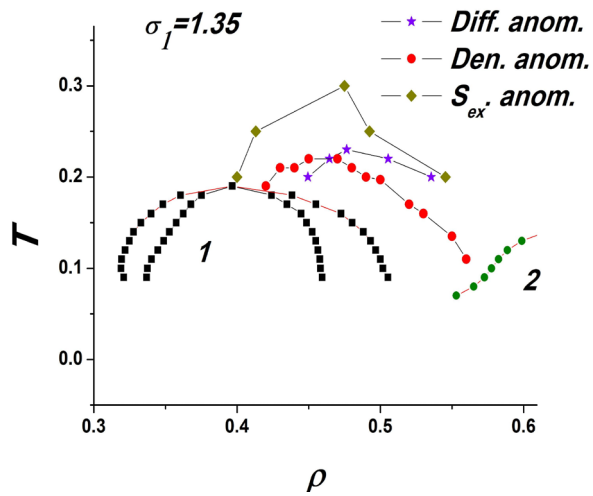

Рис. 3. *Расположение аномальных областей на фазовой диаграмме системы для ступеньки σ_1 = 1.35 в области существования ГЦК(1) и ГЦТ(2) фаз низкой плотности. Обнаружен водоподобный порядок следования аномальных областей: область аномалии плотности находится внутри области аномалии диффузии, и обе эти аномальные области находятся внутри широкой области структурной аномалии.*

При увеличении ширины ступеньки до σ_1 = 1.55 фазовая диаграмма системы существенно изменяется в области высоких плотностей (**рис. 4**). Порядок фаз (при возрастании плотности) становится таким: ГЦК фаза с низкой плотностью, простая кубическая, гексагональная, ГЦК фаза с промежуточной плотностью, ОЦК фаза и ГЦК фаза с высокой плотностью. Кривая плавления ГЦК фазы с низкой плотностью, как и в предыдущем случае, демонстрирует

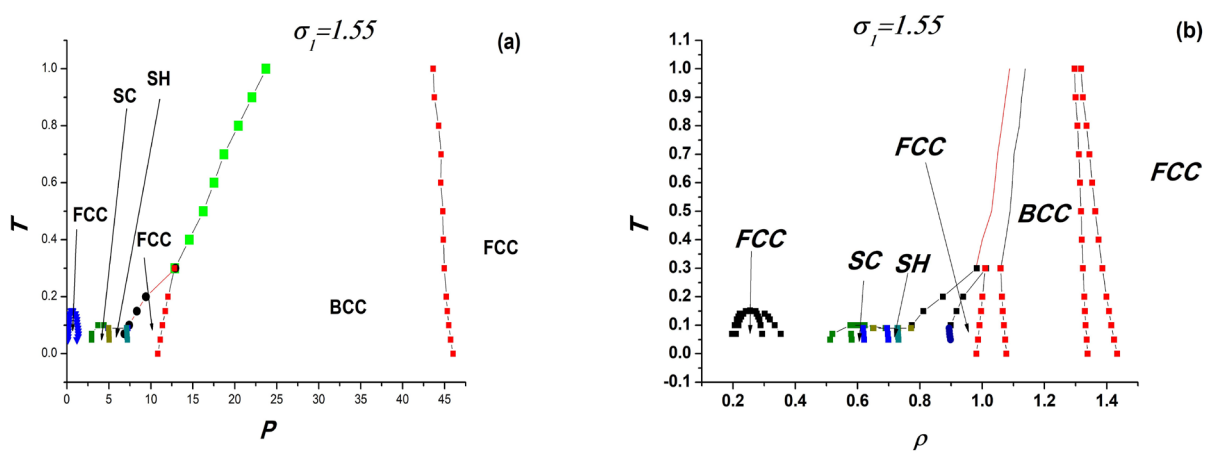

Рис. 4. *Фазовая диаграмма в координатах (a) P – T и (b) ρ – T для ступеньки σ_1 = 1.55.*

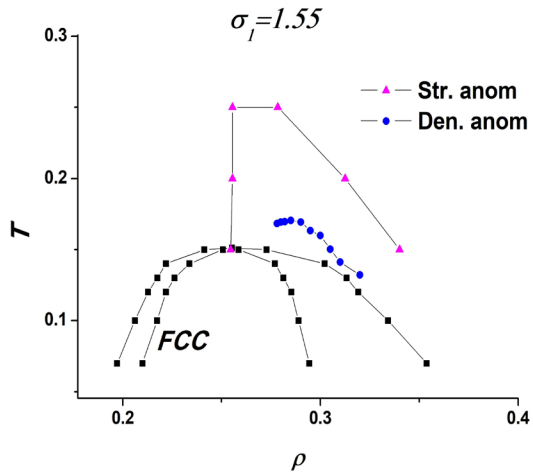

Рис. 5. *Расположение аномальных областей на фазовой диаграмме системы для ступеньки σ_1 = 1.55 в области низких плотностей. Область аномалии диффузии полностью скрылась под линией плавления, что делает ее ненаблюдаемой.*

максимум.

В этой системе также был произведен поиск аномалий плотности, диффузии и структуры. Результаты вычислений показаны на **рис. 5**. Из рисунка видно, что в этой системе не наблюдается аномалия диффузии, а область аномалии плотности лежит очень близко к кривой плавления. Такое расположение аномалий не соответствует ни случаю воды, ни случаю жидкого кремнезема.

4. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР

На **рис. 6** показаны фазовые диаграммы двумерной системы сглаженных коллапсирующих сфер с σ_1 = 1.35 в двумерном пространстве. Видно, что в двумерном пространстве сохраняется большое количество упорядоченных фаз, хотя, по сравнению с трехмерным случаем, фазовая диаграмма значительно беднее. В порядке возрастания плотности фазы расположены следующим образом: треугольный кристалл (hex) с низкой плотностью, квадратный кристалл (sq), додекагональный квазикристалл

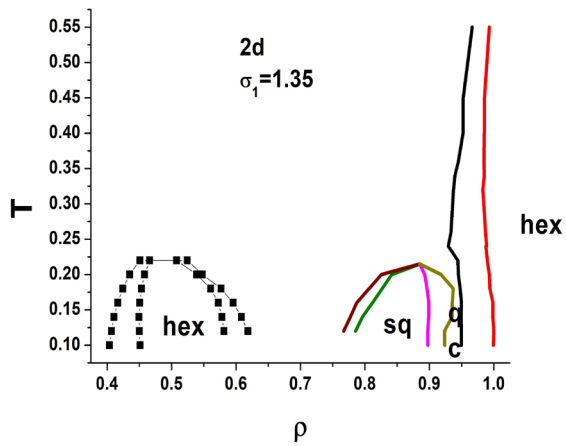

Рис. 6. *Фазовая диаграмма в координатах ρ – T для ступеньки σ_1 = 1.35 в двумерном пространстве.*

(qc) и треугольный кристалл (hex) с высокой плотностью. Как и в трехмерном случае, кривая плавления треугольного кристалла с низкой плотностью демонстрирует максимум и отрицательный наклон, то есть водоподобное аномальное поведение кривой плавления. Исходя из этого мы произвели поиск и других аномалий, как это было сделано в трехмерном случае.

На **рис. 7***a* показаны области аномального поведения двумерной системы со ступенькой σ_1 = 1.35. Как видно из этого рисунка, область аномалии плотности находится внутри области структурной аномалии, а область структурной аномалии практически полностью включена в область аномалии диффузии. Такое расположение аномалий характерно для жидкого кремнезема. Напомним, что в трехмерной системе со ступенькой σ_1 = 1.35 расположение аномалий было другим, как в воде. Таким образом, мы видим, что изменение размерности пространства привело к изменению взаимного расположения аномальных областей.

На **рис. 7***b* показаны области аномального поведения двумерной системы со ступенькой σ_1 = 1.55. Напомним, что в случае трехмерной системы со ступенькой σ_1 = 1.55 аномалия диффузии отсутствовала. В двумерной системе, как видно из рисунка, присутствуют все три аномалии. При этом

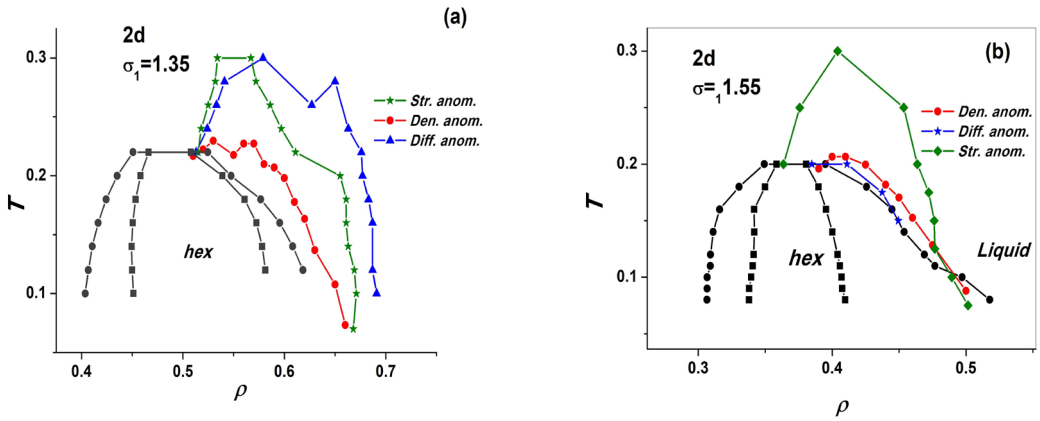

Рис. 7. *Области аномального поведения в двумерной системе со ступенькой (a) σ_1 = 1.35 - порядок следования аномальных областей как в воде и (b) σ_1 = 1.55 - инверсия областей аномалии диффузии и аномалии плотности. Система демонстрирует последовательность аномальных областей, отличных от воды и жидкого кремнезема.*

их взаимное расположение не соответствует ни случаю воды, ни случаю кремнезема: область аномальной диффузии оказывается вложенной в область аномалии плотности, а та покрыта областью структурной аномалии. Таким образом, мы видим, что и в этом случае поведение областей аномального поведения отличается от трехмерного случая.

При рассмотрении изменения фазовой диаграммы и областей аномального поведения трехмерных систем с изменением ширины ступеньки было показано, что все кривые (линии плавления и границы областей аномального поведения) при увеличении ширины ступеньки смещаются к более низким температурам и плотностям. Однако "скорость движения" кривых при увеличении ступеньки разная. Быстрее всего смещается область аномалии диффузии, что приводит к ее исчезновению под кривой плавления. Следующей по скорости оказывается область аномалии плотности (исчезает при σ_1 = 1.8).

Из результатов данной статьи видно, что качественно поведение кривых в двумерных системах оказывается аналогичным трехмерному случаю, но "скорости движения" кривых отличаются от трехмерного случая. Поэтому в системе со ступенькой σ_1 = 1.55 все еще сохраняется область аномальной диффузии. Тем не менее, мы ожидаем, что при дальнейшем увеличении ширины ступеньки область аномальной диффузии в двумерной системе исчезнет первой, то есть, порядок исчезновения областей останется таким же, как и в трехмерном случае.

5. ВЫВОДЫ

В данной работе были рассмотрены области трех водоподобных аномалий в системе сглаженных коллапсирующих сфер при двух значениях ширины ступеньки σ_1 = 1.35 и σ_1 = 1.55 в трех- и двумерном пространстве. Было показано, что и в трех, и в двух измерениях области водоподобных аномалий ведут себя качественно одинаково: с увеличением ширины ступеньки они подходят ближе к линии плавления кристалла с низкой плотностью. Однако "скорость" их движения разная. В результате в трехмерном пространстве в случае ступеньки σ_1 = 1.55 аномалия диффузии не наблюдается, так как ее область существования уходит под кривую плавления, а в двумерном случае аномалия диффузии еще наблюдается, хотя ее область существования очень близка к исчезновению под кривую плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. https://www.ecosutech.com/upload/dosyalar/anomalous-properties-of-water.pdf
2. Brazhkin VV, Buldyrev SV, Ryzhov VN, Stanley HE [eds.]. New Kinds of Phase Transitions:

Transformations in Disordered Substances. *Proc. NATO Advanced Research Workshop, Volga River,* Dordrech, 2002, Kluwer Academic Publishers.

3. Hemmer PC, Stell G. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24:1284.
4. Stell G, Hemmer PC. Phase-transitions due to softness of potential core. *J. Chem. Phys.,* 1972, 56:4274-4286.
5. Jagla EA. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.,* 1999, 111:8980.
6. Jagla EA. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, 2001, 63:061509.
7. Engel M, Trebin H-R. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential. *Phys. Rev. Lett.,* 2007, 98(22):225505.
8. Fomin YuD, Gribova NV, Ryzhov VN, Stishov SM, Frenkel D. Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129:064512.
9. Fomin YuD, Gribova NV, Ryzhov VN. Complex phase behavior of systems with negative curvature potentials. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, 277:155.
10. Gribova NV, Fomin YuD, Frenkel D, Ryzhov VN. Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system. *Phys. Rev. E,* 2009, 79:051202.
11. Errington JR and Debenedetti PG. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature,* 2001, 409:318.
12. Shell MS, Debenedetti PG, Panagiotopoulos AZ. Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations. *Phys. Rev. E*, 2002, 66:011202.
13. Fomin YuD, Ryzhov VN, Klumov BA, Tsiok EN. How to quantify structural anomalies in fluids? *J. Chem. Phys.*, 2014, 141:034508.

Фомин Юрий Дмитриевич
д.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
fomin314@mail.ru

Циок Елена Николаевна
к.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
ena314@mail.ru.

Теслюк Антон Борисович
научный сотрудник
НИЦ "Курчатовский институт"
1, пл. акад. Курчатова, Москва 123182, Россия
anthony.teslyuk@grid.kiae.ru

Рыжов Валентин Николаевич
д.ф.-м.н.
Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
ryzhov@hppi.troitsk.ru