

Сложные фазовые диаграммы систем с изотропными потенциалами: результаты компьютерного моделирования

В.Н. Рыжов, Е.Е. Тареева, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок

Данный обзор подготовлен на основе доклада авторов на выездной Научной сессии Отделения физических наук Российской академии наук (РАН), посвящённой 60-летию Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина (ИФВД). В обзоре проведён анализ влияния формы межмолекулярного потенциала на вид фазовой диаграммы и фазовые переходы в системах с изотропными потенциалами в случае трёх и двух измерений. Вначале кратко рассматривается роль монотонной отталкивающей и притягивающей частей потенциала в формировании фазовой диаграммы системы. В частности, показано, что при уменьшении ширины притягивающей части критическая точка может исчезнуть и даже "уйти" под кривую плавления. В основной части обзора подробно обсуждаются свойства систем с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания, т.е. потенциалов с двумя характерными пространственными масштабами в области отталкивания: в этом случае в системе могут появиться многочисленные кристаллические фазы, максимумы на кривой плавления, водоподобные аномалии, переходы жидкость – жидкость. Также обсуждается влияние вида потенциала на сценарии плавления двумерных систем.

Ключевые слова: теория жидкостей, эффективные потенциалы, потенциалы с отрицательной кривизной, аномальное поведение жидкостей, структурная аномалия, аномалия диффузии, аномалия плотности, двумерные системы, сценарии плавления, теория Березинского – Костерлица – Таулеса – Хальперина – Нельсона – Янга, потенциал Герца, фазовая диаграмма

PACS numbers: 02.70.Ns, **64.10.** + h, 64.70.D –

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417>

Содержание

1. Введение (449).
2. Трёхмерные системы с потенциалом с отрицательной кривизной. Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер (454).
 - 2.1. Потенциал со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$. 2.2. Потенциалы со ступеньками $\sigma_1 = 1,35$ и $\sigma_1 = 1,55$. Аналогия с поведением квазибинарных систем.
3. Фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением (458).
 - 3.1. Фазовая диаграмма системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$ и притягивающими ямами. 3.2. Фазовая диаграмма системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,35$ и притягивающими ямами.
4. Аномальное поведение обобщённой системы сглаженных коллапсирующих сфер (459).
 - 4.1. Аномальное поведение системы с чисто отталкивающим потенциалом. 4.2. Влияние притяжения на аномальное поведение сглаженных коллапсирующих сфер.

5. Фазовые диаграммы и аномальное поведение двумерных систем (464).
 - 5.1. Двумерная система с потенциалом сглаженных коллапсирующих сфер. 5.2. Двумерная система с потенциалом Герца.
6. Заключение (470).
Список литературы (471).

1. Введение

Настоящий обзор¹ посвящён важному и динамично развивающемуся современному направлению физики конденсированного состояния вещества, которым является изучение так называемой мягкой материи (soft matter), включающей растворы протеинов, полимеры, коллоиды, пылевую плазму и т.д. В отличие от инертных газов, фазовая диаграмма которых, как известно, проста и может быть с достаточно высокой точностью описана с помощью хорошо известных изотропных эффективных потенциалов типа потенциала Леннарда-Джонса, в ряде систем, таких, например, как жидкие металлы или вода, наблюдается гораздо более сложное фазовое поведение.

¹ Обзор подготовлен на основе доклада, сделанного от имени авторов Ю.Д. Фоминым, на юбилейной Научной сессии Отделения физических наук Российской академии наук (РАН), посвящённой 60-летию Института физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина (ИФВД) (см. [1 – 3]).

В.Н. Рыжов⁽¹⁾, Е.Е. Тареева⁽²⁾, Ю.Д. Фомин⁽³⁾, Е.Н. Циок⁽⁴⁾.
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН,
Калужское шоссе 14, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: ⁽¹⁾ ryzhov@hpfi.troitsk.ru, ⁽²⁾ eetare@gmail.com,
⁽³⁾ fomin314@mail.ru, ⁽⁴⁾ elena.tsiok@gmail.com

Статья поступила 15 августа 2018 г.,
после доработки 6 декабря 2019 г.

Взаимодействие в таких системах описывается сложными анизотропными потенциалами, которые можно в принципе оценить посредством достаточно трудоёмких первопринципных расчётов. В связи с этим возникает вопрос, может ли семейство парных изотропных потенциалов быть обобщено таким образом, чтобы описывать, хотя бы на качественном уровне, наблюдаемое сложное фазовое поведение, включая многочисленные кристаллические фазы, максимумы на кривых плавления, термодинамические и динамические водоподобные аномалии, переходы типа жидкость–жидкость, а также различные сценарии плавления в случае двух измерений. С этой целью рассмотрим влияние формы межмолекулярного потенциала на вид фазовой диаграммы и фазовые переходы в описываемой данным потенциалом системе в случае трёх и двух измерений.

Простейшим парным потенциалом является потенциал твёрдых сфер, который имеет следующий вид:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d, \\ 0, & r > d, \end{cases} \quad (1)$$

где d — диаметр сфер. Система твёрдых сфер была первой системой, которая изучалась методом молекулярной динамики [4–7]. Моделирование системы твёрдых сфер показало, что при увеличении давления она претерпевает переход из неупорядоченной фазы в гранецентрированный кубический (ГЦК) кристалл. Из вида потенциала (1) ясно, что потенциальная энергия системы всегда равна нулю. Поэтому кривая плавления системы имеет вид $\rho_l = \text{const}$ и $\rho_c = \text{const}$, где ρ — плотность ($\rho = N/V$, N частиц в объёме V), а ρ_l и ρ_c — плотности жидкости и кристалла на линии сосуществования фаз. При описании систем с потенциалами с твёрдым ядром в трёх измерениях обычно используют не плотность ρ , а плотность упаковки $\eta = (\pi/6)\rho d^3$. Параметры кривой плавления твёрдых сфер $\eta_l = 0,494$ и $\eta_c = 0,545$. При более высокой плотности имеет место стабильная кристаллическая фаза вплоть до $\eta \approx 0,74$, соответствующей плотноупакованному ГЦК или гексагональным плотноупакованным (ГПУ) решёткам [8]. На плоскости давление–температура кривая плавления твёрдых сфер задаётся уравнением [9, 10]:

$$P = \frac{c'}{d^3} T. \quad (2)$$

Коэффициент c' представляет собой коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент приблизительно равен $c' \approx 12$ и может быть оценён различными способами: методами компьютерного моделирования [120] или из выражений для уравнения состояния твёрдых сфер в приближении Карнахана–Старлинга или Перкуса–Йефика [8, 11]. Таким образом, в системе твёрдых сфер линия фазового равновесия является прямой линией, выходящей из начала координат. Как следует из вида свободной энергии системы твёрдых сфер $F = (3/2)NkT - TS$, фазовый переход в этой системе контролируется исключительно энтропийной частью свободной энергии. Как показано в [12] методами компьютерного моделирования, энтропия даже незначительно переохлаждённой жидкости твёрдых сфер всегда меньше энтропии кристалла, находящегося при том же самом объёме и температуре (см. [13, рис. 8]). Кристаллическая фаза твёрдых сфер при достаточно высоких плотностях имеет более высокую энтропию, чем жидкая фаза, за счёт того

что в кристалле имеется больше свободного пространства для флуктуаций относительно равновесных положений, т.е. самоорганизация в кристаллическую структуру имеет энтропийную природу [9, 10, 13].

Простота поведения системы твёрдых сфер, а также наличие точного аналитического решения в приближении Перкуса–Йефика, описывающего структуру и уравнение состояния жидкой фазы твёрдых сфер, делает эту систему привлекательной для использования в качестве исходной системы для построения теории возмущений, описывающей поведение более сложных систем [14]. В частности, метод функционала плотности в теории кристаллизации, базирующийся на теории неоднородных жидкостей, использует именно эту систему в качестве начального приближения [11, 16, 17, 231].

Несмотря на свою простоту, система твёрдых сфер хорошо описывает ряд экспериментальных фактов. Так, в статье [18] было показано, что структурные факторы жидких металлов хорошо аппроксимируются структурными факторами эффективных твёрдых сфер. В частности, в недавней работе [19] были вычислены плотности упаковки эффективных твёрдых сфер на кривой плавления железа. Оказалось, что эти плотности упаковки совпадают с плотностью упаковки на кривой плавления твёрдых сфер. Это говорит о том, что плавление металлов определяется главным образом отталкивающим ядром потенциала.

Естественным обобщением потенциала твёрдых сфер является потенциал мягких сфер:

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad (3)$$

где ε, σ, n — параметры модели. Термодинамическое поведение модели демонстрирует скейлинговые свойства [9, 23]: свойства системы мягких сфер могут быть описаны в терминах универсальной приведённой величины $\gamma = \rho \sigma^3 (k_B T / \varepsilon)^{-3/n}$, где k_B — постоянная Больцмана и T — температура (теорема Клейна [9, 20–23]). Теорема Клейна позволяет получить скейлинговые соотношения для поведения термодинамических величин вдоль линии плавления [9, 22, 23]. Модель полезна для исследования роли отталкивания в кристаллизации. Зависимость кристаллической структуры от мягкости потенциала исследовалась методами компьютерного моделирования [24, 25], при этом было показано, что для $n > 6,25$ система кристаллизуется в плотноупакованную гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру, в то время как объёмноцентрированная кубическая (ОЦК) структура является устойчивой для более мягких потенциалов.

Похожие результаты были получены также для потенциала Юкавы $U(r) = \varepsilon \exp(-\kappa r)/r$, где $1/\kappa$ — длина экранирования. Как было показано методами компьютерного моделирования в работах [26–29] (см. также [30]), при больших значениях κ (короткодействующий потенциал) система кристаллизуется в ГЦК структуру, в то время как в противоположном пределе дальнего действия потенциала реализуется объёмноцентрированная (ОЦК) решётка. При промежуточных значениях κ существуют обе фазы с переходом первого рода между ними [29, 30].

Как было впервые показано ван-дер-Ваальсом в его знаменитом уравнении, притяжение между молекулами определяет существование перехода газ–жидкость. Рассмотрим для примера систему с потенциалом Леннарда-

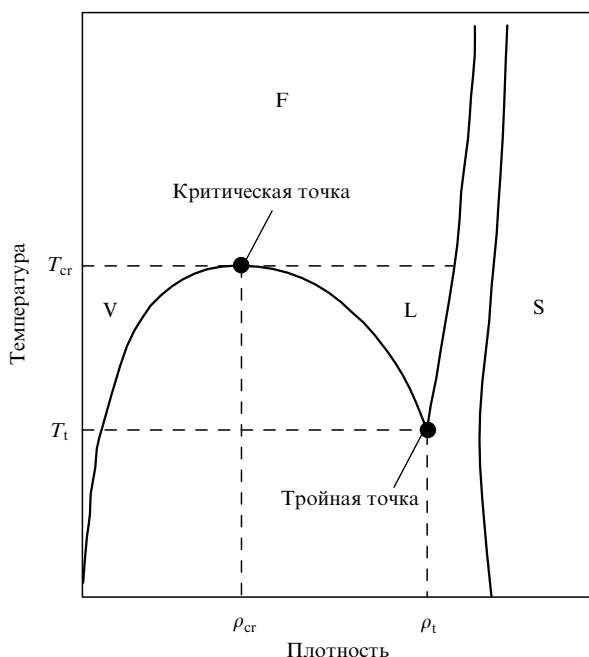


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма системы с потенциалом Леннарда-Джонса (4) (см. [11]).

Джонса, который задаётся формулой:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

Параметр σ задаёт пространственный масштаб, а параметр ε — масштаб энергии в системе. На рисунке 1 показана схематическая фазовая диаграмма системы с потенциалом Леннарда-Джонса. Она включает области существования газа, жидкости и кристалла, а также двухфазные области между ними. На фазовой диаграмме присутствуют тройная T_t и критическая T_{cr} точки. Как видно из рис. 1, жидкая фаза существует в промежутке температур $T_t < T < T_{cr}$. Существование критической точки обусловлено именно наличием притягивающей части потенциала. Наличие жидкой фазы на фазовой диаграмме кардинальным образом зависит от вида притягивающей части потенциала: изменение глубины притягивающей части не меняет качественного вида фазовой диаграммы, а просто приводит к перенормировке температуры на фазовой диаграмме, однако изменение ширины притягивающей части может привести к кардинальному изменению фазовой диаграммы. Исследование данного вопроса было предметом активного изучения [30–33] методами компьютерного моделирования для модельных потенциалов: систем твёрдых сфер, к которым добавлена притягивающая часть в виде потенциала Юкавы [31] или прямоугольная притягивающая яма [32, 33]. Было показано, что жидкая фаза устойчива, если ширина притягивающей части потенциала порядка 15–20 % от диаметра твёрдого ядра потенциала.

Заметим, что при применении потенциала Леннарда-Джонса к описанию реальных систем, в первую очередь инертных газов, оказалось, что при высоких давлениях и температурах он приводит к серьёзным ошибкам. В принципе, это может происходить потому, что в этих

условиях нельзя пренебрегать многочастичными взаимодействиями. Однако достаточно надёжные результаты можно получить, если использовать потенциал Букингема (или $\exp(-6)$) [34], параметризованный для использования при высоких давлениях и температурах [35–37]. Этот потенциал характеризуется более мягким отталкиванием на малых расстояниях по сравнению с потенциалом Леннарда-Джонса и может быть записан в виде [35]:

$$U_B(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp \left[\left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] - \frac{6}{\alpha - 6} \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right\}, \quad (5)$$

где ε , α , r^* — подгоночные параметры. Качественная фазовая диаграмма для потенциала (5) также имеет вид, представленный на рис. 1.

В коллоидных суспензиях ширина притягивающей части может быть изменена посредством корректировки экспериментальных условий. Например, в коллоид-полимерной смеси ширина притягивающего потенциала может быть изменена увеличением или уменьшением концентрации и относительного размера коллоидов и полимеров [38]. Исследование поведения различных коллоидных систем, как теоретическое, так и экспериментальное, показало, что критическая точка существует, если ширина притягивающей части потенциала больше 15 % диаметра твёрдого ядра [30, 40–42, 78, 139].

В связи с проблемой существования критической точки следует упомянуть систему с потенциалом Жирифалько [44], предложенным для описания эффективного взаимодействия между молекулами фуллеренов C_{60} . Качественно форма потенциала Жирифалько напоминает вид потенциала Леннарда-Джонса (4) (хотя аналитическая формула более сложная), однако относительная ширина притягивающей части существенно меньше. Компьютерное моделирование методом Монте-Карло показало [45], что стабильная жидкая фаза отсутствует, а линия сублимации проходит над метастабильной областью перехода газ–жидкость [30, 45]. Однако в данном случае ситуация довольно противоречивая — как было показано в работах [46–48] методом молекулярной динамики, жидкая фаза в системе всё-таки существует, однако в экстремально узком температурном интервале. В целом можно сказать, что уменьшение относительной ширины притягивающей части действительно приводит к исчезновению или, по крайней мере, уменьшению области существования стабильной жидкой фазы.

Обычно встречается утверждение, что выше критической температуры (закритическая область) система существует в гомогенном состоянии. Вместе с тем, как показали исследования последних лет, в закритической области можно говорить о двух специальных линиях: линии Видома (Widom line) и линии Френкеля. Первая из этих линий была предложена в работе [49] как линия максимумов корреляционной длины выше критической точки (корреляционная длина расходится при приближении к критической точке). Исходя из предположения, что обобщённые восприимчивости системы (теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость) в окрестности критической точки должны быть пропорциональны корреляционной длине, было предложено рассматривать эту линию как продолжение кривой перехода газ–жидкость или жидкость–жидкость, которая разделяет закритическую область на газоподобную и жидкостно-

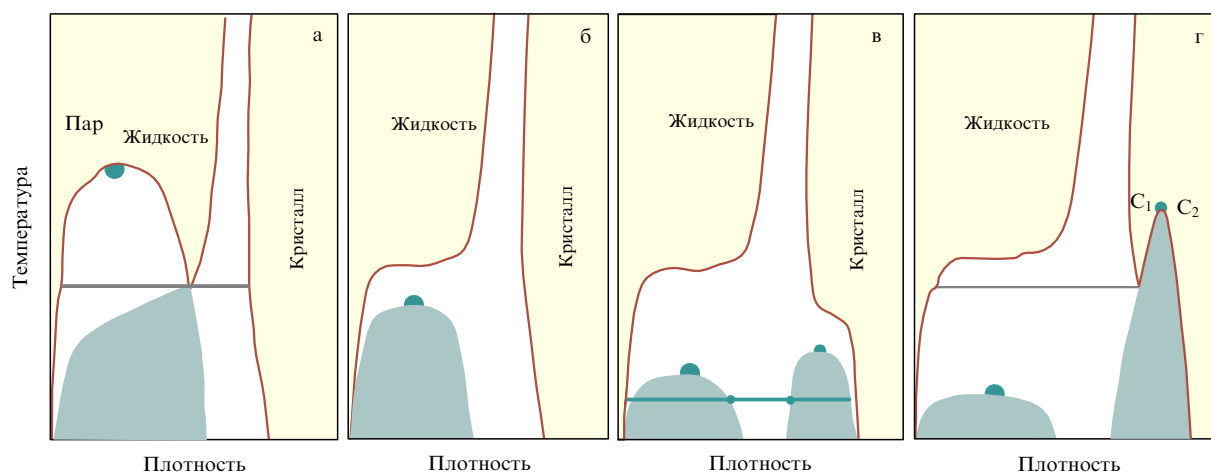


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Эволюция фазовой диаграммы при уменьшении ширины притягивающей части потенциала (см. [74, 78]). (а) Стандартная фазовая диаграмма, соответствующая притягивающей части потенциала достаточно большой ширины. Ниже температуры тройной точки представлена метастабильная область прямого перехода газ – твёрдое тело (сублимации). (б) Фазовая диаграмма системы с короткодействующим притяжением (менее 15 % от диаметра твёрдого ядра). В этом случае критическая точка перехода газ – жидкость сдвигается в метастабильную область ниже кривой плавления. (в) Фазовая диаграмма для ещё более узкой притягивающей части потенциала (2 % от твёрдого ядра). В метастабильной области ниже кривой плавления кроме критической точки газ – жидкость при низкой плотности появляется изоструктурный переход между двумя твёрдыми фазами высокой плотности. (г) Фазовая диаграмма системы с экстремально узкой притягивающей частью потенциала со стабильным изоструктурным переходом между двумя кристаллическими фазами C_1 и C_2 .

подобную (см., например, [52, 96, 97]). Вместе с тем в наших работах [53–57] было показано, что данное определение не годится для подобного разделения в связи с тем, что максимумы термодинамических величин очень быстро затухают по мере удаления от критической точки. Более того, максимумы различных термодинамических величин представляют собой "веер" линий, которые совпадают с линией максимума корреляционной функции только в самой близкой окрестности критической точки и быстро расходятся друг от друга по мере удаления от неё, при этом их взаимное расположение зависит от термодинамического пути, по которому можно к ним подойти. Однако газоподобное и жидкостноподобное состояния действительно существуют при температурах значительно выше линии плавления, в том числе в закритической области. Как было показано в наших работах методами компьютерного моделирования, а также в ряде экспериментов, эти области разделяются линией динамического кроссовера, на которой исчезают поперечные возбуждения в жидкости при любых доступных в системе частотах. Эта линия была названа линией Френкеля в честь советского учёного Якова Френкеля, внесшего большой вклад в физику жидкого состояния. Отметим, что существует ряд других критериев, связанных, например, с поведением автокорреляционной функции скорости, с теплоёмкостью при постоянном объёме, а также изменением локальной структуры и положительной дисперсией звука [57–72]. В отличие от линии Видома, которая имеется только в системах с критической точкой перехода газ – жидкость, линия Френкеля существует и в системах с чисто отталкивающим потенциалом типа потенциала мягких сфер (3). Подробное обсуждение закритического поведения и линии Френкеля выходит за рамки данного обзора и может быть найдено в цитированной литературе и обзоре [73].

Эволюция фазовой диаграммы системы коллоидов при изменении ширины потенциала схематически представлена на рис. 2, взятом из статьи Даана Френкеля [74].

Подобная фазовая диаграмма может быть получена, например, для двойного потенциала Юкавы [75, 76] $U(r) = \varepsilon/r [\exp(-a(r-1)) - \exp(-b(r-1))]$, $a > b$ в рамках теории ван-дер-Ваальса, адаптированной для описания твёрдого тела [75–77]. Изменяя параметры a и b , можно изменить ширину потенциала без изменения его глубины. На рисунке 2а представлена стандартная фазовая диаграмма (см. рис. 1), соответствующая притягивающей части потенциала достаточно большой ширины. Ниже температуры тройной точки представлена метастабильная область прямого перехода газ – твёрдое тело (сублимации). Рисунок 2б соответствует короткодействующему притяжению (менее 15 % от диаметра твёрдого ядра). В этом случае критическая точка перехода газ – жидкость сдвигается в метастабильную область ниже кривой плавления. В случае ещё более узкой притягивающей части потенциала (2 % от твёрдого ядра) (рис. 2в) в метастабильной области ниже кривой плавления кроме критической точки газ – жидкость при низкой плотности появляется изоструктурный переход между двумя твёрдыми фазами при высокой плотности. При дальнейшем уменьшении ширины притягивающей части потенциала появляется стабильный изоструктурный переход между двумя кристаллическими фазами C_1 и C_2 [45]. Как было показано в недавней работе [79], в случае изоструктурного перехода также существует линия Видома, аналогичная линии Видома для перехода газ – жидкость, обладающая схожими свойствами.

Несмотря на то что приведённые выше модели позволили описать механизм возникновения основных фазовых переходов — плавления и кипения, в них не возникают многие другие эффекты, характерные для многих реальных систем. Взаимодействие в реальных системах описывается сложными анизотропными (как, например, в случае воды или кремния) потенциалами, однако в некоторых случаях свойства этих систем могут быть достаточно успешно описаны хорошо известными изотропными эффективными потенциалами типа потенциала

Леннарда-Джонса. В то же время хорошо известно, что в ряде систем, таких, например, как жидкие металлы или вода, наблюдается гораздо более сложное фазовое поведение, чем типичное для простых систем, например инертных газов, которое не может быть описано простыми стандартными потенциалами. В связи с этим возникает вопрос, может ли семейство изотропных потенциалов быть обобщено таким образом, чтобы описывать наблюдаемое аномальное поведение. Данному вопросу посвящены последующие разделы этого обзора.

В настоящее время экспериментально обнаружено большое количество жидкостей с аномальными свойствами, отличными от "нормальных" жидкостей типа аргона. Наиболее известным представителем подобных систем является вода, в которой обнаружено более 70 аномалий (см., например, [80]). В частности, в то время как нормальные жидкости сжимаются при изобарическом охлаждении, вода расширяется при температурах ниже 4 °C при атмосферном давлении. Аналогичное поведение было обнаружено экспериментально, например, в таких системах, как Te, S, P, Se, GeTe, SeTe [81–87, 95, 102, 109–112], а также в рамках компьютерного моделирования в SiO₂, S и BeF₂ [80, 90–94]. Во всех этих системах имеется температура максимальной плотности, ниже которой коэффициент теплового расширения при постоянном давлении становится отрицательным. Эта аномалия в литературе называется аномалией плотности (density anomaly).

Вместе с тем вода демонстрирует аномальное поведение и в ряде других аспектов, например, в динамике и структуре. В то время как коэффициент диффузии нормальных жидкостей уменьшается при возрастании плотности или давления, в воде существует область фазовой диаграммы, в которой диффузия возрастает с ростом давления. Как показано экспериментально, нормальное поведение воды восстанавливается при температуре 283 К только при давлениях, превышающих 1,1 кбар [88].

Нормальные жидкости имеют тенденцию становиться более упорядоченными при сжатии. В компьютерном моделировании это обычно характеризуется возрастанием интеграла от радиальной функции распределения, ошибочно называемого в некоторых работах параметром порядка и определяемого в виде [174, 177, 178]:

$$\tau = \frac{1}{\xi_c} \int_0^{\xi_c} |g(\xi) - 1| d\xi, \quad (6)$$

где $\xi = r\rho^{1/3}$ — расстояние между частицами r , масштабированное на среднюю дистанцию между частицами $\rho^{-1/3}$, $g(\xi)$ — радиальная функция распределения, ξ_c — длина обрезания, обычно выбираемая равной половине стороны объёма, в котором заключена моделируемая система. В идеальном газе $g(r) = 1$ и $\tau = 0$. При увеличении плотности в нормальной жидкости степень упорядочения в системе возрастает, это сопровождается возрастанием τ , что свидетельствует об увеличении трансляционного порядка. Однако, как было показано в рамках молекулярной динамики [88, 178], в воде существует область фазовой диаграммы, в которой данный параметр убывает при увеличении плотности или давления при постоянной температуре. Аналогичное поведение было обнаружено в компьютерном моделировании кремнезёма [91].

Интересно, что указанные аномалии в воде подчиняются хорошо определённой как экспериментально, так и с помощью компьютерного моделирования последовательности: в плоскости температура–плотность область структурной аномалии полностью включает в себя область аномалии диффузии, которая, в свою очередь, содержит аномалию плотности [88, 178]. Вместе с тем в других жидкостях эта последовательность может быть иной. Так, для кремнезёма область аномалии диффузии содержит в себе область структурной аномалии, которая, в свою очередь, включает в себя область аномалии плотности [91].

Ещё одной аномалией, которая привлекает большое внимание в последнее время, является возможный переход жидкость–жидкость в однокомпонентной системе в дополнение к стандартной критической точке газ–жидкость. Возможное сосуществование двух жидких фаз, жидкости низкой плотности (LDL — low density liquid) и жидкости высокой плотности (HDL — high density liquid), было впервые обнаружено в селене Se в 1989 г. в работе [95]. Для воды подобное поведение было предсказано ещё в 1992 г. на основе компьютерного моделирования [81, 88, 98]. К тому времени было хорошо известно, что вода имеет две аморфные фазы: низкой (LDA — low density amorphous) и высокой (HDA — high density amorphous) плотности — разделённые линией резкого кроссовера, имеющего характер перехода первого рода [81, 96, 97]. В 2001 г. было обнаружено ещё одно аморфное состояние воды, более плотное, чем HDA [88, 99–101]. Это свойство, называемое полиаморфизмом, т.е. существование более одного аморфного состояния, обычно связывают с полиморфизмом — существованием более одной кристаллической фазы одного и того же вещества. Типичным примером полиморфных веществ является вода, обладающая как минимум 16 формами льда. Экспериментальные данные, совместимые с представлениями о переходе жидкость–жидкость и аморфная фаза–аморфная фаза, были получены для кремния, селена, кобальта, квазидвумерной и квазиодномерной воды в нанопорах [81, 103–107]. Подобное поведение было обнаружено в металлических стёклах на основе церия [108]. Критическая точка перехода жидкость–жидкость была предсказана и в рамках компьютерного моделирования для различных моделей воды, фосфора, кремния и т.д. [81, 88, 89, 93, 98]. Следует заметить, что прямые *in situ* экспериментальные наблюдения перехода между молекулярной жидкостью низкой плотности и полимерной жидкостью высокой плотности были осуществлены только в фосфоре [73, 81, 109–111] и, возможно, в сере [112]. Переход в фосфоре сопровождался большими структурными изменениями и резким скачком плотности (порядка 30 %), что однозначно может быть интерпретировано как переход первого рода.

В 1970 г. Хеммер и Стелл [113] (см. также [114, 115]) впервые предложили модель потенциала с отрицательной кривизной отталкивающей части потенциала. Отрицательная кривизна потенциала заключалась в том, что на отталкивающей части потенциала возникает перегиб, что приводит к появлению в системе двух характерных масштабов, один из которых соответствует твёрдому ядру потенциала, а второй — расстоянию от начала координат до точки перегиба. Как будет показано ниже, благодаря возникновению нескольких характерных па-

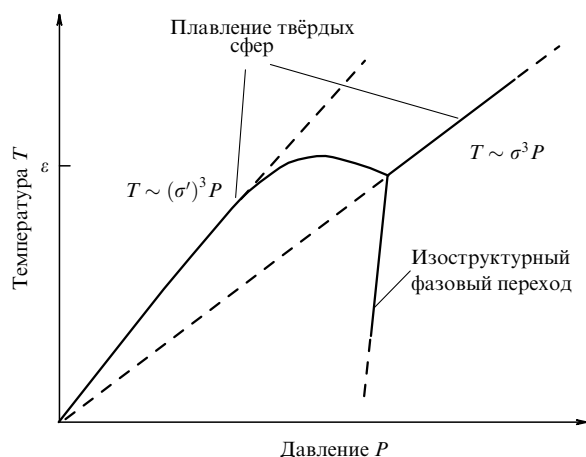


Рис. 3. Схематическая фазовая диаграмма системы коллапсирующих твёрдых сфер [10, 116].

раметров длины в потенциале система может формировать несколько структур, характеризующихся различными расстояниями между частицами. Простейшим примером подобного потенциала является потенциал твёрдых сфер, к которому добавлена отталкивающая ступенька:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ \varepsilon, & \sigma < r \leq \sigma', \\ 0, & r > \sigma', \end{cases} \quad (7)$$

где σ — диаметр твёрдого ядра, σ' — ширина отталкивающей ступеньки, ε — её высота.

С.М. Стишовым было предложено называть потенциал (7) потенциалом "коллапсирующих твёрдых сфер". Качественный анализ фазовой диаграммы данной системы был проведён в работе [116] (см. также [117–119]) и представлен на рис. 3. Из уравнения (7) видно, что в низкотемпературном пределе $\tilde{T} \equiv k_B T / \varepsilon \ll 1$ система сводится к системе твёрдых сфер с диаметром σ' , в то время как в пределе $\tilde{T} \gg 1$ система эквивалентна системе твёрдых сфер с диаметром σ . Вспоминая уравнение (2), можно заключить, что кривая плавления при низких и высоких температурах может быть записана в едином виде $P = cT/\sigma''^3$, где $c \approx 12$ и σ'' — диаметр соответствующей твёрдой сферы (σ или σ') [120]. Кроссовер от низкотемпературного к высокотемпературному характеру поведения кривой плавления системы коллапсирующих сфер происходит при $\tilde{T} = \mathcal{O}(1)$. Точный вид фазовой диаграммы зависит от отношения $s \equiv \sigma'/\sigma$. Например, при достаточно больших значениях s можно ожидать появления максимума на кривой плавления (см. рис. 3), в то время как максимум должен исчезнуть в пределе $s \rightarrow 1$ [116]. В области температур $\tilde{T} = \mathcal{O}(1)$ можно ожидать сложное поведение системы, включающее не только максимумы на кривой плавления, но и разнообразные кристаллические фазы [121–123], и переход жидкость–жидкость [117–119, 124–128]. Заметим, что в силу сказанного выше в области кроссовера можно рассматривать систему как эффективную смесь частиц с диаметрами σ и σ' . Таким образом, поведение системы подобно поведению бинарной смеси частиц с разными диаметрами, при этом концентрация частиц каждого сорта зависит от температуры и плотности. Мы будем в дальнейшем называть подобные системы квазибинарными.

Вслед за работой Хеммера и Стелла появилось много различных моделей с потенциалами с отрицательной кривизной (см., например, [129–137]). В качестве примера можно привести следующие активно исследовавшиеся потенциалы:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a\varepsilon \exp \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r-r_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (8)$$

где a , c , r_0 — параметры потенциала [130], а также потенциал вида:

$$U(r) = \frac{U_R}{1 + \exp(\Delta(r - R_R)/a)} - U_A \exp \left[-\frac{(r - R_A)^2}{2\delta^2} \right] + \left(\frac{a}{r} \right)^{24}, \quad (9)$$

с параметрами a , U_R , Δ , δ , R_R , R_A [131, 132].

Следует также отметить набор потенциалов, которые соответствуют деформируемым частицам (коллоидам, полимерным глобулам, звездообразным полимерам и т.д. [138]). Одним из таких потенциалов является потенциал Герца [139, 158], свойства которого будут более подробно обсуждаться в разделе 5.2. В частности, системы с этим потенциалом демонстрируют аномальное поведение в случае трёх и двух измерений [158, 140, 252, 253]. Другим активно изучаемым потенциалом, пригодным для описания сильно деформируемых частиц и не имеющим сингулярности в начале координат, является Гауссов потенциал [141, 142] вида

$$U_{\text{GCM}} = \varepsilon \exp \left[-\left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (10)$$

Системы, описываемые потенциалом (10) (или модификацией этого потенциала, к которому добавлена гауссова притягивающая часть), демонстрируют целый ряд необычных свойств, включая водоподобные аномалии, сложные фазовые диаграммы с максимумами и минимумами на кривых плавления и т.д. [143–149, 158]. Изучение этих моделей позволило качественно описать целый ряд важных явлений в фазовых переходах: появление максимума на кривой плавления, возникновение сложных структур, которые до этого наблюдались только в системах с анизотропными потенциалами, например, структуры алмаза, переход жидкость–жидкость и др. Кроме того, изучение систем с потенциалами с отрицательной кривизной позволило пролить свет на возникновение аномального поведения жидкостей, которое до этого тоже во многом связывали со сложным многочастичным и анизотропным взаимодействием частиц жидкости.

Следует также отметить, что, как было показано в работах [151–153] в рамках метода связанных мод (Mode Coupling Theory) [166], в системе коллапсирующих твёрдых сфер не только существует переход жидкость–стекло, но и возможны переходы стекло–стекло между двумя различными стекловыми состояниями.

2. Трёхмерные системы с потенциалом с отрицательной кривизной. Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер

Первоначальной целью наших исследований было изучение методами компьютерного моделирования пове-

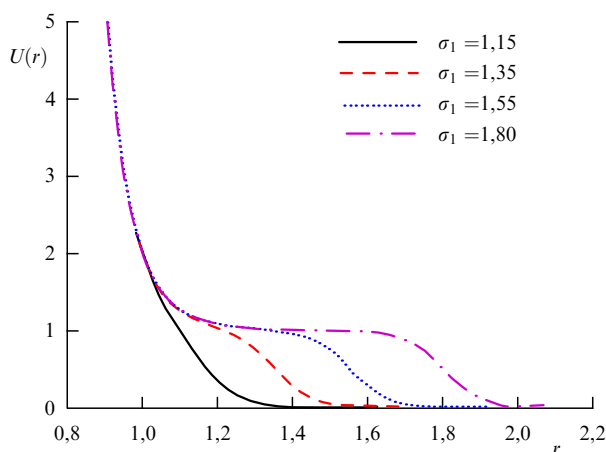


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер для нескольких значений параметра σ_1 .

дения системы с потенциалом коллапсирующих сфер для различных значений параметров потенциала, однако для упрощения применения методов молекулярной динамики к данной системе нами был предложен сглаженный потенциал, имеющий следующую функциональную форму [154–157]:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \frac{1}{2} (1 - \tanh(k(r - \sigma_1))). \quad (11)$$

Параметры σ и ε задают масштабы длины и энергии. Эти параметры можно использовать для построения системы единиц, связанных с потенциалом: $\tilde{r} = r/\sigma$, $\tilde{T} = k_B T/\varepsilon$ (k_B — постоянная Больцмана) и т.д. Ниже мы будем пользоваться такими безразмерными единицами. Так как будут применяться только безразмерные единицы, мы будем опускать тильды.

На рисунке 4 показан вид потенциала (11) для нескольких значений σ_1 . Видно, что этот потенциал состоит из жесткого ядра, имеющего степенную расходимость в нуле, и сглаженной ступеньки. Параметр σ_1 определяет ширину отталкивающей ступеньки. Ниже мы будем называть этот потенциал потенциалом сглаженных коллапсирующих сфер (СКС). (Заметим, что позднее этот потенциал был "переоткрыт" и представлен в работе [159] (см. также, например, [160]) под названием "потенциал Ферми–Ягла").

В работе Дебенедетти с соавторами [150] был предложен простой критерий, базирующийся на рассмотрении зависимости поведения коэффициента теплового расширения от параметров потенциала с отрицательной кривизной, позволяющий определить возможность аномального поведения системы. Можно показать, что по критерию Дебенедетти для потенциала (11) можно ожидать аномального поведения, если $\sigma_1 > 1,16$.

Для анализа эволюции системы, описываемой потенциалом (11), в зависимости от ширины отталкивающей ступеньки нами были рассчитаны фазовые диаграммы и термодинамические свойства системы СКС для следующих значений ширины ступеньки: $\sigma_1 = 1,15, 1,35, 1,55$ и $1,8$, при этом первое значение σ_1 слегка меньше критической величины, полученной из применения критерия Дебенедетти. Фазовая диаграмма системы сглаженных кол-

лапсирующих сфер была впервые опубликована в нашей работе [154]. Последующие публикации дополнили эту статью, уточнив полученные результаты и добавив фазовые диаграммы для других параметров потенциала [155–157].

В первой статье [154] (см. также [155]) изучалось поведение системы сглаженных коллапсирующих сфер со следующими значениями σ_1 , определяющими ширину ступеньки: $\sigma_1 = 1,15, 1,35$ и $1,55$. Фазовая диаграмма системы с $\sigma_1 = 1,35$ была дополнена в последующей работе [157]. В публикации [156] была представлена фазовая диаграмма системы с $\sigma_1 = 1,8$.

Фазовые диаграммы и термодинамические свойства систем изучались методами компьютерного моделирования — метод Монте–Карло и молекулярной динамики. Эти методы хорошо известны и подробно изложены, например, в книге [161]. При расчёте фазовых диаграмм применялся следующий подход. На первом этапе строились возможные кристаллические структуры в системе — выбирался ряд структур, характерных для рассматриваемых систем, в частности, для систем с потенциалами с отрицательной кривизной, и вычислялись их энергии при нулевой температуре как функции плотности. После этого наиболее устойчивые в данном интервале плотности структуры моделировались методом Монте–Карло при конечной температуре и получалась примерная оценка области устойчивости той или иной кристаллической фазы. Однако такой метод оценки кривых плавления является очень грубым, и полученные посредством такого моделирования фазовые диаграммы не могут рассматриваться как точные. Поэтому для окончательного расчёта линий сосуществования различных фаз вычислялись их свободные энергии Гельмгольца методом термодинамического интегрирования [161]. Равновесные плотности перехода рассчитывались построением общей касательной к свободным энергиям сосуществующих фаз как функциям объёма. Давление перехода получалось из наклона общей касательной. При этом абсциссы точек касания определяют объёмы сосуществующих фаз (в нашем случае это твёрдая и жидкая фазы) [162]. Таким образом удаётся построить полную фазовую диаграмму системы, включая области сосуществования. Недостатком данного подхода является тот факт, что структура кристаллической фазы не получается естественным образом в результате эволюции системы, а задаётся "руками", при этом выбирается структура, имеющая наименьшую энергию при заданных термодинамических параметрах. Именно этим объясняется появление на фазовых диаграммах, представленных в следующих параграфах, "щелей", в которых могут быть локализованы сложные кристаллические структуры с большими объёмами элементарной ячейки, не найденные при проведении расчётов.

Для построения фазовой диаграммы, включая области сосуществования фаз при фазовом переходе первого рода, может быть также использован расчёт уравнения состояния системы, на котором в этом случае наблюдаются петли ван-дер-Ваальса (в случае двух измерений называемые также петлями Майера–Вуда). Используя известное построение Максвелла, можно определить границы фаз и двухфазную область. Данный подход особенно удобен в случае двух измерений (см. раздел 5), когда расчёт свободной энергии Гельмгольца затруднён.

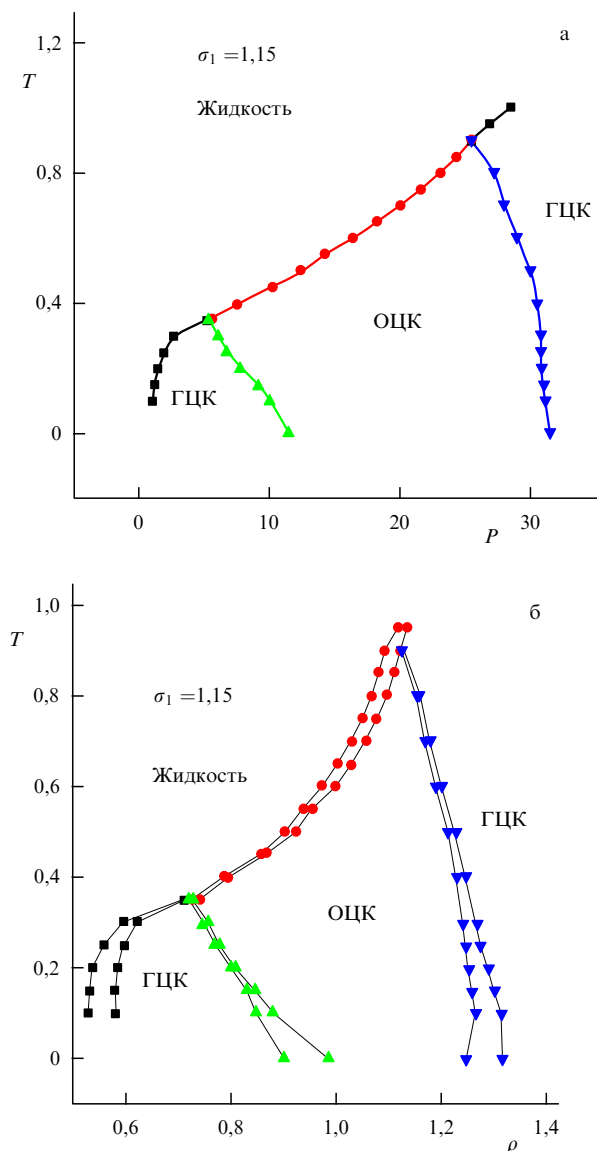


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма в координатах (а) P – T и (б) ρ – T для ступеньки $\sigma_1 = 1,15$.

2.1. Потенциал со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$

Начнём рассмотрение фазовых диаграмм сглаженных коллапсирующих сфер с самой маленькой из рассматриваемых величин отталкивающей ступеньки — $\sigma_1 = 1,15$. Такая ступенька является настолько узкой, что потенциал на самом деле сильно отличается от "настоящих" коллапсирующих сфер и близок к потенциалу мягких сфер $U_{\text{soft}} = \varepsilon(\sigma/r)^{14}$. Более того, этот потенциал не удовлетворяет критерию Дебенедетти, т.е., строго говоря, не является потенциалом с отрицательной кривизной. Напомним, что у мягких сфер с показателем мягкости $n = 14$ существует только одна кристаллическая фаза — ГЦК [163].

Несмотря на внешнюю схожесть изучаемого потенциала с мягкими сферами, фазовая диаграмма системы существенно изменяется. В системе появляются три кристаллические области: ГЦК фаза с низкой плотностью, ОЦК и ГЦК с высокой плотностью (рис. 5а, б).

Известно, что система мягких сфер с показателем мягкости $n < 6,25$ кристаллизуется в ОЦК фазу, тогда

как с более высоким показателем степени — в ГЦК [25], поэтому наличие в исследуемой системе последовательности ГЦК–ОЦК–ГЦК позволяет говорить об уменьшении эффективной мягкости потенциала в области устойчивости ОЦК фазы.

Похожие результаты были получены Расконом с соавторами в работе [164]. Эти авторы изучали систему "настоящих" коллапсирующих сфер, задаваемую уравнением (7) методами теории возмущений для нескольких величин ширины ступеньки. В случае ступеньки $\sigma_1 = 1,16$ они получили качественно аналогичную фазовую диаграмму с последовательностью переходов ГЦК–ОЦК–ГЦК.

2.2. Потенциалы со ступеньками $\sigma_1 = 1,35$ и $\sigma_1 = 1,55$.

Аналогия с поведением квазибинарных систем

При увеличении ступеньки до $\sigma_1 = 1,35$ потенциал начинает удовлетворять критерию Дебенедетти. Это приводит к тому, что фазовая диаграмма становится более сложной.

Рассмотрим подробно качественное поведение системы с $\sigma_1 = 1,35$. Начнём с изучения изменения структуры системы при движении вдоль низкотемпературной изотермы $T = 0,1$. На рисунке 6а показаны радиальные функции распределения (РФР) системы для низких плотностей, а на рис. 6б — для высоких. Из рисунка 6а видно,

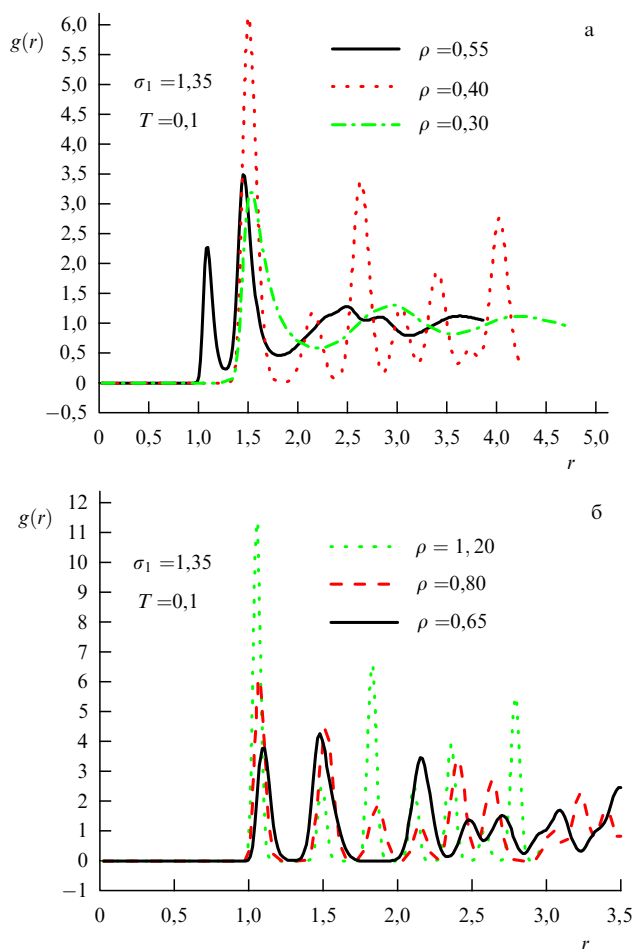


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Радиальные функции распределения системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,35$ вдоль изотермы $T = 0,1$ для различных значений плотности.

что при плотности $\rho = 0,3$ РФР имеет вид, характерный для жидкости. Первый пик расположен на расстоянии порядка 1,5, что несколько превышает ширину ступеньки $\sigma_1 = 1,35$. Напомним, что первый пик РФР, как правило, находится на расстояниях, несколько превышающих эффективный размер частиц. Таким образом, при этой плотности можно считать, что эффективным размером атомов является $\sigma_1 = 1,35$. При увеличении плотности до $\rho = 0,4$ РФР принимает типичный кристаллический вид. Из расчётов расстояний до i -х соседей и соответствующих координационных чисел получаем, что это ГЦК кристалл с постоянной решётки $a = 1,5$. Однако дальнейшее увеличение плотности приводит к возникновению новой разупорядоченной структуры при $\rho = 0,5$. Характерной особенностью РФР для $\rho = 0,5$ является наличие двух пиков на расстояниях $r = 1,1$ и $r = 1,5$. Для более низких плотностей пик на $r = 1,1$ не наблюдался. Из этого следует, что при увеличении плотности от 0,4 до 0,5 происходит существенное изменение локальной структуры системы, связанное с проникновением частиц на более близкие расстояния друг от друга, или "коллапс" в терминологии Стишова [116]. При дальнейшем увеличении плотности система опять кристаллизуется, но уже в другие фазы. Из рисунка 6б видно, что для $\rho = 0,65$ пики на $r = 1,0$ и $r = 1,5$ практически сравниваются по высоте. При дальнейшем увеличении плотности высота первого пика быстро растёт. В то же время изменяется конфигурация пиков — характерные расстояния между ними и относительные высоты. Это говорит о смене кристаллических структур в системе.

Выше уже упоминалось, что положение максимума первого пика частиц размера σ находится на расстоянии, несколько превышающем σ . Из рисунков 6а и 6б видно, что при низких плотностях эффективный размер частиц определяется шириной ступеньки σ_1 . При повышении плотности сначала возникает пик на расстоянии ядра потенциала σ , а потом этот пик начинает расти и сравнивается по величине с пиком на расстоянии ширины ступеньки. Таким образом, в системе появляются два характерных масштаба длины. Наличие двух характерных масштабов длины типично для бинарных смесей, т.е. когда присутствуют два типа частиц. В рассматриваемой системе присутствуют частицы одного типа, поэтому можно говорить о квазибинарном характере изучаемой системы. При дальнейшем увеличении плотности пик на расстоянии, определяемом ядром потенциала σ , становится доминирующим, т.е. при больших плотностях эффективный размер частиц определяется именно ядром потенциала. Отметим, что такое поведение системы качественно совпадает с картиной, предложенной Стишовой в работе [116] (см. рис. 3).

На рисунке 7 приведена фазовая диаграмма системы в координатах плотность — температура и давление — температура. Видно, что она состоит из двух ГЦК фаз с низкой и высокой плотностью и ряда фаз между ними. Такой вид фазовой диаграммы интуитивно понятен. Так как потенциал является чисто отталкивающим, то частицы стремятся минимизировать перекрытия как "твёрдых" ядер, так и ступенек. Поэтому при относительно малых плотностях происходит кристаллизация системы в ГЦК фазу с низкой плотностью, которая соответствует плотной упаковке частиц на расстоянии ширины ступеньки друг от друга. При увеличении плотности частицы начинают проникать на расстояния меньше ширины ступень-

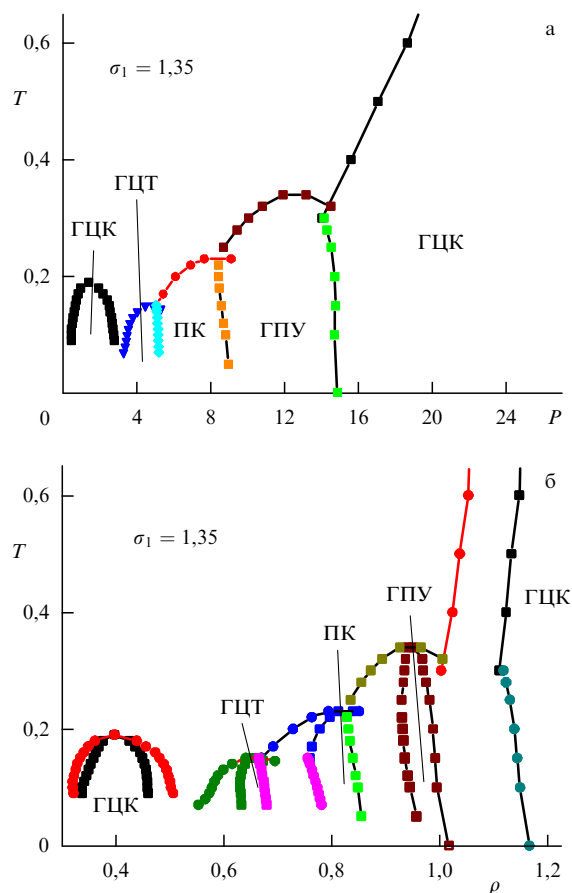


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма в координатах (а) P – T и (б) ρ – T для ступеньки $\sigma_1 = 1,35$.

ки, и происходит разупорядочение. Дальнейшее увеличение плотности приводит к кристаллизации системы, однако для уменьшения числа перекрытий система кристаллизуется в рыхлые структуры, координационное число которых увеличивается с возрастанием плотности: гранецентрированная тетрагональная решётка (ГЦТ) — 4 ближайших соседа, простая кубическая (ПК) — 6, ГПУ — 12. В пределе больших плотностей система кристаллизуется в ГЦК фазу с высокой плотностью.

Отметим, что на фазовой диаграмме этой системы имеется участок, на котором мы не обнаружили какой-либо устойчивой кристаллической фазы. Этот участок соответствует плотностям между ГЦК структурой с низкой плотностью и ГЦТ фазой. Как обсуждалось выше, рассматриваемая система обладает свойством квазибинарности, которое проявляется в наличии двух характерных масштабов длины в однокомпонентной системе. Под квазибинарностью понимается свойство системы, состоящее в том, что при определённых, зависящих от термодинамических параметров, условиях система может рассматриваться как смесь двух типов частиц с разными диаметрами твёрдого ядра. Как правило, фазовые диаграммы бинарных систем гораздо сложнее фазовых диаграмм однокомпонентных веществ. В бинарных смесях могут возникать сложные структуры с большим числом частиц в элементарной ячейке. Можно ожидать, что в изучаемом случае квазибинарной системы также могут возникать чрезвычайно сложные структуры, которые не могут быть детектированы применяемыми методами.

Таким образом, система эффективно ведет себя подобно бинарной смеси. Многие бинарные смеси могут претерпевать переход в стекло. В работе [154] были проведены предварительные вычисления, которые показали, что система действительно переходит в стекло. Впоследствии эти вычисления были подтверждены более тщательным расчётом в работе [167]. Также следует отметить работу [168], в которой была показана возможность существования додекагонального квазикристалла в системе с потенциалом сглаженных коллапсирующих сфер (11) с $\sigma_1 = 1,37$, что снова доказывает высокую чувствительность формы фазовой диаграммы к параметрам потенциала.

Поведение системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,55$ схоже с предыдущим случаем $\sigma_1 = 1,35$. В этом случае тоже наблюдается ГЦК фаза низкой плотности, которая плавится при увеличении плотности, т.е. возникает явление возвратного плавления. Под возвратным плавлением понимается явление, состоящее в том, что при увеличении плотности при постоянной температуре система сначала кристаллизуется, а затем снова плавится. Это явление соответствует фазовой диаграмме с максимумом на кривой плавления. Однако последовательность кристаллических фаз, возникающих после "возвратной" жидкости, отличается от предыдущего случая: простая кубическая – гексагональная – ГЦК средней плотности – ОЦК – ГЦК высокой плотности. Отметим, что у этой системы также наблюдается "щель" на фазовой диаграмме, в которой не было обнаружено устойчивой кристаллической фазы. Как и в предыдущем случае, мы предполагаем, что в этой "щели" должна присутствовать какая-то сложная кристаллическая структура, которую оказалось невозможно детектировать применяемыми методами, или стекло.

Увеличение σ_1 до 1,8 ещё более усложняет фазовую диаграмму [156]. В частности, возникают две щели на фазовой диаграмме и несколько новых кристаллических фаз, однако качественный характер поведения системы не изменился.

3. Фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением

В предыдущем разделе были рассмотрены фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер. Как было видно из описанных результатов, изменение ширины ступеньки существенным образом влияет на фазовую диаграмму системы. Целью данного раздела является изучение влияния притягивающих сил на фазовую диаграмму сглаженных коллапсирующих сфер. Для этого обобщим потенциал, добавив к нему притягивающую часть:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = \left(\frac{d}{r}\right)^n + \lambda_0 - \lambda_1 \tanh(k_1[r - \sigma_1]) + \lambda_2 \tanh(k_2[r - \sigma_2]), \quad (12)$$

где $n = 14$, $k_1 = k_2 = 10$, а значения параметров λ_i и σ_i даны в табл. 1. Рассматривались потенциалы со ступеньками $\sigma_1 = 1,15$ и $1,35$. В таблице 1 каждой системе присвоен порядковый номер. Ниже мы будем обозначать системы в соответствии с номерами этой таблицы. Сами потенциалы показаны на рис. 8.

Таблица 1. Параметры потенциала из уравнения (12). В последнем столбце дана глубина притягивающей ямы при заданных параметрах потенциала

Номер	σ_1	σ_2	λ_0	λ_1	λ_2	Глубина ямы, w
1	1,15	0	0,5	0,5	0	0
2	1,15	1,35	0,2	0,5	0,30	0,4
3	1,15	1,35	0,07	0,5	0,43	0,6
4	1,35	0	0,5	0,5	0	0
5	1,35	1,80	0,5	0,6	0,10	0,2
6	1,35	1,80	0,5	0,7	0,20	0,4
7	1,35	1,80	0,5	0,8	0,30	0,6
8	1,35	1,80	0,5	0,9	0,40	0,8

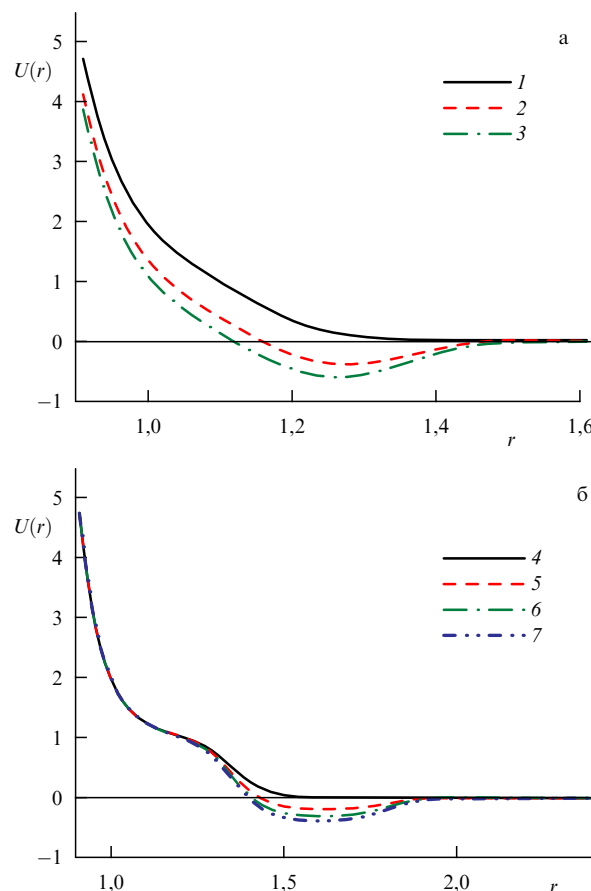


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Потенциалы обобщённых сглаженных коллапсирующих сфер со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$ и различной глубиной ямы w (1 — $w = 0,0$, 2 — $w = 0,4$, 3 — $w = 0,6$) (а); ступенькой $\sigma_1 = 1,35$ и различной глубиной ямы w (4 — $w = 0,0$, 5 — $w = 0,2$, 6 — $w = 0,4$, 7 — $w = 0,6$) (б).

3.1. Фазовая диаграмма системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$ и притягивающими ямами

Начнём с изучения фазовых диаграмм систем с шириной ступеньки $\sigma_1 = 1,15$. Как мы видели в предыдущей главе, в чисто отталкивающей системе с такой ступенькой отсутствует возвратное плавление. Её фазовая диаграмма относительно проста. Она состоит из жидкости и последовательности трёх кристаллических фаз: ГЦК – ОЦК – ГЦК. В данной секции мы рассмотрим влияние притяжения на фазовые диаграммы системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$.

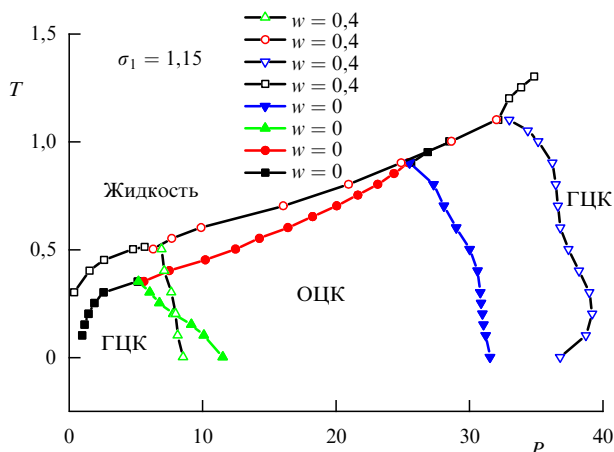


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Сравнение фазовых диаграмм систем сглаженных коллапсирующих сфер со ступенькой $\sigma_1 = 1,15$ и притягивающими ямами $w = 0,0$ и $w = 0,4$ в координатах $P-T$.

На рисунке 9 приведено сравнение фазовых диаграмм систем с чисто отталкивающим потенциалом, $w = 0$, и с ямой $w = 0,4$. Качественно вид фазовой диаграммы остался таким же, как и в случае чисто отталкивающего потенциала. Точно так же на фазовой диаграмме наблюдается область жидкой фазы и цепочка ГЦК–ОЦК–ГЦК. Однако по сравнению с чисто отталкивающим потенциалом вся фазовая диаграмма сместилась вверх и вправо: области устойчивости всех кристаллических фаз ушли в большие плотности и большие температуры.

При дальнейшем увеличении глубины притягивающей ямы происходит дальнейшее смещение кристаллических фаз в области более высоких температур и плотностей без какого-либо качественного изменения.

3.2. Фазовая диаграмма системы со ступенькой $\sigma_1 = 1,35$ и притягивающими ямами

Перейдём к рассмотрению систем с шириной ступеньки $\sigma_1 = 1,35$ и различной глубиной ямы. Начнём с системы с ямой $w = 0,2$. Фазовые диаграммы этой системы представлены на рис. 10а и б. Видно, что эти фазовые диаграммы похожи на фазовые диаграммы чисто отталкивающей системы с той же шириной ступеньки. Кристаллическая часть фазовой диаграммы состоит из ГЦК фазы низкой плотности, гранецентрированной тетрагональной фазы ($c/a = 1,6$), гексагональной и ГЦК фазы высокой плотности. По сравнению с чисто отталкивающим потенциалом, в системе с ямой $w = 0,2$ отсутствует простая кубическая фаза. Кроме того, изменяются температуры стабильности фаз низкой плотности: тогда как максимум температуры плавления ГЦК фазы низкой плотности увеличился, температуры стабильности ГЦТ (FCT) и гексагональной фазы (SH) уменьшились. К тому же на фазовой диаграмме закрылась "щель" между ГЦК фазой с низкой плотностью и ГЦТ фазой и область устойчивости ГЦК кристалла с высокой плотностью сдвинулась в более низкие плотности.

При дальнейшем увеличении глубины притягивающей ямы ($w = 0,4$, $w = 0,6$ и $w = 0,8$) общая тенденция сохраняется — увеличивается температура максимума на кривой плавления ГЦК фазы с низкой плотностью и уменьшается область существования гексагональной фазы, к тому же вновь возникает "щель" между областями устойчивости различных кристаллических структур.

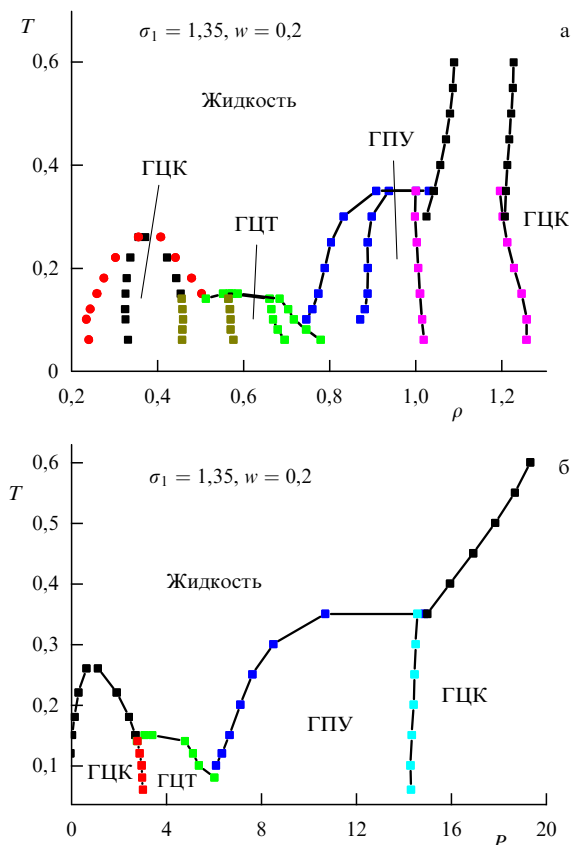


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением со ступенькой $\sigma_1 = 1,35$ и ямой $w = 0,2$ в координатах (а) $\rho-T$ и (б) $P-T$.

Мы полагаем, что в области, в которой не обнаружены какие-либо устойчивые кристаллические фазы, могут существовать сложные кристаллические структуры, которые, однако, не удалось обнаружить в наших работах. Как уже обсуждалось выше, рассматриваемые системы обладают свойством квазибинарности, т.е. проявляют ряд свойств, характерных для бинарных смесей. Множество структур, которые могут образовывать двухкомпонентные системы, очень велико, что усложняет поиск. Кроме того, структура смеси очень чувствительна к деталям потенциала взаимодействия. Так, в работах [170] и [171] были предложены различные параметризации бинарных смесей ЛД. По именам авторов эти смеси называют смесью Коба–Андерсена и смесью Вангстрёма соответственно. Кристаллизация системы Коба–Андерсена изучалась в работе [172]. Было обнаружено, что система Коба–Андерсена кристаллизуется в структуру CsCl. Кристаллизация смеси Вангстрёма исследовалась в работе [173]. Было показано, что эта система кристаллизуется в структуру $MgZn_2$. Эти результаты показывают, что ввиду свойства квазибинарности можно ожидать, что в системе сглаженных коллапсирующих сфер как с притяжением, так и без него могут наблюдаться очень сложные структуры.

4. Аномальное поведение обобщённой системы сглаженных коллапсирующих сфер

Как уже говорилось выше, системы с потенциалами с отрицательной кривизной могут демонстрировать ано-

мальное поведение в жидкой фазе, подобное аномальному поведению воды. Далее мы обсудим три типа водоподобных аномалий [154–158, 184–190]: 1) аномалию диффузии, которая заключается в том, что коэффициент диффузии возрастает при изотермическом сжатии жидкости; 2) аномалию плотности, которая состоит в том, что коэффициент теплового расширения жидкости принимает отрицательные значения, соответствующие сжатию жидкости при изобарическом нагреве. В то же время при нагревании жидкости вдоль изохоры зависимость давления от температуры имеет минимум. В данной работе положение аномалии плотности определяется именно по минимуму на изохоре системы; 3) структурную аномалию, которая заключается в том, что при изотермическом сжатии жидкость становится менее структурированной, т.е. её избыточная энтропия возрастает. В статье [174] приводится сравнение различных методов определения степени структурированности жидкости и показано, что наиболее предпочтительным является метод, основанный на рассмотрении избыточной энтропии $S_{ex}(\rho, T) = S(\rho, T) - S_{id}(\rho, T)$, где $S_{id}(\rho, T)$ — энтропия идеального газа при тех же плотности и температуре.

Качественно возникновение аномального поведения в таких системах можно объяснить следующим образом. Как уже обсуждалось, изучаемые системы могут рассматриваться как квазибинарные, что связано с наличием в системе двух масштабов длины: ядра потенциала σ и ширины отталкивающей ступеньки σ_1 . Как было показано выше, при разных плотностях и температурах основную роль в системе может играть один из масштабов. Так, при низких плотностях и температурах частицы расположены на расстоянии, определяемом размером ступеньки σ_1 , тогда как при высоких — ядром потенциала σ . В области промежуточных плотностей большое влияние на свойства системы оказывают оба характерных масштаба. Именно это влияние приводит к появлению последовательности из нескольких кристаллических структур. Взаимодействие различных параметров системы сказывается и на свойстве жидкостей. Так, при низких плотностях вблизи ГЦК-фазы с низкой плотностью координационное число жидкости близко к 12, что соответствует близости к линии плавления ГЦК-кристалла. В то же время максимум первого пика РФР находится на $r = \sigma_1$, т.е., несмотря на то что структура жидкости достаточно плотно упакована, сама упаковка может быть сжата. При увеличении плотности частицы начинают "проваливаться" и выходить на расстояние ядра потенциала. При этом координационное число, соответствующее расстоянию $r = \sigma_1$, начинает уменьшаться, тогда как число ближайших соседей на расстоянии σ , т.е. на ядре, увеличивается. Таким образом, несмотря на то что плотность увеличилась, частицам становится доступен больший объём для движения. Появление такого дополнительного объёма может повлечь за собой существенное изменение всех свойств системы. Например, если частицам стало доступно больше пространства для движения, можно ожидать увеличения коэффициента диффузии, т.е. возникновение аномалии диффузии. С другой стороны, жидкость, структурированная на расстоянии σ_1 , переходит в жидкость с небольшим числом частиц на расстоянии σ и дефектной структурой на расстоянии σ_1 . Таким образом, при увеличении плотности уровень структурированности жидкости может понизиться. Наконец, продвижение некоторого количества частиц на

расстояние ядра потенциала и связанное с этим "ухудшение" структуры может упростить "обвал" других частиц на расстояние σ , что приведёт к появлению аномалии плотности. Таким образом, возможной физической причиной возникновения аномального поведения в системах с двумя характерными масштабами является конкуренция между двумя локальными структурами жидкости, определяемыми этими масштабами.

4.1. Аномальное поведение системы с чисто отталкивающим потенциалом

На рисунке 11 показаны коэффициенты диффузии вдоль изотерм, уравнения состояния $P(T)$ вдоль изохор и из-

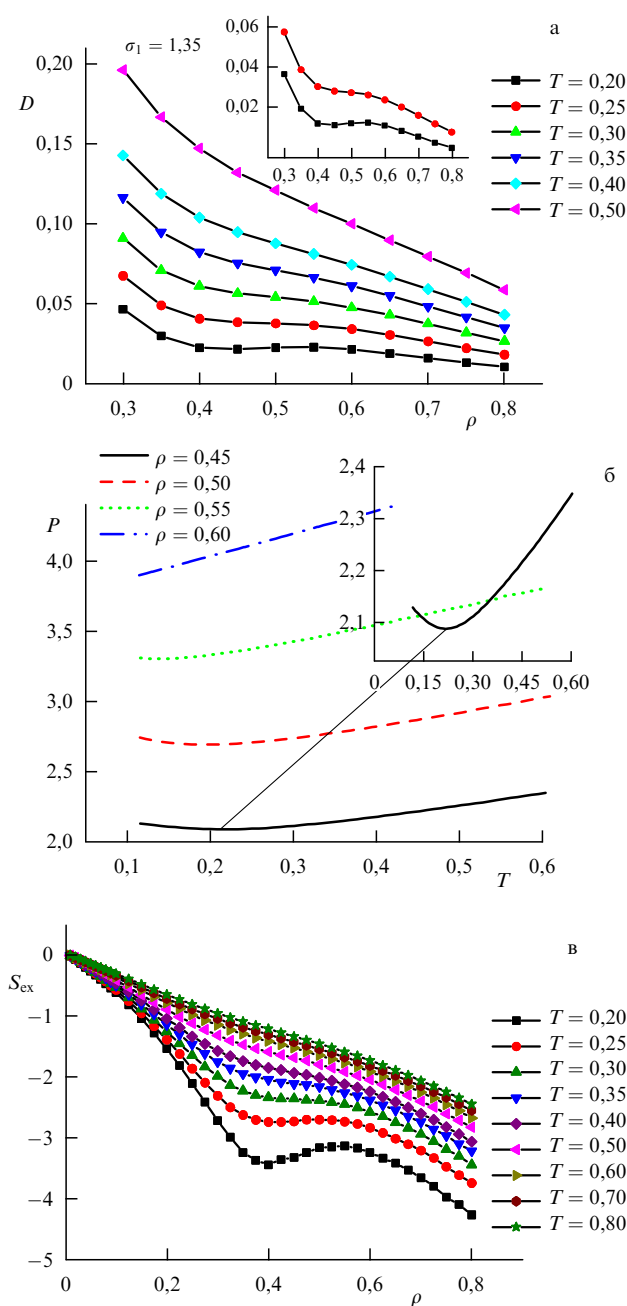


Рис. 11. (В цвете онлайн.) (а) Коэффициент диффузии системы с $\sigma_1 = 1,35$ вдоль ряда изотерм. (б) Уравнение состояния $P(T)$ системы с $\sigma_1 = 1,35$ вдоль ряда изохор. (в) Избыточная энтропия S_{ex} системы с $\sigma_1 = 1,35$ вдоль ряда изотерм.

быточная энтропия вдоль изотерм системы с $\sigma_1 = 1,35$. Видно, что в этой системе присутствуют все три аномалии. Определим области существования аномалий на ρ – T -плоскости. На рисунке 11а приведена зависимость коэффициента диффузии системы от плотности. Области аномальной диффузии соответствуют возрастающие части кривых, которые заканчиваются максимумами. Положения максимумов коэффициента диффузии на плоскости ρ – T ограничивают область существования аномалии диффузии. Аналогично на рис. 11в положения максимумов избыточной энтропии определяют область существования структурной аномалии. На рисунке 11б представлено поведение давления как функции температуры вдоль изохор. В нормальной жидкости это возрастающая функция. Граница аномалии плотности определяется из положения минимума на этой кривой. Это следует из простого термодинамического соотношения $K_T(\partial P/\partial T)_V(\partial T/\partial \rho)_P = -N/\rho^2$, где K_T — изотермическая сжимаемость, которая всегда положительна. Из рисунка 11б видно, что $(\partial T/\partial \rho)_P > 0$ (что соответствует $(\partial V/\partial T)_P < 0$), если $(\partial P/\partial T)_V < 0$, т.е. аномалия плотности наблюдается при низких температурах. Полученные результаты показаны на рис. 12. Заметим, что Дебенедетти с соавторами выдвинули предположение, что области различных аномалий на плоскости ρ – T вложены одна в другую [91, 178]. При этом они выделили два вида вложений: как в воде и как в жидком кремнезёме. В рассматриваемом случае наблюдается почти водоподобный порядок аномалий — область аномалии плотности почти полностью находится внутри области аномалии диффузии, и обе они заключены в области структурной аномалии. В литературе активно изучалось аномальное поведение других систем с отрицательной кривизной потенциала (см., например, [179, 180] и ссылки в этих работах). При этом во всех известных нам публикациях обнаруживалось именно водоподобное расположение аномалий. На рисунке 13 приведено поведение теплоёмкости C_V как функции температуры в аномальной области для системы с $\sigma_1 = 1,35$. Следует отметить, что в окрестности линии плавления теплоёмкость этой системы достигает величины $4,4R$ [181, 182], в отличие от теплоёмкости нормальной жидкости, близкой в этой области к $3R$.

При увеличении ширины ступеньки σ_1 аномальное поведение изменяется. На рисунке 14 показаны области аномального поведения системы с $\sigma_1 = 1,45$. Видно, что

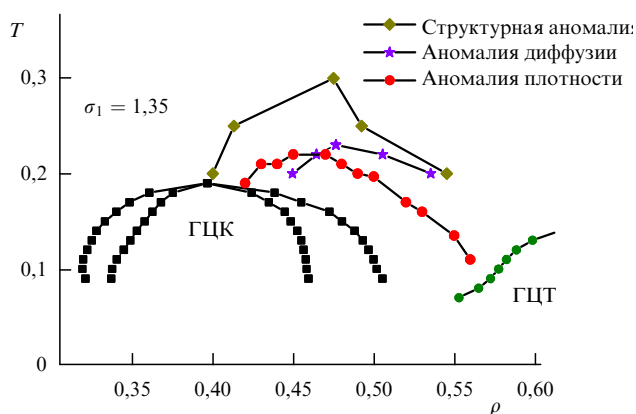


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1,35$.

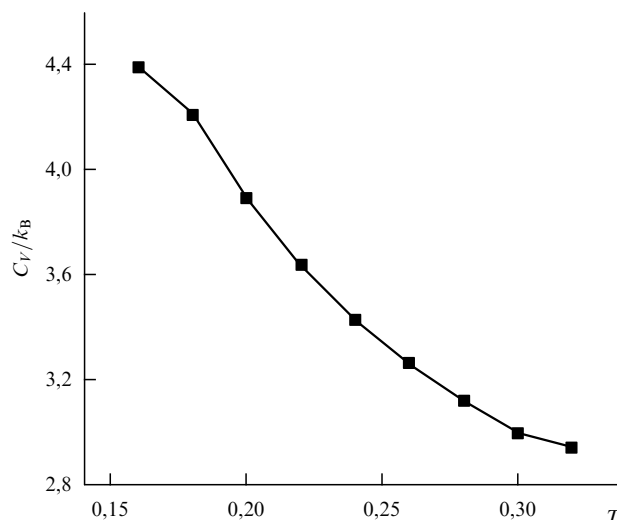


Рис. 13. Теплоёмкость системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1,35$ при $\rho = 0,5$ как функция температуры.

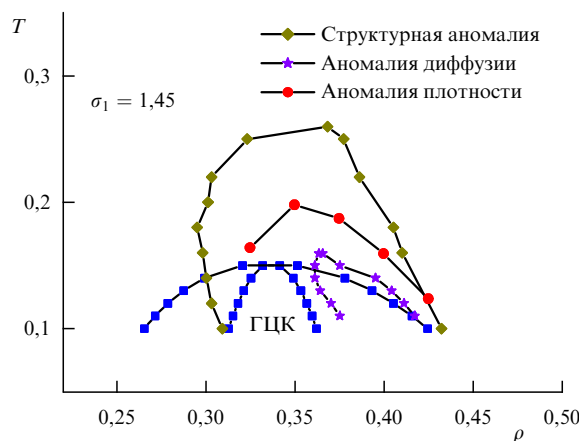


Рис. 14. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1,45$.

в этом случае взаимное расположение аномалий изменилось: аномалия диффузии переместилась в нижнюю часть фазовой диаграммы, приблизившись к кривой плавления ГЦК-фазы с низкой плотностью. Далее идёт аномалия плотности, которая, в свою очередь, находится внутри области структурной аномалии. Такой порядок аномалий не соответствует ни воде, ни жидкому кремнезёму и впервые наблюдался в наших работах [184, 185]. Следует отметить, что подобное расположение аномалий до настоящего времени не наблюдалось в эксперименте.

На рисунке 15 показано расположение аномальных областей для системы с $\sigma_1 = 1,55$. Видно, что в этом случае аномалия диффузии исчезла, и остались только аномалия плотности и структурная аномалия.

Наконец, в системе с $\sigma_1 = 1,8$ наблюдается только структурная аномалия (см. рис. 16).

Обобщая результаты для систем с различной шириной ступеньки, получаем следующую картину: в системе с $\sigma_1 = 1,35$ наблюдается водоподобный порядок аномалий: область аномалии плотности находится внутри области аномальной диффузии, которая в свою очередь

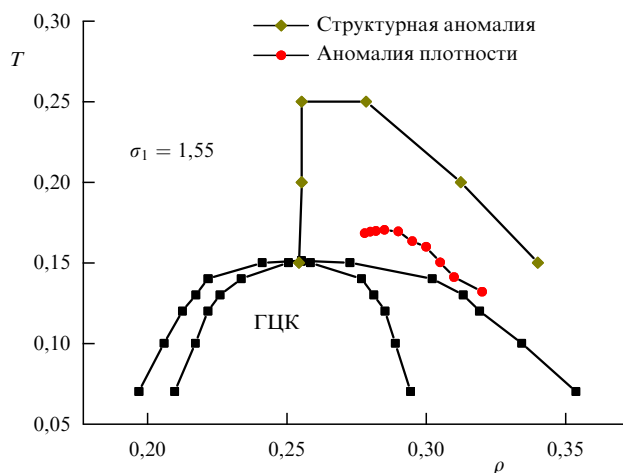


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.55$.

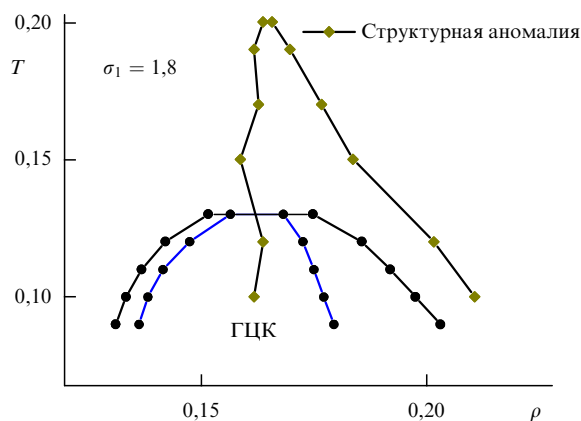


Рис. 16. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.8$.

включена в область структурной аномалии. Однако уже в системе с $\sigma_1 = 1.45$ ситуация меняется: область аномальной диффузии уходит внутрь области аномалии плотности. В системе с $\sigma_1 = 1.55$ аномалия диффузии пропадает, а в системе с $\sigma_1 = 1.8$ исчезает и аномалия плотности. Структурная аномалия сохраняется во всех рассматриваемых системах.

4.2. Влияние притяжения на аномальное поведение сглаженных коллапсирующих сфер

Рассмотрим теперь влияние притягивающей части потенциала на аномальное поведение жидкости. В качестве примера будем рассматривать системы с $\sigma_1 = 1.35$ и ямами $w = 0.2$ и $w = 0.4$ [157, 184–190]. На рисунке 17 показано расположение аномальных областей для системы с ямой $w = 0.2$, а на рис. 18 — для системы с ямой $w = 0.4$. Из этих рисунков видно, что с увеличением глубины ямы все кривые смещаются в область более высоких температур. При этом скорости движения различных кривых опять оказываются различными. Как и в случае увеличения ширины ступеньки, наиболее "быстрой" оказывается область аномалии диффузии. При $w = 0.2$ она почти сравнивается, а при $w = 0.4$ перерастает структурную аномалию, и расположение аномалий становится как в жидком кремнезёме [91, 189].

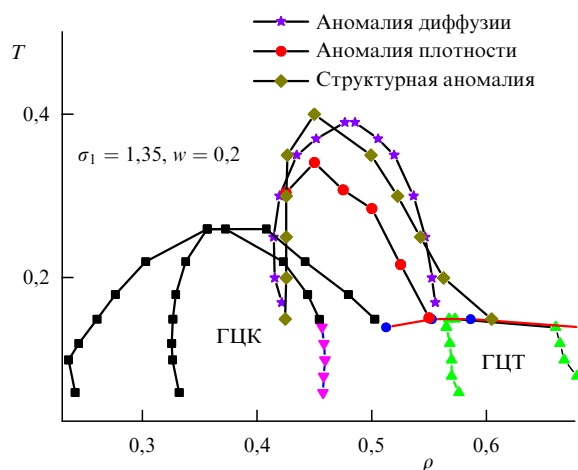


Рис. 17. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы с $\sigma_1 = 1.35$ и $w = 0.2$ на фазовой диаграмме в координатах плотность ρ – температура T .

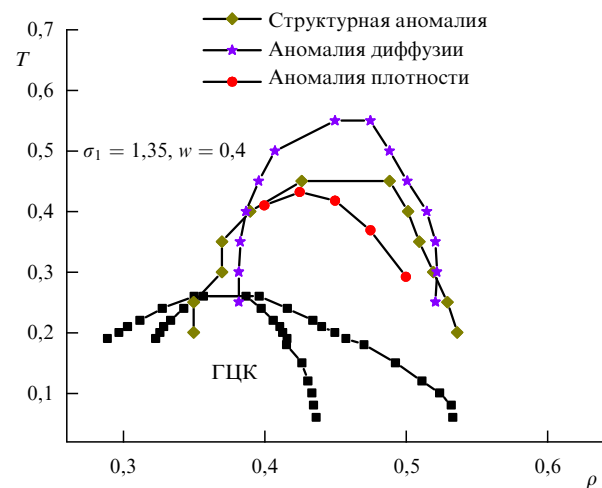


Рис. 18. (В цвете онлайн.) Области аномального поведения системы с потенциалом коллапсирующих сфер с притяжением (формула (12)), $\sigma_1 = 1.35$ и $w = 0.4$ на фазовой диаграмме в координатах плотность ρ – температура T .

Таким образом, в рамках одной модели, изменяя параметры потенциала, мы получаем три различных порядка расположения аномальных областей: как в воде, как в кремнезёме и третий вариант, в котором аномалия диффузии находится внутри аномалии плотности. Это говорит о том, что случай кремнезёма не является исключительным, как предполагалось ранее, а определяется особенностями взаимодействия в этом веществе.

Напомним, что в работах [91, 178] было предположено, что аномальные области, будучи нарисованными на ρ – T плоскости, оказываются вложенными друг в друга. Было предложено два вида вложенности: как у воды (область аномальной плотности внутри области аномалии диффузии, а та в свою очередь покрывается структурной аномалией) и как у жидкого кремнезёма (плотность – структура – диффузия, т.е. по сравнению с водой произошла инверсия аномалий диффузии и плотности). Как было показано на строгой термодинамической основе в работах [179, 189], аномалия плотности всегда находится внутри области структурной аномалии. В то же время область аномального поведения диффузии может располагаться в любом месте. Подобное поведение

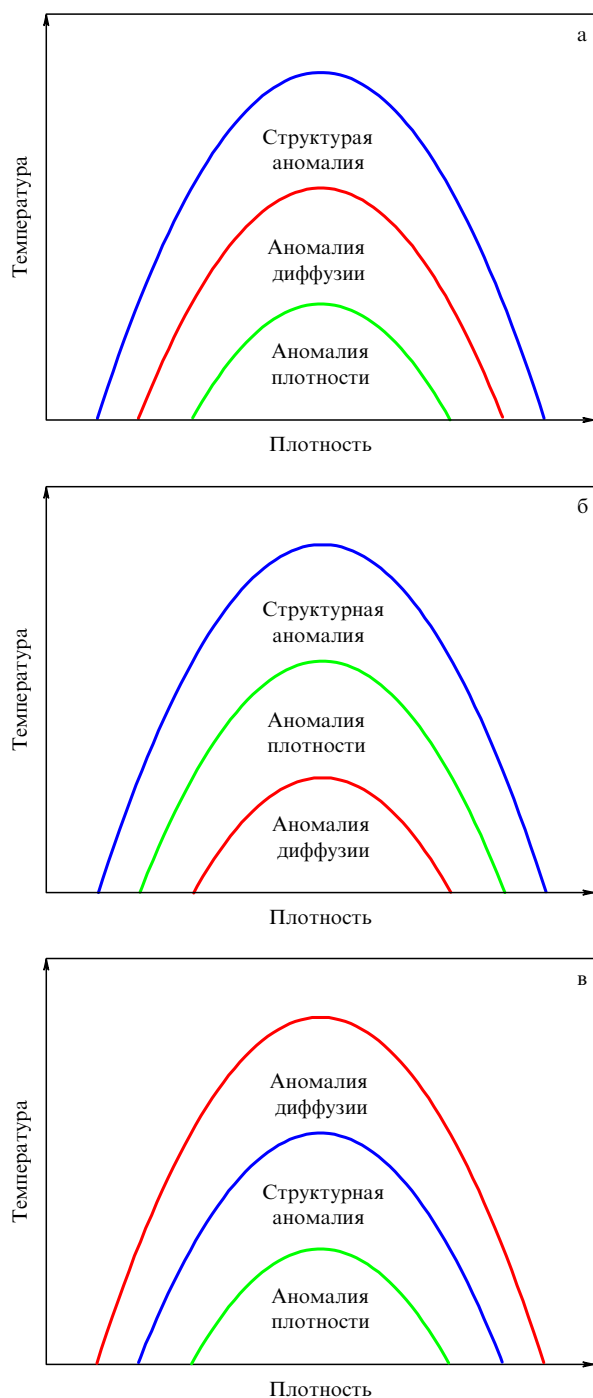


Рис. 19. (В цвете онлайн.) Схематическое расположение аномальных областей [184, 189] на плоскости температура T –плотность ρ . Область аномального поведения плотности всегда находится внутри области структурной аномалии, в то время как аномалия диффузии может находиться (а) между структурной аномалией и аномалией плотности (см. рис. 12) (водоподобное поведение); (б) внутри области аномалии плотности (экспериментально не обнаружено); (в) вне области структурной аномалии (поведение, подобное жидкому кремнезёму — рис. 18).

было обнаружено в наших работах [184, 189] на примере модели сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением. Взаимное расположение аномальных областей, полученное в наших работах, включая водоподобное и подобное наблюдаемому в жидком кремнезёме, схематически представлено на рис. 19. После этого расположение аномальных областей

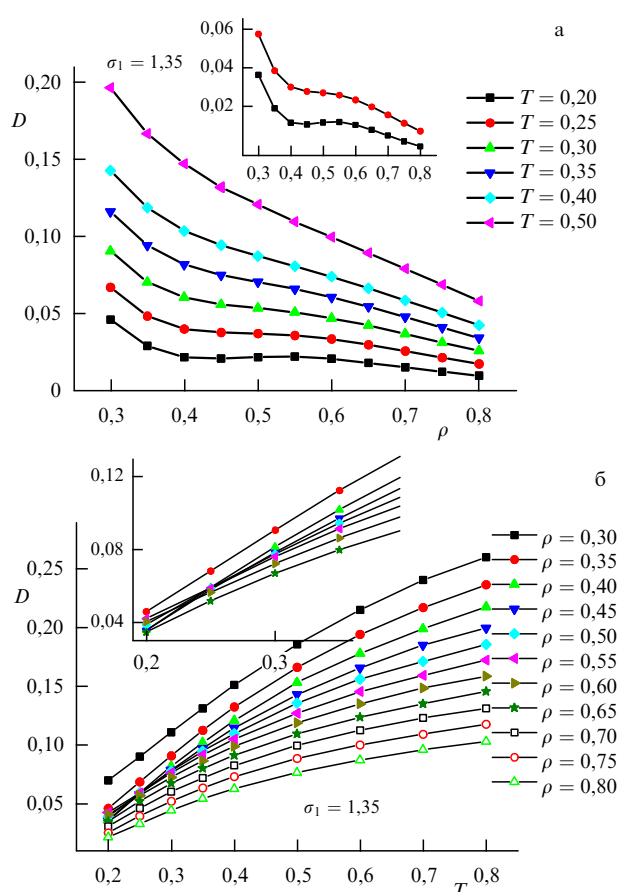


Рис. 20. (В цвете онлайн.) Коэффициент диффузии системы с потенциалом (11) ($\sigma_1 = 1,35$) вдоль (а) изотерм и (б) изохор. Вставка на рис. а демонстрирует низкотемпературные изотермы [186–188].

было изучено во многих жидкостях. Однако во всех известных нам публикациях порядок аномалий получался, как в воде. Поэтому случай жидкого кремнезема казался необычным исключением из общего правила. Наше исследование кардинально изменяет взгляд на ситуацию: из описанных выше результатов видно, что даже в рамках одной модели при изменении параметров потенциала взаимодействия могут получаться разные виды вложенности. Из этого можно сделать вывод, что и жидкий кремнезём не является исключением, а характеризуется неким специфическим соотношением параметров взаимодействия частиц, приводящим к такому поведению [189].

Наконец, кратко остановимся ещё на двух важных аспектах аномального поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания. Как было упомянуто во введении при обсуждении линии Видома, одним из возражений против этой концепции является тот факт, что положение этой линии зависит от термодинамического пути, по которому рассчитываются максимумы восприимчивостей в окрестности критической точки. Похожая ситуация имеет место и в случае аномального поведения рассматриваемых систем. Как было показано в работах [186–188], вид аномального поведения зависит от траектории в пространстве термодинамических переменных T – ρ – P , вдоль которых происходит вычисление (или измерение) конкретной термодинамической или динамической величины. В качестве примера на рис. 20 представлено поведение

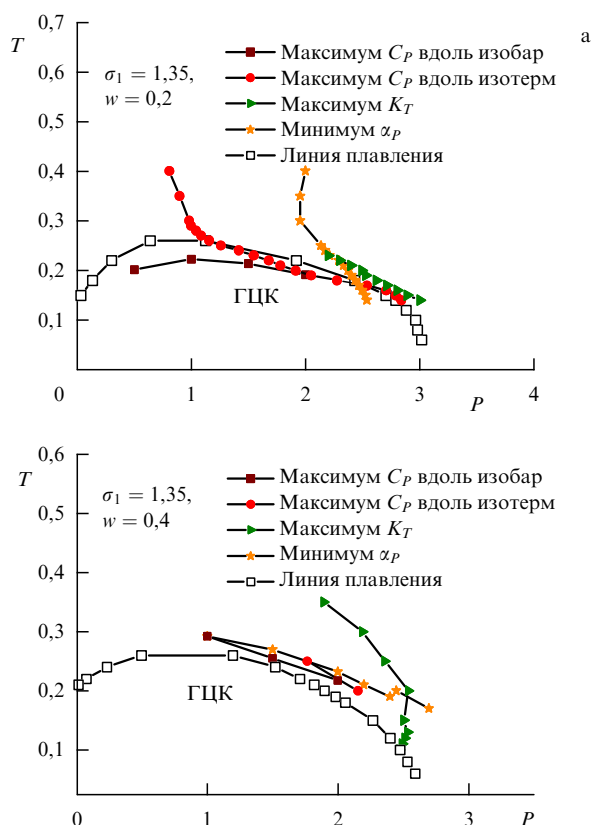


Рис. 21. (В цвете онлайн.) Линии максимумов изобарической теплоёмкости C_P вдоль изобар и изотерм, линии максимума сжимаемости K_T вдоль изотерм и линии минимума коэффициента теплового расширения α_P наряду с линией плавления для систем с потенциалом (12) с (а) $w = 0,2$ и (б) $w = 0,4$ [189].

коэффициента диффузии как функции плотности вдоль изотерм и как функции температуры вдоль изохор. Из рисунка 20а видно, что при довольно низких температурах достаточно рассчитать (или измерить) одну изотерму, чтобы сделать вывод об аномальном поведении системы. В то же время из единичной изохоры нельзя прийти к заключению об аномальном поведении — необходима совокупность изохор, пересечение которых является признаком наличия аномалии диффузии. Аналогичная ситуация имеет место для других аномалий: плотности и структуры.

Как обсуждалось во введении, одним из возможных объяснений аномального поведения воды является существование критической точки перехода жидкость — жидкость [96–98], находящейся глубоко в метастабильной и, по-видимому, недостижимой в нормальных экспериментах переохлажденной области. Существование линии Видома, соответствующей этой критической точке, было предположено в работе [49]. В рамках компьютерного моделирования были предприняты попытки найти переход жидкость — жидкость в системах с потенциалом с отрицательной кривизной [88, 124–127, 135, 136], однако при этом линия Видома имела положительный наклон в координатах P – T , что не совпадает с наклоном для реального перехода [49]. В связи с этим следует заметить, что в работе [189] был обнаружен аналог линии Видома для потенциала (11). Этот потенциал является чисто отталкивающим, поэтому в данной системе не удалось обнаружить фазового перехода жидкость — жидкость,

однако в аномальной области удалось обнаружить максимумы теплоёмкости C_P , сжимаемости K_T , минимум коэффициента теплового расширения α_P , что позволяет предположить существование виртуальной критической точки, расположенной в области отрицательных температур, при этом наклон аналога линии Видома совпадает с наклоном линии Видома для перехода жидкость — жидкость в воде [49] (см. рис. 21). Заметим, что критическая точка перехода жидкость — жидкость была найдена в работах [159, 160] для несколько иного набора параметров потенциала (12).

5. Фазовые диаграммы и аномальное поведение двумерных систем

В данном разделе рассмотрим вопрос о том, как размерность пространства влияет на сценарий плавления и аномальное поведение систем, рассмотренных в предыдущих разделах. Хорошо известно, что в случае одного измерения кристаллическое состояние отсутствует, поэтому обратимся к гораздо более интересному и сложному случаю двумерных систем. Плавление двумерных систем подробно рассмотрено в недавнем обзоре [191] (см. также [192–194]). В отличие от трёхмерных систем, которые в силу симметричных соображений всегда плавятся посредством одного перехода первого рода, сильно развитые флуктуации в двух измерениях принципиально меняют возможные сценарии плавления.

Как известно, кристаллическая фаза отличается от изотропной жидкости наличием двух нарушенных симметрий: трансляционной и ориентационной. Пайерлс, Ландау [195–197], а позднее, основываясь на теореме Боголюбова [198–200], Вагнер и Мермин [201–203] показали, что в двух измерениях дальний кристаллический (трансляционный) порядок не может существовать из-за термодинамических флуктуаций и трансформируется в квазидальний, характеризующий медленным степенным убыванием корреляций параметра порядка. С другой стороны, настоящий дальний ориентационный порядок (порядок в ориентациях "связей", соединяющих молекулу с её ближайшими соседями) действительно имеет место в двух измерениях, как было впервые отмечено Мермином [203] (см. также [191]). При этом при высоких температурах существует обычная изотропная жидкость.

В работах Березинского, Костерлица и Таулеса (БКТ) [204–206]) (см. также [191, 193, 194]) было показано, что квазидальний порядок в двумерных вырожденных системах, к которым относятся и двумерные кристаллы, разрушается в результате диссоциации связанных топологических дефектов. В случае X – Y -модели, например, это вихри. Ещё в первоначальной работе [207] Костерлиц и Таулес отметили, что двумерный кристалл должен плавиться посредством диссоциации дислокационных пар, которые в данном случае являются топологическими дефектами. При наличии квазидальнего трансляционного порядка эти дефекты хорошо определены. Так как в двумерном кристалле кроме квазидальнего трансляционного порядка существует дальний ориентационный порядок, то, как заметили позднее Хальперин и Нельсон [208, 209] (см. также [210]), жидкость выше точки диссоциации дислокационных пар оказывается неизотропной. Они нашли, что диссоциация дислокационных пар не полностью разрушает дальний ориентационный порядок, а только превращает его в квазидальний [191]. Образую-

щаяся в результате новая фаза получила название "гексатической" по аналогии с жидкими кристаллами, однако, в отличие от жидких кристаллов, она реализуется в системах с изотропными потенциалами. В рамках достаточно грубой аналогии гексатическую фазу можно представить как упорядоченную систему шестиугольных кластеров, состоящих из молекулы и её шести ближайших соседей. При этом корреляционная функция ориентационного параметра порядка для системы шестиугольников спадает с расстоянием по степенному закону (квазидальний ориентационный порядок). В гексатической фазе существуют свободные дислокации, поэтому её модуль сдвига равен нулю, т.е. она представляет собой жидкость с элементами упорядочения. Заметим, что дислокацию можно представить в виде связанной пары двух дисклинаций. Гексатическая фаза превращается в обычную изотропную жидкость в результате следующего перехода Березинского – Костерлица – Таулеса посредством диссоциации дисклинационных пар. Представленная теория носит название теории Березинского – Костерлица – Таулеса – Хальперина – Нельсона – Янга (БКТХНЯ). В рамках этой теории двумерный кристалл должен плавиться посредством двух непрерывных переходов типа Березинского – Костерлица – Таулеса с промежуточной гексатической фазой.

Теория Березинского – Костерлица – Таулеса – Хальперина – Нельсона – Янга долгое время была наиболее популярной и породила большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, основанных на компьютерном моделировании (см. соответствующие ссылки в [191]). В настоящее время можно с достаточной степенью уверенности, опираясь как на эксперимент (см. например, [211 – 215]), так и на компьютерное моделирование [216], утверждать, что системы с дальнедействующим взаимодействием (например, кулоновское или диполь-дипольное взаимодействие, мягкие сферы $1/r^n$ с показателем $n \leq 6$) плавятся в соответствии со сценарием БКТХНЯ.

В то же время стандартный переход первого рода также может реализоваться. Возможные механизмы подобного перехода предложены, например, в работах [191, 217 – 222], при этом оказалось, что ведущую роль в определении характера перехода играет величина энергии ядра топологического дефекта (дислокации): при малой энергии ядра двумерное плавление может происходить как переход первого рода в результате, например, образования границ зёрен [217, 218] или диссоциации дисклинационных квадруполей. В рамках метода функционала плотности в теории кристаллизации было показано, что сценарий плавления зависит от вида межмолекулярного потенциала [223 – 230], однако детальное описание зависимости сценариев двумерного плавления от вида потенциала в большинстве случаев требует использования методов компьютерного моделирования [191].

Вместе с тем в последнее время был предложен ещё один сценарий [216, 232 – 234], в соответствии с которым переход из кристалла в гексатическую фазу является непрерывным переходом типа БКТ, в то время как гексатическая фаза превращается в изотропную жидкость в результате перехода первого рода. Данный сценарий, видимо, справедлив для систем мягких сфер $1/r^n$ при $n > 6$ [216, 235], включая двумерную систему твёрдых сфер [236]. Как обсуждалось в [191], в настоящее время отсутствует последовательная теория перехода первого

рода гексатик – изотропная жидкость. Возможный механизм состоит в том, что переход БКТ может стать переходом первого рода при уменьшении энергии ядра топологического дефекта [237 – 244].

Следует заметить, что в данный момент нет чётких теоретических критериев, позволяющих однозначно определить исходя из вида потенциала, по какому сценарию пойдёт плавление. При этом следует учесть тот факт, что теория БКТХНЯ, как и компьютерное моделирование мягких сфер [216, 235] и эксперименты с двумерными твёрдыми сферами [236], относились к треугольной кристаллической решётке. Однако в последнее время были обнаружены двумерные системы с квадратными и более сложными решётками (см., например, [245, 246]), для исследования сценариев плавления которых существующие теории могут быть применены только условно. Более того, как обсуждалось в [235, 247], случайный пиннинг способен изменить сценарий плавления и превратить переход первого рода в двухстадийное плавление с непрерывным переходом из кристалла в гексатическую фазу и переходом первого рода из гексатической фазы в изотропную жидкость. Таким образом, изучение связи между формой межчастичного потенциала и существованием гексатической фазы является интересной задачей, которая пока далека от однозначного решения.

5.1. Двумерная система

с потенциалом сглаженных коллапсирующих сфер

В связи с этим рассмотрим две системы, которые демонстрируют нетривиальные сценарии плавления в двух измерениях [248 – 252]. Первая из этих систем — система сглаженных коллапсирующих сфер с потенциалом (11). Исследование плавления систем с числом частиц от 20000 до 100000 проводилось методом молекулярной динамики (пакет LAMMPS) [254] в NVT и NVE ансамблях. Для определения границ фазовых переходов применялось несколько методов. Первичная оценка производилась из анализа уравнений состояния. В случае переходов первого рода на уравнениях состояния должны наблюдаться петли Майера – Вуда [255] (двумерный аналог петель ван-дер-Ваальса), которые при таком числе частиц практически отсутствуют для непрерывных переходов. Уравнения состояния весьма надёжно отражают области перехода, т.е. области сосуществования двух фаз, но не дают информации о сценарии перехода. Для определения точных границ устойчивости гексатической фазы и кристалла в данных вычислениях мы использовали подход, связанный с дальнедействующим поведением ориентационных и трансляционных корреляционных функций параметров порядка, предложенный нами впервые в работе [247]. Как было впервые показано в [209], граница устойчивости гексатической фазы может быть определена из поведения ориентационной корреляционной функции (ОКФ) $G_6(r) \propto r^{-\eta_6}$, показатель степени которой при переходе гексатик – изотропная жидкость должен удовлетворять условию $\eta_6 = 1/4$, в то время как трансляционная корреляционная функция (ТКФ) при переходе кристалл – гексатик также убывает степенным образом $G_T(r) \propto r^{-\eta_T}$ с показателем, равным $\eta_T = 1/3$.

Наличие ориентационного и трансляционного упорядочения в системе оценивалось из изучения поведения соответствующих параметров порядка и их корреляционных функций.

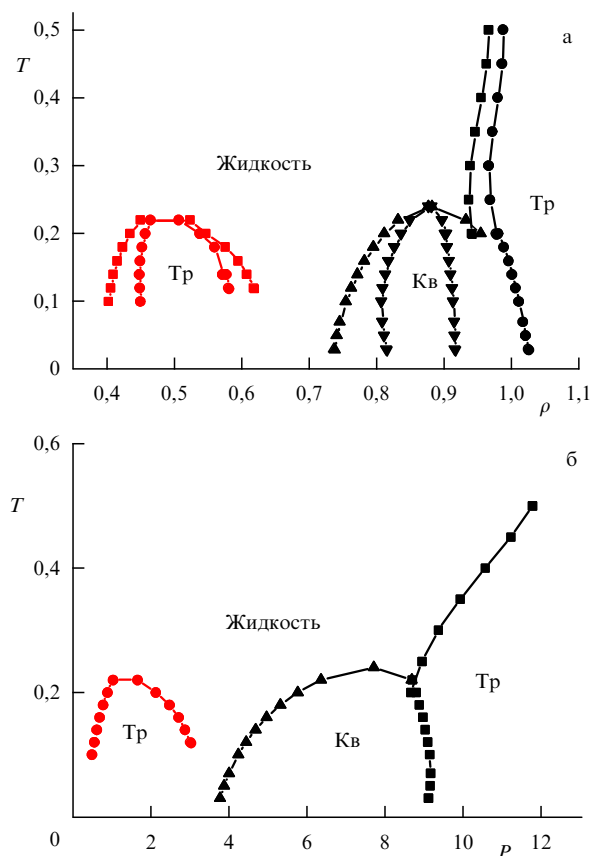


Рис. 22. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма двумерной системы с потенциалом (11) с $\sigma_1 = 1,35$ в (а) T – ρ и (б) T – P координатах. Тр — треугольная решётка, Кв — квадратная решётка.

В цикле работ [248–250] (см. также [191, 256]) изучалось поведение двумерных систем с потенциалом (11) с $\sigma_1 = 1,35$. Эти работы подробно обсуждались в предыдущем обзоре [191], поэтому кратко напомним основные результаты и их развитие в дальнейшем [251].

На рисунке 22 представлена фазовая диаграмма, рассчитанная методом касательных к кривым свободных энергий Гельмгольца кристаллической и жидкой фаз [161]. Эту фазовую диаграмму следует сравнить с трёхмерным случаем (см. рис. 7). Фазовая диаграмма (см. рис. 22) соответствует предположению о том, что все переходы первого рода. Как уже обсуждалось в [191], эта фазовая диаграмма представляет собой область абсолютной устойчивости кристалла. В то же время при более низкой температуре T_m может возникнуть неустойчивость по отношению к диссоциации дислокационных пар, что приводит к плавлению посредством непрерывного перехода типа Березинского–Костерлица–Таулеса. Применение критериев, базирующихся на поведении корреляционных функций ориентационных и трансляционных параметров порядка, позволяют уточнить сценарий плавления. Как оказалось (см. рис. 12 в [191]), при высоких плотностях система плавится посредством перехода первого рода. Переход между различными кристаллическими структурами также является переходом первого рода. При низких плотностях ситуация сложнее — плавление на левой ветви фазовой диаграммы происходит посредством перехода первого рода, а на правой — в результате непрерывного перехода из кристалла в гекса-

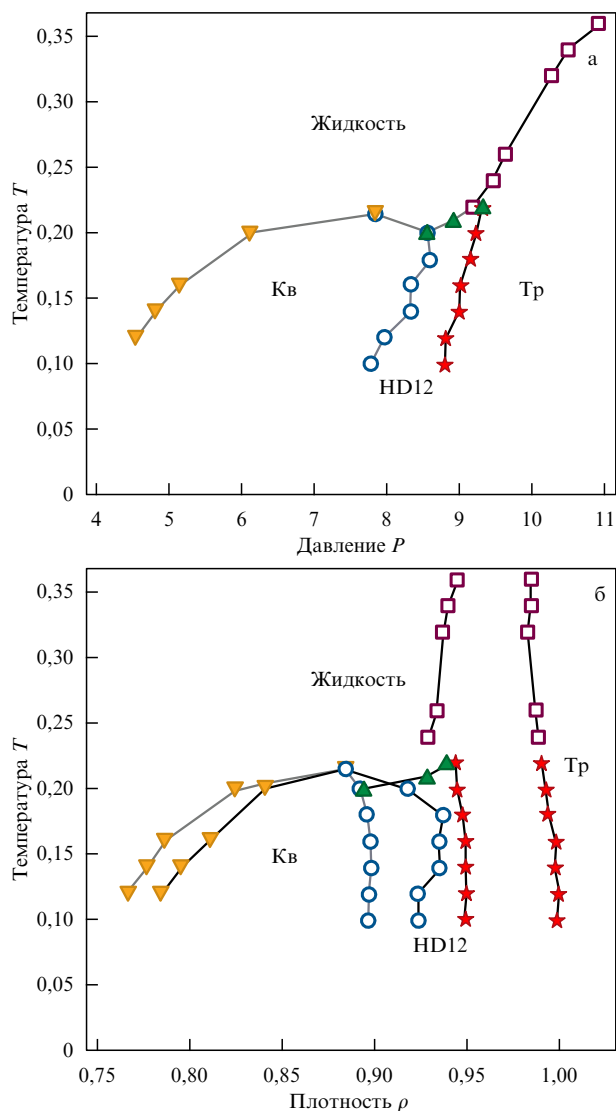


Рис. 23. (В цвете онлайн.) Уточнённая фазовая диаграмма двумерной системы с потенциалом (11) с $\sigma_1 = 1,35$ при высоких плотностях (см. рис. 22) в (а) T – P и (б) T – ρ координатах (Тр — треугольная решётка, Кв — квадратная решётка, HD12 — додекагональный квазикристалл) (см. [251]).

тик и перехода первого рода из гексатика в изотропную жидкость [191]. При этом случайный пиннинг может качественно изменить сценарий плавления в случае перехода первого рода, превращая этот переход в два: непрерывный переход типа БКТ кристалл–гексатик и переход первого рода из гексатика в изотропную жидкость [235, 247].

Вид двухфазной области для перехода из квадратной в треугольную решётку (рис. 22а) наводит на мысль, что между этими двумя кристаллическими фазами может находиться ещё одна, более сложная. В недавней работе [251] действительно было обнаружено, что в этой области имеется додекагональная квазикристаллическая структура (см. рис. 23).

Как и в случае трёх измерений, система с потенциалом (11) в двумерном случае демонстрирует аномальное поведение, однако, как видно на рис. 24, в этом случае наблюдается инверсия структурной аномалии и аномалии диффузии, при этом порядок следования аномалий

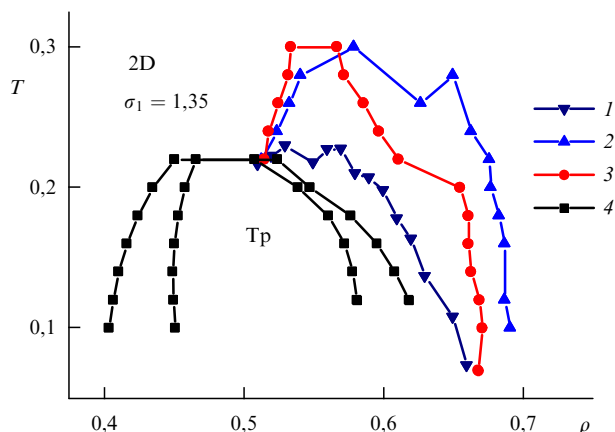


Рис. 24. (В цвете онлайн.) Границы областей аномалий в 2D: 1 — аномалия плотности; 2 — аномалия диффузии D ; 3 — структурная аномалия; 4 — границы треугольного кристалла Tr при низкой плотности. Порядок следования аномалий такой же, как в жидком кремнезёме (см. рис. 18): область аномалии плотности находится внутри области структурной аномалии, которая в свою очередь находится внутри области аномалии диффузии.

становится таким же, как в жидком кремнеземе (см. рис. 18).

5.2. Двумерная система с потенциалом Герца

Ещё более интересное поведение сценариев двумерного плавления демонстрирует система с потенциалом Герца [252], который имеет вид:

$$U(r) = \begin{cases} \varepsilon \left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)^{5/2}, & r \leq \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases} \quad (13)$$

Этот потенциал соответствует энергии деформации упругих шаров при одноосном сжатии [257]. Параметр ε связан с упругими характеристиками шаров следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{2}{15} \frac{E\sigma^3}{1 - \nu^2},$$

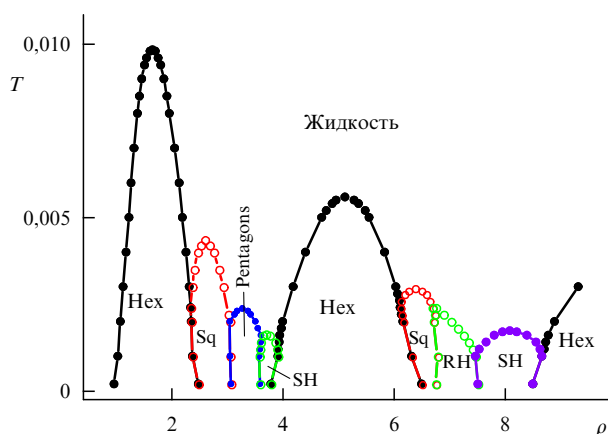


Рис. 25. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма двумерной системы сфер Герца. Hex — треугольная фаза, Sq — квадратная, Pentagons — додекагональный квазикристалл, SH — треугольная фаза, вытянутая в одном направлении, RH — ромбоэдрическая.

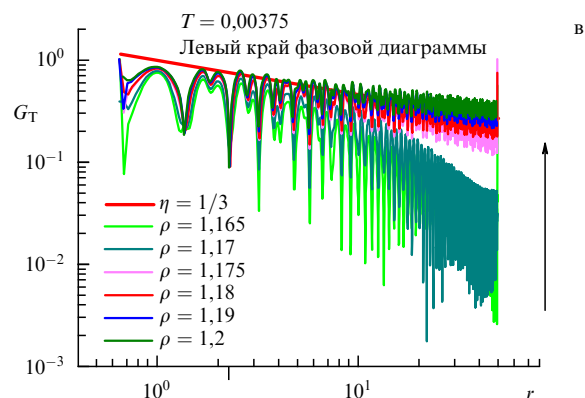
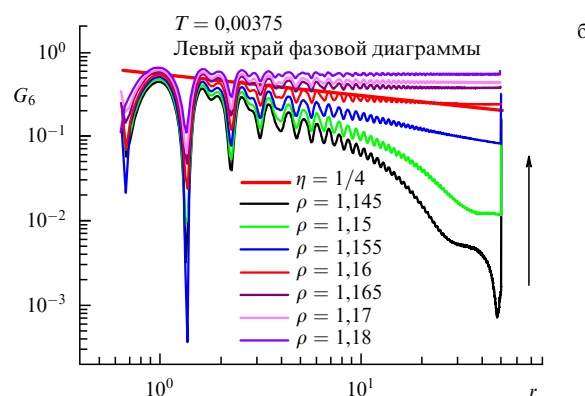
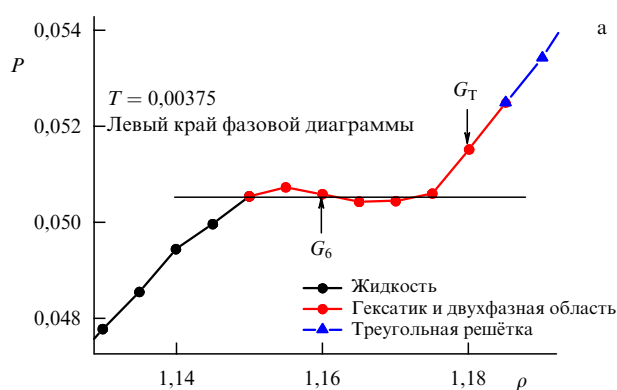


Рис. 26. (В цвете онлайн.) (а) Уравнение состояния системы сфер Герца при $T = 0,00375$ при пересечении линии плавления в сторону уменьшения плотностей. (б) Корреляционная функция ориентационного параметра порядка вдоль той же изотермы. (в) Корреляционная функция трансляционного параметра порядка вдоль той же изотермы.

где E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона материала шаров. Строго говоря, потенциал (13) применим только при малых деформациях и не может использоваться при больших сжатиях и плотностях, однако оказалось, что его можно использовать для качественного описания поведения мягких незаряженных макромолекул, таких как полимерные глобулы и звездообразные полимеры.

Фазовая диаграмма системы с потенциалом Герца в трёх измерениях была рассчитана методами компьютерного моделирования в известной работе Даана Френкеля с соавторами [258], в которой было показано, что фазовая диаграмма состоит из большого числа кристаллических фаз. Кроме того, в этой работе было обнаружено

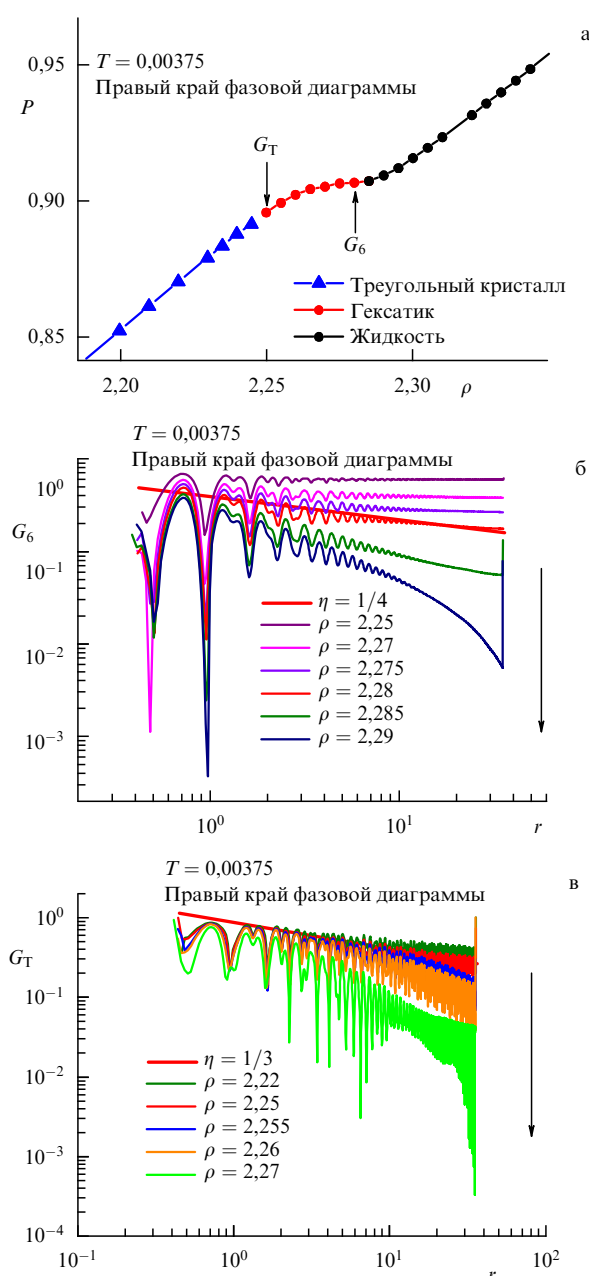


Рис. 27. (В цвете онлайн.) (а) Уравнение состояния системы сфер Герца при $T = 0,00375$ при пересечении линии плавления в сторону увеличения плотностей. (б) Корреляционная функция ориентационного параметра порядка вдоль той же изотермы. (в) Корреляционная функция трансляционного параметра порядка вдоль той же изотермы.

аномальное поведение диффузии в этой системе. Позднее в этой системе была найдена структурная аномалия [158].

Ряд интересных результатов, касающихся поведения двумерной системы Герца, включая предварительный вид фазовой диаграммы, обнаружение квазикристаллической фазы и сценарии плавления при низких плотностях, были представлены в работах [259–261].

В нашей работе [252] изучение фазовой диаграммы сфер Герца проводилось в два этапа. На первом этапе методом молекулярной динамики моделировалась система, состоящая из 4000 частиц. Система моделировалась в прямоугольной коробке с периодическими граничными условиями. Рассматривался интервал плотностей

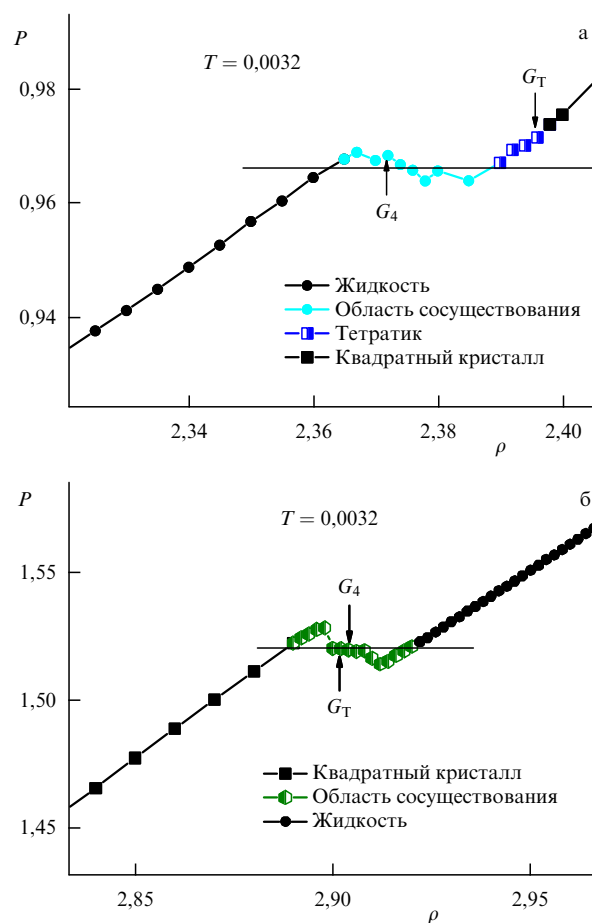


Рис. 28. (В цвете онлайн.) (а) Уравнение состояния системы сфер Герца при $T = 0,0032$ при пересечении линии плавления квадратного кристалла в сторону уменьшения плотностей. (б) То же самое в сторону увеличения плотностей.

от $\rho_{\min} = 0,6$ до $\rho_{\max} = 10,0$ с шагом по плотности $\Delta\rho = 0,2$. Система моделировалась 5×10^7 шагов с шагом по времени $dt = 0,001$. На этом этапе определялись примерные границы существования фаз. Для этого изучались уравнения состояния системы, радиальные функции распределения и дифракционные картины.

На рисунке 25 показана полученная фазовая диаграмма. Отметим, что скачки плотности в двумерных системах, как правило, очень малы, поэтому ширина двухфазной области оказывается меньше размера символов. Видно, что полученная фазовая диаграмма чрезвычайно сложна. Она характеризуется наличием большого количества разных фаз, включая такие сложные структуры, как, например, додекагональный квазикристалл.

На втором этапе более подробно изучались области существования треугольного и квадратного кристаллов с низкой плотностью с целью определения сценариев плавления этих систем. Для этого моделировалась система из 20000 частиц в случае треугольного кристалла и 22500 — в случае квадратного. Изучались уравнения состояния, параметры ориентационного и трансляционного порядка и их корреляционные функции.

Рассмотрим сначала плавление левой ветви треугольного кристалла (см. рис. 25). На рисунке 26а показана изотерма системы при движении из кристалла в жидкость. На эту изотерму нанесены точки потери устойчи-

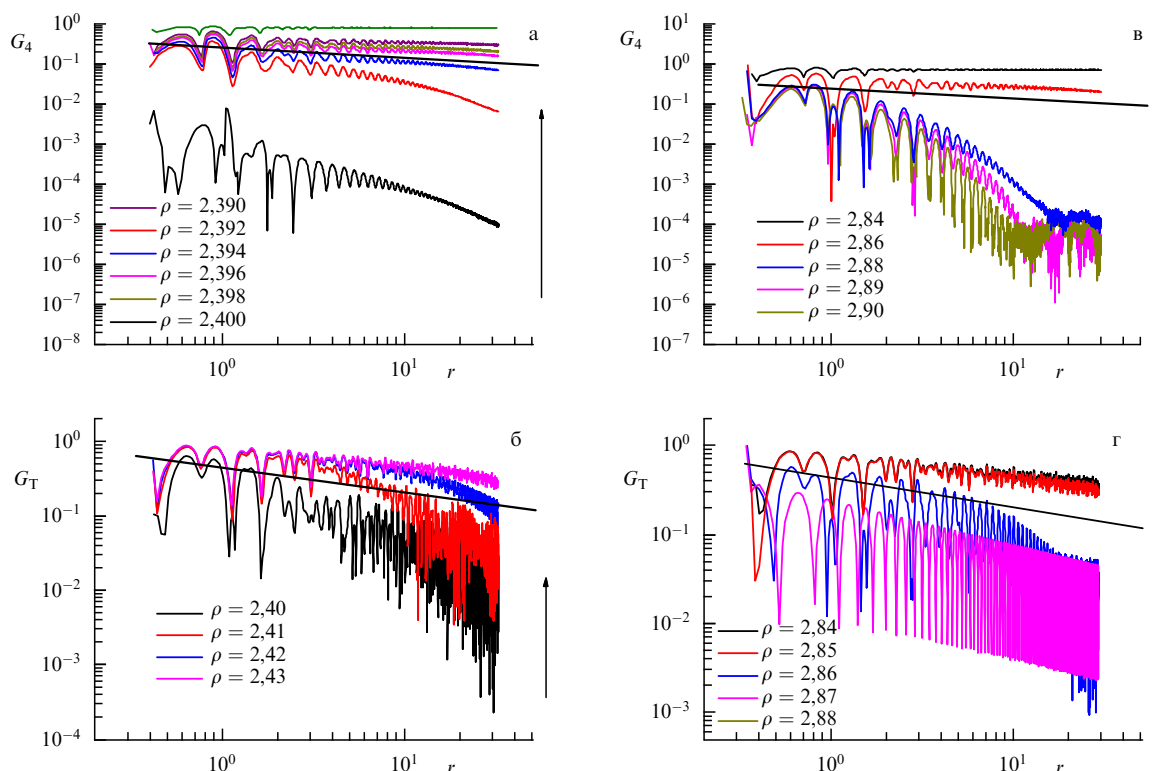


Рис. 29. (В цвете онлайн.) (а) Ориентационная корреляционная функция при $T = 0,0032$ при движении из квадратного кристалла в сторону уменьшения плотности. (б) Трансляционная корреляционная функция при движении в сторону уменьшения плотности. (в) Ориентационная корреляционная функция при движении из квадратного кристалла в сторону увеличения плотностей. (г) Трансляционная корреляционная функция при движении в сторону увеличения плотностей.

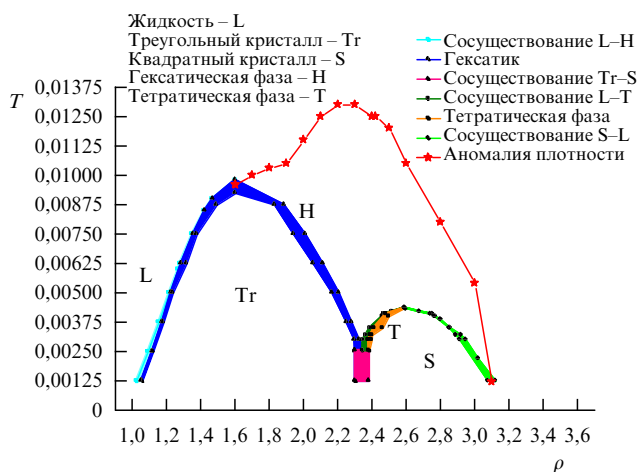


Рис. 30. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма системы сфер Герца при низких плотностях.

вости кристалла и гексатика, полученные из условий $\eta_T = 1/3$ для показателя степени трансляционной корреляционной функции и $\eta_6 = 1/4$ для показателя степени ориентационной корреляционной функции, показанных на рис. 26б и в. Из полученных результатов можно сделать вывод, что переход из кристалла в гексатик является непрерывным, тогда как переход из гексатика в жидкость — переходом первого рода.

При рассмотрении плавления правой ветви треугольного кристалла с низкой плотностью наблюдается другая картина (рис. 27а–в). Как видно из рисунков, правая

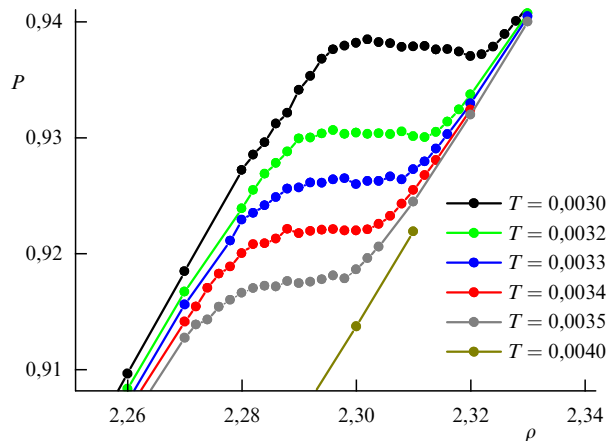


Рис. 31. (В цвете онлайн.) Уравнения состояния системы сфер Герца в окрестности тройной точки жидкость–гексатик–тетратик.

ветвь треугольного кристалла плавится в соответствии со сценарием БКТХНЯ.

Рассмотрим аналогичным образом плавление квадратного кристалла. На рисунке 28 показаны уравнения состояния при пересечении линии плавления квадратного кристалла в сторону уменьшения и увеличения плотностей. Видно, что в обоих случаях на уравнениях состояния наблюдаются петли, свидетельствующие о наличии в системе перехода первого рода. Однако при рассмотрении корреляционных функций системы (рис. 29а–г) оказывается, что плавление левой и правой ветвей проис-

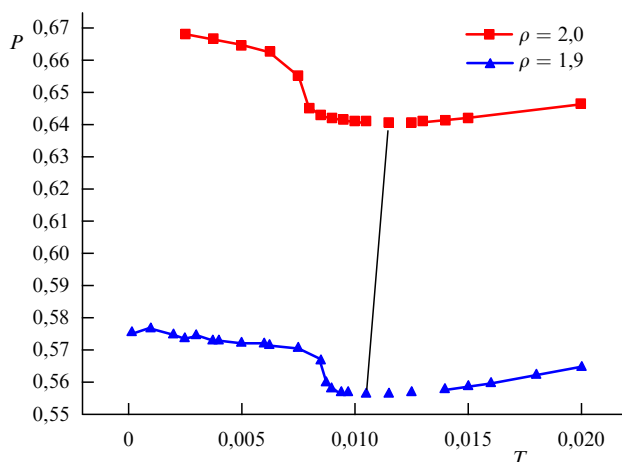


Рис. 32. (В цвете онлайн.) Изохоры сфер Герца справа от треугольной фазы с низкой плотностью. Линия соединяет минимумы изохор.

ходит по разным сценариям. Пределы устойчивости кристалла и тетрадика нанесены на уравнения состояния на рис. 28. Из них видно, что левая ветвь фазовой диаграммы плавится по третьему сценарию (БКТ переход из кристалла в тетрадик и переход первого рода из тетрадика в изотропную жидкость), тогда как правая — посредством одного перехода первого рода из кристалла в жидкость.

Полученные результаты позволяют нарисовать фазовую диаграмму сфер Герца при низких плотностях (см. рис. 30). Видно, что фазовая диаграмма получается чрезвычайно сложной. Кроме привычных кристаллических фаз и жидкости на ней возникают ещё области существования гексатической и тетрадикической фаз.

Рассмотрим более внимательно окрестность тройной точки жидкость — гексатик — тетрадик. На рисунке 31 показаны уравнения состояния системы в этой окрестности. Из этих уравнений состояния видно, что система демонстрирует две особенности. Во-первых, при понижении температуры на уравнениях состояния появляется петля. Выше мы видели, что правая ветвь треугольной фазы плавится посредством сценария БКТХНЯ. Из полученных уравнений состояния можно сделать вывод, что при понижении температуры система проходит через трикритическую точку и возвращается к третьему сценарию плавления.

Второй особенностью полученных уравнений состояния является то, что при повышении температуры давление падает. Это говорит о наличии в системе аномалии плотности. На рисунке 32 показаны изохоры системы. Видно, что на этих изохорах возникает минимум, что подтверждает наличие в системе аномалии плотности. Положение области аномальной плотности показано на рис. 30.

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

6. Заключение

Изучение так называемой мягкой материи (soft matter), включающей растворы протеинов, полимеры, коллоиды, пылевую плазму и т.д., в определённой степени возобновило интерес к статистической механике систем, описываемых достаточно простыми изотропными эффективными потенциалами, которые хорошо подходят для использования их в рамках методов компьютерного моделирования. Учитывая достаточно большой размер коллоидных частиц (от ≈ 10 нм до ≈ 10 мкм), ясно, что первопринципный расчёт межчастичного взаимодействия является на данный момент практически неразрешимой задачей. В связи с этим предсказание свойств данных систем возможно в основном только с использованием эффективных потенциалов, которые определяют структуру мягкой материи, её коллективную динамику и термодинамику. Важной особенностью мягкой материи является возможность менять вид потенциалов на микроскопическом уровне (подстраиваемые потенциалы), что значительно расширило спектр феноменологических эффективных потенциалов, которые имеют физический смысл (см., например, [262–269]). С прикладной точки зрения подстраиваемые потенциалы предоставляют широкие возможности для "самосборки" новых материалов [268, 270–273], которые могут быть использованы для фотоники, электроники и т.д. [263].

Фазовые диаграммы, полученные с помощью эффективных потенциалов, могут качественно отличаться от случая стандартных молекулярных систем типа инертных газов, фазовая диаграмма которых, как известно, проста и может быть с достаточно высокой точностью описана с помощью хорошо известных изотропных эффективных потенциалов типа потенциала Леннарда-Джонса. В обзоре подробно обсуждается поведение систем с изотропными модельными потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания, которые могут быть применены для качественного описания коллоидов, полимерных глобул, звездообразных полимеров, а также молекулярных систем, например воды. Показано, что добавление к потенциалу отталкивающей ступеньки способно кардинальным образом изменить и усложнить вид фазовой диаграммы — появляется большое число новых кристаллических фаз, максимумы и минимумы на кривой плавления, стекольные состояния, а также аномальное поведение в жидкой фазе, которое соответствует не только хорошо известным водоподобным аномалиям, но и другим видам аномалий, например, аномальному поведению жидкого кремнезема. Особый интерес вызывает поведение систем с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания, а также с ограниченными потенциалами типа потенциала Герца, в двух измерениях. В этом случае в системе наблюдаются не только разнообразные кристаллические фазы и аномалии в жидкой фазе, но и удивительная возможность наблюдать различные сценарии плавления в различных областях фазовой диаграммы.

Таким образом, можно заключить, что использование изотропных эффективных потенциалов позволяет на качественном (а в некоторых случаях и количественном) уровне описывать свойства широкого разнообразия мягкой материи, особенно в тех случаях, когда микроскопическое первопринципное изучение невозможно в силу ограниченности вычислительных возможностей.

Авторы благодарны В.В. Бражкину и Д. Френкелю за интерес к работе и полезные обсуждения различных аспектов обзора. В.В. Бражкину авторы благодарны также за критическое чтение рукописи. Разделы 1–4, 6 написаны при поддержке Российского научного фонда (грант 19-12-00092), раздел 5 — при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-02-00981).

Список литературы

- "60 лет Институту физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН (Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук, 25 апреля 2018 г.)" *УФН* **189** 207 (2019); "60th anniversary of the Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of the Russian Academy of Sciences (Scientific session of the Physical Sciences Division of the Russian Academy of Sciences, 25 April 2018)" *Phys. Usp.* **62** 198 (2019)
- Екимов Е А, Кондрин М В *УФН* **189** 208 (2019); Ekimov E A, Kondrin M V *Phys. Usp.* **62** 199 (2019)
- Филоненко В П и др. *УФН* **189** 217 (2019); Filonenko V P et al. *Phys. Usp.* **62** 207 (2019)
- Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **27** 1208 (1957)
- Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **31** 459 (1959)
- Alder B J, Wainwright T E *J. Chem. Phys.* **33** 1439 (1960)
- Alder B J, Wainwright T E *Phys. Rev.* **127** 359 (1962)
- Balescu R *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics* Vol. 1 (New York: Wiley, 1975); Пер. на русск. яз.: Балеску Р *Равновесная и неравновесная статистическая механика* Т. 1 (М.: Мир, 1978)
- Стишов С М *УФН* **114** 3 (1974); Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* **18** 625 (1975)
- Стишов С М *Фазовые переходы для начинающих* 2-е изд. (Троицк: Тривант, 2017)
- Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* 2nd ed. (London: Academic Press, 1986)
- Hoover W G, Ree F H *J. Chem. Phys.* **47** 4873 (1967)
- Стишов С М *УФН* **154** 93 (1988); Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* **31** 52 (1988)
- Barker J A, Henderson D *Rev. Mod. Phys.* **48** 587 (1976)
- Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **75** 88 (1979)
- Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **48** 416 (1981); Ryzhov V N, Tareyeva E E *Theor. Math. Phys.* **48** 835 (1981)
- Рыжов В Н *ТМФ* **55** 128 (1983); Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **55** 399 (1983)
- Ashcroft N W, Lekner J *Phys. Rev.* **145** 83 (1966)
- Fomin Yu D, Ryzhov V N, Brazhkin V V *J. Phys. Condens. Matter* **25** 285104 (2013)
- Berlin T H, Montroll E W *J. Chem. Phys.* **20** 75 (1952)
- Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
- Жаховский В В *ЖЭТФ* **105** 1615 (1994); Zhakhovskii V V *JETP* **78** 871 (1994)
- Fomin Yu D, Brazhkin V V, Ryzhov V N *Письма в ЖЭТФ* **95** 349 (2012); *JETP Lett.* **95** 320 (2012)
- Laird B B, Haymet A D J *Mol. Phys.* **75** 71 (1992)
- Agrawal R, Kofke D A *Phys. Rev. Lett.* **74** 122 (1995)
- Robbins M O, Kremer K, Grest G S *J. Chem. Phys.* **88** 3286 (1988)
- Meijer E J, Frenkel D *J. Chem. Phys.* **94** 2269 (1991)
- Hamaguchi S, Farouki R T, Dubin D H E *J. Chem. Phys.* **105** 7641 (1996)
- Hamaguchi S, Farouki R T, Dubin D H E *Phys. Rev. E* **56** 4671 (1997)
- Malescio G *J. Phys. Condens. Matter* **19** 073101 (2007)
- Hagen M H J, Frenkel D *J. Chem. Phys.* **101** 4093 (1994)
- Miller M A, Frenkel D *J. Chem. Phys.* **121** 535 (2004)
- Liu H, Garde S, Kumar S *J. Chem. Phys.* **123** 174505 (2005)
- Buckingham R A *Proc. R. Soc. Lond. A* **168** 264 (1938)
- Ross M, McMahan A K *Phys. Rev. B* **21** 1658 (1980)
- Belonoshko A B et al. *J. Chem. Phys.* **117** 7233 (2002)
- Saija F, Prestipino S *Phys. Rev. B* **72** 024113 (2005)
- Russel W B, Saville D A, Schowalter W R *Colloidal Dispersions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1989)
- Meijer E J, Frenkel D *Phys. Rev. Lett.* **67** 1110 (1991)
- Lekkerkerker H N W et al. *Europhys. Lett.* **20** 559 (1992)
- Pusey P N et al. *J. Phys. Condens. Matter* **6** A29 (1994)
- Calderon F L, Bibette J, Biais J *Europhys. Lett.* **23** 653 (1993)
- Frenkel D *Science* **314** 768 (2006)
- Girifalco L A *J. Phys. Chem.* **96** 858 (1992)
- Hagen M H J et al. *Nature* **365** 425 (1993)
- Cheng A, Klein M L, Caccamo C *Phys. Rev. Lett.* **71** 1200 (1993)
- Hasegawa M, Ohno K *J. Phys. Condens. Matter* **9** 3361 (1997)
- Costa D et al. *J. Chem. Phys.* **118** 304 (2003)
- Xu L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 16558 (2005)
- Simeoni G G et al. *Nat. Phys.* **6** 503 (2010)
- Gorelli F A et al. *Sci. Rep.* **3** 1203 (2013)
- Gallo P, Corradini D, Rovere M *J. Chem. Phys.* **139** 204503 (2013)
- Brazhkin V V, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **135** 084503 (2011); *J. Chem. Phys.* **145** 059901 (2016)
- Brazhkin V V et al. *J. Phys. Chem. B* **115** 14112 (2011)
- Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **89** 042136 (2014)
- Тареева Е Е, Рыжов В Н *ТМФ* **189** 464 (2016); Tareyeva E E, Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **189** 1806 (2016)
- Fomin Yu D, Ryzhov V N, Tsiok E N, Brazhkin V V *Phys. Rev. E* **91** 022111 (2015)
- Brazhkin V V et al. *Письма в ЖЭТФ* **95** 179 (2012); *JETP Lett.* **95** 164 (2012)
- Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **85** 031203 (2012)
- Бражкин В В и др. *УФН* **182** 1137 (2012); Brazhkin V V et al. *Phys. Usp.* **55** 1061 (2012)
- Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 145901 (2013)
- Bolmatov D et al. *J. Chem. Phys.* **139** 234501 (2013)
- Бражкин В В и др. *Сверхкритические флюиды: теория и практика* **9** (2) 40 (2014)
- Fomin Yu D et al. *Sci. Rep.* **4** 7194 (2014)
- Fomin Yu D, Ryzhov V N, Tsiok E N, Brazhkin V V *Sci. Rep.* **5** 14234 (2015)
- Fomin Yu D et al. *Physica A* **444** 890 (2016)
- Gaiduk Eu A et al. *Fluid Phase Equilib.* **417** 237 (2016)
- Fomin Yu D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 43LT01 (2016)
- Fomin Yu D, Ryzhov V N, Tsiok E N, Brazhkin V V *J. Phys. Condens. Matter* **29** 345401 (2017)
- Brazhkin V V et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **950** 032019 (2017)
- Fomin Yu D et al. *J. Phys. Condens. Matter* **30** 134003 (2018)
- Brazhkin V V et al. *J. Phys. Chem. B* **122** 6124 (2018)
- Бражкин В В *УФН* **187** 1028 (2017); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **60** 954 (2017)
- Frenkel D *Science* **314** 768 (2006)
- Tejero C F et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 752 (1994)
- Daanoun A, Tejero C F, Baus M *Phys. Rev. E* **50** 2913 (1994)
- Tejero C F et al. *Phys. Rev. E* **51** 558 (1995)
- Bolhuis P, Frenkel D *Phys. Rev. Lett.* **72** 2211 (1994)
- Тареева Е Е, Фомин Ю Д, Циок Е Н, Рыжов В Н *ТМФ* **194** 175 (2018); Tareyeva E E, Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **194** 148 (2018)
- Chaplin M "Anomalous properties of water", in *Water Structure and Science*, <http://www.lsbu.ac.uk/water/annlies.html>
- Brazhkin V V, Buldyrev S V, Ryzhov V N, Stanley H E (Eds) *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (Nato Science Series II, Vol. 81) (Dordrech: Kluwer Acad. Publ., 2002)
- Tsuchiya Y *J. Phys. Condens. Matter* **3** 3163 (1991)
- Thurn H, Ruska J *J. Non-Cryst. Solids* **22** 331 (1976)
- Katayama Y et al. *J. Non-Cryst. Solids* **156–158** 687 (1993)
- Sauer G E, Borst L B *Science* **158** 1567 (1967)
- Kennedy S J, Wheeler J C *J. Chem. Phys.* **78** 1523 (1983)
- Tsuchiya Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 227 (1991)
- Gallo P et al. *Chem. Rev.* **116** 7463 (2016)
- Angell C A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 1559 (2000)
- Sharma R, Chakraborty S N, Chakravarty C *J. Chem. Phys.* **125** 204501 (2006)
- Shell M S, Debenedetti P G, Panagiotopoulos A Z *Phys. Rev. E* **66** 011202 (2002)
- Poole P H, Hemmati M, Angell C A *Phys. Rev. Lett.* **79** 2281 (1997)
- Sastry S, Angell C A *Nat. Mater.* **2** 739 (2003)
- Vilaseca P, Franzese G *J. Non-Cryst. Solids* **357** 419 (2011)
- Бражкин В В, Волошин Р Н, Попова С В *Письма в ЖЭТФ* **50** 392 (1989); Brazhkin V V, Voloshin R N, Popova S V *JETP Lett.* **50** 424 (1989)

96. Mishima O, Calvert L D, Whalley E *Nature* **314** 76 (1985)
97. Mishima O, Stanley H E *Nature* **396** 329 (1998)
98. Poole P H et al. *Nature* **360** 324 (1992)
99. Loerting T et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5355 (2001)
100. Loerting T, Giovambattista N *J. Phys. Cond. Matter* **18** R19 (2006)
101. Tulk C A et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 115503 (2006)
102. Brazhkin V V et al. *High Pressure Res.* **15** 267 (1997)
103. Angell C A *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 559 (2004)
104. Stanley H E et al. *AIP Conf. Proc.* **982** 251 (2008)
105. Liu L et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 117802 (2005)
106. Mallamace F et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 12725 (2008)
107. Cerveny S et al. *Chem. Rev.* **116** 7608 (2016)
108. Sheng H W et al. *Nat. Mater.* **6** 192 (2007)
109. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2000)
110. Monaco G et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 255701 (2003)
111. Katayama Y et al. *Science* **306** 848 (2004)
112. Henry L et al., arXiv:1709.09996
113. Hemmer P C, Stell D *Phys. Rev. Lett.* **24** 1284 (1970)
114. Stell G, Hemmer P C *J. Chem. Phys.* **56** 4274 (1972)
115. Young D A, Alder B J *Phys. Rev. Lett.* **38** 1213 (1977)
116. Stishov S M *Phil. Mag. B* **82** 1287 (2002)
117. Ryzhov V N, Stishov S M *ЖЭТФ* **122** 820 (2002); *JETP* **95** 710 (2002)
118. Ryzhov V N, Stishov S M *Phys. Rev. E* **67** 010201(R) (2003)
119. Fomin Yu D, Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Rev. E* **74** 041201 (2006)
120. Hoover W G, Gray S G, Johnson K W *J. Chem. Phys.* **55** 1128 (1971)
121. Dotera T, Oshiro T, Zihel P *Nature* **506** 208 (2014)
122. Pattabhiramana H, Dijkstra M J *J. Chem. Phys.* **146** 114901 (2017)
123. Pattabhiramana H, Dijkstra M *Soft Matter* **13** 4418 (2017)
124. Franzese G et al. *Nature* **409** 692 (2001)
125. Franzese G et al. *Phys. Rev. E* **66** 051206 (2002)
126. Sadr-Lahijany M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **81** 4895 (1998)
127. Sadr-Lahijany M R et al. *Phys. Rev. E* **60** 6714 (1999)
128. Malescio G, Pellicane G *Phys. Rev. E* **63** 020501(R) (2001)
129. Jagla E A *J. Chem. Phys.* **111** 8980 (1999)
130. Jagla E A *Phys. Rev. E* **63** 061501 (2001)
131. de Oliveira A B et al. *J. Chem. Phys.* **124** 084505 (2006)
132. Franzese G *J. Mol. Liq.* **136** 267 (2007)
133. Vilaseca P, Franzese G *J. Chem. Phys.* **133** 084507 (2010)
134. Vilaseca P, Franzese G *J. Non-Cryst. Solids* **357** 419 (2011)
135. Buldyrev S V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 504106 (2009)
136. de Oliveira A B et al. *J. Chem. Phys.* **128** 064901 (2008)
137. Leoni F, Franzese G *J. Chem. Phys.* **141** 174501 (2014)
138. Likos C N *Soft Matter* **2** 478 (2006)
139. Athanasopoulou L, Zihel P *Soft Matter* **13** 1463 (2017)
140. Pàmies J C, Cacciuto A, Frenkel D J *J. Chem. Phys.* **131** 044514 (2009)
141. Stillinger F H *J. Chem. Phys.* **65** 3968 (1976)
142. Stillinger F H, Weber T A *Phys. Rev. B* **22** 3790 (1980)
143. Ahmed A, Mausbach P, Sadus R J *J. Chem. Phys.* **131** 224511 (2009)
144. Ahmed A, Mausbach P, Sadus R J *Phys. Rev. E* **82** 011201 (2010)
145. Mausbach P, Sadus R J *J. Chem. Phys.* **134** 114515 (2011)
146. Shvab I, Sadus R J *Fluid Phase Equilib.* **407** 7 (2016)
147. Prestipino S, Saija F, Giaquinta P V *Phys. Rev. E* **71** 050102(R) (2005)
148. Prestipino S et al. *J. Chem. Phys.* **140** 084906 (2014)
149. Losey J, Sadus R J *Phys. Rev. E* **100** 012112 (2019)
150. Debenedetti P G, Raghavan V S, Borick S S *J. Phys. Chem.* **95** 4540 (1991)
151. Sperl M et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 145701 (2010)
152. Рыжов В Н, Тареева Е Е, Фомин Ю Д *ТМФ* **167** 284 (2011); Ryzhov V N, Tareyeva E E, Fomin Yu D *Theor. Math. Phys.* **167** 645 (2011)
153. Ryzhov V N, Tareyeva E E *Phys. Lett. A* **378** 3567 (2014)
154. Fomin Yu D et al. *J. Chem. Phys.* **129** 064512 (2008)
155. Fomin Yu D, Gribova N V, Ryzhov V N *Defect Diffus. Forum* **277** 155 (2008)
156. Gribova N V, Fomin Yu D, Frenkel D, Ryzhov V N *Phys. Rev. E* **79** 051202 (2009)
157. Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **134** 044523 (2011)
158. Fomin Yu D, Ryzhov V N, Gribova N V *Phys. Rev. E* **81** 061201 (2010)
159. Abraham J Y, Buldyrev S V, Giovambattista N *J. Phys. Chem. B* **115** 14229 (2011)
160. Higuchi S et al. *J. Chem. Phys.* **148** 094507 (2018)
161. Frenkel D, Smit B *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* 2nd ed. (New York: Academic Press, 2002)
162. Stanley H E *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1971)
163. Kofke D A, Bolhuis P G *Phys. Rev. E* **59** 618 (1999)
164. Rascón C et al. *J. Chem. Phys.* **106** 6689 (1997)
165. Binder K, Kob W *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics* (Singapore: World Scientific, 2005)
166. Götze W *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids: a Mode-Coupling Theory* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2009)
167. Ryltsev R E, Chitchev N M, Ryzhov V N *Phys. Rev. Lett.* **110** 025701 (2013)
168. Ryltsev R E, Chitchev N *Soft Matter* **13** 5076 (2017)
169. Chaplin M "Water phase diagram", in Water Structure and Science, http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html
170. Kob W, Andersen H C *Phys. Rev. Lett.* **73** 1376 (1994)
171. Wahnström G *Phys. Rev. A* **44** 3752 (1991)
172. Toxvaerd S et al. *J. Chem. Phys.* **130** 224501 (2009)
173. Pedersen U R et al., arXiv:0706.0813
174. Fomin Yu D, Ryzhov V N, Klumov B A, Tsiok E N *J. Chem. Phys.* **141** 034508 (2014)
175. Lowe C P *Europhys. Lett.* **47** 145 (1999)
176. Koopman E A, Lowe C P *J. Chem. Phys.* **124** 204103 (2006)
177. Truskett T M, Torquato S, Debenedetti P G *Phys. Rev. E* **62** 993 (2000)
178. Errington J R, Debenedetti P G *Nature* **409** 318 (2001)
179. Errington J R, Truskett T M, Mittal J J *J. Chem. Phys.* **125** 244502 (2006)
180. de Oliveira A B et al. *J. Chem. Phys.* **132** 234509 (2010)
181. Fomin Yu D *Phys. Chem. Liq.* **57** 67 (2019)
182. Fomin Yu D *Mol. Phys.* **117** 2786 (2019)
183. de Oliveira A B, Netz P A, Barbosa M C *Europhys. Lett.* **85** 36001 (2009)
184. Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **135** 234502 (2011)
185. Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **216** 165 (2013)
186. Fomin Yu D, Ryzhov V N *Phys. Lett. A* **375** 2181 (2011)
187. Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **135** 124512 (2011)
188. Fomin Yu D, Ryzhov V N *Adv. Chem. Phys.* **152** 81 (2013)
189. Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *Phys. Rev. E* **87** 042122 (2013)
190. Fomin Yu D, Ryzhov V N *Phys. Lett. A* **377** 1469 (2013)
191. Рыжов В Н, Тареева Е Е, Фомин Ю Д, Циок Е Н *УФН* **187** 921 (2017); Ryzhov V N, Tareyeva E E, Fomin Yu D, Tsiok E N *Phys. Usp.* **60** 857 (2017)
192. Рыжов В Н *УФН* **187** 125 (2017); Ryzhov V N *Phys. Usp.* **60** 114 (2017)
193. Kosterlitz J M *Rep. Prog. Phys.* **79** 026001 (2016)
194. Kosterlitz J M *Rev. Mod. Phys.* **89** 040501 (2017)
195. Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 26 (1937)
196. Peierls R E *Helv. Phys. Acta* **7** 81 (1934)
197. Peierls R E *Ann. Inst. Henri Poincaré* **5** 177 (1935)
198. Боголюбов Н Н "Квазисредние в задачах статистической механики", в сб. *Собрание научных трудов в двенадцати томах* Т. 6 (М.: Наука, 2006) с. 236; Пер. на англ. яз.: Bogolubov N N (Jr.) "Quasi-averages in problems of statistical mechanics", in *Quantum Statistical Mechanics: Selected Works* (Hackensack, NJ: World Scientific, 2015)
199. Садовников Б И, Федянин В К *ТМФ* **16** 368 (1973); Sadovnikov B I, Fedyanin V K *Theor. Math. Phys.* **16** 901 (1973)
200. Садовников Б И, Сорокина Е М *ДАН СССР* **188** 788 (1969); Sadovnikov B I, Sorokina E M *Sov. Phys. Dokl.* **14** 968 (1970)
201. Mermin N, Wagner H *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133 (1966)
202. Mermin N, Wagner H *Phys. Rev.* **17** 1307 (1966)
203. Mermin N D *Phys. Rev.* **176** 250 (1968)
204. Березинский В Л *ЖЭТФ* **59** 907 (1970); Berezinskii V L *Sov. Phys. JETP* **32** 493 (1971)
205. Березинский В Л *ЖЭТФ* **61** 1144 (1971); Berezinskii V L *Sov. Phys. JETP* **34** 610 (1972)

206. Kosterlitz J M, Thouless D J *J. Phys. C* **6** 1181 (1973)
207. Kosterlitz J M, Thouless D J *J. Phys. C* **5** L124 (1972)
208. Halperin B I, Nelson D R *Phys. Rev. Lett.* **41** 121 (1978)
209. Nelson D R, Halperin B I *Phys. Rev. B* **19** 2457 (1979)
210. Young A P *Phys. Rev. B* **19** 1855 (1979)
211. Gasser U et al. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **11** 963 (2010)
212. Keim P, Maret G, von Grünberg H H *Phys. Rev. E* **75** 031402 (2007)
213. Dillmann P, Maret G, Keim P J. *Phys. Condens. Matter* **20** 404216 (2008)
214. Assoud L et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 238301 (2009)
215. Deutschländer S et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 127801 (2014)
216. Kapfer S C, Krauth W *Phys. Rev. Lett.* **114** 035702 (2015)
217. Chui S T *Phys. Rev. B* **28** 178 (1983)
218. Chui S T *Phys. Rev. Lett.* **48** 933 (1982)
219. Kleinert H *Phys. Lett. A* **95** 381 (1983)
220. Kleinert H *Phys. Lett. A* **96** 302 (1983)
221. Рыжов В Н *ЖЭТФ* **100** 1627 (1991); Ryzhov V N *Sov. Phys. JETP* **73** 899 (1991)
222. Рыжов В Н *ТМФ* **88** 449 (1991); Ryzhov V N *Theor. Math. Phys.* **88** 990 (1991)
223. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **92** 331 (1992); Ryzhov V N, Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **92** 922 (1992)
224. Ryzhov V N *J. Phys. Condens. Matter* **2** 5855 (1990)
225. Ryzhov V N, Tareeva E E *Phys. Rev. B* **51** 8789 (1995)
226. Рыжов В Н, Тареева Е Е *ЖЭТФ* **108** 2044 (1995); Ryzhov V N, Tareeva E E *JETP* **81** 1115 (1995)
227. Ryzhov V N, Tareeva E E *Physica A* **314** 396 (2002)
228. Помирчи Л М, Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **130** 119 (2002); Ryzhov V N, Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **130** 101 (2002)
229. Chumakov E S et al. *Physica A* **432** 279 (2015)
230. Рыжов В Н и др. *ТМФ* **191** 424 (2017); Ryzhov V N et al. *Theor. Math. Phys.* **191** 842 (2017)
231. Ryzhov V N, Tareeva E E *Phys. Lett. A* **75** 88 (1979)
232. Bernard E P, Krauth W *Phys. Rev. Lett.* **107** 155704 (2011)
233. Engel M et al. *Phys. Rev. E* **87** 042134 (2013)
234. Qi W, Gantapara A P, Dijkstra M *Soft Matter* **10** 5449 (2014)
235. Tsiok E N, Fomin Y D, Ryzhov V N *Physica A* **490** 819 (2018)
236. Thorneywork A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 158001 (2017)
237. Minnhagen P *Rev. Mod. Phys.* **59** 1001 (1987)
238. Minnhagen P, Wallin M *Phys. Rev. B* **36** 5620 (1987)
239. Jonsson A, Minnhagen P, Nylén M *Phys. Rev. Lett.* **70** 1327 (1993)
240. Levin Y, Li X, Fisher M E *Phys. Rev. Lett.* **73** 2716 (1994)
241. Ryzhov V N, Tareeva E E *Phys. Rev. B* **48** 12907 (1993)
242. Ryzhov V N, Tareeva E E *Phys. Rev. B* **49** 6162 (1994)
243. Ирз Д Ю, Рыжов В Н, Тареева Е Е *ТМФ* **107** 100 (1996); Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareeva E E *Theor. Math. Phys.* **107** 499 (1996)
244. Irz D Yu, Ryzhov V N, Tareeva E E *Phys. Rev. B* **54** 3051 (1996)
245. Algara-Siller G et al. *Nature* **519** 443 (2015)
246. Zhao J et al. *Science* **343** 1228 (2014)
247. Tsiok E N, Dudalov D E, Fomin Yu D, Ryzhov V N *Phys. Rev. E* **92** 032110 (2015)
248. Dudalov D E, Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *J. Phys. Conf. Ser.* **510** 012016 (2014)
249. Dudalov D E, Fomin Yu D, Tsiok E N, Ryzhov V N *J. Chem. Phys.* **141** 18C522 (2014)
250. Dudalov D E, Fomin Y D, Tsiok E N, Ryzhov V N *Soft Matter* **10** 4966 (2014)
251. Kryuchkov N P et al. *Soft Matter* **14** 2152 (2018)
252. Fomin Yu D, Gaiduk E A, Tsiok E N, Ryzhov V N *Mol. Phys.* **116** 3258 (2018)
253. Tsiok E N, Gaiduk E A, Fomin Yu D, Ryzhov V N, arXiv:1911.06086
254. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator, <http://lammps.sandia.gov/>
255. Mayer J E, Wood W W *J. Chem. Phys.* **42** 4268 (1965)
256. Krebs Z et al. *J. Chem. Phys.* **149** 034503 (2018)
257. Ландау Л Д, Лившиц Е М *Теория упругости* (М.: Физматлит, 2001); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1986)
258. Pàmies J C, Cacciuto A, Frenkel D J. *Chem. Phys.* **131** 044514 (2009)
259. Miller W L, Cacciuto A *Soft Matter* **7** 7552 (2011)
260. Zu M, Tan P, Xu N *Nat. Commun.* **8** 2089 (2017)
261. Zu M et al. *Phys. Rev. Lett.* **117** 085702 (2016)
262. Ivlev A et al. *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids* (Series in Soft Condensed Matter, Vol. 5) (Singapore: World Scientific, 2012)
263. Fernandez-Nieves A, Puertas A M (Eds) *Fluids, Colloids, and Soft Materials: an Introduction to Soft Matter Physics* (New York: Wiley, 2016)
264. Фортвов В Е и др. *УФН* **174** 495 (2004); Fortov V E et al. *Phys. Usp.* **47** 447 (2004)
265. Фортвов В Е *УФН* **177** 347 (2007); Fortov V E *Phys. Usp.* **50** 333 (2007)
266. Клумов Б А *УФН* **180** 1095 (2010); Klumov B A *Phys. Usp.* **53** 1053 (2010)
267. Цытович В Н *УФН* **185** 161 (2015); Tsytovich V N *Phys. Usp.* **58** 150 (2015)
268. Кёдель Л и др. *УФН* **189** 1070 (2019); Couëdel L et al. *Phys. Usp.* **62** 1000 (2019)
269. Kryuchkov N P, Khrapak S A, Yurchenko S O *J. Chem. Phys.* **146** 134702 (2017)
270. Tang X et al. *ACS Nano* **10** 6791 (2016)
271. Zaytsev K I, Yurchenko S O *Appl. Phys. Lett.* **105** 051902 (2014)
272. Zaytsev K I et al. *J. Appl. Phys.* **115** 213505 (2014)
273. Yurchenko S O et al. *J. Phys. D* **50** 055105 (2017)

Complex phase diagrams of systems with isotropic potentials: results of computer simulations

V.N. Ryzhov⁽¹⁾, E.E. Tareeva⁽²⁾, Yu.D. Fomin⁽³⁾, E.N. Tsiok⁽⁴⁾

Vereshchagin Institute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences,
Kaluzhskoe shosse 14, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation

E-mail: ⁽¹⁾ ryzhov@hppi.troitsk.ru, ⁽²⁾ eetare@gmail.com, ⁽³⁾ fomin314@mail.ru, ⁽⁴⁾ elena.tsiok@gmail.com

This review is based on a talk by the authors at the outdoor Scientific session of the Physical Sciences Division of the Russian Academy of Sciences, devoted to the 60th anniversary of the Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of the Russian Academy of Sciences. The dependence of phase-diagram characteristics and phase transitions on the form of intermolecular potential is reviewed and analyzed for two- and three-dimensional systems with isotropic interaction. First, the case of monotonic repulsive and attractive parts of the potential is considered. In particular, it is demonstrated that, if the width of the attractive part decreases, the critical point can disappear and even go under the melting curve. In the main part of the review, three-dimensional systems with potentials having a negative curvature in a repulsive region, that is, with two space scales in this region, are discussed in detail: in this case, a number of crystalline phases may occur, as might maxima on the melting curve, water-like anomalies, and liquid-liquid transitions. The dependence of the melting scenario on the form of the potential in two-dimensional systems is also discussed.

Keywords: theory of liquids, effective potentials, core-softened potentials, liquid anomalies, structural anomaly, diffusion anomaly, density anomaly, two-dimensional systems, melting scenarios, Berezhinskii–Kosterlitz–Thouless–Halperin–Nelson–Young theory, Hertz potential, phase diagram

PACS numbers: 02.70.Ns, **64.10. +h**, 64.70.D–

Bibliography — 273 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (5) 449–473 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417>

Received 15 August 2018, revised 6 December 2019

Physics – Uspekhi **63** (5) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.04.038417>