

На правах рукописи

МОКШИН Анатолий Васильевич

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА И
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Казань – 2014

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Тимашев Сергей Фёдорович,
Научно-исследовательский
физико-химический институт
имени Л.Я. Карпова,
главный научный сотрудник

доктор физико-математических наук,
профессор Новиков Аркадий Георгиевич,
ГНЦ РФ Физико-энергетический
институт имени А.И. Лейпунского,
главный научный сотрудник

доктор физико-математических наук,
профессор Рудой Юрий Григорьевич,
Российский университет дружбы
народов

Ведущая организация: Физико-технический институт
Уральского отделения РАН

Защита состоится 16 июня 2014 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук по адресу: 142190, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФВД РАН.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 002.097.01, кандидат
физико-математических наук

Т.В. Валянская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие методов нейтронной и рентгеновской спектроскопии в 2000-х годах придало новый импульс в проведении исследований релаксационных процессов в конденсированных средах ¹. Так, появление установок синхротронного излучения третьего поколения и связанное с этим усовершенствование экспериментов по неупругому рассеянию рентгеновских лучей позволило получить ряд интересных результатов касательно коллективной атомарной динамики в жидкостях и стеклах. При этом полученные новые экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей фактически поставили вопрос о необходимости пересмотра трактовок некоторых важнейших результатов, полученных ранее с помощью методов по рассеянию тепловых (медленных) нейтронов в равновесных жидкостях (в частности, в жидких металлах), переохлажденных жидкостях и аморфных твердых телах. Среди некоторых, наиболее **актуальных** задач, обсуждаемых в последнее время по обозначенной проблематике можно выделить, прежде всего, следующие: объяснение формы кривой спектра неупругого рассеяния, содержащей выраженные пики в терагерцовой частотной области при волновых числах, соответствующих в случае атомарных систем нанометровым пространственным масштабам; объяснение наблюдаемых дисперсионных кривых, характеризующих распространение коллективных возбуждений в жидкостях – что естественным образом соотносится с предыдущей задачей; теоретическое объяснение и описание явления динамической неоднородности в неупорядоченных системах (переохлажденных жидкостях, стеклах, гелях), которое отображает сложный коррелированный характер микроскопической коллективной динамики; интенсивно обсуждаемый вопрос, связанный с особенностями в вибрационной атомарной динамике в неупорядоченных конденсированных средах и выяснением физической природы так называемого бозонного пика, наблюдаемого в экспериментах по рассеянию в неупорядоченных материалах; а также учет и описание эффектов памяти, старения и пластического последствия в стеклах ².

¹Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.

²Binder K., Kob W. Glassy Materials and Disordered Solids. Singapore: WS Publishing, 2005. 442 p.

В настоящее время появляются перспективные материалы, уникальные оптические и механические свойства которых отчасти обусловлены структурной неупорядоченностью. В качестве примеров таковых можно привести металлические стекла и наноструктурированные материалы. Поэтому актуальность исследования одночастичной и коллективной атомарной динамики в неупорядоченных системах вполне закономерна с практической стороны, поскольку понимание физических процессов, протекающих на молекулярных масштабах, открывает возможности управления физическими и механическими свойствами материалов, влияния на протекание структурных фазовых трансформаций в конденсированных средах, а также развития способов управления формированием структур на микроскопических масштабах ³.

В качестве полезного метода исследования микроскопической динамики конденсированных сред, который приобретает все большую популярность в современных исследованиях, выступает метод численного классического (квантово-механического) моделирования равновесной (неравновесной) молекулярной динамики. Он позволяет получать информацию о динамике отдельных атомов и молекул, образующих исследуемую систему, и, тем самым, предоставляет информацию, зачастую недоступную традиционным экспериментальным методам. По этой причине многие современные теоретические исследования процессов, связанных с атомарными/молекулярными взаимодействиями, представляют собой сочетание базовых теоретических построений и результатов моделирования молекулярной динамики. Кроме этого следует отметить значительный интерес исследователей, проявляющийся в развитии и применении методов моделирования молекулярной динамики к изучению фазовых переходов, критических явлений, процессов формирования наноструктурированных фаз в конденсированных средах, процессов адсорбции и влияния внешних воздействий (сверхвысоких давлений, ударных волн, деформаций) на твердые тела.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на развитие различных теоретических подходов, нацеленных на описание структурно-динамических особенностей неупорядоченных конденсированных сред, существует необходимость в развитии единой микроскопической теории, обеспечивающей самосогласованное опи-

³Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.

сание одночастичной и коллективной динамики частиц в жидкостях, включая переохлажденные жидкости и стекла ^{4, 5}. В свою очередь, активно совершенствующиеся алгоритмы компьютерного моделирования молекулярной динамики, дополняющие естественным образом теоретические подходы, требуют развития соответствующих методов вычисления структурных, динамических, транспортных характеристик, а также параметров, характеризующих микроскопические особенности зарождения и протекания фазовых трансформаций в неупорядоченных конденсированных средах. Новые результаты молекулярно-динамического моделирования должны не только дополнить данные традиционных экспериментов, но также внести ясность в ряд ключевых вопросов, связанных с выяснением механизмов фазовых трансформаций при глубоких уровнях метастабильности, с применимостью нуклеационных теорий, с расхождением теоретических и экспериментальных результатов для нуклеационных параметров ⁶.

Целью настоящей работы является развитие общего теоретического подхода, обеспечивающего описание структурных особенностей и динамических процессов, протекающих на микроскопических пространственных масштабах, а также процессов локального структурообразования в неупорядоченных конденсированных средах. Исходя из этой цели, сформулированы основные задачи исследования:

1. Развить самосогласованный подход к описанию релаксационных процессов, протекающих на микроскопических пространственных масштабах в неупорядоченных конденсированных средах, в рамках концепции временных корреляционных функций.
2. Развить микроскопическую теорию флуктуаций плотности в однокомпонентных жидкостях.
3. Развить микроскопическую теоретическую модель, описывающую одночастичную динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах вблизи стеклования, а также в коллоидных растворах вблизи золь-гель перехода.

⁴Berthier L., Biroli G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials // Rev. Mod. Phys. 2011. V.83. P.587-645.

⁵Под частицами подразумеваются такие структурные элементы как атомы, молекулы, ионы и т.д.

⁶Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.

4. Разработать подход к нахождению параметров и характеристик процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы на основе статистической обработки данных по моделированию молекулярной динамики.
5. Выполнить количественную оценку кинетики протекания конкретного фазового перехода, включая оценку характеристик нуклеации (в нестационарном и стационарном режимах) и роста зародышей новой фазы на основе молекулярно-динамических расчетов.
6. Выявить физические механизмы влияния однородных и неоднородных сдвиговых деформаций на структурное упорядочение в стекольных системах.

Научная новизна. На основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти развита обобщенная теория микроскопической структурной релаксации в жидкостях. При этом установлено и подтверждено расчетами моделирования молекулярной динамики, что коллективная динамика в жидкостях определяется, главным образом, двух-, трех- и четырехчастичными корреляциями. Обнаружено полное согласие теоретических расчетов с новейшими экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и неупругому рассеянию нейтронов в жидком литии, натрии, цезии и алюминии. Показано, что теория обобщает вязкоупругую модель и согласуется с гидродинамической теорией в длинно-волновом пределе.

В рамках концепции временных корреляционных функций развито приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, описывающее микроскопическую динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах. Установлено, что при наличии разделенных временных масштабов в динамике частиц и при учете нелинейного взаимодействия стохастической силы с модой, характеризующей трансляционное движение частиц (атомов, молекул), решение кинетических уравнений корректно воспроизводит особенности структурной релаксации, предсказывает переход в неэргодическую фазу, а также дает полное согласие с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Показано, что эффекты запаздывания (эффекты статистической памяти), учитываемые при описании динамических процессов в рам-

ках обобщенного уравнения Ланжевена, могут быть оценены количественно с помощью введенной меры памяти, определяемой через соотношение скоростей затухания исходной автокорреляционной функции и соответствующей функции памяти.

Установлено, что эффект динамической неоднородности, хорошо известный в стеклах, наблюдается также в динамике коллоидных растворов в окрестности золь-гель перехода и объясняется условным разделением частиц системы на быстрые, дающие вклад в трансляционную диффузию, и медленные, участвующие преимущественно в колебательных процессах.

Развит новый подход определения параметров процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы в рамках метода оценки среднего времени первого появления параметра порядка с определенным значением. Показано, что данный подход может использоваться как для обработки экспериментальных данных, так и результатов компьютерного моделирования молекулярной динамики.

Впервые на основе крупно-масштабного моделирования неравновесной атомарной динамики выполнено исследование индуцированных внешними сдвиговыми воздействиями процессов кристаллической нуклеации и роста кристаллитов в стеклах при глубоких переохлаждениях. Исследовано влияние сдвига на скорости процессов нуклеации, роста кристаллитов и общей кристаллизации, а также геометрию кристаллических зародышей. Развита обобщения к классической теории нуклеации и кинетической теории кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в понимание физических особенностей микроскопической структуры и динамики неупорядоченных конденсированных систем и являются важными для решения многих задач материаловедения. Устанавливаются взаимосвязь микроскопических особенностей конденсированных систем с транспортными коэффициентами, механическими свойствами. Развита в работе методы анализа и моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики, структурного и кластерного анализа могут быть необходимы для создания вычислительных программных комплексов по анализу механических свойств твердых тел. Разработанный оригинальный метод определения параметров нуклеации может найти применение при исследовании фазовых переходов в конденсированных средах как экспериментальными, так

и симуляционными методами. Результаты по исследованию влияния внешнего сдвига на структурное упорядочение в аморфных твердых телах могут быть использованы при разработке практических методов управления фазовыми переходами, а также при развитии методов получения наноструктурированных материалов.

Методология и методы исследования. Теоретический подход развивается в рамках концепции корреляционных функций, где кинетические уравнения выводятся на основе техники проекционных операторов и рекуррентных соотношений, представляющих собой математический аппарат неравновесной статистической механики. Используются методы моделирования равновесной и неравновесной атомарной/молекулярной динамики; методы структурного и кластерного анализа, адаптированные к численному эксперименту; а также методы статистической обработки характеристик стохастических процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Релаксационные процессы, характеризующие микроскопическую динамику неупорядоченных конденсированных сред, описываются самосогласованным образом в рамках концепции временных корреляционных функций. При этом спектральные характеристики, измеряемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, а также коэффициенты переноса определяются непосредственно характером межчастичного взаимодействия и структурными параметрами.
2. Введен параметр, позволяющий выполнять количественную оценку эффектов статистической памяти в динамических процессах, описываемых обобщенным уравнением Ланжевена.
3. Развитая микроскопическая теория флуктуаций плотности в простых жидкостях верно воспроизводит частотные спектры, наблюдаемые в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, и согласуется с гидродинамической теорией в длинноволновом пределе.
4. Развитое обобщение теории взаимодействующих мод позволяет корректно воспроизводить особенности структурной релаксации переохлажденных жидкостей и стекол вблизи стеклования, а также коллоидных растворов вблизи золь-гель перехода.

5. Нахождение параметров процессов стационарной и нестационарной нуклеации, роста зародышей новой фазы выполняется на основе развитого статистического метода оценки распределения значений средних времен первого появления параметра порядка и метода термодинамического интегрирования.
6. В процессе конденсации паров воды величина критического размера зародышей новой (жидкой) фазы на этапе стационарной нуклеации с течением времени не изменяется, а рост зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково, что полностью согласуется с положениями классической теории гомогенной нуклеации. Временные масштабы ожидания первого критического зародыша, индукции и стационарной нуклеации являются коррелируемыми величинами.
7. Структурное упорядочение в модельных стекольных системах, характеризующихся короткодействующим межчастичным взаимодействием, при внешних сдвиговых деформациях при малых и умеренных скоростях сдвига происходит через механизм гомогенной кристаллической нуклеации. Малые и умеренные скорости сдвига ускоряют процессы нуклеации и роста зародышей, в то время как большие скорости сдвига – замедляют эти процессы.
8. Однородная сдвиговая деформация стекольных систем порождает анизотропию в локальных перегруппировках частиц и анизотропию в давлении, что приводит к несферичности кристаллических зародышей.
9. Кинетика кристаллизации стекольных систем под внешним сдвигом характеризуется универсальными особенностями по отношению к скорости сдвига.

Достоверность результатов работы обеспечивается, прежде всего, корректностью постановки задач исследования, строгостью теоретических и расчетных методов с обязательной оценкой погрешностей, верными асимптотикой и экстраполируемостью теоретических построений, детальным анализом принципов, лежащих в основе используемых теоретических и численных методов, а также согласием

с современными экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования.

Личный вклад автора. В совместных работах автору принадлежит теоретическая часть: развитие теоретических моделей, концепций и подходов, анализ результатов, а также основная часть численных расчетов.

Апробация работы.

Были организованы и проведены следующие научные мероприятия, связанные непосредственно с направлением исследования:

1. Международная школа-конференция CECAM “MultiScale Modelling of Amorphous Materials: from Structure to Mechanical Properties” (г. Дублин, Ирландия, 4-6 июля 2011 г.).
Примечание: Организована и проведена совместно с A. Tanguy, T. Albaret, D. Vandembroucq, D. Rodney, D. Browne.
2. Всероссийская научная школа-конференция “Динамические явления в сложных системах” (г. Казань, Россия, 9-10 декабря 2011 г.).

Основные результаты работы докладывались автором на конференциях, симпозиумах и семинарах, в число которых входят следующие:

- III международная школа-семинар “Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems” (г. Казань, 2012 г.),
- Регулярный международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2006 г., 2008 г., 2009 г., 2010 г., 2012 г.),
- Междисциплинарный международный симпозиум “Кристаллография фазовых переходов при высоких давлениях и температурах” (г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 2011 г.),
- Международная конференция “Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспективы развития” (г. Казань, 2012 г.),
- IV Всероссийская конференция “Необратимые Процессы в Природе и Технике” (г. Москва, 2007 г.),
- Международная конференция “Liquid and Amorphous Metals” (г. Екатеринбург, 2007 г.),

- 11-ая международная школа-конференция “Foundation and Advances in Nonlinear Science” (г. Минск, 2004 г.),
- XXXIII совещание по физике низких температур (г. Екатеринбург, 2003 г.),
- V международный конгресс по математическому моделированию (г. Дубна, 2002 г.),
- Международная конференция “Physics of Liquid Matter: Modern Problems” (г. Киев, 2001 г.),
- научные семинары кафедры теоретической физики, кафедры физики твердого тела и кафедры вычислительной физики и моделирования физических процессов Казанского (Приволжского) федерального университета (г. Казань),
- семинары лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института имени Е.К. Завойского (г. Казань),
- семинары в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (г. Москва) и Физико-техническом институте Уральского отделения РАН (г. Ижевск),
- семинары теоретической группы в Лаборатории физики конденсированных сред и наноструктур (Университет Лиона 1 и Национальный Центр Научных Исследований, г. Лион, Франция).

Научная работа была поддержана грантами РФФИ в рамках инициативных научно-исследовательских проектов (2002-2010, 2013). Кроме этого, автор являлся руководителем с российской стороны международного инициативного российско-французского научно-исследовательского проекта РФФИ/CNRS (2009-2011).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа изложена на 257 страницах, содержит 50 рисунков, 9 таблиц и список литературы, включающий 274 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности выполнения исследования, сформулирована конкретная цель работы, обосновывается новизна и научно-практическая значимость результатов, полученных в работе. Здесь же приводятся краткое содержание работы, основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** показан теоретический подход к описанию релаксационных процессов и временных автокорреляций динамических переменных в неупорядоченных конденсированных системах в рамках формализма функций памяти и рекуррентных соотношений. Представлено применение подхода к описанию одночастичной динамики и вычислению коэффициентов переноса в жидкостях.

Рассматривая динамическую переменную $A(t)$, временная эволюция которой определяется уравнением Гейзенберга

$$\frac{dA(t)}{dt} = i[H, A(t)] = i\hat{\mathcal{L}}A(t), \quad (1)$$

а временная автокорреляционная функция $\phi(t) = \langle A(0)^* A(t) \rangle / \langle |A(0)|^2 \rangle$ удовлетворяет условиям ⁷

$$\phi(t)|_{t=0} = 1, \quad 1 \geq \phi(t) \geq 0, \quad \left. \frac{d\phi(t)}{dt} \right|_{t=0} = 0,$$

с помощью процедуры ортогонализации Грама-Шмидта можно сгенерировать набор ортогональных динамических переменных

$$\mathbf{A} = \{A_0, A_1, A_2, \dots, A_\nu, \dots\}, \quad (A_\nu, A_\mu) = (A_\nu, A_\mu)\delta_{\nu,\mu},$$

($\nu, \mu = 0, 1, 2, \dots$), физический смысл которых определяется исходной переменной $A(t) \equiv A_0(t)$. Переменные в наборе \mathbf{A} связаны рекуррентным соотношением

$$A_{\nu+1} = i\hat{\mathcal{L}}A_\nu + \Delta_\nu A_{\nu-1}, \quad A_{-1} = 0, \quad \Delta_0 = 1, \quad (2)$$

где $\Delta_\nu = \langle |A_\nu|^2 \rangle / \langle |A_{\nu-1}|^2 \rangle$ – частотные параметры. Техника проекционных операторов и метод рекуррентных соотношений позволя-

⁷Рудой Ю.Г., Суханов А.Д. Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна // УФН. 2000. Т.170. С.1265-1296.

ет получить известную цепочку интегро-дифференциальных уравнений для переменных набора \mathbf{A}

$$\frac{d}{dt}A_\nu(t) = -\Delta_{\nu+1} \int_0^t A_\nu(t-\tau) \frac{\langle A_{\nu+1}(0)^* A_{\nu+1}(\tau) \rangle}{\langle |A_{\nu+1}(0)|^2 \rangle} d\tau + A_{\nu+1}(t), \quad (3)$$

где $\phi_{\nu+1}(\tau) = \langle A_{\nu+1}(0)^* A_{\nu+1}(\tau) \rangle / \langle |A_{\nu+1}(0)|^2 \rangle$ – есть так называемая функция памяти $(\nu+1)$ -го порядка, представляющая собой временную корреляционную функцию переменной $A_{\nu+1}$. В лаплас-отображении цепочке (3) соответствует рекуррентное соотношение

$$\tilde{\phi}_\nu(s) = \frac{1}{s + \Delta_{\nu+1} \tilde{\phi}_{\nu+1}(s)}. \quad (4)$$

В работе показано, что функция $\phi_0(t)$ может быть определена *самосогласованно* без применения тривиальных аппроксимаций поведения корреляционных функций модельными зависимостями, а исходя из сопоставления временных масштабов релаксационных процессов, характеризующихся частотными параметрами $\Delta_\nu = 1/\tau_\nu^2$. Поэтому, в общем виде, задача сводится к нахождению соответствия между частотными параметрами $\mathcal{F}(\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_\nu, \dots)$.

Множество возможных решений в рамках такого подхода делится на следующие три класса:

1. Набор динамических переменных \mathbf{A} изначально является конечным, что соответствует конечно-мерному набору временных масштабов ($\Delta_1^{-1/2}, \dots, \Delta_{\nu-1}^{-1/2} \neq 0, \Delta_\nu^{-1/2} = 0$). В этом случае решения, получаемые для функции $\phi_0(t)$, описываются гармоническими законами. Например, $\phi_0(t) = \cos(\sqrt{\Delta_1}t)$ при $\Delta_2 = 0$; $\phi_0(t) = (\Delta_1 + \Delta_2)^{-1}[\Delta_2 + \Delta_1 \cos(\sqrt{\Delta_1 + \Delta_2}t)]$ при $\Delta_3 = 0$.

2. Набор динамических переменных \mathbf{A} характеризуется определенными соотношениями между временными масштабами $\tau_{\nu-1} = \Delta_\nu^{-1/2}$, где $\nu = 0, 1, 2, \dots$ и $\Delta_\nu^{-1/2} \neq 0$ при любом ν . В этом случае решения могут характеризовать самое разнообразное релаксационное (как правило, затухающее) поведение. Так, например, в случае, когда $\phi_0(t)$ является некогерентной функцией рассеяния идеального газа, показано, что частотные параметры удовлетворяют соотношению $\Delta_\nu = \nu\Delta_1$, что соответствует релаксационной функции с обычной гауссовой зависимостью $\phi_0(t) = \exp(-\Delta_1 t^2/2)$. Далее, для случая, когда все характеристические временные масштабы равны,

$\Delta_1^{-1/2} = \Delta_2^{-1/2} = \Delta_3^{-1/2} = \dots = \Delta_\nu^{-1/2}$, справедливо решение вида $\phi_0(t) = (\sqrt{\Delta_1 t})^{-1} J_1(2\sqrt{\Delta_1 t})$, которое воспроизводит релаксацию с затухающим осциллирующим поведением (здесь J_1 – есть функция Бесселя первого порядка). Кроме того, нахождение релаксационной функции возможно, когда известно соотношение между временными масштабами лишь для некоторой группы динамических переменных набора \mathbf{A} . В этом случае полное поведение функции $\phi_0(t)$ может описываться сложными (нетривиальными) временными зависимостями.

3. В релаксации различных процессов, соотносимых с динамическими переменными набора \mathbf{A} , наблюдается подобие $\phi_\nu(t) \propto \phi_\mu(t)^p$, где $\nu, \mu = 0, 1, 2, \dots; p > 0$. Здесь определение функции $\phi_0(t)$ возможно даже в случае, когда полная релаксация системы происходит на временном масштабе, значительно превышающем рассматриваемый, а подобие в релаксации выполняется лишь для отдельных этапов.

Особенностью представленного теоретического подхода является то, что он позволяет учитывать эффекты статистической памяти (временной нелокальности), которые могут проявляться в неэкспоненциальной релаксации, осциллирующем поведении и дальневременных хвостах релаксационных функций. Эти эффекты памяти могут быть количественно оценены с помощью соответствующего параметра

$$\delta = \frac{\tau_\phi^2}{\tau_M^2}, \quad (5)$$

где величины

$$\tau_\phi^2 = \left| \int_0^\infty t \phi_0(t) dt \right| = \left| \lim_{z \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \hat{\phi}_0(z)}{\partial z} \right) \right|, \quad (6)$$

$$\tau_M^2 = \left| \int_0^\infty t M_1(t) dt \right| = \left| \lim_{z \rightarrow 0} \left(-\frac{\partial \hat{M}_1(z)}{\partial z} \right) \right| \quad (7)$$

характеризуют квадратичные временные масштабы исходной корреляционной функции $\phi_0(t)$ и функции памяти $M_1(t)$ соответственно; $\hat{f}(s) = \int_0^\infty \exp(-s\tau) f(\tau) d\tau$. При $\delta \rightarrow \infty$ и $\tau_\phi^2 \gg \tau_M^2$ эффекты памяти в релаксации $\phi_0(t)$ проявляются крайне слабо, и, наоборот, при $\delta \rightarrow 0$ и $\tau_\phi^2 \ll \tau_M^2$ эффекты статистической памяти являются выраженными. Влияние эффектов памяти на динамику частиц обсуждается применительно к ряду физических моделей и явлений: 1) движение

броуновской частицы; 2) модель Рабина (бесконечная одномерная гармоническая решетка, образованная частицами массы m , с примесной частицей массы M), для которой получено $\delta = (q/2)|q - 1|$, $q = M/m \geq 1$ – отношение масс; 3) дальневременные хвосты в корреляционных функциях, где параметр $\delta \rightarrow 0$; 4) аномальная диффузия с модельной автокорреляционной функцией скорости вида

$$\phi_0(t) = E_{2-\alpha}(-\gamma_\alpha t^{2-\alpha}), \quad (8)$$

где

$$\gamma_\alpha = \frac{\pi A_0}{mk_B T \sin(\alpha\pi/2)}, \quad 0 < \alpha < 2,$$

$E_\alpha(t)$ – функция Миттага-Леффлера, A_0 – параметр, характеризующий взаимодействие частиц в системе; здесь $\delta \rightarrow 0$ – в случае сверхмедленной (суб-) диффузии с $\alpha < 1$ и $\delta \rightarrow \infty$ – для сверхбыстрой (супер-) диффузии с $\alpha \in (1, 2)$.

В работе показано применение теоретического подхода для нахождения коэффициентов переноса $\mathcal{P} = \{D, \eta, \lambda_T\}$, которые непосредственно связываются с автокорреляционными функциями потоковых переменных $\mathcal{A} = \{v, P_{xy}, J_0^{ez}\}$ через интегральные соотношения Кубо-Грина

$$\mathcal{P} \propto \int_0^\infty \langle \mathcal{A}(0)\mathcal{A}(t) \rangle dt, \quad (9)$$

где D – коэффициент самодиффузии и v – скорость частицы; η – сдвиговая вязкость и

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij\alpha} \mathcal{O}_{ij\beta} F_{ij\beta} \right), \quad (10)$$

$$\mathcal{O}_{ij\beta} = 1 + \sum_{n=2} \frac{1}{n!} \left[-r_{ij\beta} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \right]^{n-1}, \quad \alpha, \beta \in \{x, y, z\}$$

есть компоненты тензора давления; λ_T – коэффициент теплопроводности с динамической переменной

$$J_0^{ez} = \sum_{i=1}^N v_{iz} \left(\frac{m|\vec{v}_i|^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}) \right) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N (\vec{v}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial z_{ij}}, \quad (11)$$

\vec{F}_i – сила, действующая на i -ую частицу со стороны окружения, u – потенциал межчастичного взаимодействия. Детально рассматривается случай вычисления коэффициента самодиффузии в леннард-джонсовской жидкости, для которого получены выражения, содержащие такие микроскопические характеристики системы как потенциал межчастичного взаимодействия и функции распределения частиц. Результаты теоретических расчетов полностью согласуются со значениями коэффициента самодиффузии, полученными на основе молекулярно-динамических расчетов для широкого диапазона температур и плотностей.

Вторая глава посвящена микроскопической теории флуктуаций плотности в жидкостях. Выводится выражение для динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ – величины, которая измеряется экспериментально в опытах по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей, а также рассчитывается численно на основе данных моделирования молекулярной динамики (k – есть волновое число, ω – частота).

Следуя идее Н.Н. Боголюбова о сокращенном описании релаксационных процессов в жидкостях⁸, рассмотрение микроскопической динамики ограничивается релаксационными процессами, связанными с флуктуациями плотности [фурье-образ корреляционной функций этой величины определяет динамический структурный фактор, $S(k, \omega) = [S(k)/2\pi] \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) F(k, t) dt$], флуктуациями локального импульса и флуктуациями локальной энергии; $S(k)$ – статический структурный фактор. В представленном подходе временные масштабы этих процессов оцениваются непосредственно через частотные параметры $\Delta_1(k)$, $\Delta_2(k)$, $\Delta_3(k)$ и $\Delta_4(k)$, которые, в свою очередь, рассчитываются через интегральные выражения, содержащие потенциал межчастичного взаимодействия и функции распределения частиц. Сокращенное описание приводит к равенству частотных параметров высоких порядков $\Delta_n(k) = \Delta_{n+1}(k)$, $n > 4$, что позволяет получить выражение для динамического структурного фактора в виде

$$S(k, \omega) = \frac{S(k)}{2\pi} \frac{\Delta_1(k)\Delta_2(k)\Delta_3(k)}{\Delta_4(k) - \Delta_3(k)} \frac{[4\Delta_4(k) - \omega^2]^{1/2}}{\mathcal{F}[\omega^2; \Delta_1(k), \Delta_2(k), \Delta_3(k), \Delta_4(k)]},$$

где $\mathcal{F}[\dots]$ – есть бикубический полином по отношению к параметру

⁸Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.- Л.: Гостехиздат, 1946.

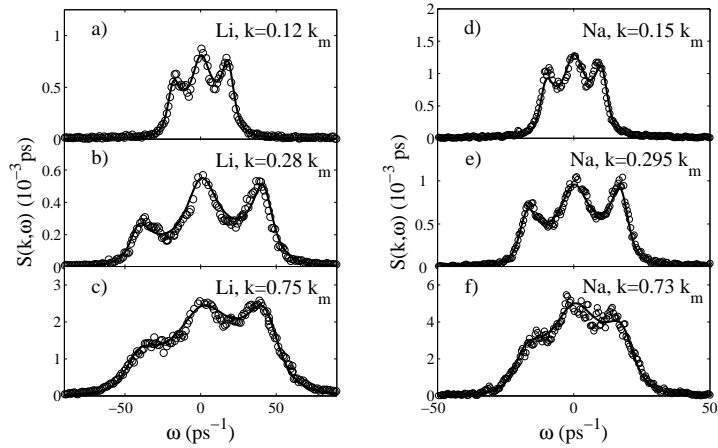


Рис. 1: Динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ жидкого лития [a), b), c)] при $T = 475\text{K}$ и жидкого натрия [d), e), f)] при $T = 390\text{K}$: (o o o) - экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей (Scorigno T. *et al.* Rev. Mod. Phys. 2005. т.77. С.881.); линия - теоретический расчет. Величина k_m - положение первого максимума в $S(k)$.

ω . Отметим, что равенство $\Delta_n(k) = \Delta_{n+1}(k)$, $n > 4$ было позже подтверждено для жидких металлов численными молекулярно-динамическими расчетами, выполненными Р.М. Хуснутдиновым. Сопоставление теоретических расчетов $S(k, \omega)$ с новейшими экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей в жидких металлах обнаруживает полное согласие (см. Рис. 1). Весьма важным результатом является то, что теоретические расчеты точно воспроизводят особенности коллективных возбуждений, проявляющихся в спектрах $S(k, \omega)$ в высокочастотных пиках, а также экспериментально наблюдаемый закон дисперсии $\omega_p(k)$, где ω_p - положение высокочастотного пика в $S(k, \omega)$.

В работе показано, что в пределе высоких волновых чисел [$k \gg k_m$, где k_m - положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$] выражение $S(k, \omega)$ обращается в обычный гауссиан (по частоте ω). В пределе малых волновых чисел ($k \rightarrow 0$) теория воспроизводит особенности гидродинамической теории Ландау-

Плачка. Так, для скорости распространения звука выполняется

$$(c_s k)^2 = \lim_{k \rightarrow 0} \Delta_1(k).$$

Коэффициент затухания звука определяется как

$$\Gamma = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\sqrt{\Delta_4(k)}}{\varsigma(k)}, \quad \varsigma(k) = \frac{2\Delta_4(k)}{\Delta_3(k)} - 1,$$

где отношение удельных теплоемкостей $\gamma = c_p/c_V$ есть

$$\gamma = 1 + \frac{\Delta_2(k)[1 + \varsigma(k)]}{\Delta_1(k)\varsigma(k)}, \quad \Delta_1(k) = \frac{k_B T}{m} \frac{k^2}{S(k)}, \quad (12)$$

$$\Delta_2(k) = 3 \frac{k_B T}{m} k^2 + \frac{\rho}{m} \int \nabla_i^2 u(r) [1 - \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})] g(r) dr - \Delta_1(k).$$

$$\Delta_3(k) = \frac{1}{\Delta_2(k)} \Xi(k) - \frac{[\Delta_1(k) + \Delta_2(k)]^2}{\Delta_2(k)},$$

Величина $\Xi(k)$, входящая в частотный параметр $\Delta_3(k)$, и частотный параметр $\Delta_4(k)$ содержат интегральные выражения, в которые входят потенциал межчастичного взаимодействия, а также величины, характеризующие пространственные корреляции частиц в системе. Установлено, что высокочастотные коллективные возбуждения, возникающие на микроскопических пространственных масштабах, определяются в случае однокомпонентных жидкостей двух-, трех- и четырех-частичными корреляциями.

Отдельная часть работы посвящена сравнению развитого теоретического подхода с другими, существующими на сегодняшний день: в частности, с вязкоупругой моделью Лавси и обобщенной гидродинамической моделью^{9,10}. Следует отметить, что один из наиболее популярных методов, который применяется в экспериментальных работах для трактовки получаемых спектров $S(k, \omega)$, заключается в рассмотрении функции памяти $M_2(k, t)$ в виде комбинации трех затухающих экспоненциалов:

$$M_2(k, t) = \sum_{j=\alpha, \mu, \text{th}} \mathcal{G}_j(k) e^{-t/\tau_j(k)},$$

⁹Blagoveshchenskii N. M., Novikov A. G., Savostin V. V. Investigation of the atom-atom and structural relaxation in liquid alkali metals by means of the memory function formalism // Cryst. Rep. 2011. V.56. P.1096.

¹⁰Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids (3d edition). Amsterdam: Academic Press, 2006. 428 p.

где $\tau_\alpha(k)$ и τ_μ условно связываются с временами релаксации двух различных вязкостных процессов, а $\tau_{\text{th}}(k) = 1/D_T k^2$ – с диффузионным масштабом; $\mathcal{G}_{\alpha,\mu,\text{th}}$ определяют веса соответствующих вкладов. В работе дается обоснование такого разложения в рамках развитого теоретического подхода. При этом показано, что такое разложение может быть справедливым (в случае жидких металлов) лишь применительно к частотной области $\omega < 10^{14}\text{с}^{-1}$.

В **третьей главе** представлен подход, развитый к описанию одночастичной динамики в переохлажденных жидкостях и стеклах и реализуемый на основе концепции временных корреляционных функций и техники проекционных операторов.

Наличие разделенных временных масштабов в динамике частиц, один из которых связан с “быстрыми” эффектами соударения частиц и характеризуется частотой $\nu(k)$, в то время как другой определяется медленной структурной релаксацией, является типичным в случае переохлажденных жидкостей и стекол и позволяет получить выражение для функции памяти в случае однокомпонентных систем в виде

$$M_2(k, t) = \left(\frac{2k_B T}{m} k^2 + \frac{\rho}{24\pi^3 m} \int \int \nabla^2 u(r) [S(k) - 1] e^{i\vec{k}\vec{r}} dk dr \right)^{-1} \times \\ \times \left(\nu(k) \delta(t) + \frac{k_B T}{m} k^2 (v_1 F_s(k, t) + v_2 F_s(k, t)^p) \right), \quad (13)$$

где ρ – численная плотность, $v_1 \geq 0$ и $v_2 \geq 0$ определяют веса соответствующих вкладов и $v_1 + v_2 \neq 0$, показатель $p > 1$ может принимать дробные значения. Такой подход обобщает приближение взаимодействующих мод в реализации Левгезера-Гетце и предоставляет возможность получить решение кинетических интегро-дифференциальных уравнений самосогласованным образом. Отметим, что развитый подход позволяет получить целый спектр решений, описывающих, в частности, релаксационное поведение функции рассеяния $F_s(k, t)$, которой в работе уделяется основное внимание. Конкретный вид решения определяется частотными параметрами и структурными характеристиками. При этом возможные решения содержат в себе как модели, получаемые в рамках традиционного приближения взаимодействующих мод¹¹, так и модели, описывающие микроско-

¹¹Götte W. Aspects of structural glass transition // Liquids, Freezing, and Glass Transition / eds. J.P. Hansen [et. al.]. Amsterdam: Elsevier, 1991. 287-503 p.

пические особенности жидкостей, а также новые модели, соответствующие дробным значениям параметра p . Так, при $p = 2$ выражение (13) будет соответствовать модели Левгезера, которая воспроизводит кинетику идеализированного перехода системы из фазы переохлажденной жидкости в стекольное состояние.

Переход переохлажденной жидкости в стекольную фазу связан с изменениями в кинетике системы. При этом критическая температура T_c или критическая плотность ρ_c выступают в качестве величин, зависящих от скорости охлаждения или скорости сжатия системы соответственно. Определение критической температуры T_c (критической плотности ρ_c) удобно связать с поведением автокорреляционной функции $F_s(k, t)$, а также функции памяти $M_2(k, t)$ в пределе больших времен, что может быть выполнено с помощью параметра неэргодичности

$$f = \lim_{t \rightarrow \infty} F_s(k, t). \quad (14)$$

Для эргодической фазы (жидкость с температурой $T > T_c$) имеем $f = 0$; для неэргодической стекольной фазы при температуре $T < T_c$ получаем $0 < f < 1$, что отображает отсутствие затухания во времени корреляционной функции $F_s(k, t)$. Тогда переход из эргодической ($f = 0$) в неэргодическую фазу будет описываться в общем случае соотношением

$$v_2 f^{p-1} (1 - f) + v_1 (1 - f) - 1 = 0. \quad (15)$$

В работе показано, что развитый подход способен корректно воспроизводить особенности структурной релаксации переохлажденных жидкостей и стекол вблизи критической температуры T_c :

- 1) коротко-временное поведение функции $F_s(k, t)$ – так называемая β -релаксация;
- 2) степенные зависимости $F_s(t)$, связываемые с критическим законом $F_s(t) - f = h(t/\tau_0)^{-a}$ и релаксацией фон Швейдлера $F_s(t) - f = -h(t/\tau_0)^b$, которые характеризуют поведение функции $F_s(t)$ вблизи критической температуры T_c (здесь $0 < a, b < 1$ и τ_0 – релаксационный масштаб) в окрестности плато $F_s(k, t) = f$, $t \in [t_1, t_2]$;
- 3) медленные процессы, связанные с α -релаксацией.

Сравнение теоретических результатов с полученными данными моделирования атомарной динамики металлического сплава $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ для некогерентной функции рассеяния $F_s(k, t)$ обнаруживает согласие во всей рассматриваемой области значений температур, которая

соответствует переохлажденной жидкости и стекольной фазе.

Здесь же приводятся результаты исследования и описание микроскопической динамики в коллоидных растворах в окрестности золь-гель-перехода, когда в системе возникают пространственные области – кластеры, характеризующиеся коррелированной динамикой частиц. Такие особенности одночастичной динамики впервые были обнаружены в переохлажденных жидкостях и связаны с так называемой динамической неоднородностью¹², количественную оценку которой удобно выполнять с помощью многоточечных корреляционных функций, например, $g_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ или динамической восприимчивости

$$\chi_4(r, t) \propto \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \rho(\vec{r}_1, 0) \rho(\vec{r}_2, t) g_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t).$$

В парных корреляционных функциях динамическая неоднородность может косвенно проявляться в неэкспоненциальной релаксации.

В работе выполняются расчеты по моделированию динамики двухкомпонентной системы частиц, где межчастичное взаимодействие осуществляется через парный потенциал Дерягина-Ландау-Вервея-Овербэка. Вычислительный алгоритм был развит совместно с С.О. Забегаевым. Рассматриваемая область температур составляла $T \in [0.05; 0.4]\epsilon/k_B$ при постоянной объемной плотности $\phi = 0.13$; где ϵ и σ – единицы энергии и длины, определяемые потенциалом межчастичного взаимодействия; время измеряется в единицах $\tau_0 = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$. Последующий кластерный анализ выполняется на основе критерия Стиллинджера, структурный анализ – через радиальное распределение частиц $g(r)$. Одночастичная динамика оценивается через плотность вероятности смещения частицы $P(r, t)$, которая связана с одночастичным вкладом пространственно-временной функцией Ван-Хова $P(r, t) = 4\pi r^2 G_s(r, t)$ и некогерентной функцией рассеяния $F_s(k, t) = \int e^{-ikr} G_s(r, t) dr$.

В случае однородной динамики движение частиц описывается диффузионным уравнением $D\nabla^2 P(r, t) = \partial P(r, t)/\partial t$ с известным решением

$$P_0(r, t) = 4\pi r^2 \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2\langle r^2(t) \rangle} \right), \quad (16)$$

¹²Berthier L. Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Materials; edited by L. Berthier [et al.]. Oxford: Univ. Press, 2011. 480 p.

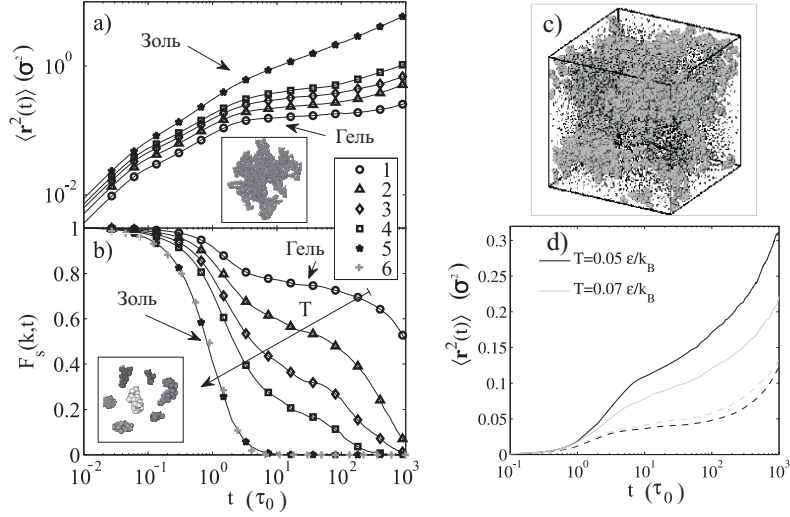


Рис. 2: а) Среднеквадратичное смещение и б) некогерентная функция рассеяния $F_s(k = 7.24\sigma^{-1}, t)$ при различных температурах (1 – $T = 0.05\epsilon/k_B$; 5 – $T = 0.3\epsilon/k_B$); в) мгновенная конфигурация системы при $T = 0.05\epsilon/k_B$ и $\phi = 0.13$; д) среднеквадратичное смещение быстрых (темные линии) и медленных (серые линии) частиц.

где $\langle r^2(t) \rangle$ – второй пространственный момент функции $P(r, t)$. Учитывая то, что у гауссовой функции ненулевыми являются лишь четные моменты

$$\langle r^n(t) \rangle = \int_0^\infty r^n P(r, t) dr = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (n+1)}{3^{n/2}} \langle r^2(t) \rangle^{n/2}, \quad n = 2, 4, \dots$$

в качестве количественной меры эффектов динамической неоднородности можно выбрать отношение моментов различных порядков

$$\varsigma_n(t) = \frac{3}{n+3} \frac{\langle r^{n+2}(t) \rangle}{\langle r^n(t) \rangle \langle r^2(t) \rangle} - 1. \quad (17)$$

В случае $n = 2$ величина $\varsigma_2(t)$ соответствует параметру негауссовости, введенному Рахманом.

Результаты моделирования (см. Рис. 2) обнаруживают выраженные изменения в одночастичной динамике коллоидного раствора в

окрестности золь-гель-перехода ($T_c = 0.19 \pm 0.01\epsilon/k_B$): в средне-квадратичном смещении частиц $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$ и временной зависимости функции $F_s(k_m, t)$ появляется плато— подобно тому, что наблюдается в переохлажденных жидкостях [k_m соответствует положению максимума в $S(k)$]. При переходе в гель-фазу замедление в структурной релаксации проявляется в дальневременном поведении функции $F_s(k_m, t)$, которая при $T \leq T_c$ воспроизводится функцией Кольрауша (растянутой экспонентой) $F_s(k_m, t) \propto \exp[-(t/\tau)]^\beta$, где $\beta < 1$.

С появлением перколяционного кластера в системе (при $T \leq T_c$) динамическая неоднородность становится выраженной, что непосредственно отражается в поведении параметра $\zeta_2(t)$. Структурно-динамический анализ обнаруживает, что все частицы системы могут быть условно разделены на “быстрые” (подвижные), дающие основной вклад в трансляционную диффузию, и “медленные”, ответственные за колебательные процессы (см. Рис. 2). В свою очередь, динамика частиц каждой группы (“подвижных” и “медленных”) является однородной и удовлетворяет гауссовому распределению вида (16). Такое разделение полностью воспроизводит бимодальные распределения $P(r, t)$, получаемые в моделировании динамики частиц. С понижением температуры T в область $T < T_c$ доля “быстрых” частиц уменьшается, что компенсируется ростом доли “медленных” частиц, формирующих связанные структуры.

В четвертой главе на основе результатов моделирования молекулярной динамики детально рассматривается задача о микроскопических особенностях возникновения и протекания структурных фазовых трансформаций в конденсированных средах. Наличие подробной информации о микроскопической структуре и динамике в конденсированных средах, которую можно получать с помощью современных численных экспериментов, порождает ряд задач, связанных как с развитием новых теоретических методов и соответствующих им численных алгоритмов, адаптированных к трактовке результатов моделирования, так и с сопоставлением данных моделирования с экспериментальными данными и предсказаниями классических теорий нуклеации и кинетики фазовых переходов.

Локальный кластерный анализ, основанный на рассмотрении ближайшего окружения $n_b(i)$ вокруг каждой i -ой молекулы/атома (в пределах второй координационной сферы), позволяет идентифицировать ее принадлежность к той или иной фазе. В случае рассмотрения кристаллических фаз удобно использовать локальные парамет-

ры порядка

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad (18)$$

$$w_l(i) = \frac{\sum_{m_1, m_2, m_3=-l}^l \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}}{\left(\sum_{m=-l}^l |\bar{q}_{lm}(i)|^2 \right)^{3/2}} \times \bar{q}_{lm_1}(i) \bar{q}_{lm_2}(i) \bar{q}_{lm_3}(i), \quad (19)$$

($m_1 + m_2 + m_3 = 0$), выражаемые через сферические гармоники:

$$\bar{q}_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) \quad (20)$$

и являющиеся, по сути, инвариантами вращения. В качестве глобального параметра порядка можно использовать величину, определяемую через усреднение $q_l(i)$ по всем частицам системы: $Q_l = \sum_{i=1}^N q_l(i)$. Соответствующий алгоритм изначально был предложен П. Стейнхардтом и др.¹³, и позднее адаптирован Д. Френкелем с коллегами¹⁴ для обнаружения коррелированности в пространственном расположении частиц. При рассмотрении процессов конденсации и испарения, как правило, достаточно ограничиться критерием Стиллинжера¹⁵, оценивающим лишь взаимную удаленность частиц. В качестве некоторого параметра порядка ϕ вполне удобно, в общем случае, выбрать размер зародыша новой фазы, $\phi \equiv n$.

Учитывая то обстоятельство, что теоретические модели фазовых переходов оперируют понятиями и величинами, связанными с наиболее вероятными траекториями переходов в статистическом смысле, нами развивается подход, позволяющий определять параметры нуклеации и роста зародышей новой фазы на основе данных мо-

¹³Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses // Phys. Rev. B. 1983. V.28. P.784-805.

¹⁴ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M.J., Frenkel D. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling // J. Chem. Phys. 1996. V.104. P.9932-9947.

¹⁵Barrat J.L., Hansen J.P. Basic Concepts for Simple and Complex Liquids. Cambridge: University Press. 2003. 294p.

делирования молекулярной динамики¹⁶. Данный подход основан на рассмотрении траекторий роста j -го зародыша (кластера), $n_{\alpha j}(t)$, наблюдаемых в некотором эксперименте [α обозначает порядковый номер эксперимента в серии из M независимых экспериментов]. При этом накладывается условие, что конфигурации всех предшествующих траекторий [$n_{\alpha j}(t)$, $\alpha = 1, 2, \dots, (j-1)$] игнорируются. Через инвертированное усреднение генерируется набор распределений времен ожидания j -го зародыша с некоторым размером n :

$$\bar{\tau}_j(n) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \tau_{\alpha j}(n), \quad j = 1, 2, \dots \quad (21)$$

Набор распределений $\bar{\tau}_j(n)$ представляет собой формальное решение кинетического уравнения Фоккера-Планка для функции распределения зародышей по размерам $f(n, t)$ и содержит детальную информацию о кинетике процессов нуклеации и роста зародышей. Величина $\tau_{\alpha j}(n)$ – есть время первого появления зародыша с размером n в j -ом эксперименте. Анализ распределений и их первых производных $\partial \bar{\tau}_j(n)/\partial n$ позволяет определить

- 1) критические размеры $n_c^{(j)}$ и времена ожидания зародышей критического размера $\bar{\tau}_j(n_c)$, где $\bar{\tau}_1(n_c)$ – среднее время ожидания первого критического зародыша;
- 2) скорость нуклеации как величину, зависящую от времени:

$$J(t) = \frac{1}{V(t)} \left. \frac{\partial j(t)}{\partial t} \right|_{t=\bar{\tau}}, \quad (22)$$

где V – объем системы, j – порядковый номер критического зародыша, появившегося на временном масштабе $\bar{\tau}$;

- 3) скорость стационарной нуклеации J_s , рассчитываемую для линейного участка кривой $j(t)$, и время индукции τ_{ind} :

$$\frac{j(t)}{V(t)} = J_s(t - \tau_{ind}); \quad (23)$$

- 4) закон наиболее вероятного роста произвольного j -го зародыша, получаемый на основе серии M независимых экспериментов, $n_j(t, \bar{\tau}_j)$,

¹⁶Подход может использоваться для трактовки данных традиционных экспериментов при условии, что последовательности траекторий роста зародышей являются экспериментально наблюдаемыми величинами.

для которого может быть осуществлена подгонка некоторой аналитической зависимостью, например, вида

$$n_j(t, \bar{\tau}_j) = n_c^{(j)} + c_g \rho_{cl} \mathcal{G}_{cl}^{3\nu} (t - \bar{\tau}_j)^{3\nu}. \quad (24)$$

Здесь $G(t) = dn(t, \bar{\tau}_j)/dt$ - скорость роста, c_g - фактор формы, ρ_{cl} - численная плотность фазы зародыша, \mathcal{G}_{cl} - параметр роста. В работе показано, что данный подход обобщает *метод среднего времени первого появления* параметра порядка с определенным значением¹⁷ и может быть применен как для анализа стационарной, так и нестационарной нуклеации. Отметим, что представленный подход совершенно отличен от того, что был недавно предложен Я. Видекиндом и др.¹⁸ и в котором среднее время ожидания первого критического зародыша отождествляется с временным масштабом стационарной нуклеации.

Для расчета термодинамических параметров, таких как, барьер нуклеации ΔG_{n_c} и межфазная энергия (поверхностное натяжение) γ_s используется метод термодинамического интегрирования

$$\Upsilon \propto - \int_{\lambda=0}^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda, \quad \Upsilon \in \{\Delta G_{n_c}, \gamma_s\}, \quad \mathcal{U} \in \{U, w\}, \quad (25)$$

где реакционная координата λ представляет собой приведенный размер зародыша, $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$; $\langle \dots \rangle$ - усреднение по ансамблю при конкретном значении λ ; U - есть потенциальная энергия системы при формировании в ней единственного критического зародыша (в случае расчета барьера нуклеации ΔG_{n_c}), или поверхностная энергия (в случае расчета межфазной энергии γ_s), которая определяется как¹⁹

$$w = \frac{1}{2} u(\hat{r}_{ij})(z - z')n',$$

где $u(r)$ - потенциал межчастичного взаимодействия, \hat{r}_{ij} - среднее расстояние между соседними частицами в новой фазе, n' - количество поверхностных частиц, приходящихся на единицу этой поверхности; z и z' - есть первое координационное число для частиц, находящихся в объеме и заключенных в поверхности, соответственно.

¹⁷Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.:Химия, 1986. 288с.

¹⁸Wedekind J., Strey R. New method to analyze simulations of activated processes // J. Chem. Phys. 2007. V.126. P.134103.

¹⁹Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л: Наука. 1975. 592с.

В рамках развитого подхода выполнено исследование капельной стационарной гомогенной нуклеации воды и процесса роста капель воды на основе моделирования молекулярной динамики с эффективным потенциалом межмолекулярного взаимодействия Молинеро²⁰. Расчеты выполнены для температурной области $T \in [273, 363]$ К при давлении $p = 1$ атм. Найденная температурная зависимость поверхностного натяжения полностью согласуется с экспериментальными данными, которые интерполируются известным выражением $\gamma_s(T) = b[(T_c - T)/T_c]^m \{1 + b[T_c - T]/T_c\}$, $B = 235.6$ Н/м, $b = -0.65$, $m = 1.256$ и $T_c = 647.15$ К. Вычисленные температурные зависимости параметров гомогенной капельной нуклеации воды сравниваются с предсказаниями классической теории нуклеации, экспериментальными данными и результатами моделирования молекулярной динамики с атомистическими моделями межчастичного взаимодействия TIP4P и SPC/E. Кроме этого, результаты обнаруживают, что для всей рассмотренной температурной области рост зарождающихся капель является неравномерным и воспроизводится степенной зависимостью $R(t) \propto t^{1.3}$.

На Рис. 3, в качестве примера, показаны полученные временные зависимости количества капель воды, конденсирующихся в паре при различных температурах $T \in [273, 353]$ К, а также изотермические кривые $\alpha(t)$, характеризующие увеличение доли конденсирующейся жидкой фазы. Отметим, что результаты молекулярно-динамического расчета для $\alpha(t, T)$ полностью воспроизводятся кинетическим уравнением Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi R_c}{3} \int_0^\infty J(t') \left[1 + \frac{G_{cl}^\nu}{R_c} (t - t')^\nu \right]^3 dt' \right\}, \quad (26)$$

модифицированным для случая роста зародышей в соответствии со степенной зависимостью; R_c – радиус критического зародыша.

Наличие детальной информации о структурно-динамических особенностях процесса конденсации воды позволяет выполнить проверку положений классической теории нуклеации, изначально в ней постулируемых. Установлено, что величина критического размера зародыша новой фазы с течением времени в системе не изменяется, а рост всех зародышей сверхкритического размера на начальном эта-

²⁰Molinero V., Moore E. Water Modeled As an Intermediate Element between Carbon and Silicon // J. Phys. Chem. B. 2009. V.113. P.4008-4016.

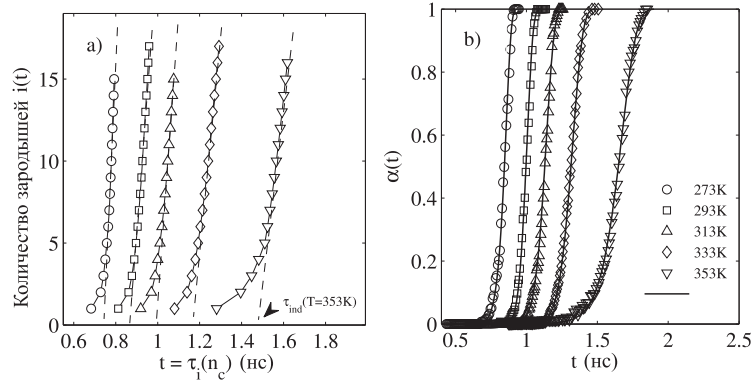


Рис. 3: а) Временные зависимости количества капель размера $n \geq n_c$, конденсирующихся в водяном паре при различных температурах $T \in [273, 353]$ К. Пунктирная линия – линейная интерполяция соотношения (22) в режиме стационарной нуклеации с временем индукции τ_{ind} . б) Временные зависимости доли жидкой фазы, конденсирующейся в парах воды при различных температурах. Символы – результаты молекулярно-динамических расчетов, линии – расчеты на основе уравнения (26).

не фазового перехода происходит одинаково. Температурные зависимости времени ожидания первого критического зародыша, времени индукции и скорости стационарной нуклеации являются коррелируемыми.

В пятой главе исследуются процессы кристаллизации в стекольных системах в результате внешней сдвиговой деформации с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. В главе рассматриваются результаты моделирования неравновесной атомарной динамики в стекольных системах. При этом отдельно разбираются два различных типа внешнего сдвига: однородный, реализуемый через так называемый SLLOD-алгоритм с граничными условиями Лиза-Эдвардса и обеспечивающий линейный профиль скоростей, а также неоднородный, когда сдвиговое воздействие на систему передается через смещение стенок. При этом были рассмотрены достаточно широкие температурные области, включая глубокие переохлаждения, $0.3 \leq (T_m - T)/T_m \leq 0.9$, где T_m – температура плавления.

Результаты моделирования обнаруживают, что структурное упорядочение происходит через механизм гомогенной кристаллической

нуклеации. Причем, это справедливо при малых и умеренных скоростях деформации как для однородного, так и неоднородного сдвига. При этом оказывается, что скорость сдвига влияет практически на все параметры, характеризующие процесс кристаллизации. Для объяснения и теоретического описания была разработана кинетическая теория нуклеации и кристаллизации, обобщающая соответствующие классические теории.

Сдвиговое воздействие порождает анизотропию в локальной перегруппировке частиц, а также анизотропию в давлении. Первый эффект может представляться вполне очевидным; при этом он может быть оценен через частоту формирования/нарушения связи между частицами в зависимости от их взаимного расположения в системе. Второй эффект непосредственно оценивается на основе вычисления значений компонент тензора давления через микроскопические выражения статистической механики [например, формулу Ирвина-Кирквуда, см. также (10)]. Возникновение анизотропии в давлении полностью подтверждается результатами молекулярно-динамических расчетов, что также косвенно отражается в радиальном распределении частиц, которое при сдвиговом воздействии становится зависимым от направления $g(r) \rightarrow g(r, \Omega)$. В случае кристаллической нуклеации это приводит к тому, что сдвиговое воздействие оказывает влияние как на термодинамический, так и на кинетический факторы.

В результате сдвиговой деформации аморфного тела форма кристаллита критического размера приближается к форме вытянутого эллипсоида. При этом зависимость эллиптичности зародыша $\varepsilon_c = a/b$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ имеет вид $\varepsilon_c = \varepsilon_\infty + (1 - \varepsilon_\infty) \exp(-\mathcal{A}\dot{\gamma}t_l)$, где a и b – есть малая и большая полуоси эллипсоида, t_l – время задержки нуклеации, ε_∞ – предельное значение эллиптичности, и \mathcal{A} – безразмерный параметр. Барьер нуклеации ΔG_{n_c} , критический размер n_c и параметр Зельдовича Z принимают вид

$$\Delta G_{n_c} = \frac{2\pi}{3} \frac{\gamma_m^3 \varepsilon_c^2 \mathcal{B}_{el}^3}{(\rho_c |\Delta\mu|)^2}, \quad \mathcal{B}_{el} = 1 + \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \varepsilon_c^2})}{\varepsilon_c \sqrt{1 - \varepsilon_c^2}}, \quad (27)$$

$$n_c = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_m^3 \varepsilon_c^2 \mathcal{B}_{el}^3}{\rho_c^2 |\Delta\mu|^3}, \quad (28)$$

$$Z = \frac{\varepsilon_c}{3n_c \rho_c |\Delta\mu|} \left(\frac{2\gamma_m^3 \mathcal{B}_{el}^3}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad (29)$$

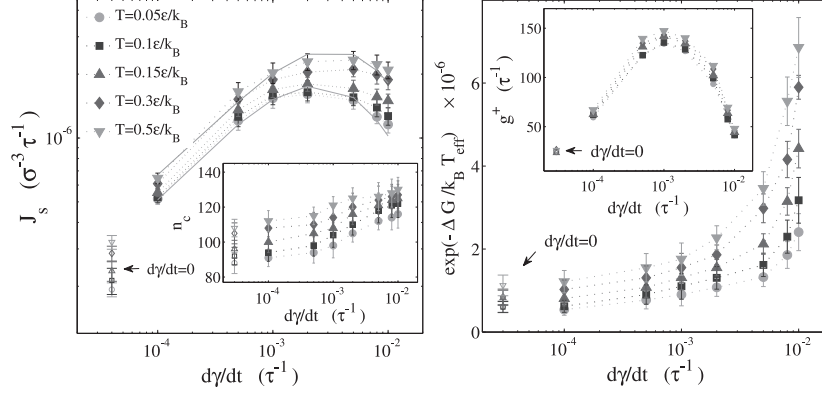


Рис. 4: $\dot{\gamma}$ -зависимости нуклеационных характеристик [J_s , n_c , g^+ , $\exp(-\Delta G/k_B T_{\text{eff}})$]. Результаты получены на основе данных моделирования неравновесной молекулярной динамики системы Джугутова с температурой плавления $T_m = 1.51\epsilon/k_B$ и температурой стеклования $T_c = 0.65\epsilon/k_B$. Для зависимостей $J_s(\dot{\gamma}, T)$: символы – результаты молекулярно-динамического расчета, сплошные линии – вычисления на основе соотношения (31).

а для скорости пристегивания получаем выражение

$$g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) \simeq g_{n_c}^+ + \frac{2}{3} \frac{b\dot{\gamma}}{\varepsilon d_0 \mathcal{B}_{el}} e^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n}. \quad (30)$$

Здесь $\Delta\mu$ – есть разность химических потенциалов. Тогда, $\dot{\gamma}$ -зависимость скорости нуклеации

$$J_s(\dot{\gamma}) = \rho_0 g_{n_c}^+(\dot{\gamma}) Z(\dot{\gamma}) \exp\left[-\frac{\Delta G_{n_c}(\dot{\gamma})}{k_B T_{\text{eff}}}\right], \quad (31)$$

будет характеризоваться следующими особенностями (см. также Рис. 4).

Прежде всего, с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и выводом системы из “равновесия”, температура приобретает смысл эффективного параметра $T \rightarrow T_{\text{eff}}$ ²¹. Далее, при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ изменения в нуклеации определяются, главным образом, через кинетические факторы (такие, как скорость пристегивания и скорость

²¹Cugliandolo L.F. The effective temperature // J. Phys. A: Math. Theor. 2011. V.44. P.483001(1)-483001(41).

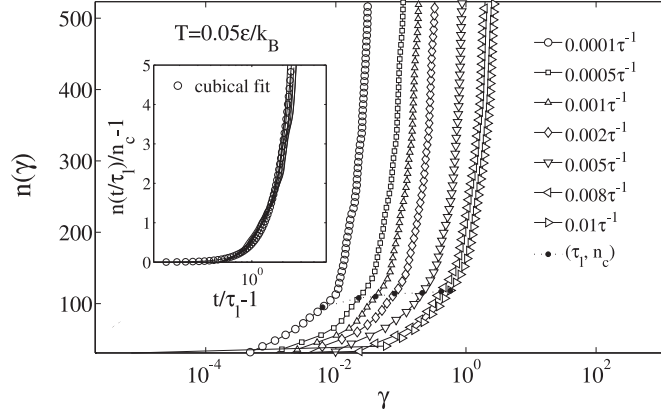


Рис. 5: Кривые роста кристаллического зародыша в стекольной системе Джуготова под внешним сдвигом при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и температуре $T = 0.05\epsilon/k_B$. Результаты соответствуют случаю неоднородной сдвиговой деформации. Вставка: Масштабированные кривые роста.

локальных структурных перегруппировок). Скорость нуклеации в этом режиме растет со скоростью сдвига практически линейно. В случае, когда временной масштаб сдвигового воздействия $1/\dot{\gamma}$ становится сопоставимым с временем структурной релаксации τ_α , сдвиг начинает препятствовать пристегиванию частиц к зародышу, в результате чего скорость пристегивания уменьшается. Это приводит к тому, что скорость нуклеации $J_s(\dot{\gamma})$ уменьшается с дальнейшим увеличением скорости сдвиговой деформации. В работе показано, что $\dot{\gamma}$ -зависимость скорости нуклеации воспроизводится выражением

$$J_s(\dot{\gamma}) \approx J_s(\dot{\gamma} = 0) + \frac{\mathcal{K}_1 \dot{\gamma}^{p_1}}{V} + \frac{\mathcal{K}_2 \dot{\gamma}^{p_2}}{V} e^{-\xi(\dot{\gamma}\tau_\alpha)^n}, \quad (32)$$

где ξ , \mathcal{K}_1 , \mathcal{K}_2 , p_1 и p_2 – безразмерные параметры, определяемые микроскопическими характеристиками системы.

На Рис. 4 представлены значения параметров нуклеации аморфной системы Джуготова под однородным сдвигом при различных температурах $T = [0.05; 0, 5]\epsilon/k_B$ и значениях скорости сдвига $\dot{\gamma} \in [10^{-4}, 10^{-2}]\tau^{-1}$. В работе приводится сопоставление развитого теоретического подхода как с авторскими результатами моделирования молекулярной динамики, часть из которых получена совместно с

Б. Галимзяновым, так и с основными теоретическими положениями подходов Регуэра-Раби и Блаака-Френкеля ²², а также с недавними результатами компьютерных экспериментов по кристаллизации системы коллоидных частицы полимеров ²³.

Молекулярно-динамические расчеты законов роста кристаллических зародышей обнаруживают, что рост кристаллитов воспроизводится выражением (24) (см. Рис. 5), где показатель роста $\nu = 1$ в случае однородного сдвига и $\nu = 2/3$ в случае неоднородного сдвига. При этом, кривые роста производят универсальные зависимости при масштабировании на время задержки τ_l и размер критического зародыша n_c .

В работе обсуждается возможность представления временной зависимости скорости нуклеации в виде $J_s(t) = J_s H(t - \tau_l)$, где $H(t)$ – есть функция Хэвисайда, в результате чего соотношение Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами, описывающее эволюцию доли кристаллической фазы в системе при кристаллизации, принимает вид

$$\frac{\alpha(t)}{\alpha_\infty} = 1 - \exp \left\{ -\frac{J_s n_c}{\rho_{cl}} \left[(t - \tau_l) + \frac{c_g \rho_{cl} \mathcal{G}_c^{3\nu} \tau_l^{3\nu}}{(3\nu + 1)n_c} (t - \tau_l)^{3\nu+1} \right] \right\}. \quad (33)$$

Выражение полностью воспроизводит данные для $\alpha(t)$, полученные на основе моделирования молекулярной динамики. При этом устанавливается, что аналогично кривым роста зародыша, выражая время в единицах τ_l , а размер зародышей – в единицах n_c , кривые $\alpha(\xi)/\alpha_\infty$ масштабируются в универсальную зависимость. Подобное масштабирование также выполняется для глобального параметра порядка $Q_6(\xi_1)$, где $\xi_1 = t/t_1$ и t_1 – есть средний временной масштаб перехода системы из аморфной фазы в кристаллическую.

²²Reguera D., Rubi J.M. Homogeneous nucleation in inhomogeneous media. II. Nucleation in a shear flow // J. Chem. Phys. 2003. V.119. P.9888-9893; Blaak R. *u dp*. Crystal Nucleation of Colloidal Suspensions under Shear // Phys. Rev. Lett. 2004. V.93. P.068303.

²³Cerdà J.J. *u dp*. Shear effects on crystal nucleation in colloidal suspensions // Phys. Rev. E. 2008. V.78. P.031403.; Graham R.S., Olmsted P.D. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers // Phys. Rev. Lett. 2009. V.103. P.115702.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показано, что в рамках концепции временных корреляционных функций описание релаксационной динамики в неупорядоченных конденсированных средах может быть выполнено в рамках единого самосогласованного подхода, в котором удается избежать изначальных гипотез о конкретном временном поведении корреляционных функций от интересующих динамических переменных.

2. Представленный подход позволяет определять коэффициенты переноса (самодиффузии, вязкости, теплопроводности), которые связываются с временными корреляционными функциями от соответствующих потоковых переменных через интегральные соотношения Кубо-Грина. На примере коэффициента самодиффузии получены выражения, содержащие такие микроскопические характеристики как потенциал межчастичного взаимодействия и функции распределения частиц. Установлено согласие теоретических расчетов коэффициента самодиффузии для леннард-джонсовской жидкости с результатами молекулярно-динамических расчетов для широкого диапазона температур и плотностей.

3. Показано, что эффекты статистической памяти, учитываемые при описании динамических процессов в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, могут быть оценены количественно с помощью введенной меры памяти.

4. На основе теоретико-функциональной техники проекционных операторов и формализма функций памяти развита обобщенная микроскопическая теория флуктуаций плотности в однокомпонентных жидкостях. Установлено, что микроскопическая коллективная динамика в простых жидкостях определяется двух-, трех-, и четырехчастичными корреляциями. Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов в жидком литии, натрии, цезии и алюминии. Показано, что теория обобщает вязкоупругую модель и согласуется с гидродинамической теорией в длинноволновом пределе.

5. Развита теория взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении, описывающая микроскопическую одночастичную динамику в переохлажденных жидкостях и стеклах вблизи температуры плавления, модельных коллоидных растворах вблизи золь-гель перехода. Представленная теория позволяет верно воспроизводить особенности данных систем в окрестности критических точек.

6. На основе моделирования динамики частиц коллоидного раствора установлено наличие в окрестности золь-гель перехода выраженной динамической неоднородности, обусловленной условным разделением частиц системы на “быстрые” (подвижные), дающие основной вклад в диффузию, и “медленные”, формирующие связанные структуры и ответственные за колебательные процессы.

7. Развита методика определения параметров процессов нуклеации и роста зародышей новой фазы в рамках метода оценки распределения средних времен первого появления значений параметра порядка и метода термодинамического интегрирования. Подход может применяться как для трактовки экспериментальных данных, так и результатов моделирования молекулярной динамики. Применимость подхода не зависит от уровня метастабильности системы.

8. На основе моделирования молекулярной динамики выполнено исследование гомогенной стационарной и нестационарной нуклеации, роста капель воды и кинетики конденсации паров воды. Установлено, что в соответствии с положениями классической теории нуклеации величина критического размера зародыша новой фазы на этапе стационарной нуклеации с течением времени не изменяется, а рост зародышей сверхкритического размера на начальном этапе фазового перехода происходит одинаково. Температурные зависимости среднего времени ожидания первого критического зародыша, времени индукции и скорости стационарной нуклеации являются коррелируемыми. Установлено, что эффективный потенциал межмолекулярного взаимодействия, предложенный Молинеро и Мур в 2008 г., корректно воспроизводит температурную зависимость поверхностного натяжения, а также “производит” значения скорости стационарной капельной нуклеации, которую хорошо согласуются с результатами моделирования молекулярной динамики с атомистическим модельным потенциалом TIP4P.

9. На основе крупномасштабного моделирования неравновесной атомарной динамики выполнено исследование индуцируемых внешними сдвиговыми деформациями процессов кристаллической нуклеации, роста кристаллитов и кинетики кристаллизации в стеклах при глубоких переохлаждениях. Установлено, что структурное упорядочение в стеклах при малых и умеренных скоростях сдвига происходит через механизм гомогенной нуклеации. При этом, малые скорости сдвиговой деформации ускоряют процессы кристаллизации, а большие замедляют как нуклеацию, так процесс роста кристалличе-

ских зародышей. Развита обобщения к классической теории нуклеации и кинетической теории кристаллизации.

10. На основе результатов моделирования атомарной динамики исследовано влияние сдвига на характеристики нуклеации в случаях однородного и неоднородного типов сдвиговой деформации. В случае однородного сдвига обнаружено, что воздействие порождает анизотропию в локальных перегруппировках и анизотропию в давлении. Это приводит к появлению несферичности в форме зародыша (огibaющая поверхность приближает форму эллипсоида), а также его ориентированности относительно направления сдвига. В случае неоднородной сдвиговой деформации стекольной системы конечной толщины наиболее вероятным местом возникновения кристаллических зародышей является центральная область системы относительно градиентного направления.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах (из них 32 работы опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК):

1. Mokshin, A.V. A Method for Analyzing the Non-Stationary Nucleation and Overall Transition Kinetics. A Case of Water / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Chem. Phys. – 2014. – V.140. – P.024104(1)-024104(6).
2. Хуснутдинов, Р.М. Микроскопическая коллективная динамика атомов в аморфном металлическом сплаве $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, И.И. Хадеев // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2014. – № 1. – С.90-98.
3. Mokshin, A.V. Extension of Classical Nucleation Theory for Uniformly Sheared Systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. – 2013. – V.87. – P.062307(1)-062307(5).

4. Мокшин, А.В. Упорядочение в модельном металлическом стекле под внешним однородным сдвигом / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т.77, №3 – С.313-316.
5. Mokshin, A.V. Relaxation Processes in Many Particle Systems – Recurrence Relations Approach / A.V. Mokshin // Discontinuity, Nonlinearity, and Complexity. – 2013. – V.2. – P.43-56.
6. Хуснутдинов, Р.М. Структурные трансформации в воде между графеновыми слоями / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 9. – С.6-10.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
7. Мокшин, А.В. Статистическая интерпретация данных по структурному упорядочению в конденсированных средах / А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 9. – С.45-47.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
8. Галимзянов, Б.Н. Моделирование однородного сдвига в металлическом стекле. Нуклеация / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2013. – № 11. – С.67-70.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
9. Мокшин, А.В. Приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении. Динамика частиц в переохлажденных жидкостях и стеклах / А.В. Мокшин, А.В. Чванова, Р.М. Хуснутдинов // Теор. Мат. Физ. – 2012. – Т.171. – С.135-149.
10. Mokshin, A.V. Steady-State Homogeneous Nucleation and Growth of Water Droplets: Extended Numerical Treatment / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // The Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – V.116 – P.11959-11967.
11. Khusnutdinoff, R.M. Microscopic Structural and Dynamical Properties of Amorphous Metallic Alloy $Ni_{33}Zr_{67}$ at the Temperature $T=300K$ / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin and I.I. Khadeev // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 394. – P.012012(1)-012012(6).

12. Мокшин, А.В. Флуктуационно-шумовая спектроскопия в исследовании сигналов колебаний земной коры / А.В. Мокшин, Ю.В. Меркулова // Георесурсы. – 2012. – Т.6(48). – С.40-44.
13. Khusnutdinoff, R. M. Vibrational features of water at the low-density/high-density liquid structural transformations / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. - 2012. - v.391. - p.2842-2847.
14. Mokshin A.V. Growth Kinetics of the Homogeneously Nucleated Water Droplets: Simulation Results / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 394. – P.012023(1)-012023(4).
15. Мокшин, А.В. Учет трехчастичных корреляций в неупорядоченных конденсированных средах при высоких давлениях / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т. 8. – С. 1-3.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
16. Хадеев, И.И. Микроскопическая динамика аморфного металлического сплава Ni₃₃Zr₆₇ / И.И. Хадеев, Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т.6. – С. 1-3.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
17. Хуснутдинов, Р.М. Локальная структура и микроскопическая динамика жидкой воды при высоких давлениях / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Г.Р. Мухаметзянова // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2011. – Т.4. – С. 1-4. – Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
18. Мокшин, А.В. Кинетика нуклеации и роста кластеров: подходы в нахождении параметров / А.В. Мокшин // Динамические явления в сложных системах: монография / В.С. Анищенко [и др.]; отв. ред. А.В. Мокшин, С.А. Демин, Р.М. Хуснутдинов, О.Ю. Панищев. – Казань: РИЦ “Школа”, 2011. – Гл.12. – С.201-216.

19. Хуснутдинов, Р.М. Водородная связь в жидкой воде: результаты квантово-механического моделирования молекулярной динамики / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин, Р. Зарипов // Динамические явления в сложных системах: монография / В.С. Анищенко [и др.]; отв. ред. А.В. Мокшин, С.А. Демин, Р.М. Хуснутдинов, О.Ю. Панищев. – Казань: РИЦ “Школа”, 2011. – Гл. 17. – С.297-306.
20. Мокшин, А.В. Динамическая неоднородность коллоидного раствора вблизи золь-гель-перехода / А.В. Мокшин, С.О. Забегаев, Р.М. Хуснутдинов // ФТТ. – 2011. – Т. 53., №3. – С.532-537.
21. Khusnutdinoff, R.M. Short-Range Structural Transformations in Water at High Pressures / R.M. Khusnutdinoff, A.V. Mokshin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V.357, №7. – P.1677-1684.
22. Мокшин, А.В. Нуклеация в металлическом стекле при сдвиговых деформациях / А.В. Мокшин, J.-L. Barrat // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т.75, №5. – С.729-731.
23. Мокшин, А.В. Эффект "старения" коллоидного геля / А.В. Мокшин, С.О. Забегаев, А.И. Веряскина // Вестник ТГГПУ. – 2010. – Т.21. – Вып.3. – С.34-37.
24. Забегаев, С. О. Динамика золь-гель перехода в коллоидном растворе / С. О. Забегаев, А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. – 2010. – Т.6. – С. 1-4.– Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
25. Mokshin, A.V. Crystal nucleation and cluster-growth kinetics in a model glass under shear / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. – 2010. – V.82. – P.021505(1)-021505(8).
26. Мокшин, А.В. Рекуррентные соотношения и релаксационные функции в методе Ли / А.В. Мокшин, Ю.В. Меркулова // Вестник ТГГПУ. – 2010. – №2(20). – С. 28-30.
27. Мокшин, А.В. Воздействие сдвига на структурное упорядочение в модельном стекле / А.В. Мокшин, J.-L. Barrat // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74 – С.1197-1199.

28. Хуснутдинов, Р.М. Локальный структурный порядок и одночастичная динамика в металлическом стекле / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т.74 – С.677-680.
29. Мокшин, А.В. Молекулярная динамика жидкого свинца вблизи точки плавления / А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, Р.М. Юльметьев // ЖЭТФ. – 2009. – Т.135 – С.477-489.
30. Mokshin, A.V. Shear induced structural ordering of a model metallic glass / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // J. Chem. Phys. - 2009. – V.130. – P.034502(1)- 034502(6).
31. Мокшин, А.В. Рекурсивно-регрессионная самоорганизация моделей анализа и контроля сложных систем / А.В. Мокшин, В.В. Мокшин, И.М. Якимов, Р.М. Юльметьев // Нелинейный мир. – 2009. – Т.7. – №1. – Р.66-76.
32. Mokshin A.V. Shear Induced Crystallization of an Amorphous System / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E – 2008. – V.77. – P.021505(1)-021505(7).
33. Мокшин, А.В. Процессы структурного упорядочения в металлических стеклах: влияние сдвигового воздействия / А.В. Мокшин // Флуктуации и шумы в сложных системах живой и неживой природы: монография / В.В. Учайкин [и др.]; отв. ред. Р.М. Юльметьев, А.В. Мокшин, С.А. Демин, М.Х. Салахов. – Казань: РИЦ “Школа”, 2008. – Гл.7. – С.245-255.
34. Mokshin, A.V. Analysis of the Dynamics of Liquid Aluminium: Recurrent Relation approach / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, R.M. Khusnutdinov, P. Hänggi // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V.19. – P.046209(1)-046209(16).
35. Мокшин, А.В. Высокочастотная микроскопическая динамика в стеклах / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов, P. Hänggi // Химическая Физика. – 2007. – Т.26. – С.5-10.
36. Мокшин, А.В. Коротко-временная асимптотика ВКФ при замыкании $M_n(t) = M_{n-1}(t)$ и интерпретация замыкания с помощью подхода рекуррентных соотношений Ли / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, А.Ш. Мухетдинов, Ю.А. Леонтьев // Вестник ТГГПУ. – 2006. – Т.7. – С.26-31.

37. Mokshin, A.V. Self-Consistent Approach in the Microdynamics Description of Supercooled Liquids and Glasses / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, R.M. Khusnutdinov, P. Hänggi // ФТТ. - 2006. - Т.48. - С.1662-1665.
38. Мокшин А.В. Флуктуации локальной плотности в жидком алюминии вблизи температуры плавления / А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. - 2006. - т.6. - с.1-4.- Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
39. Мокшин, А.В. Микроскопическая динамика простых жидкостей / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев. - Казань: Центр инновационных технологий, 2006. - 152с.
40. Мокшин, А.В. Коллективная Динамика Жидкого Алюминия вблизи Температуры Плавления: Теория и Компьютерное Моделирование / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов, P. Hänggi // ЖЭТФ. - 2006. - Т.130. - С.974-983.
41. Mokshin, A.V. Simple measure of memory for dynamical processes described by the generalized Langevin equation / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // Phys. Rev. Lett. - 2005. - V.95. - P.200601(1)-200601(4).
42. Mokshin A.V. Universal Approach to Overcoming Nonstationarity, Unsteadiness and Non-Markovity of Stochastic Processes in Complex Systems / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // Physica A. - 2005. - V.345. - P.303-325.
43. Мокшин, А.В. Релаксационные масштабы и мера немарковости / А.В. Мокшин, Р.М. Юльметьев, Р.М. Хуснутдинов // Вестник КГПУ. - 2005. - Т.4. - С.11-16.
44. Mokshin, A.V. Relaxation time scales in collective dynamics of liquid alkali metals / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // J. Chem. Phys. - 2004. - V.121, №15. - P.7341-7346.
45. Mokshin, A.V. Diffusion processes and memory effects / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // New J. Phys. - 2004. - V.6. - P.7(1)-7(10).

46. Mokshin, A.V. New evidence for the idea of time-scale invariance of relaxation processes in simple liquids: the case of molten sodium / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, T. Scopigno, P. Hänggi // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V.15. – P.2235-2257.
47. Mokshin, A.V. Diffusion Time-Scale Invariance, Randomization Processes and Memory Effects in Lennard-Jones Liquids / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi // Phys. Rev. E. – 2003. – V.68. – P.051201(1)-051201(5).
48. Mokshin, A.V. Dynamic structure factor in liquid cesium on the basis of time-scale invariance of relaxation processes / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi, V.Yu. Shurygin // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т.76. – С.147-151.
49. Mokshin A.V. Time-scale invariance of relaxation processes of density fluctuation in slow neutron scattering in liquid cesium / A.V. Mokshin, R.M. Yulmetyev, P. Hänggi, V.Yu. Shurygin // Phys. Rev. E. – 2001. – V.64. – P.057101(1)-057101(4).