

На правах рукописи

Фомин Юрий Дмитриевич

**Изучение аномального поведения жидкостей методами
компьютерного моделирования**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Москва - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина Российской академии наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук Рыжов Валентин Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор Норман Генри Эдгарович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, заведующий отделом

Доктор физико-математических наук, чл.-корр. РАН Муртазаев Акай Курбанович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, врио директора

Доктор физико-математических наук Успенский Юрий Алексеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук, заведующий сектором

Ведущая организация: ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Защита состоится 18.01.2016 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина Российской академии наук (142190, г. Москва, г.Троицк, Калужское шоссе, стр. 14).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФВД РАН.

Автореферат разослан

2015 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 002.097.01

кандидат физико-математических наук

Валянская Т.В.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Важным и динамично развивающимся современным направлением физики конденсированного состояния вещества является изучение так называемой мягкой материи (soft matter), включающей растворы протеинов, полимеры, коллоиды и т.д. Эти системы демонстрируют широкий спектр свойств. Очевидно, что эти свойства определяются взаимодействием частиц системы между собой. 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 то, которое типично для простых систем, например, инертных газов, и 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 сложное поведение некоторых жидкостей.

В настоящее время экспериментально обнаружено большое количество жидкостей, в которых наблюдается поведение, качественно отличное от поведения нормальных жидкостей типа аргона. Наиболее известным представителем подобных систем является вода, в которой обнаружено более 70 аномалий (см., [1] и приведенные там ссылки). Например, 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 Bi, Ga, Te, S, $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ (см. [2, 3, 4]), а также в рамках компьютерного моделирования в кремнеземе и BeF_2 ([3] и приведенные там ссылки). 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) [2, 3].

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 коэффициент диффузии возрастает с ростом давления. Как показано экспериментально, нормальное поведение воды восстанавливается при температуре 283K только при давлениях, превышающих 1.1 кбар. Нормальные жидкости имеют тенденцию становиться более упорядоченными при сжатии. В компьютерном моделировании это часто характеризуется возрастанием интеграла от радиальной функции распределения, свидетельствующим о возрастании трансляционного порядка, а также ростом ориентационного параметра порядка, описывающего локальное упорядочение. Однако, как было показано в рамках молекулярной динамики [5], в воде существует область фазовой диаграммы, в которой оба эти параметра убывают при увеличении плотности или давления при постоянной температуре. Аналогичное поведение было обнаружено в компьютерном моделировании жидкого кремнезема [6]. Интересно, что указанные аномалии в воде подчиняются хорошо определенной 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 область аномалии плотности [5]. Вместе с тем, в других жидкостях эта последовательность может быть иной. Так, для жидкого кремнезема область аномалии диффузии содержит в себе область структурной аномалии, которая, в свою очередь, включает в себя область аномалии плотности [6].

Еще 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 предсказано еще в 1992 году на основе компьютерного моделирования моделей воды [1, 7]. К тому времени было хорошо известно, что вода имеет две аморфные фазы – низкой (LDA – low density amorphous) и высокой (HDA – high density amorphous) плотности – разделенные линией резкого кроссовера, имеющего характер перехода первого рода [1, 8, 9]. В 2001 г. было обнаружено еще одно аморфное состояние воды, более плотное, чем HDA [10, 11, 12]. 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. Прямые экспериментальные наблюдения полиаморфизма были осуществлены в фосфоре и ряде других соединений [1, 3, 13]. 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 [1, 14, 15, 16, 17]. Недавно переходы между различными аморфными фазами были обнаружены в металлических стеклах на основе церия [18]. Кроме того в более поздних исследованиях было экспериментально показано существование перехода жидкость-жидкость в церии [19]. Критическая точка перехода жидкость-жидкость была предсказана и в рамках компьютерного моделирования для различных моделей воды, фосфора, кремния и т.д. [1, 3, 4, 9, 20]. Стоит отметить, что как переходы между различными аморфными модификациями, так и переход жидкость-жидкость как правило имеют место при относительно низких температурах под кривой плавления. Однако, даже при очень высоких температурах возможны фазовые переходы между различными плазменными состояниями вещества - переходы плазма-плазма, впервые предложенные в работах [21, 22, 23]. Эти переходы активно изучались различными группами исследователей. В недавней работе [24] наличие перехода плазма-плазма было подтверждено в рамках первопринципного компьютерного моделирования.

Важным шагом в понимании физики аномальных жидкостей стало изучение потенциалов с отрицательной кривизной в области отталкивания, обладающих двумя характерными длинами. Было показано существование переходов жидкость - жидкость в системах с парным потенциалом, обнаружены максимумы на кривых плавления, переход в стекло и структурные фазовые переходы в кристаллической фазе, а также описанные выше термодинамические, динамические и структурные аномалии. При этом проявление конкретных аномалий зависит от вида потенциала (см. обзоры [3, 25, 26]). Стелл и Хеммер [28, 29] одними из первых предложили потенциал с отрицательной кривизной. Этот потенциал имеет твердое ядро радиуса r_0 и отталкивательную часть радиуса r_1 («мягкое» ядро). С.М. Стишов предложил назвать систему с таким потенциалом системой коллапсирующих твердых сфер [30]. Благодаря наличию двух характерных длин, в системе могут наблюдаться два типа локальных структур и коллапс от наибольшего к наименьшему расстоянию (от меньшей к большей плотности) при повышении

давления [26, 30]. Впоследствии был предложен целый ряд подобных потенциалов с целью более полного описания водоподобных аномалий (см., например, [31, 32, 33, 34, 35]). Исследование этих систем с помощью компьютерного моделирования позволило в ряде случаев наблюдать аномалии (см., например, [3, 25, 26]), но однозначно связать наличие этих аномалий с конкретной формой потенциала так и не удалось. В связи с этим очевидно, что рассмотрение зависимости поведения аномальных систем от конкретного вида потенциала представляется задачей интересной и актуальной.

В наших работах [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] был предложен новый вид потенциала (потенциал сглаженных коллапсирующих сфер), который оказался чрезвычайно эффективен при описании аномального поведения системы. Нами было показано, что система демонстрирует сложное фазовое поведение: в ней могут существовать переходы типа жидкость-жидкость, на кривой плавления наблюдаются максимумы и минимумы, положение которых зависит от параметров потенциала, в твердой фазе существует сложный полиморфизм, в окрестности первого максимума на кривой плавления имеется область, в которой было обнаружено аномальное поведение коэффициента теплового расширения, подобное наблюдаемому в воде. Исследование динамических характеристик системы показало, что при изотермическом сжатии системы наблюдается аномальное поведение коэффициента диффузии (возрастание с увеличением плотности или давления) и вязкости, а изучение энтропии системы позволяет сделать вывод о наличии структурной аномалии (энтропия растет при повышении плотности или давления в определенной области термодинамических параметров, что соответствует разупорядочению системы). Было показано, что в зависимости от вида потенциала в системе может существовать как водоподобный порядок следования аномалий, так и другое расположение, при этом аномалия плотности всегда находится внутри структурной аномалии, а аномалия диффузии может располагаться в любом месте фазовой диаграммы. В недавних работах [49, 50, 51] было показано, что предложенный нами потенциал успешно описывает не только аномалии, но и переход в стекло, что в первую очередь связано с квазибинарностью поведения системы.

В 70-е годы Я. Розенфельд выдвинул предположение, что транспортные коэффициенты жидкости могут быть выражены через ее избыточную энтропию, то есть разность энтропии жидкости и энтропии идеального газа при той же числовой плотности N/V и той же температуре [52].

Розенфельдом было показано, что в системе частиц, взаимодействующих посредством степенного потенциала $\varepsilon(\sigma/r)^n$, транспортные коэффициенты пропорциональны экспоненте от избыточной энтропии, и выдвинуто предположение, что такая же связь будет приблизительно выполняться и для других жидкостей. В литературе широко обсуждалась применимость экспоненциального соотношения Розенфельда к жидкостям с аномальным поведением диффузии и избыточной энтропии (см., например, [53, 54, 55] и ссылки в этих работах). В представленной диссертации также рассматривается вопрос выполнимости экспоненциального соотношения между транспортными коэффициентами жидкости и избыточной энтропией (соотношения Розенфельда) в жидкостях с аномальным поведением. Показано, что соотношение Розенфельда в таких жидкостях выполняется лишь частично.

В последнее время появился широкий интерес к изучению систем с различными геометрическими ограничениями - системы пониженной размерности (тонкие пленки, нанокластеры [56, 57] и т.д.), жидкости в пористых средах и т.д. В частности, широкий интерес вызывает изучение поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной в ограниченной геометрии (см., например, [33, 58, 59]. Это в первую очередь связано с экспериментами по поведению воды и ряда других жидкостей, заключенных между пластинами [4] и в нанопорах. В связи с этим ряд задач, рассматриваемых в данной работе, посвящен изучению двумерных систем. Подчеркнем, что здесь имеется еще больше нерешенных проблем, чем в случае аналогичных систем в трехмерном пространстве. Это может объясняться возможностью плавления двумерной системы не только посредством перехода первого рода, но и посредством двух непрерывных переходов через промежуточную гексатическую фазу (см. [60, 61, 62, 63] и ссылки в этих работах). Кроме того, компьютерное моделирование систем с потенциалами с отрицательной кривизной показало существование в жидкой фазе сложных анизотропных структур, которые также должны влиять на аномалии и переход в стекло [64, 65, 66, 67]. Все это открывает обширную интересную область исследований.

Выше уже упоминалось, что в системах с потенциалами с отрицательной кривизной возможно возникновение перехода между двумя жидкими фазами - перехода жидкость-жидкость. В работе [68] было выдвинуто предположение, что аномальное поведение воды может быть обусловлено переходом жидкость-

жидкость в переохлажденной области, недостижимой экспериментально. Согласно этому предположению, в переохлажденной воде наблюдается переход между жидкостью с низкой плотностью и жидкостью с высокой плотностью, заканчивающийся в критической точке. Вблизи этой критической точки возникают околокритические флуктуации, хорошо известные по изучению критической точки перехода газ-жидкость. Согласно результатам работы [68], именно эти флуктуации могут обуславливать аномальное поведение воды. Таким образом, для детального изучения аномального поведения жидкостей необходимо углубить понимание критических явлений в жидкостях. Изучению околокритического поведения жидкостей посвящена существенная часть диссертации.

В окрестности критической точки наблюдается аномальное поведение термодинамических величин, определяемых вторыми производными термодинамических потенциалов (сжимаемость, коэффициент теплового расширения, теплоемкость, флуктуации плотности). Широкий интерес вызывает поведение магнитных систем вблизи критической точки (см., например, [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75]). Несмотря на то, что в данной работе не рассматриваются магнитные фазовые переходы, изучение магнитных систем может сильно помочь в изучении критических явлений в жидкостях и газах. Например, вблизи критической точки функции отклика системы (теплоемкость, сжимаемость и другие) демонстрируют степенную зависимость от температуры. Показатели степени в этих зависимостях принято называть критическими индексами, а системы с одинаковыми значениями критических индексов - классом универсальности. Принадлежность к одному классу универсальности обозначает, что системы обладают рядом общих свойств, например, одинаковой симметрией гамильтониана, что позволяет проводить сравнение результатов для этих систем. Известно, что переход газ-жидкость принадлежит к классу универсальности модели Изинга. Более того, к тому же классу универсальности принадлежит переход жидкость-жидкость [76]. Таким образом, изучение фазовых переходов в магнитных системах позволяет улучшить понимание переходов в жидкостях.

В нашей работе рассматривается закритическое поведение при переходе газ-жидкость. При давлениях и температурах выше критических свойства вещества на изотермах и изобарах меняются непрерывно, и принято говорить, что вещество находится в состоянии сверхкритического флюида (supercritical fluid), когда нет разницы между газом и жидкостью.

Сверхкритический флюид можно рассматривать как сильно сжатый газ или как жидкость с пониженной плотностью (плотность вблизи критической точки в 2–4 раза ниже плотности жидкости при низких температурах и давлениях вблизи тройной точки). Для большинства веществ давление и температура, соответствующие состоянию сверхкритического флюида, достаточно трудно достижимы экспериментально, в связи с чем в течение долгого времени исследования сверхкритических флюидов были ограничены. Однако в последние десятилетия наступил настоящий бум в изучении этого экзотического состояния вещества. С физической точки зрения наибольший интерес представляет P,T-область вблизи критической точки, где наблюдается так называемое критическое поведение – аномально сильные зависимости большинства физических свойств от температуры и давления.

Для металлов картина поведения физических свойств в окрестности критической точки осложняется влиянием электронной подсистемы и кулоновского взаимодействия, в частности вблизи критической точки имеет место переход металл - диэлектрик. При высоких температурах возможен переход плазма - плазма, который также сопровождается скачком проводимости [77].

Дополнительным стимулом исследований свойств флюидов в последние годы стало широкое промышленное использование «сверхкритических» технологий. Сверхкритические флюиды являются чрезвычайно сильными растворителями и широко используются для переработки отходов, экстракции (в химии и фармакологии), в качестве реакционной среды и т.д.

Широко распространена точка зрения, что в закритической области флюид однороден как в структурном, так и в динамическом смысле. Однако в наших недавних работах было показано, что это не так [78, 79, 81, 82, 83]. Были рассмотрены существующие базы экспериментальных данных и выполнен теоретический анализ, а также проведена большая серия работ по компьютерному моделированию флюидного состояния вещества при высоких температурах и сверхвысоких давлениях. Показано, что в сверхкритической области жидкость находится в двух качественно различных состояниях: «жестком» и «мягком». Переход между этими состояниями определяется условием $\tau \approx \tau_0$, где τ – это время релаксации в жидкости, и τ_0 – минимальный период поперечных квазигармонических колебаний. Это условие определяет новую линию динамического кроссовера на фазовой диаграмме и соответствует потере сдвиговой жесткости жидкости при

любых доступных частотах, что приводит к качественному изменению многих важных свойств жидкостей. Поведение системы в окрестности новой линии проанализировано теоретически на примере реальных и модельных жидкостей. В отличие от линии Видома («термодинамическое» продолжение линии кипения), которая существует только в окрестности критической точки, новая динамическая линия является универсальной: она разделяет два качественно различных состояния жидкости при произвольных давлениях и температурах, независимо от того, существует ли вообще в системе переход газ-жидкость и критическая точка [81, 82, 83]. Было предложено назвать эту линию линией Френкеля. Линия Френкеля не соответствует фазовому переходу, а определяет достаточно резкий кроссовер между двумя состояниями. Ее положение может быть определено из различных критериев, наиболее удобными из которых являются исчезновение колебательного поведения автокорреляционной функции скорости, равенство теплоемкости при постоянном объеме двум k_B на частицу (k_B - постоянная Больцмана)¹, а также изменение характера поведения радиальной и ориентационной функций распределения [81, 82, 83].

Несмотря на большие усилия в этом направлении, (см., например, сборник [2]), природа возможных фазовых переходов в жидкостях и стеклах до сих пор до конца не выяснена. В то время как основанное на экспериментах феноменологическое описание неэргодических аморфных фаз значительно продвинулось вперед, прогресс в первопринципном статистикомеханическом описании плотных переохлажденных жидкостей и стекол происходил гораздо медленнее. Основной вопрос, который до сих пор остался без ответа – можно ли рассматривать стекло как некое новое состояние вещества? В принципе, стекло не отличается от жидкости нарушением пространственной симметрии, поэтому обычно принято считать стекло жидкостью с огромным временем релаксации, превышающим временные масштабы эксперимента. В процессе охлаждения жидкости при некоторой температуре T_g система становится неравновесной на экспериментальных временных масштабах. Температура T_g является температурой стеклования и обычно определяется из условия, что время релаксации, полученное, например, из измерений вязкости, становится порядка 1000 секунд. Часто встречается другое, не менее условное определение

¹Следует учитывать, что равенство теплоемкости при постоянном объеме $c_V = 2k_B$ на частицу выполняется только для одноатомных газов. Для газов с более сложной структурой частиц значение теплоемкости на линии кроссовера будет другим. Подробнее это обсуждается в двенадцатой главе настоящей диссертации.

температуры стеклования, как температуры, при которой вязкость становится равной 10^{13} Пуаз. Условность этого определения была продемонстрирована в наших недавних работах [84, 85], в которых было показано, что, несмотря на рост вязкости вдоль кривой плавления, соответствующее время релаксации убывает, т.е. система становится дальше от перехода в стекло. Ясно, что введенная таким образом температура не является хорошо определенной величиной и зависит от скорости охлаждения: понижается с уменьшением скорости охлаждения. Связано это с тем, что происходящий при T_g переход не является фазовым переходом в термодинамическом смысле, а представляет собой динамический кроссовер от переохлажденной жидкой фазы, в которой динамика замедленная, но соответствует равновесной системе, к состоянию стекла, в котором система не приходит в состояние равновесия со своим окружением на экспериментальных временных масштабах.

Важным моментом в изучении стекол является то, что их, как правило, связывают с переохлажденными жидкостями. Такая связь, очевидно, справедлива. В то же время она не исчерпывает всей полноты поведения стекол. Известно, что переход в стекло может происходить не только при уменьшении температуры, но и при быстром увеличении давления жидкости. Это позволяет получить стекло даже при высокой температуре. В то же время переход в стекло при высоких температурах и давлениях практически не изучался в литературе. Этот пробел был отчасти заполнен в наших работах [84, 85].

Цель работы. Целью данной работы является широкомасштабное изучение аномального поведения жидкостей, которое включает в себя изучение водоподобных аномалий (аномалии плотности, диффузии, вязкости структурная аномалия и т.д.) и изучение околоскритических аномалий в жидкостях. Большое внимание в работе также уделено изучению сверхкритического состояния жидкости, свойства которого до сих пор являются малоизученными.

Научная новизна работы. В работе получен ряд новых результатов:

1. Предложена модель потенциала с отрицательной кривизной в области отталкивания. Рассчитаны фазовые диаграммы этой модели в зависимости от параметров потенциала. Данная работа представляет первое крупное систематическое исследование зависимости фазовых диаграмм и аномального поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной от параметров потенциала взаимодействия.

2. Предложено качественное объяснение различия порядке расположения аномальных областей в воде и в жидком кремнеземе.

3. Показана зависимость аномального поведения от траектории в пространстве термодинамических параметров (плотность-давление-температура). Проанализирована применимость соотношения Розенфельда к аномальным жидкостям. Показано, что соотношение Розенфельда в аномальных жидкостях выполняется вдоль ряда траекторий (изохоры и изобары), но не выполняется вдоль других (изотермы.)

4. Изучены фазовые диаграммы и аномальное поведение в системе сглаженных коллапсирующих сфер в двумерном пространстве. Впервые было показано, что в рамках одной системы может реализовываться два различных сценария двумерного плавления: при высоких плотностях плавление происходит, как переход первого рода, тогда как при низких - как два непрерывных перехода с промежуточной гексатической фазой.

5. Рассмотрено поведение жидкостей вдоль кривой плавления для некоторых модельных и реалистичных систем. Показано, что, несмотря на существенный рост вязкости при движении вдоль кривой плавления, жидкости не приближаются к переходу в стекло, а удаляются от него.

6. Впервые изучены линии околоскритических максимумов ряда модельных систем и реальных жидкостей: системы Леннарда-Джонса, системы с потенциалом прямоугольной ямы и углекислого газа. Показано, что во всех указанных системах линии максимумов различных величин быстро расходятся, сливаясь в одну только в непосредственной близости к критической точке.

7. Предложена новая концепция сверхкритической жидкости, основанная на изменении микроскопической динамики частиц. Показано, что в жидкости могут существовать два режима - "жесткая" жидкость вблизи кривой плавления и "мягкий" флюид при высоких температурах. Эти режимы разделены линией кроссовера, которую предложено называть линией Френкеля.

8. Произведены вычисления линий Френкеля для ряда систем: системы Леннарда-Джонса, системы мягких сфер с различными параметрами мягкости, жидкого железа.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Фазовые диаграммы систем сглаженных коллапсирующих сфер и сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением. Зависимость фазовых

диаграмм от параметров потенциала взаимодействия частиц.

2. Области аномального поведения систем сглаженных коллапсирующих сфер и сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением. Зависимость аномального поведения от параметров потенциала взаимодействия. Положение аномальных областей на фазовой диаграмме.

3. Изучена зависимость аномального поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания от траектории в пространстве плотность-температура-давление.

4. Показано, что выполнимость соотношения Розенфельда в жидкостях с аномальной диффузией зависит от траектории в пространстве термодинамических переменных (изотермы, изохоры, изобары, адиабаты). В аномальных жидкостях соотношение Розенфельда выполняется вдоль изохор и изобар, но не выполняется вдоль изотерм и адиабат.

5. Построены фазовые диаграммы и определены области аномального поведения системы сглаженных коллапсирующих сфер в двумерном пространстве. Показано, что в рамках одной системы могут реализовываться два различных сценария двумерного плавления: при высоких плотностях плавление происходит, как переход первого рода, тогда как при низких - как два непрерывных перехода с промежуточной гексатической фазой.

6. Исследована возможность перехода в стекло жидкостей при движении вдоль кривой плавления вплоть до очень высоких температур и давлений. Показано, что, несмотря на увеличение вязкости, жидкости не претерпевают перехода в стекло.

7. Изучено положение окологривительных максимумов нескольких систем: системе Леннарда-Джонса, системе с потенциалом прямоугольной ямы и углекислом газе.

8. Предложена концепция динамического кроссовера в сверхкритических флюидах. На основе этой концепции предложено корректное определение самого понятия "сверхкритические флюиды".

9. Рассчитана линия динамического кроссовера в ряде систем: системе Леннарда-Джонса, системе мягких сфер с различными коэффициентами мягкости, жидком железе.

Достоверность полученных результатов. Достоверности результатов работы определяется корректной постановкой задач, подбором адекватных методов исследований, сравнением результатов с литературными данными для сходных систем и воспроизводимостью результатов. Достоверность

результатов также подтверждается тем, что результаты были опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, а также много раз докладывались на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в постановке всех рассматриваемых в диссертации задач. Большая часть вычислений была произведена лично автором или при его активном участии.

Практическая ценность работы. В работе изучались различные аспекты аномального поведения жидкостей.

В работе показана сложность фазовых диаграмм систем с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания. Полученные диаграммы аналогичны фазовым диаграммам многих простых веществ в экстремальных условиях, что дает основания полагать, что введенный в работе потенциал сглаженных коллапсирующих сфер является эффективной аппроксимацией ряда межчастичных потенциалов при высоких давлениях. Показана связь между шириной отталкивательной ступеньки и наличием в системе аномального поведения. Изучение поведения транспортных коэффициентов при высоких давлениях дало возможность уточнить связь между вязкостью системы и переходом в стекло. В работе был предложен новый подход к физическому описанию сверхкритического состояния жидкости, что является важным шагом к пониманию физических процессов в сверхкритических жидкостях.

Результаты работы важны для физики фазовых переходов и высоких давлений и могут быть использованы для интерпретации экспериментальных фазовых диаграмм полимеров, коллоидных систем и металлов.

Аппробация работы. По результатам работы было сделано 43 доклада на российских и международных конференциях.

1. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V.N. Ryzhov, and S. M. Stishov "Phase diagrams for repulsive step potentials in three dimensions", Gordon Research Conference for High Pressure Research, USA (2006)

2. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, and S. M. Stishov "Liquid – liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory", Gordon Research Conference for High Pressure Research, USA (2006)

3. Ю.Д. Фомин, В.Н. Рыжов и С.М. Стишов "Переход жидкость-жидкость: обобщенная теория ван дер Ваальса", 9-я Международная Конференция Молодых Ученых "Проблемы Физики Твердого Тела и Высоких Давлений", Россия (2006)

4. Ю.Д. Фомин, Н.В. Грибова, В.Н. Рыжов и С.М. Стишов "Фазовая диаграмма системы коллапсирующих сфер", 9-я Международная Конференция Молодых Ученых "Проблемы Физики Твердого Тела и Высоких Давлений", Россия (2006)
5. Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov "Liquid-liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory", STATPHYS 23, the 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP) (2007)
6. Yu. D. Fomin, D. Frenkel, N. V. Gribova and V. N. Ryzhov "Phase boundaries in a three-dimensional system of particles with a repulsive-shoulder interaction" STATPHYS 23, the 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP) (2007)
7. Yu. D. Fomin, D. Frenkel, N. V. Gribova and V. N. Ryzhov "Quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interactions", 7th Liquid Matter Conference Sweden (2008)
8. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova and V. N. Ryzhov "Phase diagram and anomalous behavior of the repulsive step potential system", 7th Liquid Matter Conference, Sweden (2008)
9. Yu. D. Fomin "Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System", The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, Sweden (2008)
10. V. N. Ryzhov , Yu. D. Fomin and N. V. Gribova "Phase diagram, anomalous behavior and quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interaction", The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society (2008)
11. Ю.Д. Фомин, В.Н. Рыжов, К.Ю. Кирсанова "Фазовая диаграмма системы коллапсирующих твердых сфер: кривые плавления, переход в стекло и модель квазибинарной смеси", 51-я Научная конференция МФТИ, Россия (2009)
12. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov and E. E. Tareeva, "Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System", The International Bogolyubov Conference Problems of Theoretical and Mathematical Physics, Россия (2009)
13. Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov "Thermodynamic anomalies and reentrant glass transition in the repulsive step potential system", 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Italy (2009)
14. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov "Breakdown of The Excess En-

tropy Scaling for the Systems with Thermodynamic Anomalies", 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Ukraine (2010)

15. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E.E. Tareyeva "Reentering Glass Transition and Higher-Order Singularities in The Repulsive Step System", 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Ukraine (2010)

16. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov "Breakdown of The Excess Entropy Scaling for the Systems with Thermodynamic Anomalies", International Soft Matter Conference, Spain (2010)

17. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva "Reentering Glass Transition and Higher-Order Singularities in the Repulsive Shoulder System", International Soft Matter Conference, Spain (2010).

18. Ю.Д. Фомин «Транспортные коэффициенты системы мягких сфер», XI Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений, Россия, 2010.

19. Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov "Complex Phase Behavior of Systems with Simple Interaction Potentials", Minilubes Scientific Fellows Congress, Spain, (2011)

20. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, and E. N. Tsiok, "Water-like anomalies in core-softened system: relation between different anomalies regions", 8-th Liquid Matter Conference, Austria (2011)

21. V. N. Ryzhov, Yu. D. Fomin, and E. N. Tsiok "Water-like anomalies in core-softened system: trajectory dependence of anomalous behavior", 8-th Liquid Matter Conference, Austria (2011)

22. E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov "Complex phase behavior of the system of particles with smooth potential with repulsive shoulder and attractive well", 8-th Liquid Matter Conference, Austria (2011)

23. Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, V. N. Ryzhov "Inversion of Sequence of Diffusion and Density Anomalies in Core-Softened Systems", 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Ukraine (2012)

24. Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, V. N. Ryzhov "Anomalous Behavior of Core-Softened Systems", 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Ukraine (2012)

25. В.Н. Рыжов, Е.Е. Тареева, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, Н.М. Щелкачев "Сложные фазовые диаграммы систем с изотропными потенциалами", VI Конференция «Физика сильно сжатого вещества», посвященная 75-летию С.М. Стишова, Россия (2012)

26. V. N. Ryzhov, D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok "Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System: First-Order versus Continuous Transition", New insights on simulations, theory and experiments in supercooled water, Switzerland (2013)
27. Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov "Possible variants of anomalous regions enveloping in core-softened systems" New insights on simulations, theory and experiments in supercooled water, Switzerland (2013)
28. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov "Two-dimensional melting of the core-softened system: first-order versus continuous transition", 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Spain (2013)
29. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko, "Liquid-gas transformation under supercritical pressures", 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Spain (2013)
30. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, V. V. Brazhkin, "Properties of Liquid Iron along the Melting Line up to the Earth-core" Pressures, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Spain (2013)
31. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov "Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System: First-Order or Continuous Transition?", XXV IUPAP Conference on Computational Physics CCP2013, Russia (2013)
32. Yu. D. Fomin, D. E. Dudalov, E. N. Tsiok and V. N. Ryzhov "Melting of two-dimensional core-softened system: what is the transition scenario?", International Soft Matter Conference, ISMC2013, Italy (2013)
33. E. N. Tsiok, Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov "Is Silicalike Sequence of Anomalies Possible in Core-Softened Systems?" International Soft Matter Conference, ISMC2013, Italy (2013)
34. V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, K. Trachenko "Dynamical Frenkel line in metallic liquids: Iron fluid", Liquid Matter, Portugal (2014)
35. V. N. Ryzhov, D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok "How dimensionality changes anomalous behavior and melting scenario of core-softened system", Liquid Matter, Portugal (2014)
36. Yu. D. Fomin "Molecular dynamics simulation of benzene in slit nanopores", Liquid Matter, Portugal (2014)
37. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok and B. A. Klumov "How to quantify

structural anomaly in liquids?", WaterEurope, Spain (2014)

38. D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov "Anomalous Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System", WaterEurope, Spain (2014)

39. E. N. Tsiok, D. E. Dudalov, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov "Influence of Dimensionality (3D to 2D) on Dynamics of a Core-Softened System", WaterEurope, Spain (2014)

40. В.Н. Рыжов, Д.Е. Дудалов, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок "Плавление в системах с потенциалом с отрицательной кривизной: непрерывный переход или переход первого рода", XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Россия (2014)

41. Е.Н. Циок, В.Н. Рыжов, Д.Е. Дудалов, Ю.Д. Фомин «Влияние размерности (от 3D к 2D) на аномальные свойства системы сглаженных коллапсирующих сфер», XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Россия (2014)

42. Д.Е. Дудалов, Ю.Д. Фомин, Е.Н. Циок, В.Н. Рыжов «Аномальное плавление двумерных систем с потенциалом с отрицательной кривизной», XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Россия (2014)

43. Е.В. Гайдук, Ю.Д. Фомин, В.Н. Рыжов «Линия Френкеля для потенциалов с отрицательной кривизной», XIII Конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", Россия (2014)

Публикации. По результатам работы опубликованы 31 статья и 34 тезиса докладов на конференциях, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех частей, описывающих полученные результаты, и заключения. В первой части (литературный обзор, главы 1-6) рассматриваются методы исследований, применявшиеся в работе, и производится обзор литературы по теме диссертации. Вторая часть диссертации (главы 7-9) посвящена изучению фазовых диаграмм и аномального поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной. В третьей части работы (главы 10-12) рассматриваются околокритические максимумы в жидкостях и производится подробное изучение сверхкритических жидкостей. Кроме того в этой части рассматривается возможность перехода жидкости в стекло при высоких давлениях и температурах. В заключении сформулированы основные выводы

диссертации.

Объем диссертации составляет 409 страниц. Библиография включает список, состоящий из 342 работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы и сформулированы основные цели исследования.

Первая часть диссертации посвящена обзору имеющейся литературы по теме диссертации. В первой главе приводятся базовые сведения о фазовых диаграммах и описываются основные положения статистической теории жидкостей. В этой главе рассматриваются простейшие системы, демонстрирующие фазовые переходы - система Ван дер Ваальса (переход газ-жидкость) и система твердых сфер (плавление). Обуждается зависимость вида фазовой диаграммы от потенциала взаимодействия частиц, составляющих систему.

В описании базовых положений статистической теории жидкостей приводится краткий вывод уравнения Орнштейна-Цернике, позволяющего рассчитывать парные корреляционные функции, и описывается термодинамическая теория возмущений.

Во второй главе приводится описание методов компьютерного моделирования, применявшихся при проведении исследований. Большая часть результатов была получена при помощи методов Монте-Карло и молекулярной динамики. В главе описываются базовые концепции этих методов. Рассматриваются методы вычисления свободных энергий, что необходимо для корректного построения фазовых диаграмм. Большое внимание уделяется методам вычисления корреляционных функций.

В третьей главе вводится понятие систем с потенциалами с отрицательной кривизной и проводится краткий обзор литературных данных по поведению таких систем. В этой главе дано определение нескольких аномальных свойств жидкости - аномалии диффузии, аномалии плотности и структурной аномалии, после чего показывается, что системы с потенциалами с отрицательной кривизной могут демонстрировать ряд аномальных свойств.

Важным свойством систем с потенциалами с отрицательной кривизной в области отталкивания является возможность существования в них перехода жидкость-жидкость. Обзору работ по переходу жидкость-жидкость в системах с потенциалами с отрицательной кривизной посвящена **четвертая глава**.

В литературе рассматривается несколько видов систем с потенциалами с отрицательной кривизной, в которых может существовать переход жидкость-жидкость. Примером таких систем может служить система с потенциалом с твердым ядром, отталкивательной ступенькой и притягивающей ямой, который имеет вид:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ \varepsilon_1, & d < r \leq \sigma_1 \\ -\varepsilon_2, & \sigma_1 < r \leq \sigma_2 \\ 0, & r > \sigma_2. \end{cases} \quad (1)$$

Возможность существования перехода жидкость-жидкость в системах с такими потенциалами рассматривалась в ряде публикаций. Было показано, что фазовая диаграмма подобных систем сильно зависит от соотношения параметров потенциалов. В том числе при некоторых значениях параметров в таких системах может наблюдаться переход жидкость-жидкость. Однако во всех указанных работах область, в которой обнаруживается переход жидкость-жидкость, лежит под кривой плавления, то есть этот переход является метастабильным по отношению к кристаллизации.

Пятая глава посвящена теории Костерлица-Таулеса-Галперина-Нельсона-Юнга (КТГНЮ) плавления двумерных кристаллов. В рамках этой теории показывается, что двумерные кристаллы могут плавиться посредством двух непрерывных переходов. В результате первого перехода в кристалле разрушается дальний трансляционный порядок, но остается ориентационный. Получившаяся фаза является жидкой, так как не обладает сдвиговой жесткостью. Однако наличие в этой фазе дальнего ориентационного порядка не позволяет считать ее "полностью" жидкой. Такую фазу принято называть гексатической. При увеличении температуры в системе происходит второй непрерывный переход, связанный с исчезновением ориентационного упорядочения.

В то же время двумерные кристаллы могут плавиться и посредством перехода первого рода. Определение сценария плавления двумерных кристаллов в компьютерном моделировании связано с рядом технических трудностей. Методы, позволяющие определить, по какому типу происходит плавление двумерного кристалла, также описываются в пятой главе.

В **шестой главе** рассматривается поведение жидкостей вблизи критической точки. Известно, что в окрестности критической точки

многие физические величины демонстрируют максимумы. К таким величинам относятся функции отклика - теплоемкость, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т.д. Кроме того, в критической точке корреляционная длина флуктуаций плотности расходится. В литературе было предложено использовать линию максимумов корреляционной длины в качестве продолжения перехода газ-жидкость в сверхкритическую область [68]. Эту линию было предложено называть линией Видома (Widom line). Однако, ввиду сложности как измерения корреляционной длины в эксперименте, так и ее теоретических расчетов, те же авторы выдвинули предположение, что линия Видома может быть аппроксимирована линией максимумов теплоемкости при постоянном давлении c_p . Впоследствии произошло размывание понятия линии Видома. Под ней стали понимать линию околосверхкритических максимумов любой величины, например, коэффициента сжимаемости или теплового расширения. В шестой главе приводится краткий обзор литературных данных по изучению околосверхкритических максимумов различных жидкостей.

Во **второй и третьей частях** описываются исследования, проведенные в рамках представленной диссертации.

В **седьмой главе** вводятся изучаемые системы - система сглаженных коллапсирующих сфер и система сглаженных коллапсирующих сфер с притягивающей ямой - и производится построение их фазовых диаграмм для нескольких значений параметров потенциалов.

Система коллапсирующих сфер - это система частиц, потенциал взаимодействия которых задается следующим выражением:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ \varepsilon, & d < r \leq \sigma_1 \\ 0, & r > \sigma_1 \end{cases} . \quad (2)$$

Качественное поведение такой системы было рассмотрено С.М. Стишовым в работе [30]. При низких температурах и небольших плотностях система может быть аппроксимирована системой твердых сфер диаметра σ_1 , тогда как при высоких плотностях - твердыми сферами диаметром d . Кривая плавления твердых сфер имеет вид $P = cT$, где $c \sim \sigma_1^{-3}$ - зависящая от ширины отталкивательной ступеньки постоянная. Таким образом, можно установить два предела: в пределе низких температур кривая плавления коллапсирующих

сфер будет описываться уравнением $P = c_1T$, а в пределе высоких - $P = c_2T$. В промежуточной области температур, в которой $T \approx \varepsilon$ необходимо каким-то образом соединить эти предельные случаи. В зависимости от вида этого соединения система будет демонстрировать различное фазовое поведение: могут возникнуть максимумы на кривой плавления, изоструктурный переход между двумя кристаллическими фазами или переход жидкость-жидкость.

Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер представляет собой аппроксимацию потенциала коллапсирующих сфер непрерывной функцией:

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \frac{\varepsilon}{2} \cdot [1 - \tanh(k\{r - \sigma_1\})]. \quad (3)$$

В нашей работе энергия и длина измерялись в единицах ε и σ соответственно. Параметр k был фиксирован $k = 10$, а параметр σ_1 , задающий ширину отталкивательной ступеньки, изменялся для определения его влияния на фазовую диаграмму. Потенциалы коллапсирующих сфер и сглаженных коллапсирующих сфер приведены на Рис. 1.

В работе было произведено построение фазовых диаграмм системы сглаженных коллапсирующих сфер для нескольких значений параметра σ_1 . Для построения фазовых диаграмм производились вычисления свободных энергий различных фаз. Точки перехода определялись построением общей касательной к свободным энергиям.

В работе было показано, что с изменением ширины ступеньки σ_1 фазовые диаграммы претерпевают качественное изменение. На Рис. 2 показаны фазовые диаграммы для четырех значений ширины ступеньки.

В случае небольшой отталкивательной ступеньки $\sigma_1 = 1.15$ потенциал сглаженных коллапсирующих сфер почти не отличается от системы мягких сфер $U(r) = \varepsilon(\sigma/r)^{14}$. Однако фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер усложняется по сравнению с мягкими сферами. Тогда как в системе мягких сфер присутствует только одна кристаллическая фаза - гранецентрированная кубическая (ГЦК или FCC), в системе сглаженных коллапсирующих сфер наблюдается три кристаллических фазы: ГЦК фаза с низкой плотностью, ОЦК (объемоцентрированная кубическая, ВСС) и ГЦК с высокой плотностью. Таким образом видно, что даже относительно малое возмущение потенциала взаимодействия частиц может привести к существенному изменению фазовой диаграммы.

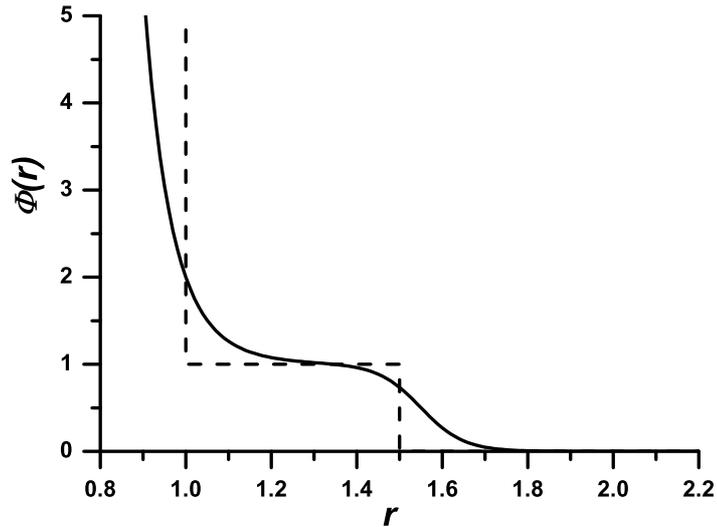


Рис. 1: Потенциал системы коллапсирующих сфер (пунктиром) и его гладкая аппроксимация.

Увеличение ширины ступеньки до $\sigma_1 = 1.35$ приводит к существенному изменению фазовой диаграммы. Как и в предыдущем случае, на фазовой диаграмме наблюдаются ГЦК фазы с низкой и высокой плотностью однако теперь они разделены целым рядом фаз: гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ или FCT), простой кубической (SC) и гексагональной (SH). При этом на фазовой диаграмме есть интервал давлений, в котором нам не удалось установить устойчивую кристаллическую структуру. Было обнаружено, что в этом интервале система может претерпевать переход в стекло, что нехарактерно для однокомпонентных жидкостей.

При увеличении ширины ступеньки до величины $\sigma_1 = 1.55$ фазовая диаграмма изменяется незначительно. Во-первых, области устойчивости кристаллических фаз с низкой плотностью смещаются в более низкие значения, а ГЦТ фаза пропадает. Кроме того при высоких плотностях появляется ОЦК фаза. Таким образом, фазовая диаграмма этой системы как бы совмещает в себе фазовые диаграммы двух предыдущих систем: при низких плотностях идет последовательность фаз, как в случае $\sigma_1 = 1.35$, а при высоких - последовательность ГЦК-ОЦК-ГЦК. Последняя ГЦК фаза не показана на Рис. 2, чтобы не загромождать его.

Фазовая диаграмма системы с $\sigma_1 = 1.8$ отличается от всех рассмотренных

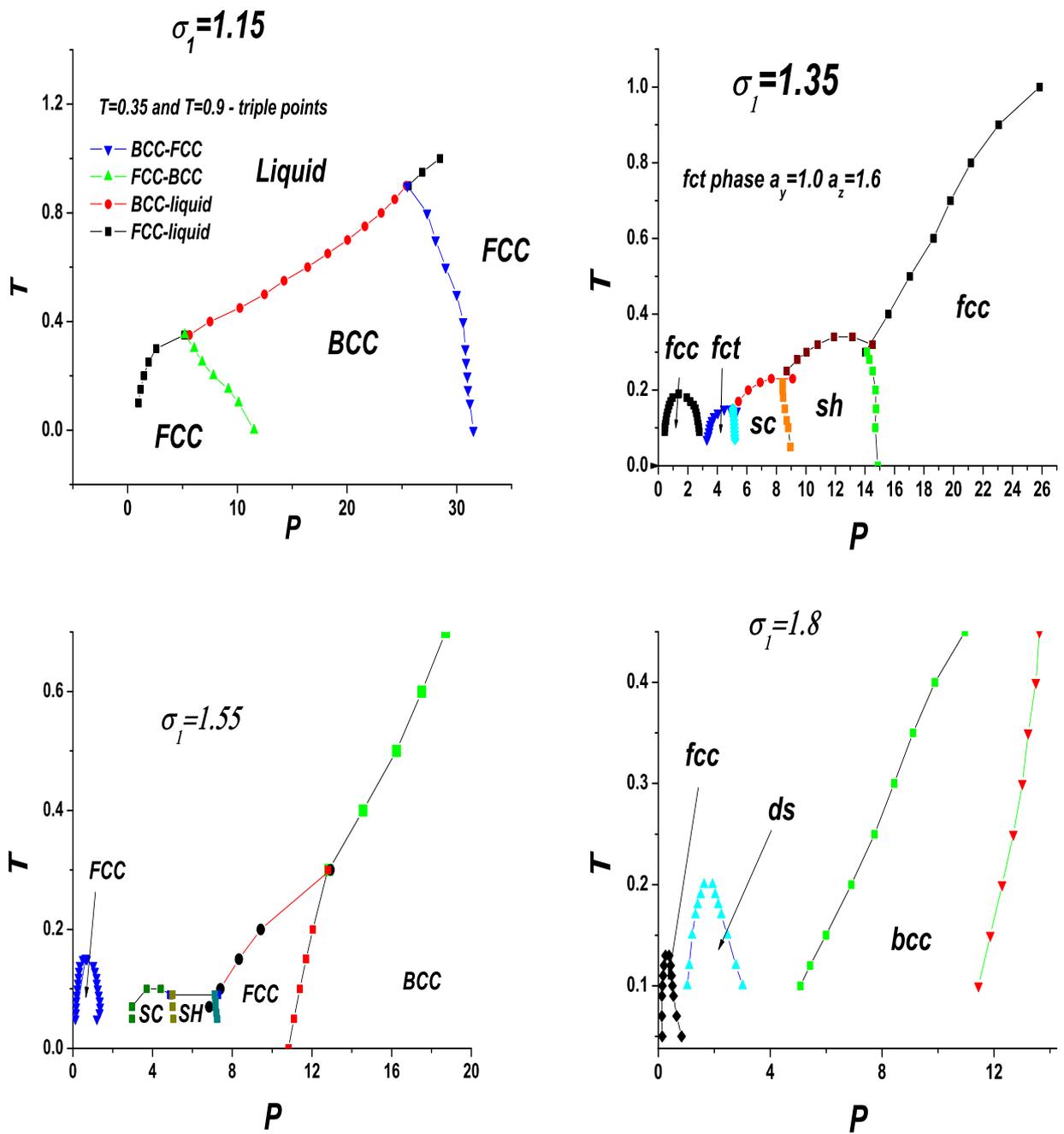


Рис. 2: Фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в координатах $P - T$

номер системы	σ_1	σ_2	λ_0	λ_1	λ_2	глубина ямы
1	1.15	0	0.5	0.5	0	0
2	1.15	1.35	0.2	0.5	0.3	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	0.60	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

Таблица 1: Параметры потенциала из уравнения (3). В последнем столбике дана глубина притягивающей ямы при заданных параметрах потенциала.

выше случаев. На этой фазовой диаграмме появляется структура алмаза. Несмотря на то, что ранее эта структура уже была обнаружена в системе с изотропным потенциалом [86], считается, что она характерна для ковалентных систем, потенциалы которых характеризуются сильной угловой зависимостью.

Несмотря на то, что добавление ступеньки приводит к столь существенному изменению фазовой диаграммы, реальные системы, как правило, характеризуются потенциалами, содержащими не только отталкивательную, но и притягивающую часть. Поэтому для дальнейшего изучения влияния формы потенциала взаимодействия частиц на фазовую диаграмму системы было предложено обобщение системы сглаженных коллапсирующих сфер - система сглаженных коллапсирующих сфер с притягивающей ямой:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = \left(\frac{d}{r}\right)^n + \lambda_0 + \sum_{i=1}^{i_{max}} \lambda_i th[k_i \cdot (r - \sigma_i)]. \quad (4)$$

Рассматривался случай с $i_{max} = 2$. Параметры k_1 и k_2 были фиксированы $k_1 = k_2 = 10$, а параметры λ_i изменялись так, чтобы получались ямы различной глубины. Рассматривавшиеся значения этих параметров приведены в таблице 1.

Рассматривались системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.15$, $\sigma_2 = 1.35$ и $\sigma_1 = 1.35$, $\sigma_2 = 1.8$. Параметры подбирались таким образом, что в первом случае глубина притягивающей ямы изменялась от нуля (чисто отталкивательная система, рассмотренная выше) до 0.6, а во втором - от нуля до 0.8. В первом случае фазовая диаграмма качественно не изменялась с увеличением глубины ямы. Во втором случае добавление ямы привело к постепенному исчезновению фаз, находящихся между ГЦК фазами с низкой

и высокой плотностью.

Восьмая глава посвящена описанию термодинамических аномалий в системах с отрицательной кривизной. Рассматриваются как чисто отталкивательные системы, так и системы с притяжением. Изучается наличие аномалий в той или иной системе и их взаимное расположение. Для вычисления области аномальной диффузии изучалось поведение коэффициента диффузии вдоль изотерм. Если при заданной температуре имеет место аномалия диффузии, то коэффициент диффузии, как функция плотности, ведет себя немонотонно: сначала убывает, потом возрастает, а затем опять убывает. Точки минимума и максимума коэффициента диффузии являются границами аномальной области. Аналогично по положениям минимума и максимума избыточной энтропии определяется положение структурной аномалии. Границы аномалии плотности задаются положением минимума давления на изохоре.

Напомним, что в работе [5] было предложено, что области аномалии диффузии, плотности и структуры, будучи нарисованными на $\rho - T$ плоскости, оказываются вложенными друг в друга. Было выделено два вида вложенностей: область аномальной плотности внутри области аномальной диффузии, которая, в свою очередь, находится внутри области аномальной структуры. Такое расположение аномалий наблюдается в воде и называется водоподобным. До наших работ в литературе был опубликован только один пример системы, в которой расположение аномальных областей отличается от водоподобного - жидкий кремнезем [6]. В жидком кремнеземе область аномальной плотности находится внутри области аномальной структуры, которая расположена внутри области аномальной диффузии. Будучи единственным примером не водоподобного расположения аномалий, случай жидкого кремнезема казался особенным и требовал объяснения.

В нашей работе изучались области различных аномалий в системе сглаженных коллапсирующих сфер и сглаженных коллапсирующих сфер с притяжением. В чисто отталкивательных системах рассматривались ступеньки шириной от $\sigma_1 = 1.15$ до $\sigma_1 = 1.8$. Было показано, что в случае $\sigma_1 = 1.15$ аномалии не наблюдаются. При увеличении ступеньки возникают все три аномалии - диффузии, плотности и структуры. При этом их взаимное расположение соответствует случаю воды. При увеличении ширины ступеньки до $\sigma_1 = 1.45$ также наблюдаются все три аномалии, однако их взаимное расположение изменяется: область аномальной диффузии находится внутри

области аномальной плотности, которая заключена в область структурной аномалии. Подобный порядок расположения аномалий обнаружен впервые. При дальнейшем увеличении ширины ступеньки $\sigma_1 = 1.55$ аномалия диффузии исчезает, а при $\sigma_1 = 1.8$ пропадает и аномалия плотности, и в системе наблюдается только структурная аномалия. Подобное поведение аномалий может быть объяснено тем, что с увеличением ступеньки области их существования уходят под кривую плавления и становятся метастабильными.

В работе обсуждается применимость соотношения Розенфельда к аномальным жидкостям. Соотношение Розенфельда связывает транспортные коэффициенты жидкости с ее избыточной энтропией: $X = a \cdot e^{-bS_{ex}}$, где X - кинетический коэффициент жидкости (например, коэффициент диффузии, сдвиговая вязкость и т.д.), $S_{ex} = S - S_{id}$ - избыточная энтропия, а a и b - константы. Это соотношение было предложено Розенфельдом для простых жидкостей [52]. Однако долгое время в литературе господствовало мнение, что соотношение Розенфельда выполняется и для жидкостей с аномальным поведением. В наших работах было показано, что выполнимость соотношения Розенфельда в аномальных жидкостях зависит от термодинамической траектории, на которой оно рассматривается. Если рассматривать поведение системы вдоль изохор или изобар, то соотношение Розенфельда выполняется. В то же время в случае изотерм с аномалиями диффузии и структуры соотношение Розенфельда неприменимо.

В **девятой главе** изучается поведение системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.35$ в двумерном пространстве. Была построена фазовая диаграмма системы и определены области существования аномалий.

Известно, что в двумерном пространстве плавление может происходить двумя способами - посредством перехода первого рода, как это происходит в трех измерениях, и посредством двух непрерывных переходов (сценарий КТГНЮ). Однако до сих пор не существует какого-то общего взгляда, по какому именно сценарию пойдет плавление той или иной системы. Представляется очевидным, что на сценарий плавления должен оказывать влияние потенциал взаимодействия частиц в кристалле.

В нашей работе была построена фазовая диаграмма системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.35$ в двух измерениях. Эта фазовая диаграмма приведена на Рис. 3. Как и в трехмерном пространстве, эта фазовая диаграмма состоит из плотноупакованной структуры и низкой плотности

и плотноупакованной структуры с высокой плотностью, разделенных рядом других структур. В двумерном пространстве плотноупакованной структурой является треугольный кристалл. Между двумя областями треугольных кристаллов обнаружены две области - неупорядоченная и область существования квадратного кристалла.

Был произведен анализ сценария плавления различных структур. Для этого изучались параметры ориентационного и трансляционного порядка. Если плавление происходит, как переход первого рода, то оба эти параметра имеют конечные значения в кристалле и равны нулю в жидкости. В случае перехода КТГНЮ сначала происходит разрушение трансляционного порядка (переход в гексатическую фазу), а потом ориентационного (переход в нормальную жидкость). Таким образом, если, например, наблюдать за изменением параметров порядка при движении вдоль изохоры от низких температур, где устойчивой фазой является кристалл, к высоким, то при переходе первого рода и параметр ориентационного порядка, и параметр трансляционного упорядочения одновременно упадут в ноль при пересечении кривой плавления. В то же время, если переход происходит по сценарию КТГНЮ, то сначала упадет до нуля параметр трансляционного порядка, тогда как параметр ориентационного упорядочения будет иметь конечное значение и станет нулем только при более высокой температуре. Интервал температур, в котором параметр трансляционного порядка равен нулю, а ориентационного - нет, соответствует гексатической фазе.

На основе описанного анализа было получено, что треугольная фаза с низкой плотностью плавится посредством сценария КТГНЮ, тогда как все остальные кристаллы - переходом первого рода. Таким образом, впервые в литературе было показано, что в рамках одной модели взаимодействия частиц могут наблюдаться сразу оба сценария плавления двумерного кристалла.

Третья часть диссертации посвящена изучению сложного поведения жидкостей при высоких температурах.

В **десятой главе** обсуждается возможность перехода жидкости в стекло при движении в область высоких давлений вдоль кривой плавления.

Существует несколько критериев перехода в стекло, применяемых в литературе. Один из критериев устанавливает, что жидкость переходит в стекло, когда характерное время релаксации жидкости становится порядка 1000 секунд. Другой критерий основан на измерении вязкости жидкости:

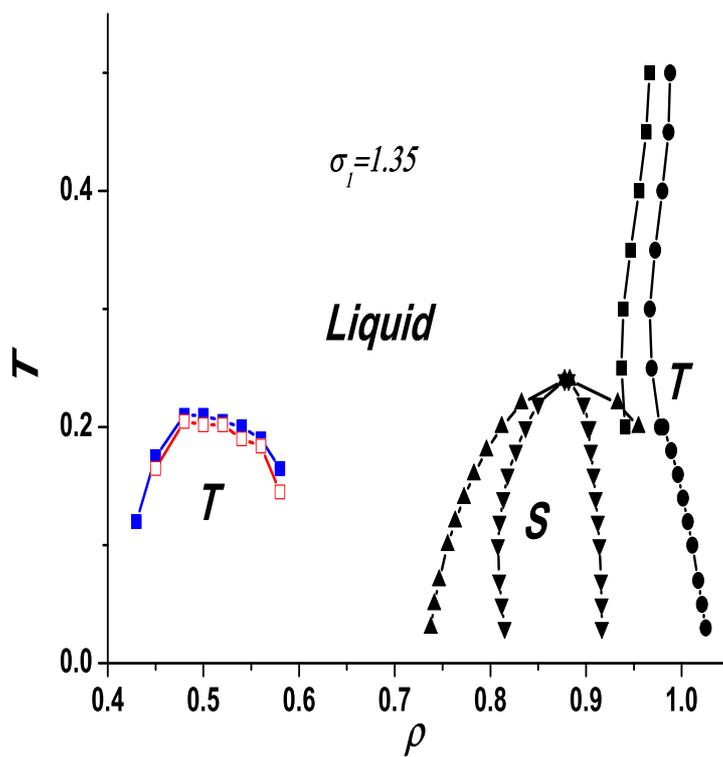


Рис. 3: Фазовая диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.35$ в двумерном пространстве. Треугольная фаза с низкой плотностью плавится посредством перехода КТГНЮ. Полые символы соответствуют переходу кристалл - гексатическая фаза, а закрашенные - гексатическая фаза - нормальная жидкость.

переход в стекло происходит, когда вязкость жидкости достигает значений 10^{13} Пуаз. Этот критерий широко применяется в экспериментальных работах. Однако в компьютерном моделировании гораздо удобнее измерять не вязкость, а коэффициент диффузии. Поэтому в работах по моделированию как правило используется другой критерий перехода в стекло: переход в стекло происходит, когда коэффициент диффузии становится настолько мал, что не может быть отделен от вычислительных ошибок. При этом неявно подразумевается, что вязкость и коэффициент диффузии "находятся в противофазе" : когда вязкость возрастает, коэффициент диффузии убывает, и наоборот. Однако это условие выполняется не всегда. В качестве примера рассмотрим поведение коэффициентов диффузии и вязкости вдоль кривой плавления в системе мягких сфер. Потенциал взаимодействия частиц в системе мягких сфер представляет собой степенную функцию: $U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$. В силу однородности потенциала взаимодействия частиц, в системе мягких сфер вдоль кривой плавления выполняются так называемые скейлинговые соотношения [87]. Для коэффициентов диффузии и вязкости эти соотношения приводят к следующим зависимостям: $D \sim T^{1/2-1/n}$ и $\eta \sim T^{1/2+4/n}$. Рассмотрим для примера систему мягких сфер с $n = 12$. Тогда $D \sim T^{5/12}$ и $\eta \sim T^{5/6}$. Таким образом, и коэффициент диффузии, и сдвиговая вязкость будут возрастать при увеличении температуры вдоль кривой плавления. Тогда при какой-то температуре T^* вязкость жидкости должна достигнуть значения 10^{14} Пуаз, то есть система должна перейти в стекло. В то же время коэффициент диффузии системы будет очень большим, что противоречит интуитивному взгляду на стеклообразное состояние.

Для разрешения противоречия мы применили критерий перехода в стекло, основанный на увеличении времени релаксации. Время релаксации может быть определено из соотношения Максвелла: $\tau = \frac{\eta}{G_{inf}}$, где G_{inf} - модуль сдвига на бесконечной частоте. Из скейлинговых соотношений получаем: $\tau \sim T^{-1/2-1/n}$. Для случая $n = 12$ имеем: $\tau \sim T^{-7/12}$. Таким образом, несмотря на быстрый рост вязкости вдоль кривой плавления, время релаксации жидкости уменьшается. Это значит, что система не приближается, а удаляется от перехода в стекло.

Полученные качественные результаты были проверены на двух более сложных системах - жидкости Леннарда-Джонса и жидком железе. Система Леннарда-Джонса, задаваемая потенциалом $U(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$, похожа на систему мягких сфер, поэтому можно ожидать, что поведение этих

систем качественно аналогично. В то же время потенциал взаимодействия частиц в жидком железе существенно отличается от потенциала мягких сфер. В данной работе применялся потенциал из работы [88]. Этот потенциал принадлежит к семейству так называемых "потенциалов погруженного атома" (Embedded Atom Model). Важным свойством этих потенциалов является их многочастичная природа: наряду с парным взаимодействием на каждый атом системы действуют еще и силы, которые не могут быть разложены на парные составляющие, а определяются координатами всех частиц в системе.

Несмотря на качественное различие в потенциалах взаимодействия, было обнаружено, что и система Леннарда-Джонса, и жидкое железо демонстрируют поведение качественно аналогичное поведению системы мягких сфер: коэффициент диффузии и вязкости растут при движении вдоль кривой плавления, тогда как время релаксации убывает.

Полученный результат является особенно важным для геофизики. Известно, что ядро земли состоит из твердого внутреннего ядра и жидкого внешнего слоя. Обе части ядра состоят главным образом из железа. Условия на границе внутреннего и внешнего ядер соответствуют кривой плавления. Ранее в литературе высказывались предположения, что в этих условиях ядро Земли может претерпевать переход в стекло [89]. Результаты нашей работы показывают, что переход в стекло в условиях земного ядра невозможен.

Особое внимание в диссертации уделено изучению сверхкритических жидкостей. Несмотря на то, что сверхкритические жидкости привлекают огромное внимание исследователей, до недавнего времени в литературе не было даже единого определения этого понятия. Однако, было понимание того, что и при температурах выше критической может существовать некое различие в свойствах флюида при разных температурах и давлениях, что позволяет говорить о существовании "жидкостного" и "газового" сверхкритического флюида. В работе [68] было предложено продлить кривую перехода газ-жидкость в закритическую область. Для продолжения этой кривой предлагалось использовать кривую максимумов корреляционной длины флуктуаций плотности. Определенную таким образом линию продолжения кривой перехода было предложено называть линией Видома (Widom line) [68]. Однако, многие другие величины (теплоемкость, изотермическая сжимаемость и т.д.) также демонстрируют максимум в

окрестности критической точки. В результате в литературе появилось много публикаций, в которых линию Видома определяли по максимумам различных функций, что привело к образованию путаницы в определении линии Видома.

В нашей работе производились вычисления околокритических максимумов трех систем - системы с потенциалом прямоугольной ямы (square well, SW), системы Леннарда-Джонса (ЛД) и углекислого газа CO_2 . Результаты вычислений приведены в **одиннадцатой главе**.

Описание линий Видома различных систем начинается с линии Видома системы с потенциалом прямоугольной ямы, определяемой следующим образом:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ -\varepsilon, & d < r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} . \quad (5)$$

В нашей работе была предложена простая аналитическая модель, позволяющая вычислить положения максимумов не только термодинамических функций отклика, но и корреляционной длины. Для построения модели применялась аппроксимация хаотических фаз, в которой прямая корреляционная функция системы определяется следующим образом [90]:

$$c(r) = \begin{cases} c_{HS}, & r \leq d \\ \beta\varepsilon, & d < r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (6)$$

где c_{HS} - прямая корреляционная функция твердых сфер. В нашей работе для c_{HS} использовалось приближение Перкуса-Йевики [90].

Положение околокритических максимумов системы с потенциалом квадратной ямы показано на Рис. 4. Из этого рисунка видно, что линии максимумов различных величин быстро удаляются друг от друга и не могут быть аппроксимированы единой кривой. Особое внимание следует обратить на кривые максимумов корреляционной длины и теплоемкости c_P . Видно, что эти кривые не только расходятся, но и ведут себя качественно по-разному: на линии максимумов корреляционной длины при увеличении температуры плотность уменьшается, тогда как на кривой максимумов c_P - увеличивается. Таким образом, видно, что предположение, что эти две кривые лежат недалеко друг от друга, оказывается принципиально ошибочным.

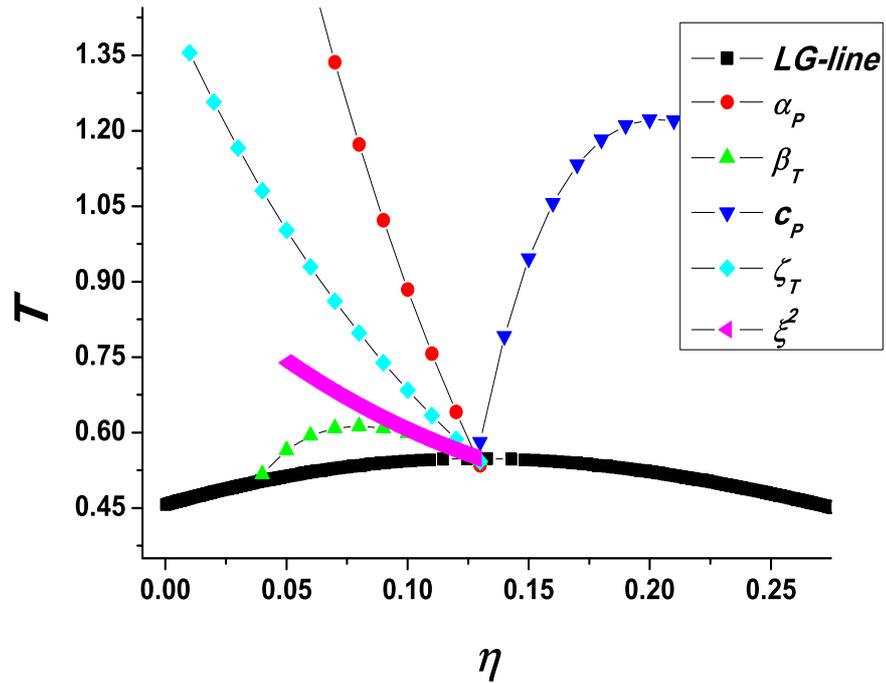


Рис. 4: Положение околкритических максимумов системы с потенциалом квадратной ямы.

Полученные результаты дают основания утверждать, что линия Видома плохо определена и не может быть использована для разделения сверхкритической жидкости на области различного качественного поведения.

Для того, чтобы проверить, что полученные результаты для системы с потенциалом прямоугольной ямы не являются следствием приближений модели, было проведено изучение околкритических максимумов системы Леннарда-Джонса. Околкритические максимумы этой системы изучались методами компьютерного моделирования. На основе данных молекулярной динамики были построены кривые максимумов изотермической сжимаемости $\beta_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P}$, функции флуктуации плотности $\frac{\partial \rho}{\partial P}$, теплоемкости при постоянном давлении и коэффициента теплового расширения $\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$. Полученные линии максимумов были нанесены на фазовую диаграмму (Рис. 5). Из Рис. 5 видно, что, как и в случае системы с потенциалом квадратной ямы, линии максимумов различных величин быстро расходятся и не могут быть аппроксимированы единой линией (линией Видома).

В заключении главы мы рассмотрели поведение линий сверхкритических максимумов в модели реалистичной жидкости - углекислого газа. Положения максимумов нескольких функций отклика вблизи критической точки показаны на Рис. 6. Видно, что, как и в случае рассмотренных выше

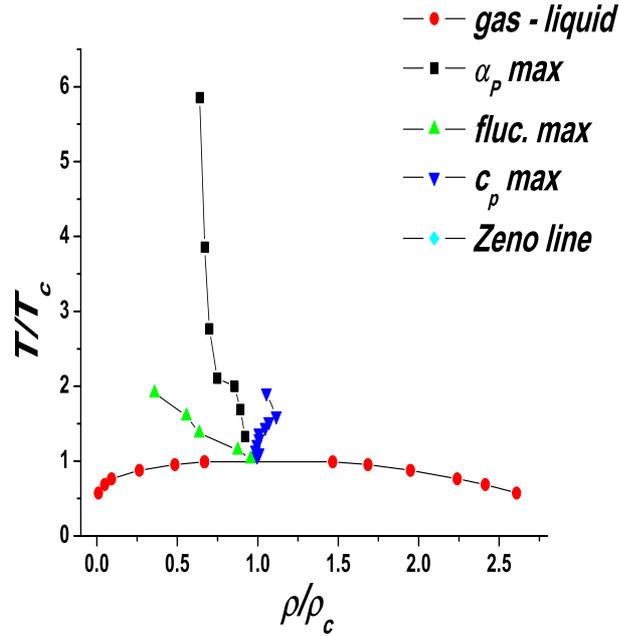


Рис. 5: Положение околоритических максимумов системы ЛД на фазовой диаграмме.

модельных систем, линии максимумов различных величин быстро расходятся.

Из приведенных выше трех примеров можно сделать вывод, что линия Видома плохо определена и не может использоваться для разделения жидкости на разные режимы в сверхкритической области.

В **двенадцатой главе** диссертации предлагается другой метод разделения флюидов на качественно разные режимы, основанный на изменении микроскопической динамики системы.

Существует два подхода к построению теории жидкости - подход ван дер Ваальса и подход Я.И. Френкеля. Подход ван дер Ваальса рассматривает жидкость, как плотный газ. Основным приближением, лежащим в основе такого рассмотрения, является то, что жидкость считается бесструктурной. Такая аппроксимация хорошо работает в области высоких температур, однако, не может считаться удовлетворительной вблизи кривой плавления.

Альтернативный подход был предложен советским физиком Я.И. Френкелем. Френкель предложил рассматривать жидкость, как "испорченный" кристалл. Согласно этому подходу, частицы жидкости находятся в некоторых положениях равновесия. В этих положениях они совершают несколько колебаний после чего перепрыгивают в другие положения равновесия. Очевидно, что такой подход может работать только

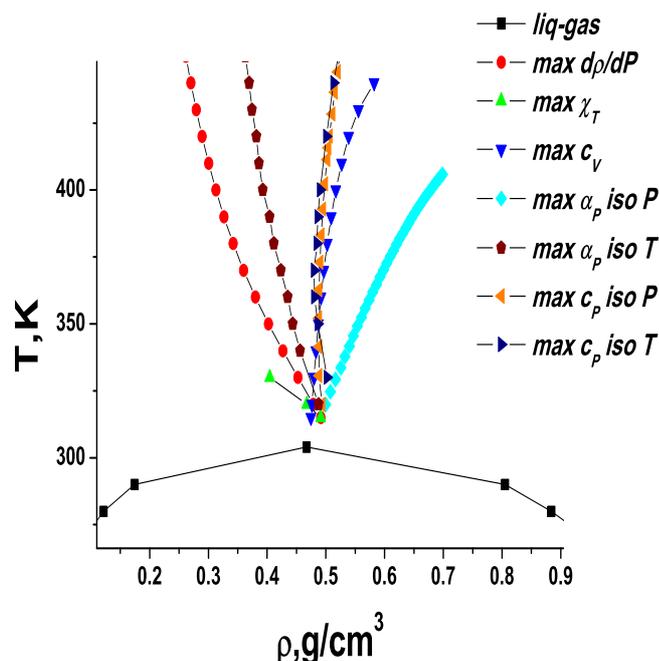


Рис. 6: Положение околкритических максимумов углекислого газа.

при низких температурах. Таким образом, видно, что жидкости при высоких и низких температурах ведут себя качественно по разному. Из этого следует, что при изохорическом или изобарическом нагреве жидкостей должно происходить качественное изменение микроскопического поведения частиц. Задачей нашей работы было определить, как происходит это качественное изменение.

В диссертации показано, что переход от режима жесткой кристаллоподобной жидкости к мягкому газоподобному флюиду происходит посредством кроссовера с непрерывным изменением ряда свойств. Было рассмотрено несколько критериев определения положения линии этого кроссовера на $\rho - T$ или $P - T$ плоскостях. Из сравнения разных критериев были выделены два наиболее удобных - критерий, основанный на применении автокорреляционных функций скорости (АФС), и критерий на основе теплоемкости при постоянном объеме. Критерий АФС заключается в том, что на линии динамического кроссовера пропадают осцилляции АФС частиц, в результате чего АФС становятся монотонными. Критерий, основанный на теплоемкости c_V апеллирует к следующему факту. В кристаллоподобной жидкости могут распространяться поперечные возбуждения, тогда как в газоподобном флюиде - нет. Вблизи кривой плавления теплоемкость

жидкости на частицу составляет $c_v \approx 3k_B$. В пределе высоких температур теплоемкость жидкости стремится к идеальноегазовому значению $1.5k_B$ на частицу. Вклад поперечных возбуждений составляет $2k_B$ на частицу. Таким образом, на линии перехода из кристаллоподобного режима в газоподобный теплоемкость жидкости должна составлять примерно $2k_B$ на частицу [83].

Кривую кроссовера между режимами жесткой и мягкой жидкости было предложено называть линией Френкеля в честь Я.И. Френкеля, предложившего модель кристаллоподобной жидкости [83].

На Рис. 7 показано положение линии Френкеля системы Леннарда-Джонса на фазовой диаграмме в координатах давление - температура и плотность - температура. Видно, что линия Френкеля начинается на кривой перехода жидкость - газ при температуре порядка $0.7T_c$, где T_c - критическая температура. В пределе больших давлений линия Френкеля становится параллельной кривой плавления в двойных логарифмических координатах. Важно отметить, что в отличие от линии Видома, линия Френкеля существует вплоть до сверхвысоких давлений и температур, что позволяет разделять различные режимы жидкости при любом давлении, а не только вблизи критической точки.

Вторым важным свойством линии Френкеля является тот факт, что она не связана с кривой кипения. Это следует из того, что линия Френкеля наблюдается даже в тех системах, в которых не существует перехода газ - жидкость, например, системе мягких сфер [91]. Система мягких сфер задается потенциалом взаимодействия частиц $U(r) = \varepsilon(\frac{\sigma}{r})^n$. На Рис. 8 приведена линия Френкеля системы мягких сфер с $n = 12$. В случае системы мягких сфер линии плавления и Френкеля оказываются просто параллельными в двойных логарифмических координатах.

В заключении главы рассмотрена линия Френкеля в модели реалистичной жидкости - жидком железе. Полученные результаты приведены на Рис. 9. Видно, что качественно результаты похожи на случай жидкости Леннарда-Джонса. Так, линия Френкеля начинается на кривой кипения при $T \approx 0.7T_c$, а при высоких плотностях становится параллельна кривой плавления в двойных логарифмических координатах.

Известно, что структурный фактор жидких металлов может быть аппроксимирован структурным фактором твердых сфер некоторого эффективного диаметра. Зная этот диаметр, можно ввести плотность упаковки эффективных сфер, аппроксимирующих металл в данной (ρ, T)

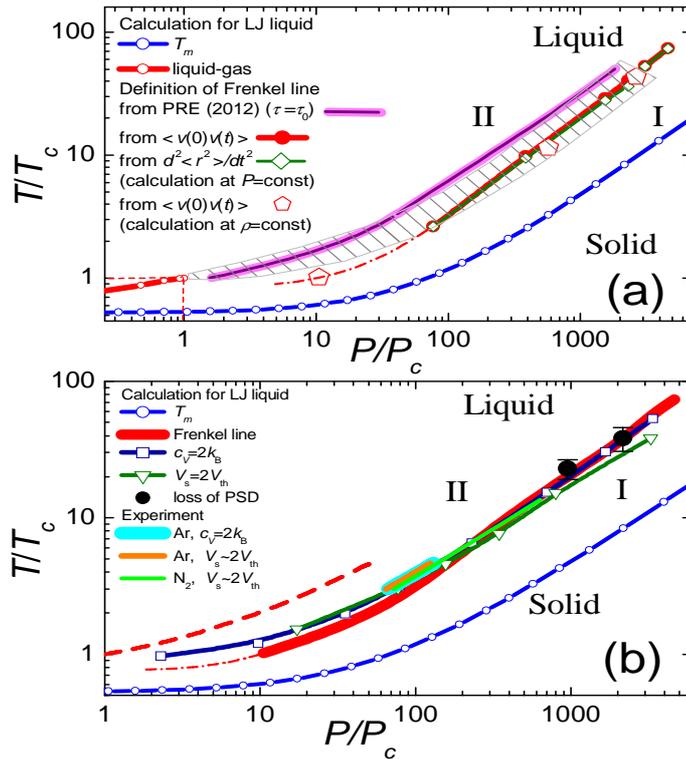


Рис. 7: Положение линии Френкеля системы Леннарда-Джонса на фазовой диаграмме в координатах (а) давление - температура и (б) плотность - температура.

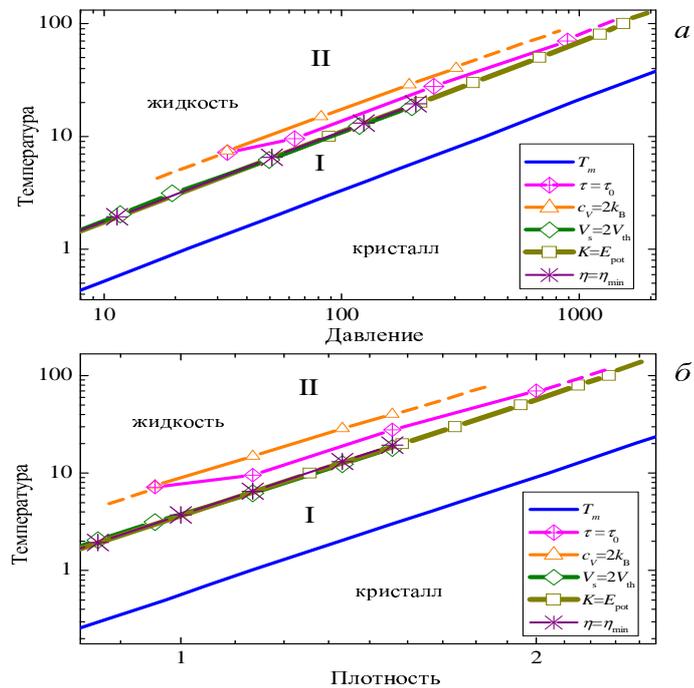


Рис. 8: Положение линии Френкеля системы мягких сфер с $n = 12$ на фазовой диаграмме в координатах (а) давление - температура и (б) плотность - температура.

точке: $\eta = \frac{\pi}{6} \rho d_{eff}^3$, где ρ - плотность эффективных сфер, а d_{eff} - их диаметр. В нашей работе было показано, что плотность упаковки эффективных сфер на линии Френкеля является константой порядка 0.3. Из теории перколяции, известно, что такая плотность упаковки соответствует перколяционному переходу в твердых сферах [92].

Известно, что в жидких металлах может происходить переход металл-диэлектрик. Простейшей моделью, описывающей этот переход, является модель заряженных твердых сфер [92]. Эта модель основывается на том, что при относительно высоких плотностях формируются перколирующие кластеры частиц, которые могут пропускать ток, тогда как при низкой плотности между частицами образуются зазоры, через которые протекание заряда невозможно.

В работах [93, 94] были произведены измерения перехода металл-диэлектрик в жидком железе. Точка перехода нанесена на Рис. 9. Следует отметить, что экспериментальные данные и для критической точки, и для точки перехода металл-диэлектрик приводятся с большими ошибками (порядка $1000K$). С учетом этих ошибок можно предположить, что точка перехода металл-диэлектрик ложится на продолжение линии Френкеля. Таким образом, можно выдвинуть предположение, что линия Френкеля связана с переходом металл-диэлектрик в жидких металлах.

В заключении перечислены основные выводы диссертации.

1. Известно, что аномальное поведение может возникать в системах с потенциалами с отрицательной кривизной. При этом фазовые диаграммы таких систем сильно зависят от формы потенциала. В настоящей работе была предложена новая модель системы с потенциалом с отрицательной кривизной - система сглаженных коллапсирующих сфер - и детально исследована зависимость фазовых диаграмм системы от параметров потенциала взаимодействия. Показано, что фазовые диаграммы системы могут иметь качественно разный вид в зависимости от параметров потенциала.

2. Показано, что при некоторых параметрах потенциала в системе наблюдается аномальное поведение. Наблюдаются аномалии диффузии, плотности и структуры. Вычислены области аномального поведения на плоскости плотность-температура. Показано, что в зависимости от параметров потенциала взаимное расположение областей различных аномалий может изменяться.

3. Аналогичные вычисления фазовых диаграмм и аномального поведения

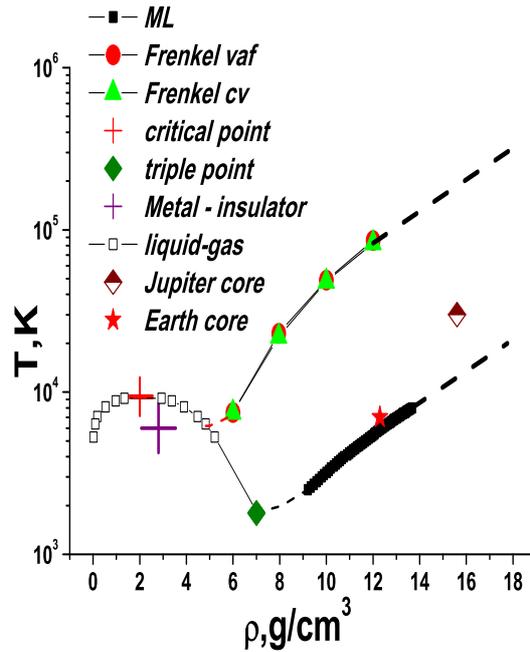


Рис. 9: Положение линии Френкеля жидкого железа на фазовой диаграмме.

были произведены для системы сглаженных коллапсирующих сфер с добавлением притягивающей части, что позволило изучить влияние на поведение системы притягивающих сил.

4. Обнаружено, что аномальное поведение жидкостей проявляется по-разному вдоль различных траекторий в пространстве плотность-температура-давление (изотермы, изохоры, изобары и адиабаты). Изучено проявление аномалий вдоль разных траекторий. Например, обнаружено, что в случае аномального поведения диффузии наблюдается немонотонное поведение диффузии вдоль изотерм. В то же время вдоль изохор коэффициент диффузии монотонно возрастает, но в аномальной области наблюдается пересечение кривых, соответствующих разной плотности.

5. Рассмотрена выполнимость соотношения Розенфельда, связывающего транспортные коэффициенты жидкости с избыточной энтропией, для жидкостей с аномальным поведением. Показано, что выполнимость соотношения Розенфельда зависит от траектории: оно выполняется вдоль изохор и изобар, но не выполняется вдоль изотерм.

5. Изучены фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в двумерном пространстве. В отличие от трехмерного пространства, в двумерном случае плавление может происходить по двум принципиально

различным сценариям: как переход первого рода и посредством двух непрерывных переходов. Сценарий плавления должен зависеть от потенциала взаимодействия частиц. В диссертации построены фазовые диаграммы системы сглаженных коллапсирующих сфер в двух измерениях. Показано, что в изучаемой системе реализуются оба возможных сценария: одна из кристаллических фаз плавится посредством двух непрерывных переходов, тогда как другие - переходом первого рода.

6. Рассмотрена возможность перехода в стекло жидкостей при движении вдоль кривой плавления вплоть в область высоких температур и давлений. Показано, что, несмотря на увеличение вязкости, жидкости не претерпевают перехода в стекло.

7. Изучено положение околокритических максимумов нескольких систем: системы Леннарда-Джонса, системы с потенциалом квадратной ямы, углекислого газа. Показано, что линии максимумов различных величин быстро расходятся при удалении от критической точки. Полученные результаты показывают, что широко используемая в литературе линия Видома является плохо определенной и не может быть использована для продления в закритическую область кривой кипения.

8. Предложена концепция динамического кроссовера в сверхкритических флюидах. На основе этой концепции предложено корректное определение самого понятия "сверхкритические флюиды".

9. Рассчитана линия динамического кроссовера в ряде систем: системе Леннарда-Джонса, системе мягких сфер с различными коэффициентами мягкости и жидком железе.

Литература

- [1] <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>
- [2] Brazhkin V.V., Buldyrev S.V., Ryzhov V.N., Stanley H.E. (Eds) // New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002).
- [3] Vilaseca P., and Franzese G. // J. Non-Cryst. Solids. - 2011. - V. 357. - P. 419.
- [4] Liquid Polymorphism (Advances in Chemical Physics, V. 152, H.E. Stanley (ed.)).
- [5] Errington J.R. and Debenedetti P.G.// Nature. - 2001. - V. 409. - P. 318.
- [6] Shell M.S., Debenedetti P. and Panagiotopoulos A.Z.// Phys. Rev. E. - 2002. - V. 66. - P. 011202.
- [7] Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., and Stanley H.E.// Nature. - 1992. - V. 360. - P. 324.
- [8] Mishima O., Calvert L., and Whalley E.// Nature. - 1985. - V. 314. - P. 76.
- [9] Mishima O. and Stanley H.E.// Nature. - 1988. - V. 396. - P. 329.
- [10] Loerting T. et. al.// Phys. Chem. Chem. Phys. - 2001. - V. 3. - P. 5355.
- [11] Loerting T. and Giovambattista N.// J. Phys.: Cond. Matter. - 2006. - V. 18. - P. R19
- [12] Tulk C.A. et.al.// Phys. Rev. Lett. - 2006. - V. 97. - P. 115503.
- [13] Brazhkin V.V. et. al.// High Pressure Res. - 1997. - V. 15. - P. 267.
- [14] Angell C.A.// Annu. Rev. Phys. Chem. - 2004. - V. 55. - P. 559.

- [15] Stanley H.E. et. al.// AIP Conf. Proc. - 2008. - V. 982. - P. 251.
- [16] Liu L. et. al.// Phys. Rev. Lett. - 2005. - V. 95. - P. 117802.
- [17] Mallamace F. et. al.// Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. - 2008. - V. 105. P. 12724.
- [18] Sheng H.W. et. al.// Nature Materials. - 2007. - V. 6. P. 192.
- [19] Cadien A., Hu Q.Y., Meng Y., Cheng Y.Q., Chen M.W., Shu J.F., Mao H.K., and Sheng H.W.// Phys. Rev, Lett. - 2013. - V. 110. - P. 125503.
- [20] Poole P.H. et. al.// Science. - 1997. - V. 275. - P. 322.
- [21] Norman G.E. and Starostin A.N.// High. Temp. - 1968. - V. 6. - P. 394.
- [22] Norman G.E. and Starostin A.N.// High. Temp. - 1970. - V. 8. - P. 381.
- [23] Norman G.E. and Starostin A.N.// J. Appl. Spectrosc. - 1970 - V. 13. - P. 965.
- [24] Norman G.E., Saitov I.M. and Stegailov V.V.// Contrib. Plasma Phys. - 2014. - V. X. - P. 1.
- [25] Malescio G. //J. Phys.: Condens. Matter. - 2007. - V. 19. - P. 07310.
- [26] Buldyrev S.V., Malescio G., Angell C.A., Giovambattista N., Prestipino S., Saija F., Stanley H.E. and Xu L.// J. Phys.: Condens. Matter. - 2009. - V. 21. - P. 504106.
- [27] Debenedetti P.G., Raghavan V.S. and Borik S.S.// J. of Phys. Chem. - 1991. - V. 95. - P. 4540.
- [28] Hemmer P.C. and Stell G. // Phys. Rev. Lett. - 1970. - V. 24. P. 1284.
- [29] Stell G. and Hemmer P.C. // J. Chem. Phys. -1972. - V. 56. - P. 4274.
- [30] Stishov S.M. // Phil.Mag. B. - 2002. - V. 82. - P. 1287.
- [31] Jagla E.A. // J. Chem. Phys. - 1999. - V. 111. - P. 8980.
- [32] Jagla E.A. // Phys. Rev. E. - 2001. - V. 63. - P. 061501.
- [33] de Oliveira A.B., Netz P.A., Colla Th. and Barbosa M.C. // J. Chem. Phys. - 2006. - V. 124. - P. 084505.

- [34] Franzese G. // J. Mol. Liq. - 2007. - V. 136. - P. 267.
- [35] Vilaseca P., and Franzese G. // J. Chem. Phys. - 2010. - V. 133. - P. 084507.
- [36] Fomin Yu.D., Gribova N.V., and Ryzhov V.N.// Defect and Diffusion Forum. - 2008. - V. 277. - P. 155.
- [37] Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N., Stishov S.M., and Frenkel D. // J. Chem. Phys. - 2008. - V. 129. - P. 064512.
- [38] Gribova N.V., Fomin Yu.D., Frenkel D., and Ryzhov V.N. // Phys. Rev. E. - 2009. - V. 79. - P. 051202.
- [39] Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N.// J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 044523.
- [40] Fomin Yu.D., Ryzhov V.N., and Gribova N.V., Phys. Rev. E. - 2010. - V. 81. - P. 061201.
- [41] Fomin Yu.D., Ryzhov V.N., and Tsiok E.N.// J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 044523.
- [42] Fomin Yu.D. and Ryzhov V.N. // Physics Letters A. - 2011. - V. 375. - P. 2181.
- [43] Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N.// J. Chem. Phys. - 2011. - V. 135. - P. 124512.
- [44] Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N.// J. Chem. Phys. - 2011. - V. 135. - P. 234502.
- [45] Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N.// European Physical Journal - Special Topics. - 2013. - V. 216. - P. 165.
- [46] Fomin Yu.D. and Ryzhov V.N.// Advances in Chemical Physics. - 2013. - V. 152. - P. 81.
- [47] Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N. // Phys. Rev. E. - 2013. - V. 87. - P. 042122.
- [48] Fomin Yu.D., and Ryzhov V.N.// Physics Letters A. - 2013. - V. 377. - P. 1469.

- [49] Abraham J.Y., Buldyrev S.V., and Giovambattista N. // J. Phys. Chem. B. - 2011. - V. 115. - P. 14229.
- [50] Reisman S. and Giovambattista N. // J. Chem. Phys. - 2013. - V. 138. - P. 064509.
- [51] Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M., and Ryzhov V.N. // Phys. Rev. Lett. - 2013. - V. 110. - P. 025701.
- [52] Rosenfeld Ya. // Phys. Rev. A. - 1977. - V. 15. - P. 2545.
- [53] Agarwal M. and Chakravarty Ch. // Phys. Rev. E. - 2009. - V. 79. - P. 030202(R).
- [54] Sharma R., Chakraborty S.N., and Chakravarty Ch. // J. Chem. Phys. - 2006. - V. 125. - P. 204501.
- [55] Chakraborty S.N., and Chakravarty Ch. // J. Chem. Phys. - 2005. - V. 124. - P. 014507.
- [56] Baturin V.S., Lepeshkin S.V., Magnitskaya M.V., Matsko N.L. and Uspenskii Yu.A. // J. of Phys.: Conf. Series. - 2014. - V. 510. - P. 012032.
- [57] Baturin V.S., Lepeshkin S.V., Matsko N.L., Oganov A.R. and Uspenskii Yu.A. // Europhys. Lett. - 2014. - V. 106. - P. 37002.
- [58] Prestipino S., Saija F., and Giaquinta P.V. // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 137. - P. 104503.
- [59] Almudallal A.M., Buldyrev S.V., and Saika-Voivod I. // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 137. - P. 034507.
- [60] РЫЖОВ В.Н. // ЖЭТФ. - 1991. - Т. 100. - Б. 5(11) - С. 1627.
- [61] Ryzhov V.N. and Tareyeva E.E. // Phys. Rev. B. - 1995. - V. 51. - P. 8789.
- [62] РЫЖОВ В.Н., Тареева Е.Е. // ЖЭТФ, 1995. - Т. 108. - С. 2044.
- [63] Ryzhov V.N. and Tareyeva E.E. // Physica A. - 2002. - V. 314. - P. 396.
- [64] Malescio G. and Pellicane G. // Nature Materials. - 2003. - V. 2. - P. 97.
- [65] Malescio G. and Pellicane G. // Phys. Rev. E. - 2004. - V. 70. - P. 021202.

- [66] Camp P.J. // Phys. Rev. E. - 2003. - V. 68. - P. 061506.
- [67] Camp P.J. // Phys. Rev. E.- 2005. - V. 71. - P. 031507.
- [68] Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V., Chen S.-H., Poole P.H., Sciortino F., and Stanley H.E. // PNAS. - 2005, V. 102. - P. 16558.
- [69] Murtazaev A.K., Mutailamov V. A., and Abuev Ya. K. // The Physics of Metals and Metallography. - 2001. - V. 92. - P. S106.
- [70] Murtazaev A.K., Kamilov I.K., Magomedov M.A //Comp. Phys. Comm. - 2002. - V. 147. - P. 447.
- [71] Murtazaev A.K., Mutailamov V.A., Kamilov I.K., Khizriev K.Sh., Abuev Ya.K. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. - 2003. - V. 258. - P. 48.
- [72] Муртазаев А.К., Камиллов И.К., Бабаев А.Б. // ЖЭТФ. - 2004. - Т. 126. - №6. - С. 1377.
- [73] Муртазаев А.К., Рамазанов М.К. Бадиев М.К. // ФНТ. - 2009. - Т. 35. - №7. - С. 663.
- [74] Муртазаев А.К., Магомедов М.А. // Fizika. - 2007. - V. 13. - P. 54.
- [75] Муртазаев А.К., Камиллов И.К., Бабаев А.Б. // Известия РАН. Серия физическая. - 2007. - Т. 71. - №11. - С. 1628.
- [76] Gallo P. and Sciortino F.// Phys. Rev. Lett. - 2012. - V. 109. - P. 177801.
- [77] Norman G.E., Saitov I.M. and Stegailov V.V. // Contrib. Plasma Phys. - 2014. - V. X. - P. 1.
- [78] Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., and Tsiok E.N.// J. Phys. Chem. B. - 2011. - V. 115 (48). - P. 14112.
- [79] Brazhkin V.V., Ryzhov V.N. // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 135. - P. 084503.
- [80] Fomin Yu.D., Ryzhov V.N., Tsiok E.N. and Brazhkin V.V. // Phys, Rev. E. - V. 91. - P. 022111.
- [81] Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N. and Trachenko K.// Phys. Rev. E. - 2012. - V. 85. - P. 031203.

- [82] Brazhkin V.V. et al. // Письма в ЖЭТФ. - 2012. - Т. 95. - С. 179. (JETP Lett. - 2012. - V.95. - P. 164.)
- [83] Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н., Траченко К., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. // УФН. - 2012. - Т. 182. - С. 1137.
- [84] Fomin Yu.D., Brazhkin V.V., Ryzhov V.N. // Pis'ma v ZhETF. - 2012. - V. 95. - P. 349.
- [85] Fomin Yu.D., Brazhkin V.V., Ryzhov V.N. // Phys. Rev. E. - 2012. - V. 86. - P. 011503.
- [86] Waltzlawek M., Likos C.N. and Löwen H. // Phys. Rev. Lett. - 1999. - V. 82. - P. 5289.
- [87] Жаховский В.В. // ЖЭТФ. - 1994. - Т. 105, С. 1615.
- [88] Belonoshko A.B., Ahuja R., Johanson B. // Phys. Rev. Lett. - 2000. - V. 84. - P. 3638.
- [89] Смайли Д.Е., Бражкин В.В., Палмер А., УФН. - 2009. - Т. 179. - С. 91.
- [90] Hansen J.P. and McDonald I.R. // "Theory of Simple Liquids". - 2005. - third edition.
- [91] Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., and Trachenko K. // Phys. Rev. Lett. 2013. - V. 111. - P. 145901.
- [92] Ликальтер А. А. // УФН. - 1992. - Т. 162 (7). - С. 119.
- [93] Korobenko V.N. and Rakhel A.D. // Phys. Rev. B. - 2012. - V. 85. - P. 014208.
- [94] Korobenko, V.N., Rakhel, A.D. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. - 2011. - V. 112. - P. 649.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

Статьи

1. Fomin Yu. D., Gribova N. V. and Ryzhov V.N. Complex Phase Behavior of Systems with Negative Curvature Potentials // Defect and Diffusion Forum, 2008. - V. - 227. - P. - 155.
2. Fomin Yu. D., Gribova N.V., Ryzhov V. N., Stishov S. M., and Frenkel D. Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions // J. Chem. Phys. 2008. - V. 129. - P. 064512.
3. Gribova N. V., Fomin Yu. D., Frenkel D., Ryzhov V. N. Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-step potential -system // Phys. Rev. E. 2009. - V. 79. - P. 051202.
4. Fomin Yu. D., Gribova N.V., Ryzhov V. N. Breakdown of The Excess Entropy Scaling for the Systems with Thermodynamic Anomalies // Phys. Rev. E. - 2009. - V. 81. - P. 061201.
5. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tsiok E. N. Complex Phase Behavior of The System of Particles with Smooth Potential with Repulsive Shoulder and Attractive Well // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 044523
6. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Breakdown of the Rosenfeld Excess Entropy Scaling Relations for the Core-Softened Systems: Thermodynamic Path Dependence // Physics Letters A. -2011. - V. - 375. - P. 2181
7. РЫЖОВ В. Н., Тареева Е. Е., Фомин Ю. Д. // Особенность типа “ласточкин хвост” и переход стекло–стекло в системе коллапсирующих твердых сфер // Теоретическая и математическая физика. 2011. - - Т. 167(2) С. 284
8. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N. and Tsiok E.N. Widom line for the liquid-gas transition in Lennard-Jones system // J. Phys. Chem. B. - 2011. - V. 115(48). - P. 14112.
9. Fomin Yu. D., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Core-softened system with attraction: Trajectory dependence of anomalous behavior // J. Chem. Phys. - 2011.- V. 135. - P. 124512
10. Fomin Yu. D., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Inversion of Diffusion and Density Anomalies in Core-Softened Systems // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 135. - P. 234502
11. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N. and Trachenko K. Universal Crossover of Liquid Dynamics in Supercritical Region // Письма в ЖЭТФ. - 2012. - Т. 95(3). - С. 179 (2012).

12. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N. and Trachenko K. Two Liquid States of Matter: A Dynamical Line on a Phase Diagram // *Phys.Rev. E.* - 2012. - V. 85. - P. 031203.
13. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. Transport Coefficients of Soft Sphere Fluid at High Densities // *Письма в ЖЭТФ.* 2012. - Т. 95(6). - С. 349.
14. Fomin Yu. D., Brazhkin V. V. and Ryzhov V. N. Isoviscosity lines and liquid-glass transition in simple liquids // *Phys. Rev. E.* - 2012. - V. 86. - P. - 011503.
15. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Рыжов В. Н., Траченко К., Фомин Ю. Д., Циок Е. Н. Где находится область сверхкритического флюида на фазовой диаграмме? // *УФН.* - 2012. - Т. 182(11). - С. 1137
16. Fomin Yu. D. and Ryzhov V. N. Water-like anomalies in the core-softened systems: Dependence on the trajectory in (ρ P T) space // *Advances in Chemical Physics. Liquid Polymorphism.* - 2012. - Chapter 4.
17. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., and Trachenko K. "Liquid-Gas" Transition in the Supercritical Region: Fundamental Changes in the Particle Dynamics // *Phys. Rev. Lett.* 2013. - V. 111. - P. 145901.
18. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. Silicalike sequence of anomalies in core-softened systems // *Phys. Rev. E.* - 2013. - V. 87. - P. 042122.
19. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. Viscosity anomaly in core-softened liquids // *Physics Letters A.* - 2013. - V. 377. - P. 1469
20. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. and Brazhkin V. V. Properties of liquid iron along the melting line up to Earth-core pressures // *J. of Phys. Condensed Matter.* - 2013. - V. 25. - P. 285104.
21. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. Inversion of sequence of anomalies in core-softened systems with attraction // *The European Physical Journal Special Topics.* - 2013. - V. 216. - P. 165.
22. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System: First-Order or Continuous Transition? // *Proceedings in Journal of Physics: Conference Series.* - 2014. - V. 510. - P. 012016.
23. Bolmatov D., Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. and Trachenko K. // Evidence for structural crossover in the supercritical state // *J. Chem. Phys.* 2013. - V. 139. - P. 234501.
24. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., and Tsiok E. N. True Widom line for a square-well system // *Phys. Rev. E.* - 2014. - V. 89. - P. 042136.

25. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. How dimensionality changes the anomalous behavior and melting scenario of a core-softened potential system? // *Soft Matter*. - 2014. - V. 10(27). - P. 4966.

26. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Klumov B. A., and Tsiok E. N. How to quantify the structural anomalies in fluids? // *J. Chem. Phys.* - 2014. - V. 141. - P. 034508.

27. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., Brazhkin V. V. and Trachenko K. Dynamic transition in supercritical iron // *Scientific Reports*. 2014. - V. 4. - P. 7194.

28. Dudalov D. E., Tsiok E. N., Fomin Yu. D. and Ryzhov V. N. Effect of a potential softness on the solid-liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system // *J. Chem. Phys.* 2014. - V. 141. - P. 18C522.

29. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Рыжов В. Н., Траченко К., Фомин Ю. Д., Циок Е. Н. Линия Френкеля и сверхкритические технологии // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. - 2014. - Т. 9. - № 2. - С. 40.

30. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., and Tsiok E. N., Brazhkin V. V. Thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide: Widom and Frenkel lines // *Phys. Rev. E*. - 2015. - V. 91. - P. 022111.

31. Chumakov E. S., Fomin Yu. D., Shangina E. L., Tareyeva E. E., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Phase diagram of the system with the repulsive shoulder potential in two dimensions: Density functional approach // *Physica A*. - 2015. - V. 432. - P. 279.

Тезисы конференций

1. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Ryzhov V. N., and Stishov S.M. Phase diagrams for repulsive step potentials in three dimensions // *Gordon Research Conference for High Pressure Research*. USA. - 2006.

2. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., and Tareeva E. E. Liquid - liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory // *Gordon Research Conference for High Pressure Research*. USA. - 2006.

3. Fomin Yu. D. and Ryzhov V. N. Liquid-liquid phase transitions: a generalized van der Waals theory // *The 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP)*. Italy. - 2007.

4. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Frenkel D. and Ryzhov V. N. Phase boundaries in a three-dimensional system of particles with a repulsive-shoulder interaction // *The 23rd International Conference on Statistical Physics of the International Union for Pure and Applied Physics (IUPAP)*. Italy. - 2007.

5. Fomin Yu. D., Frenkel D., Gribova N. V. and Ryzhov V. N. Quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interactions // 7th Liquid Matter Conference. - Sweden. - 2008.
6. Fomin Yu. D., Gribova N. V. and Ryzhov V.N. Phase diagram and anomalous behavior of the repulsive step potential system // 7th Liquid Matter Conference. - Sweden. - 2008.
7. Fomin Yu. D. Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System // The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. - Italy. - 2008
8. Ryzhov V. N., Fomin Yu. D. and Gribova N. V. Phase diagram, anomalous behavior and quasi-binary amorphous phase in a 3D system of particles with repulsive-shoulder interaction. // The 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. - Italy. - 2008
9. Фомин Ю. Д., Рыжов В. Н., Кирсанова К. Ю, Фазовая диаграмма коллапсирующих твердых сфер: кривая плавления, переход в стекло и модель квазибинарной смеси // 51-я Научная конференция МФТИ (ГУ). - Россия. - 2008.
10. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N. and Tareeva E. E., Reentrant Glass Transition in the Repulsive Step System // The International Bogolyubov Conference Problems of Theoretical and Mathematical Physics. - Russia. - 2009.
11. Fomin Yu. D. and Ryzhov V. N. Thermodynamic anomalies and reentrant glass transition in the repulsive step potential system // 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. - Italy. - 2009.
12. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Ryzhov V. N. Breakdown of The Excess Entropy Scaling for the Systems with Thermodynamic Anomalies // 5-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems. - Ukraine. - 2010.
13. Fomin Yu. D., Ryzhov. V. N., Tareyeva E. E. Reentering Glass Transition and Higher-Order Singularities in The Repulsive Step System // 5-th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems. - Ukraine. - 2010.
14. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Ryzhov V. N. Breakdown of The Excess Entropy Scaling for the Systems with Thermodynamic Anomalies // International Soft Matter Conference. - Spain - 2010.
15. Fomin Yu. D., Ryzhov. V. N., Tareyeva E. E. Reentering Glass Transition and Higher-Order Singularities in The Repulsive Step System // International Soft Matter Conference. - Spain - 2010.
16. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Complex Phase

Behavior of Systems with Simple Interaction Potentials // Minilubes Scientific Fellows Congress. - Spain. - 2011.

17. Fomin Yu. D., Gribova N. V., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Water-like anomalies in core-softened system: relation between different anomalies regions // 8-th Liquid Matter Conference. -Austria. - 2011.

18. Ryzhov V. N., Fomin Yu. D., Tsiok E. N. Water-like anomalies in core-softened system: trajectory dependence of anomalous behavior // 8-th Liquid Matter Conference. -Austria. - 2011.

19. Tsiok E. N., Fomin Yu. D., and Ryzhov V. N. Complex phase behavior of the system of particles with smooth potential with repulsive shoulder and attractive well // 8-th Liquid Matter Conference. -Austria. - 2011.

20. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. Inversion of Sequence of Diffusion and Density Anomalies in Core-Softened Systems // 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. - Ukraine. - 2012.

21. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. Anomalous Behavior of Core-Softened Systems// 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications. - Ukraine. - 2012. 22. Ryzhov V. N., Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N. Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System: First-Order versus Continuous Transition // New insights on simulations, theory and experiments in supercooled water. - Switzerland. - 2013.

23. Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. Possible variants of anomalous regions enveloping in core-softened systems // New insights on simulations, theory and experiments in supercooled water. - Switzerland. - 2013.

24. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V.N. Two-dimensional melting of the core-softened system: first-order versus continuous transition // 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. - Spain. - 2013

25. Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Trachenko K. Liquid-gas transformation under supercritical pressures // 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. - Spain. - 2013

26. Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Brazhkin V. V. Properties of Liquid Iron along the Melting Line up to the Earth-core Pressures // 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. - Spain. - 2013

27. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System: First-Order or Continuous Transition? // XXV IUPAP Conference on Computational Physics CCP2013. -

Russia. - 2013.

28. Fomin Yu. D., Dudalov D. E., Tsiok E. N. and Ryzhov V. N. Melting of two-dimensional core-softened system: what is the transition scenario? // International Soft Matter Conference. - Italy. - 2013.

29. Tsiok E. N., Fomin Yu. D. and Ryzhov V. N. Is Silicalike Sequence of Anomalies Possible in Core-Softened Systems? // International Soft Matter Conference. - Italy. - 2013.

30. Fomin Yu. D., Klumov B. A., Tsiok E. N., Ryzhov V. N. How to quantify structural anomalies in fluids // WaterEurope. - Spain. - 2014.

31. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. Anomalous Melting Scenario of the Two-Dimensional Core-Softened System // WaterEurope. - Spain. - 2014.

32. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. Influence of Dimensionality (3D to 2D) on Dynamics of a Core-Softened System // WaterEurope. - Spain. - 2014.

33. Brazhkin V.V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., Trachenko K. Dynamical Frenkel line in metallic liquids: Iron fluid // Liquid matter. - Portugal. - 2014.

34. Dudalov D. E., Fomin Yu. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. How dimensionality changes anomalous behavior and melting scenario of core-softened system // Liquid matter. - Portugal. - 2014.