



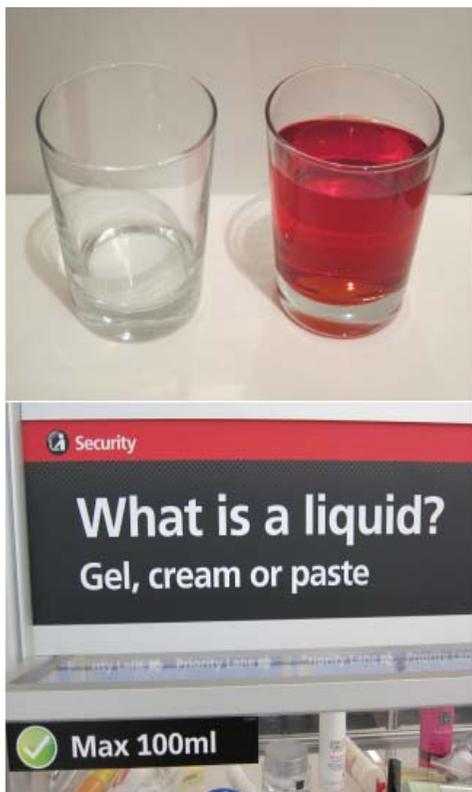
Компьютерное моделирование аномального поведения жидкостей

Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, В. Н. Рыжов

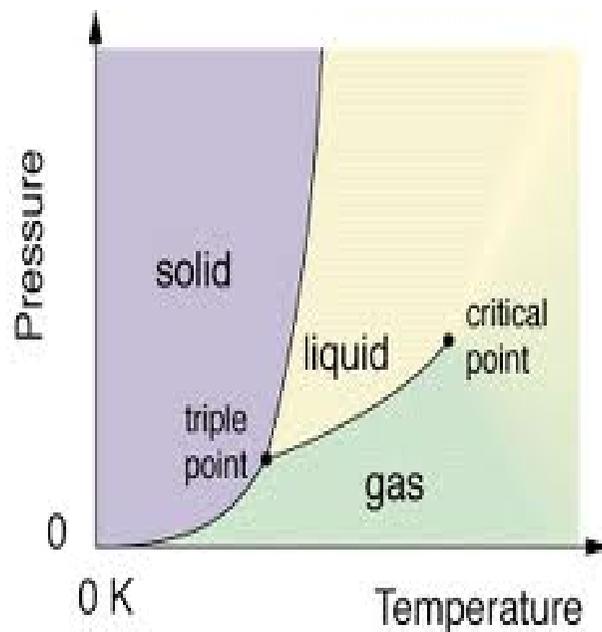
Институт Физики Высоких Давлений РАН

Буревестник-2015

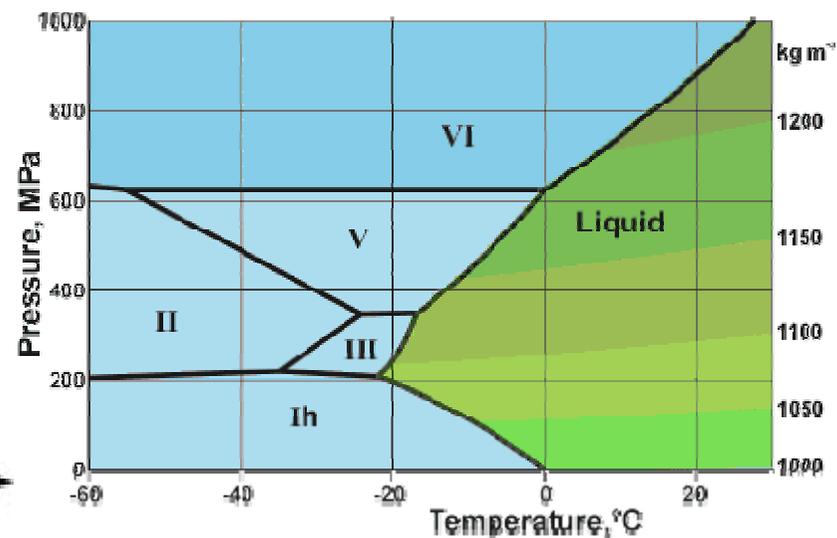
Жидкости: обычные и аномальные



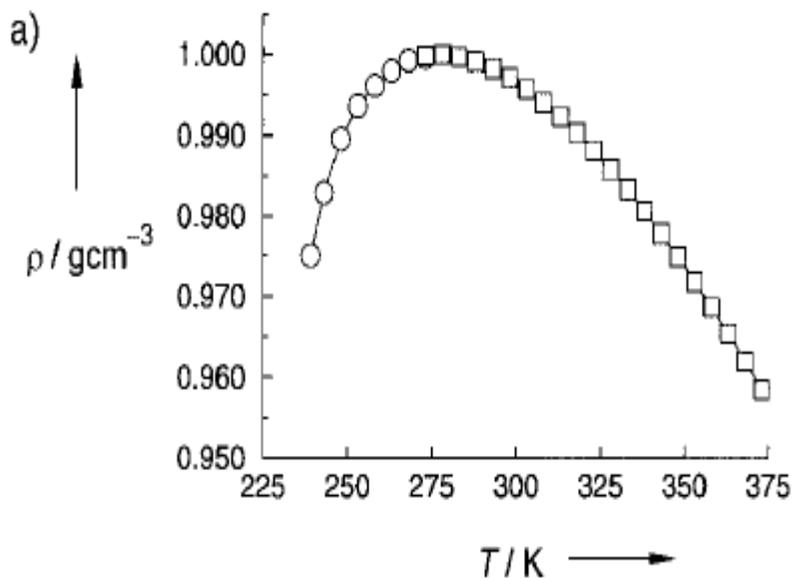
Типовая фазовая диаграмма



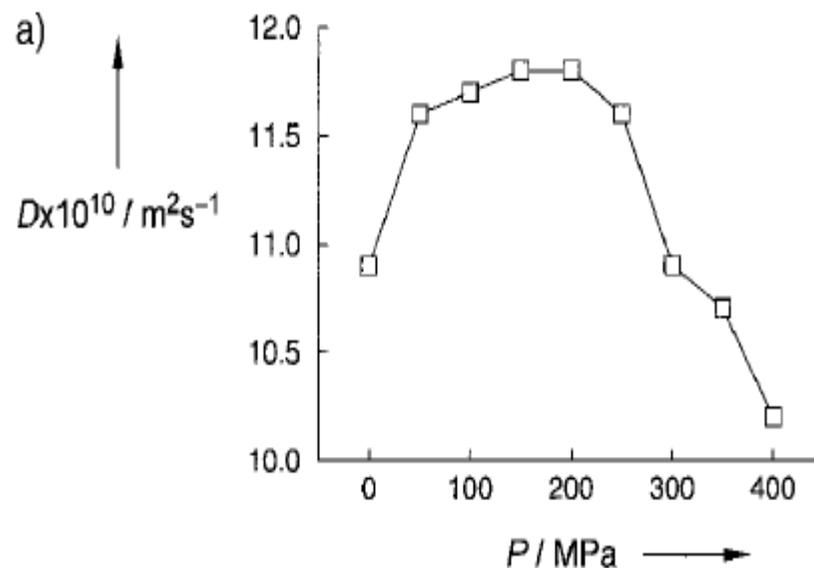
Фазовая диаграмма воды



Аномальное поведение жидкостей



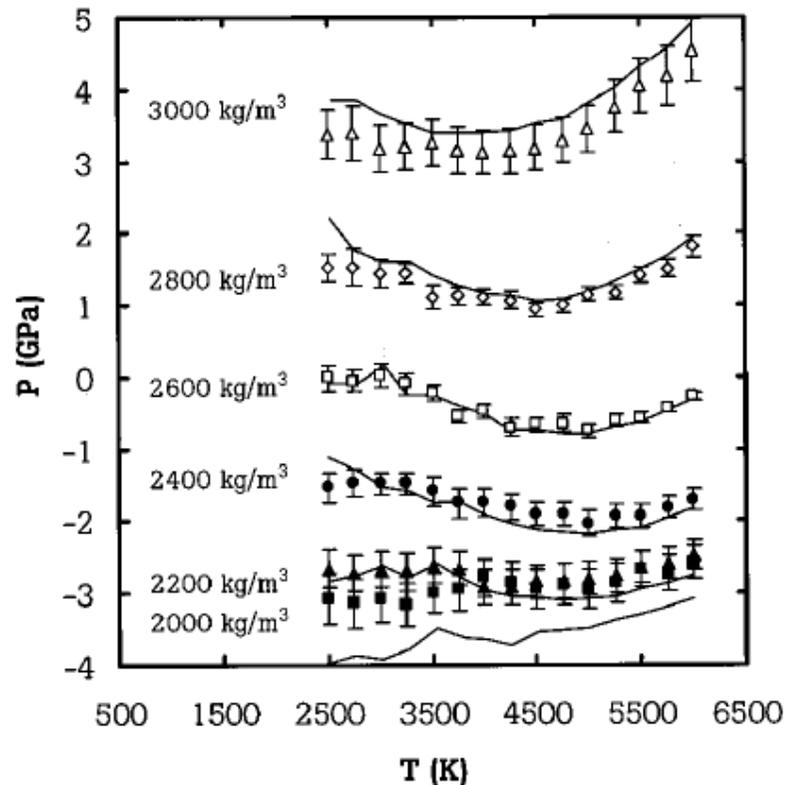
Уравнение состояния воды при нормальном давлении



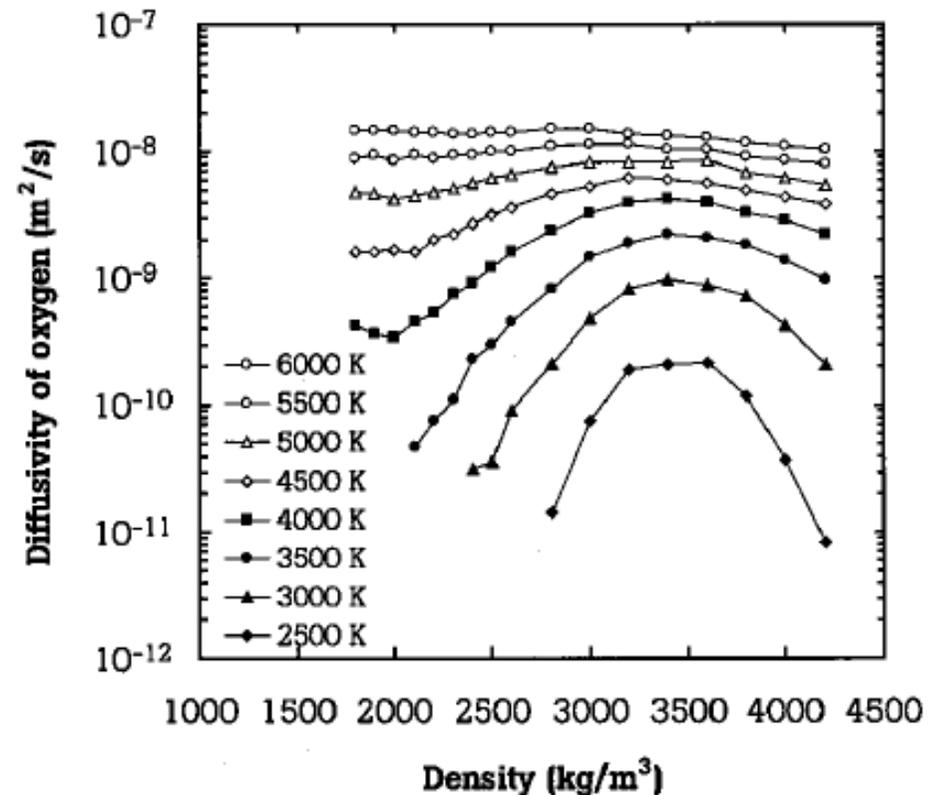
Коэффициент диффузии воды при $T=273 \text{ K}$

R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1808 (2001)

Аномальное поведение жидкостей



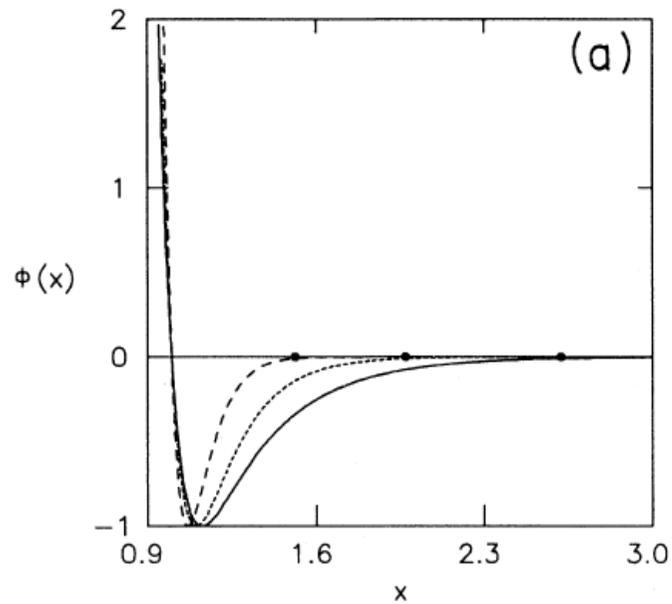
Уравнение состояния жидкого кремнезема



Коэффициент диффузии жидкого кремнезема

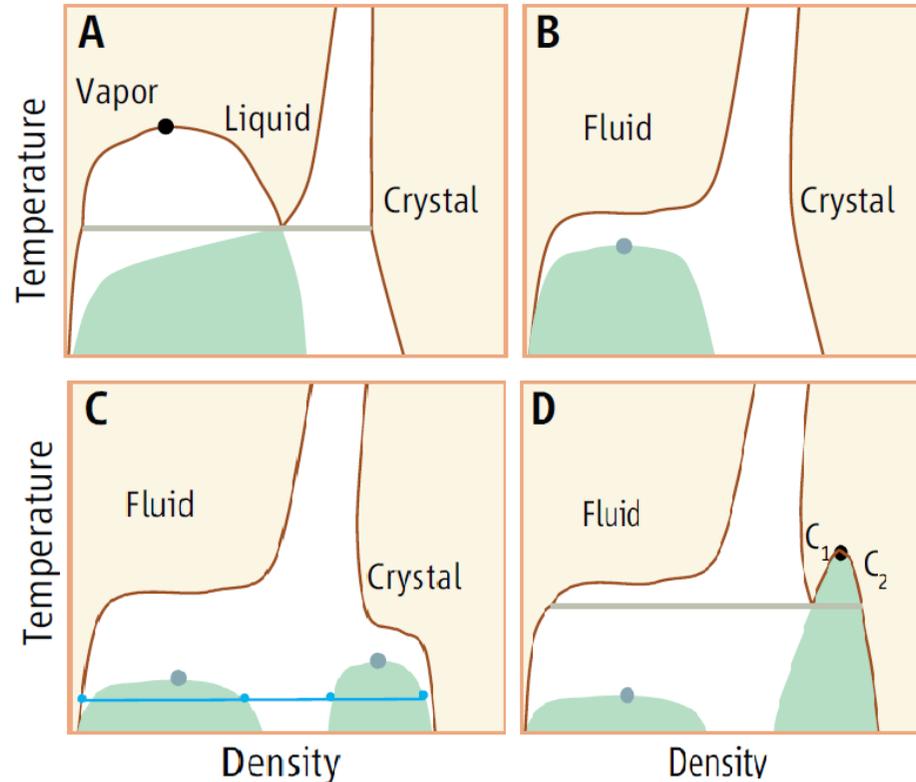
S.M. Shell et al, Phys. Rev. E 66, 011202 (2002)

Потенциал взаимодействия частиц



$$\phi(x) = \frac{c}{x} (e^{-a(x-1)} - e^{-b(x-1)}), \quad a > b,$$

C. F. Tejero et al, Phys. Rev. E
51, 558 (1995)

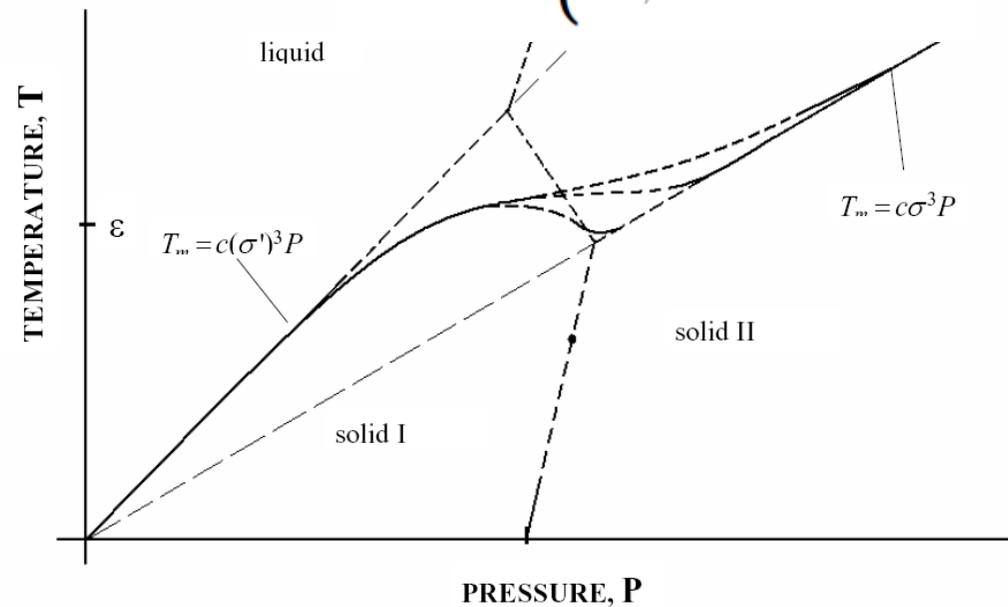
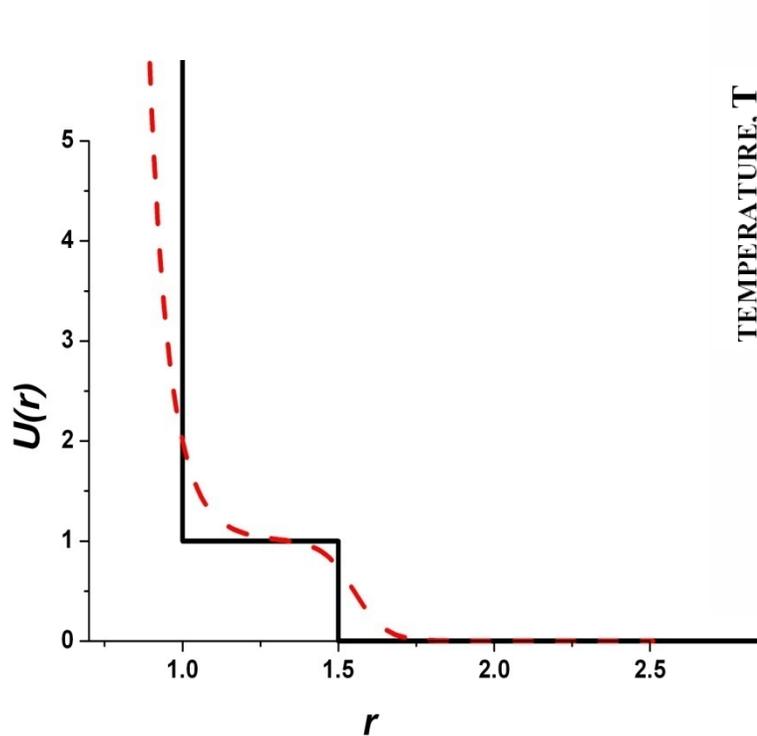


D. Frenkel, Science 314, 768
(2006)

Механизмы возникновения аномального поведения

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \varepsilon(1 - \tanh[10 \cdot (r - \sigma_1)])$$

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



Коллапсирующие сферы и их непрерывная аппроксимация

S. M. Stishov, *Philos. Mag. B* 82, 1287 (2002).

С.М. Стишов, *ЖЭТФ* 122, 76 (2002)

Безразмерные единицы измерения

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \varepsilon(1 - \tanh[10 \cdot (r - \sigma_1)])$$

σ - Единица длины $m = 1$ $k_B = 1$

ε - Единица энергии

Единица времени: $\sigma \left(\frac{m}{\varepsilon}\right)^{1/2}$

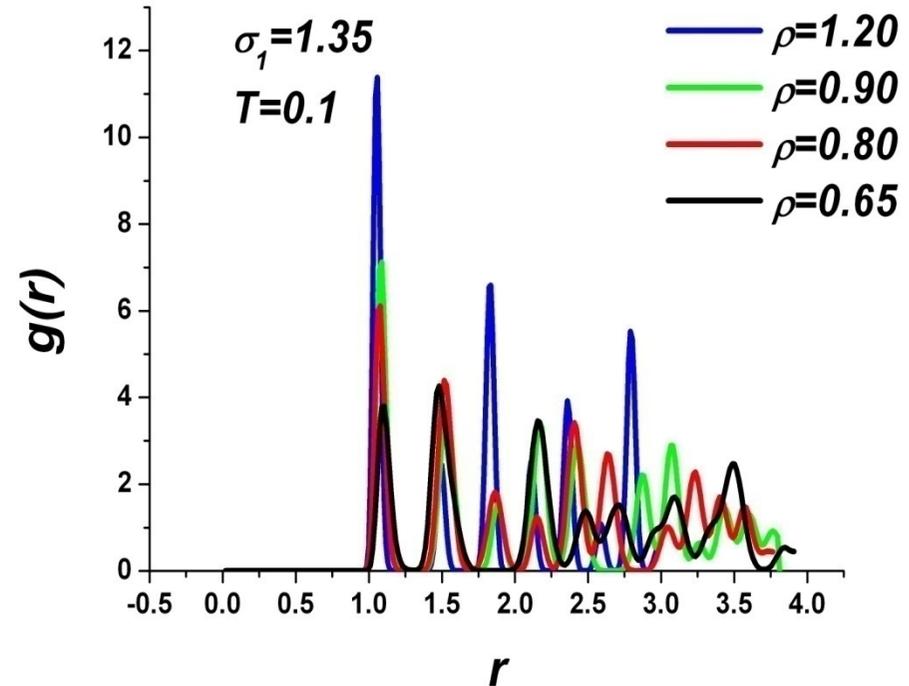
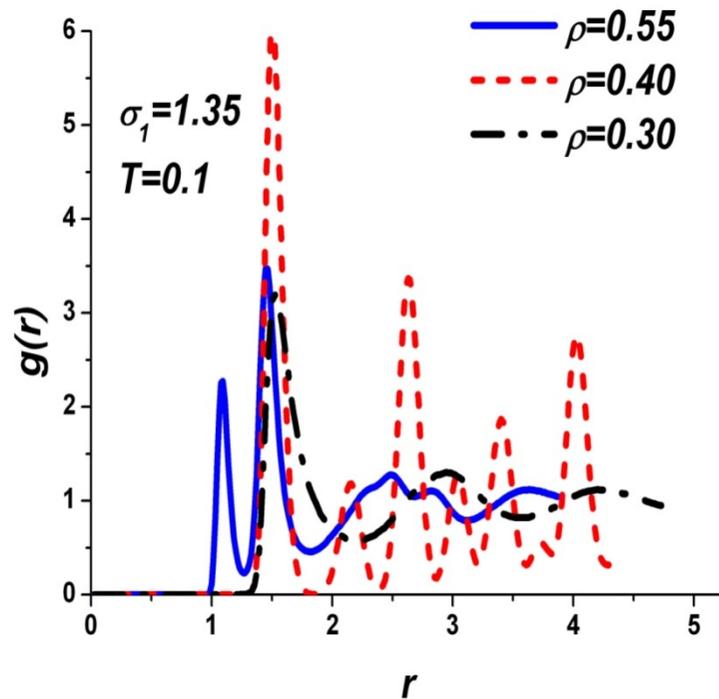
Единица давления: $\frac{\varepsilon}{\sigma^3}$

Далее в работе применяются безразмерные единицы измерения

Радиальные функции распределения

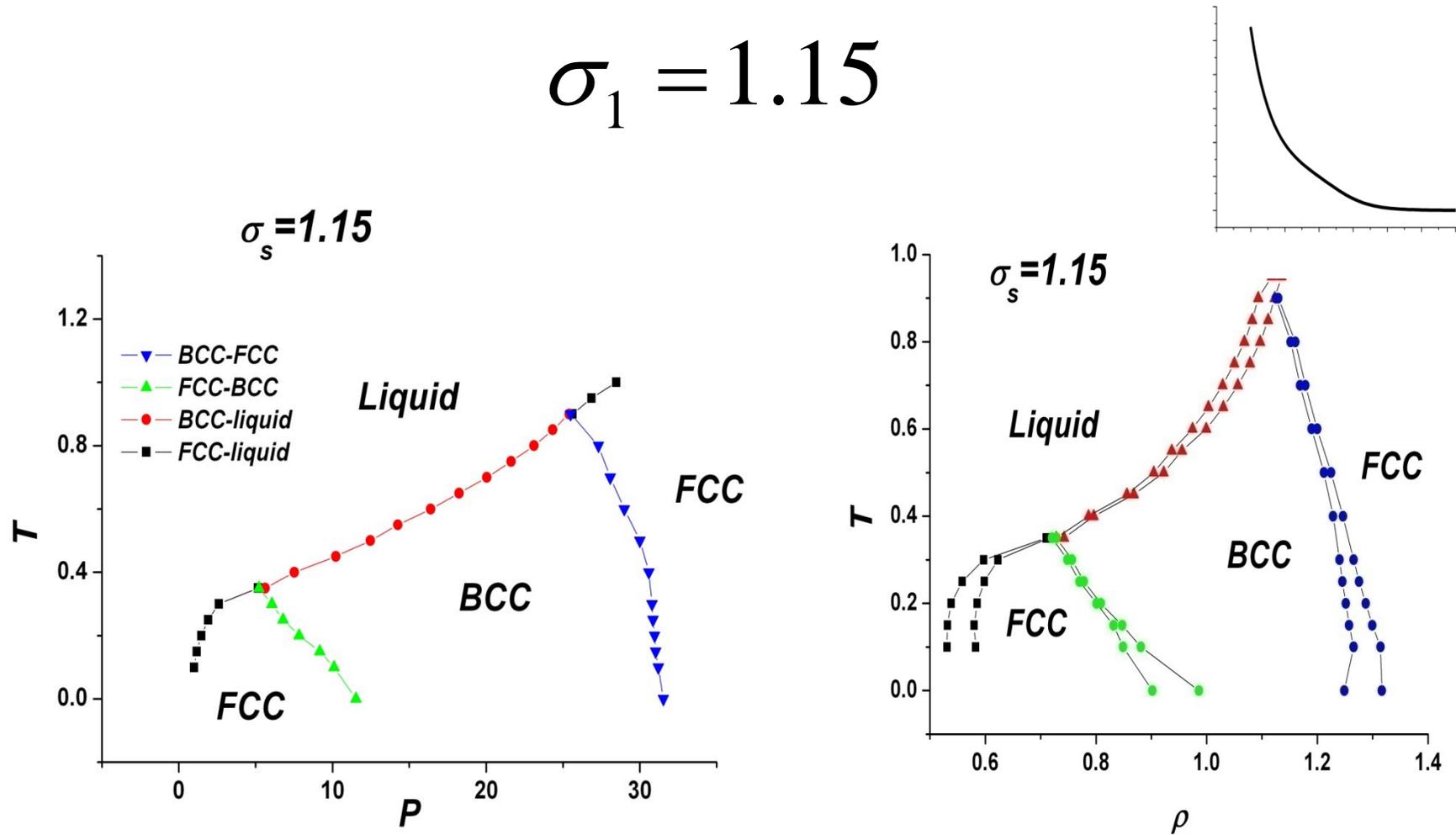
$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \varepsilon (1 - \tanh[10 \cdot (r - \sigma_1)])$$

$$\sigma_1 = 1.35$$



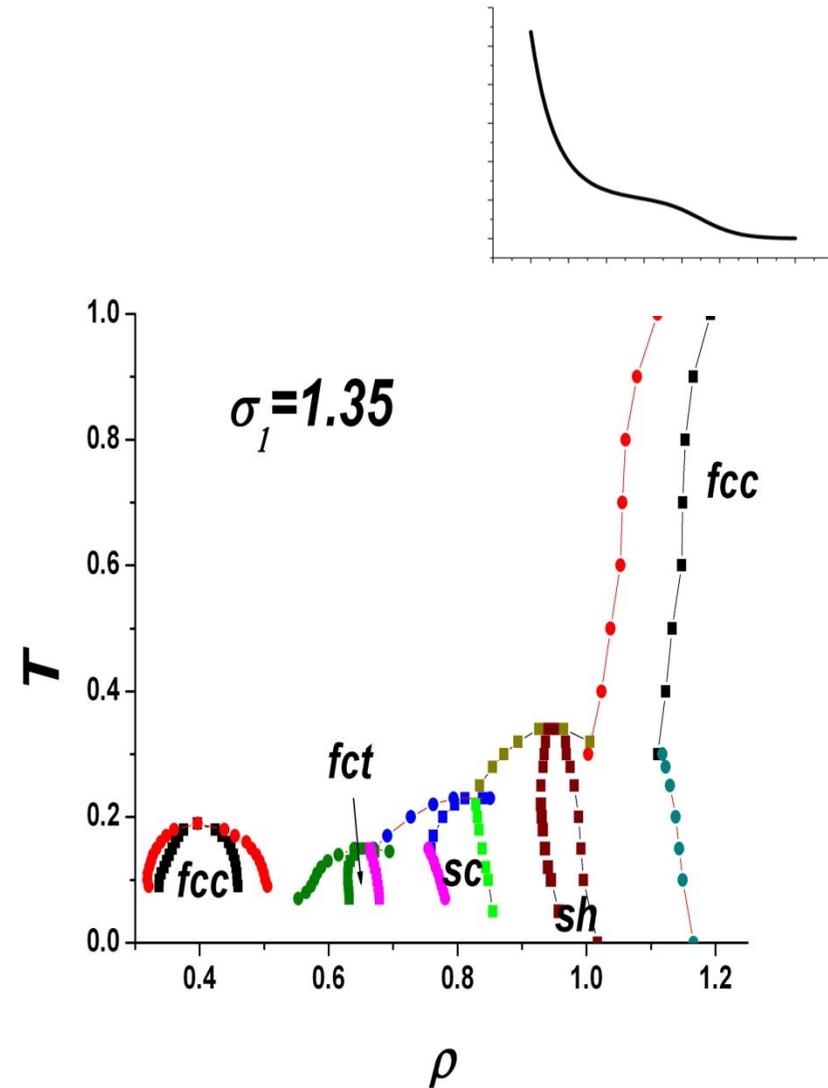
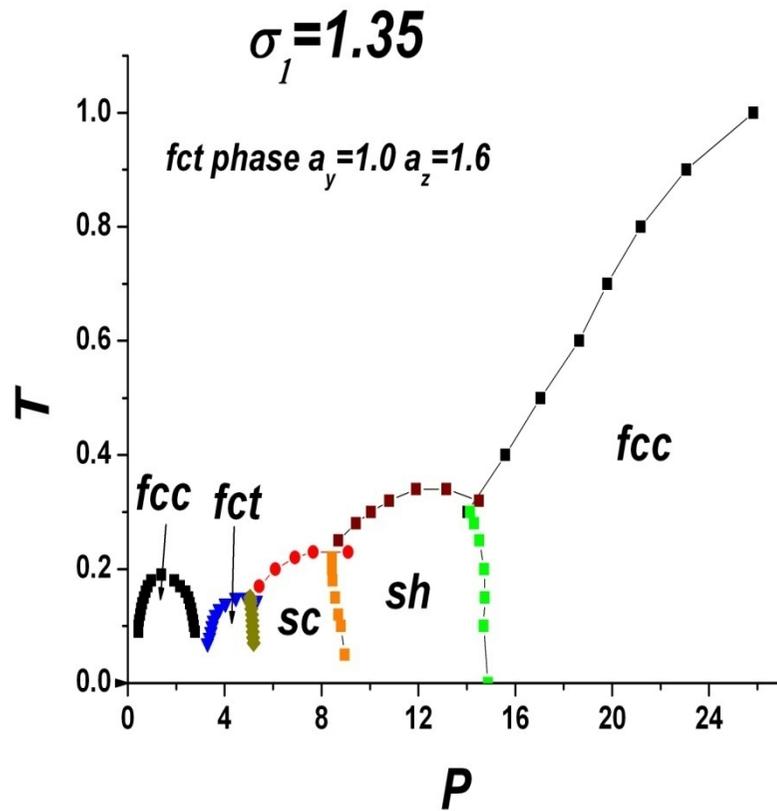
Фазовая диаграмма

$$\sigma_1 = 1.15$$



Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, and Daan Frenkel, J. Chem. Phys. 129, 064512 (2008)

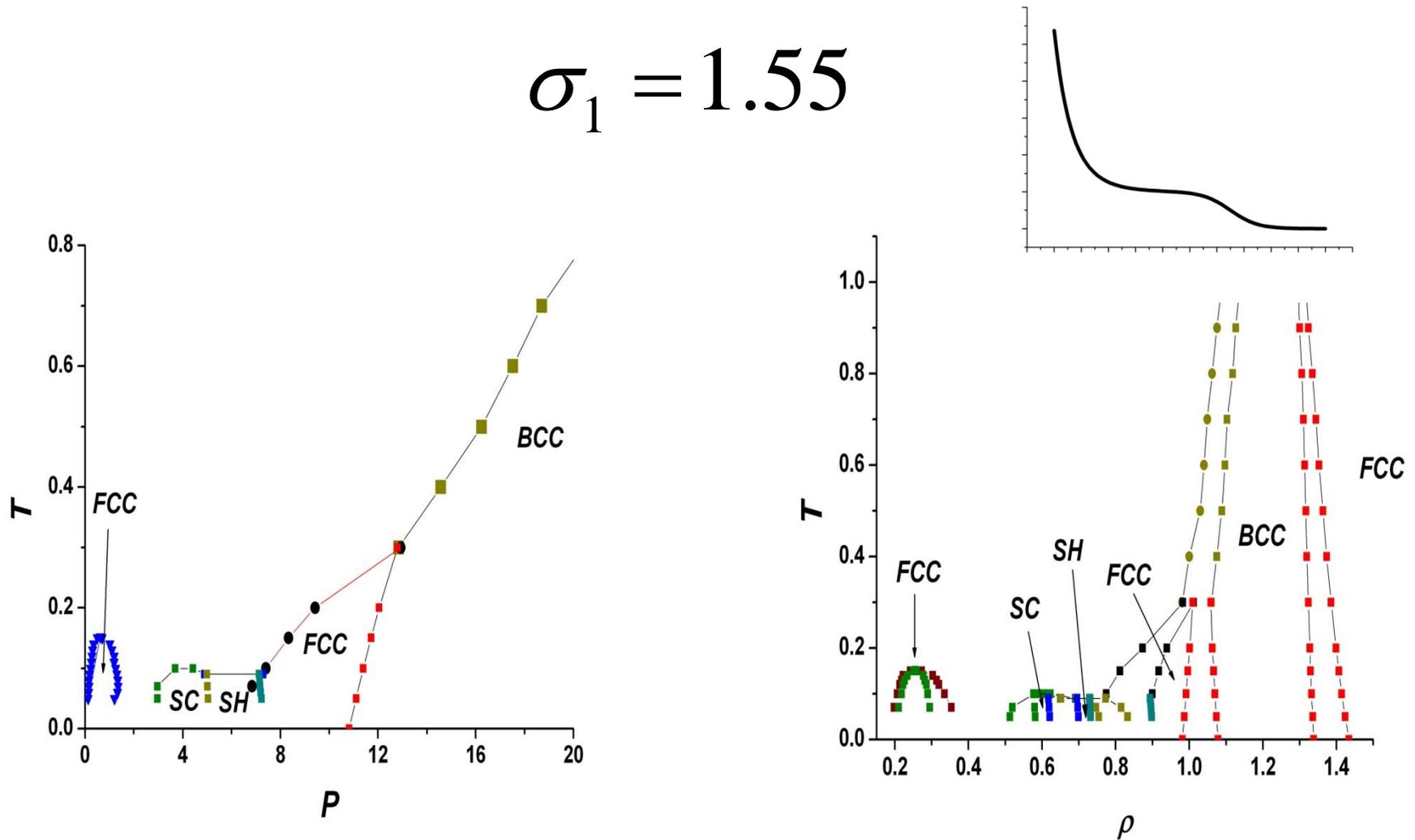
Фазовая диаграмма



Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, and Daan Frenkel, J. Chem. Phys. 129, 064512 (2008)

Фазовая диаграмма

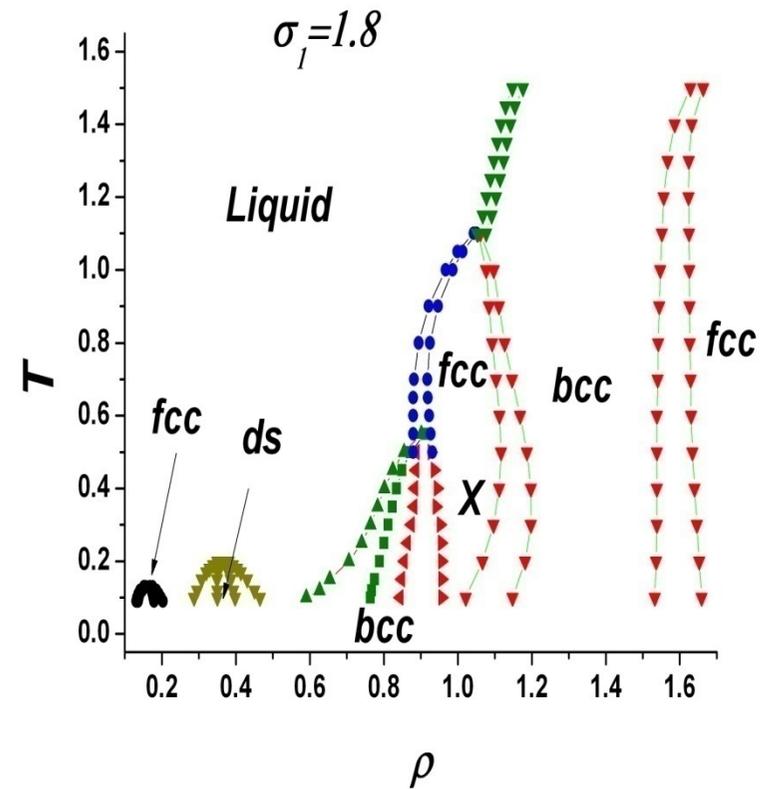
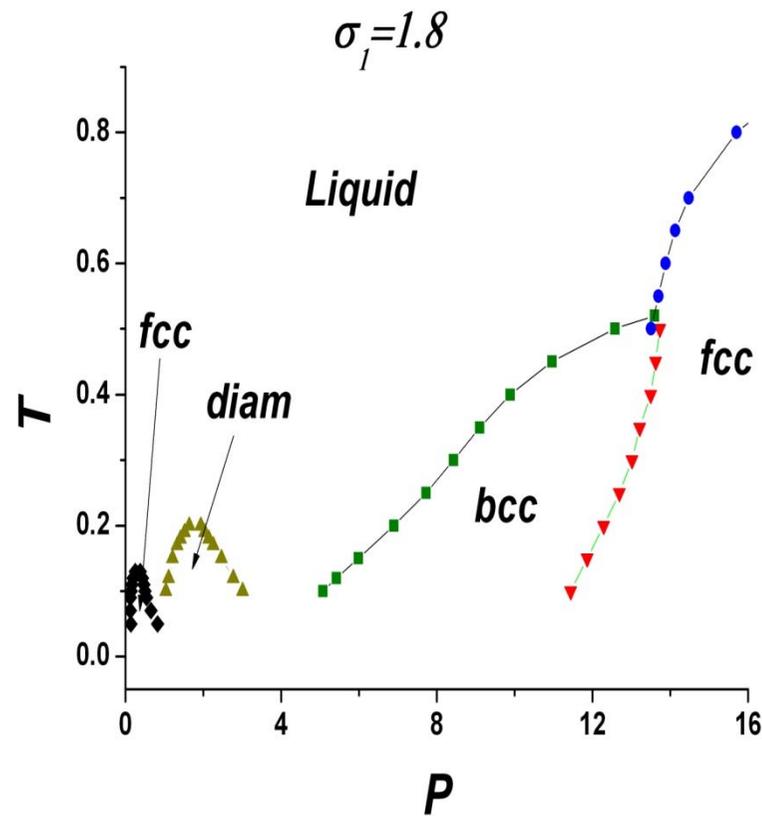
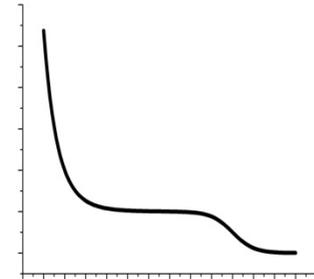
$$\sigma_1 = 1.55$$



Yu. D. Fomin, N. V. Gribova, V. N. Ryzhov, S. M. Stishov, and Daan Frenkel, J. Chem. Phys. 129, 064512 (2008)

Фазовая диаграмма

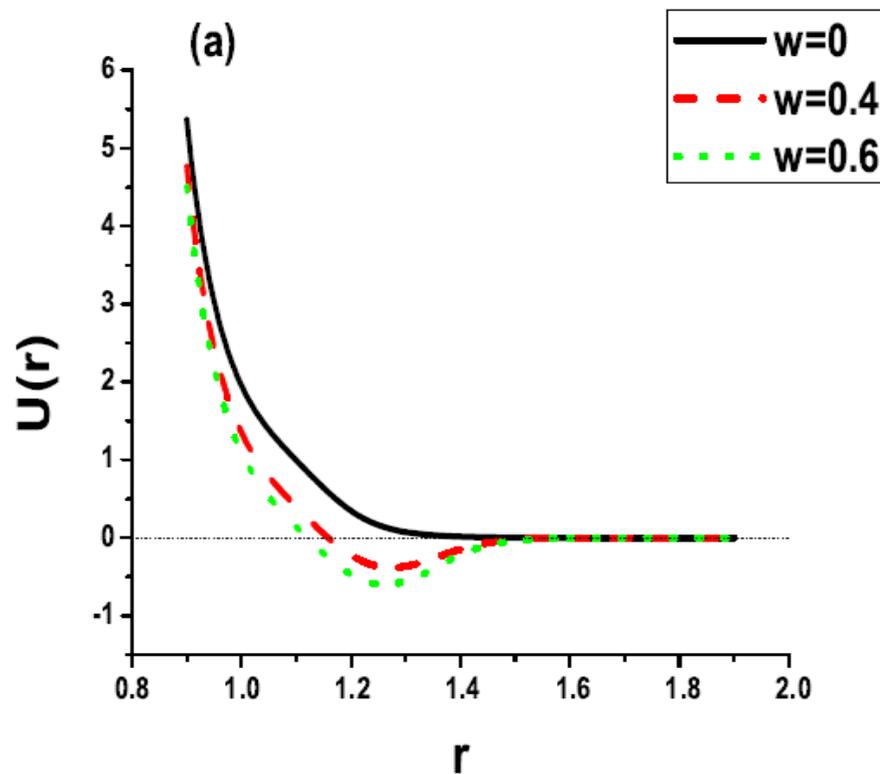
$$\sigma_1 = 1.8$$



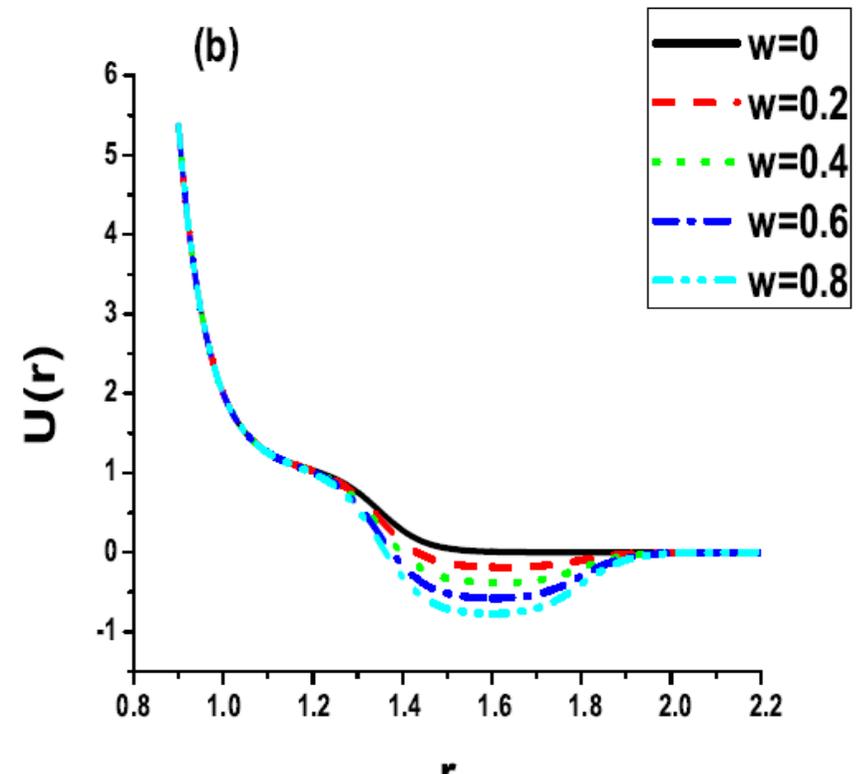
N. V. Gribova, Yu. D. Fomin, D. Frenkel, and V. N. Ryzhov
Phys. Rev. E 79, 051202 (2009)

Влияние притяжения на фазовые диаграммы

$$U(r)/\varepsilon = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \lambda_0 + \lambda_1 \tanh[k_1 \cdot (r - \sigma_1)] + \lambda_2 \tanh[k_2 \cdot (r - \sigma_2)]$$



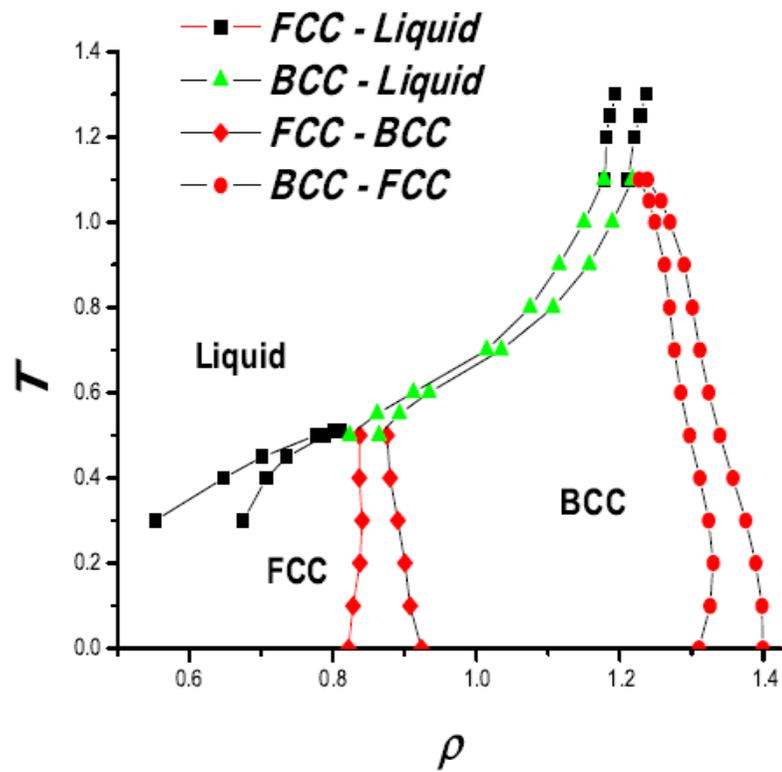
$$\sigma_1 = 1.15$$



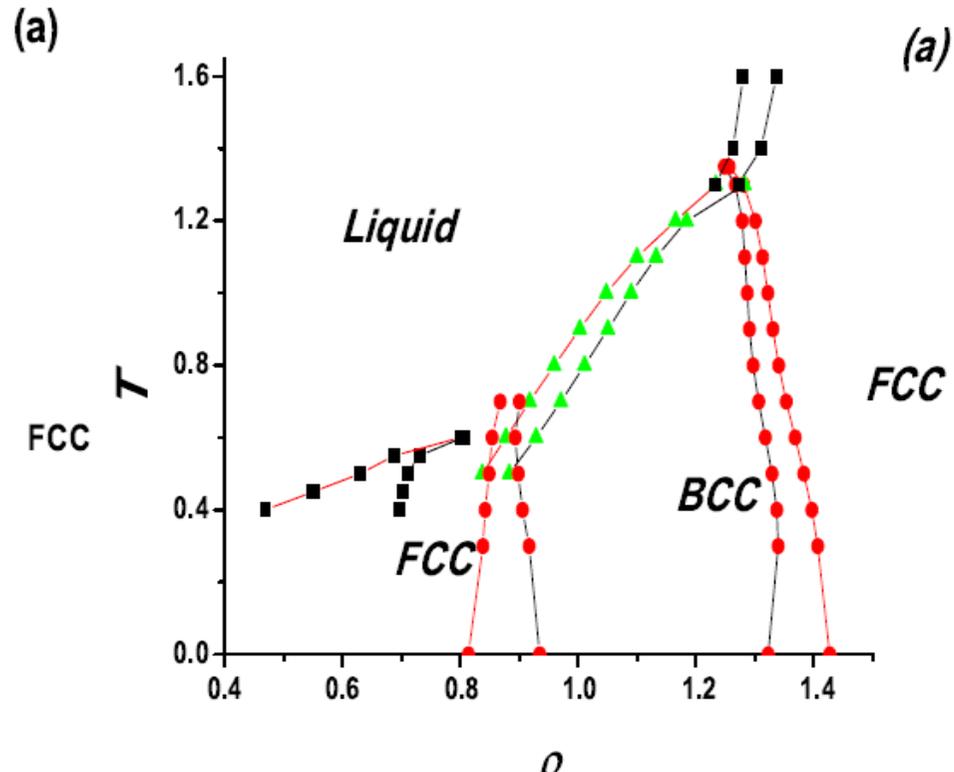
$$\sigma_1 = 1.35$$

w – глубина притягивающей ямы

Влияние притяжения на фазовые диаграммы

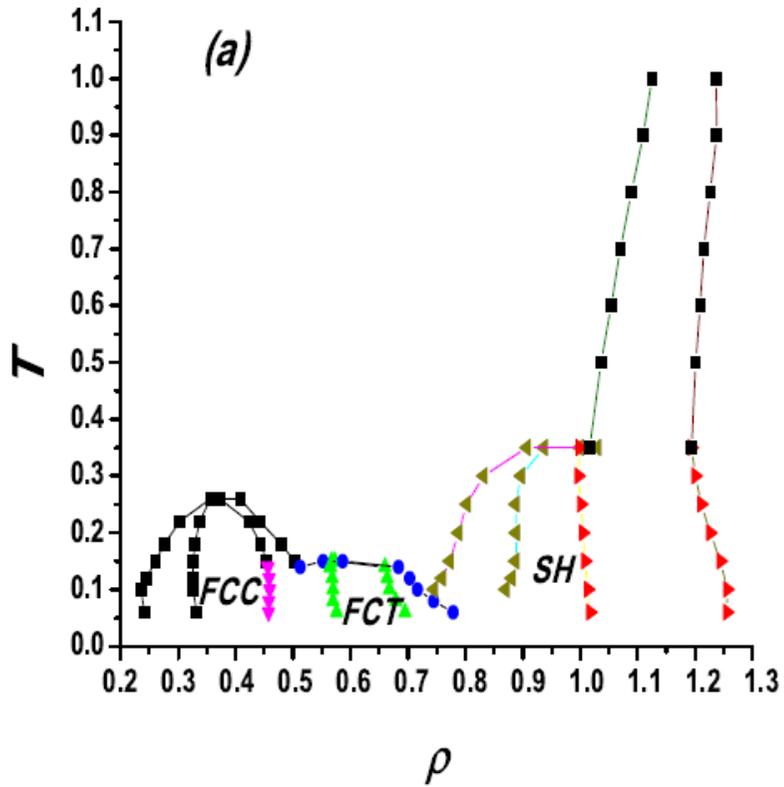


$$\sigma_1 = 1.15 \quad w = 0.4$$

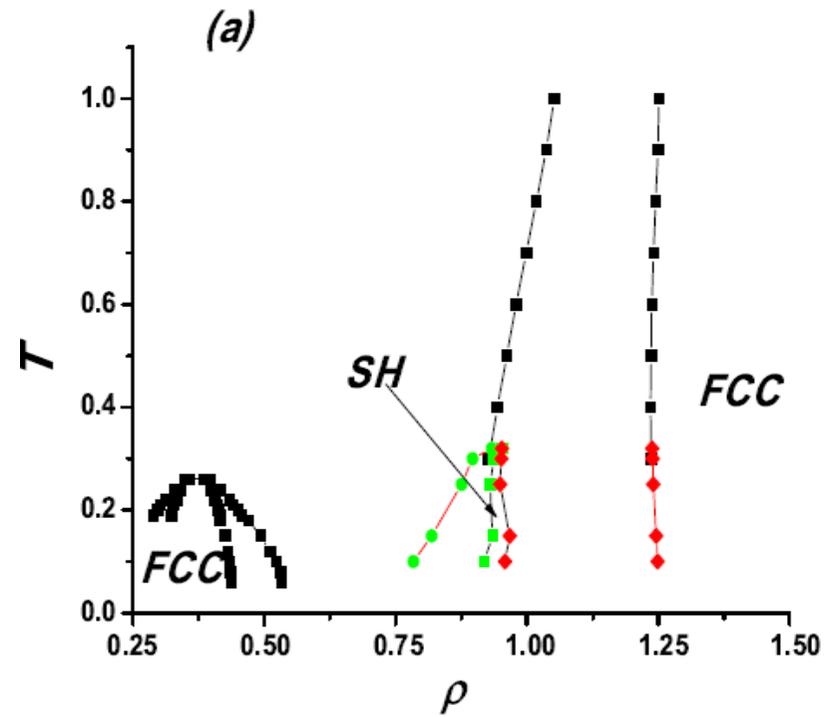


$$\sigma_1 = 1.15 \quad w = 0.6$$

Влияние притяжения на фазовые диаграммы

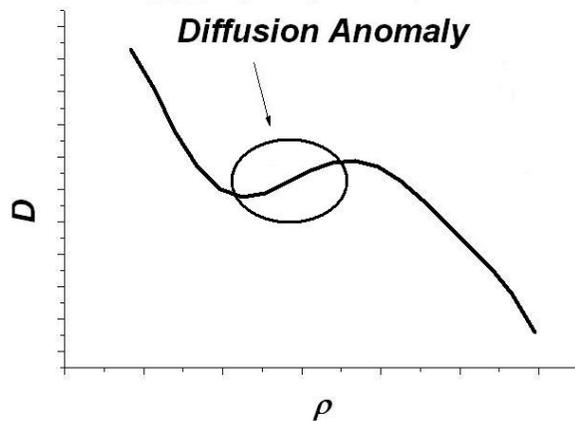


$$\sigma_1 = 1.35 \quad w = 0.2$$

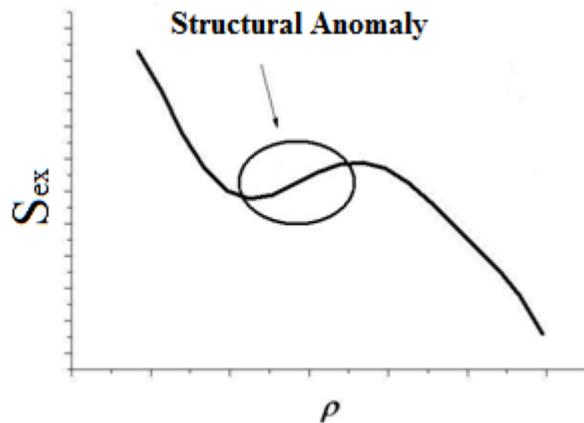


$$\sigma_1 = 1.35 \quad w = 0.4$$

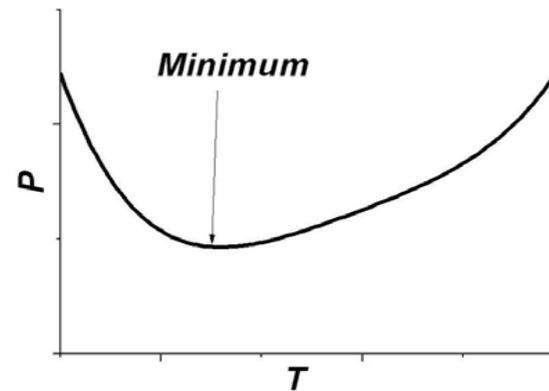
Аномальное поведение



аномалия диффузии



структурная аномалия



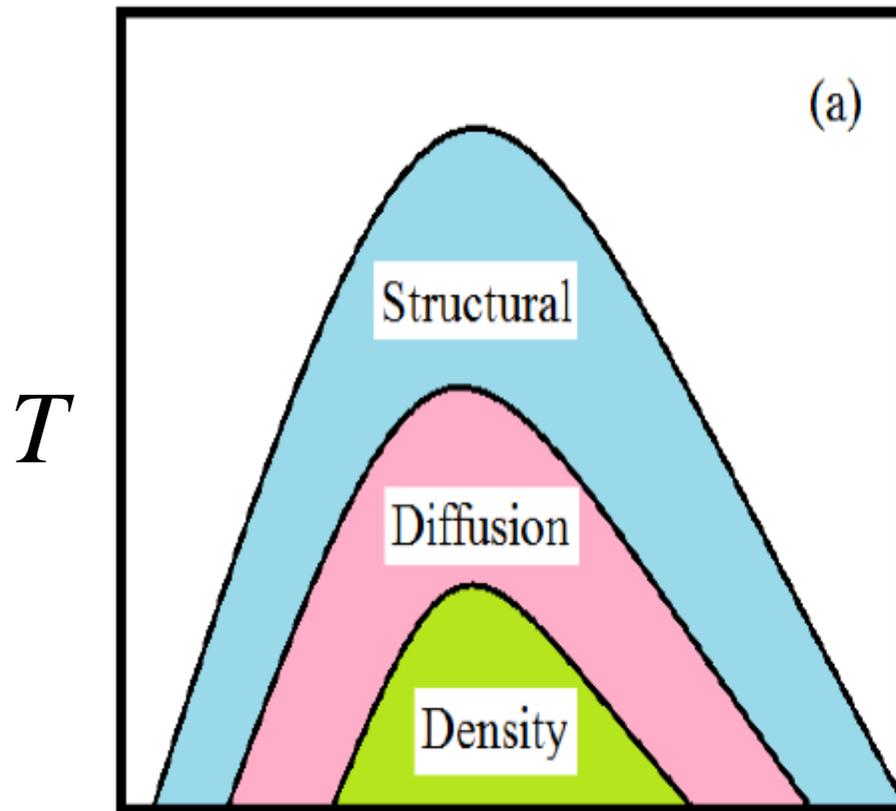
аномалия плотности

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\alpha_P}{\kappa_T}$$

α_P - коэф. теплового расширения

$\kappa_T > 0$ - коэф. изотермич. сжимаемости

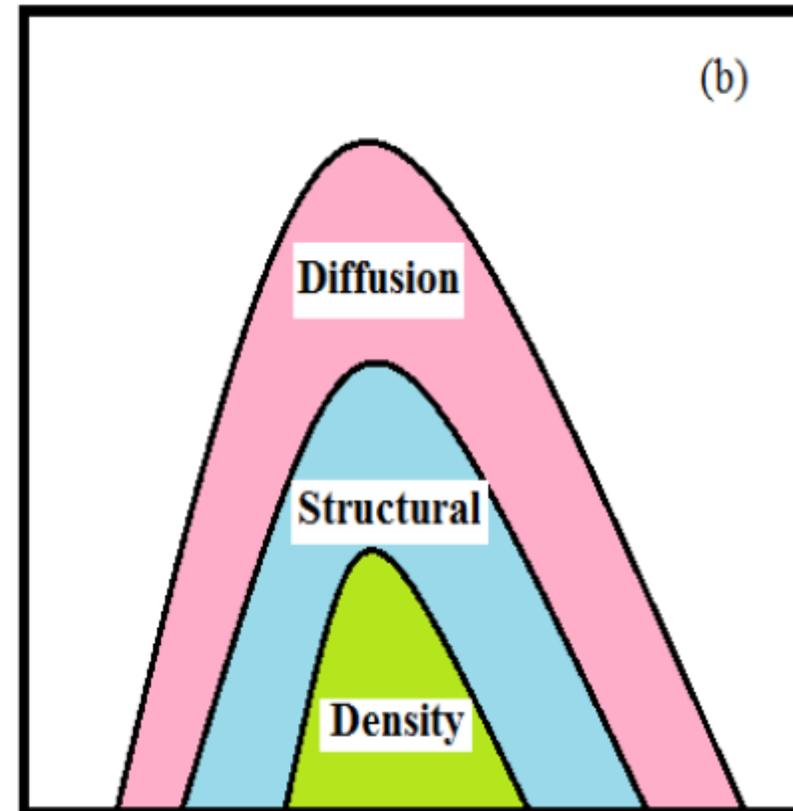
Аномальное поведение



ρ

Вода

J.R. Errington & P.G. Debenedetti,
Nature, 409, 318 (2001)



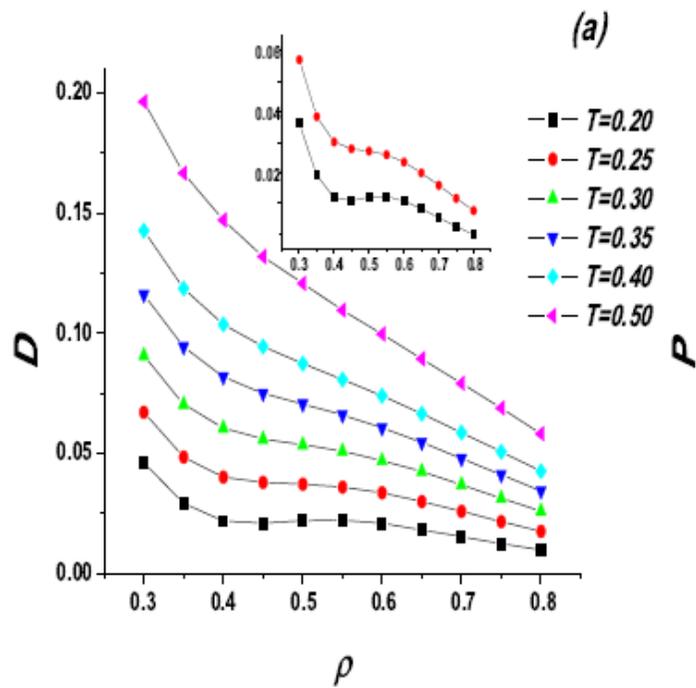
ρ

Жидкий кремнезем

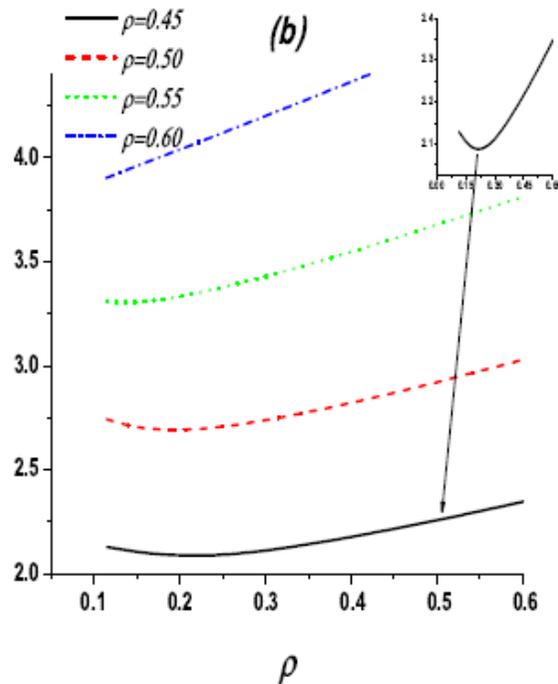
M.S. Shell et al, Phys. Rev.
E, 66, 011202 (2002)

Аномальное поведение

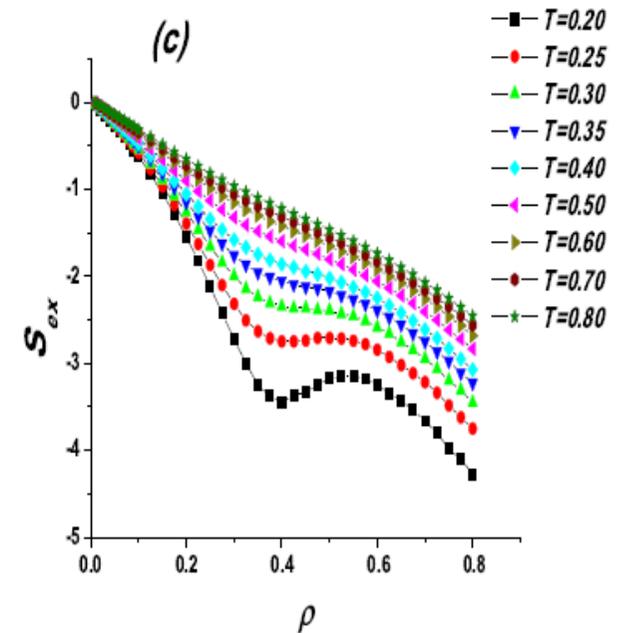
$$\sigma_1 = 1.35$$



аномалия диффузии



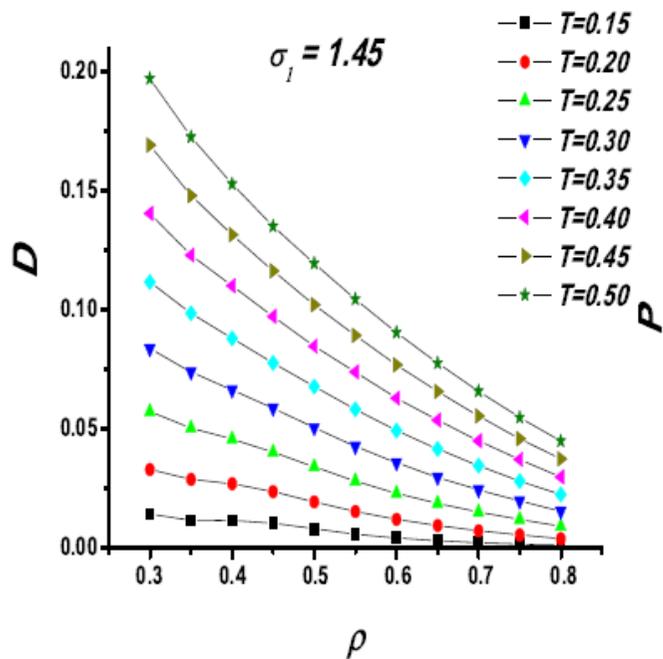
аномалия плотности



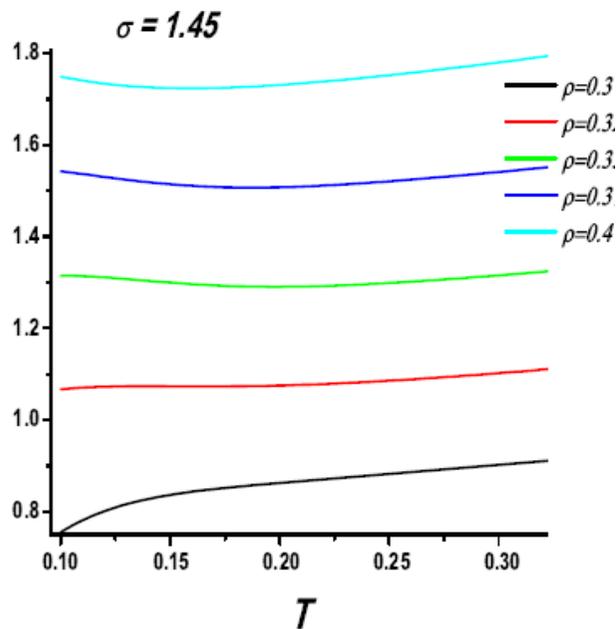
структурная аномалия

Аномальное поведение

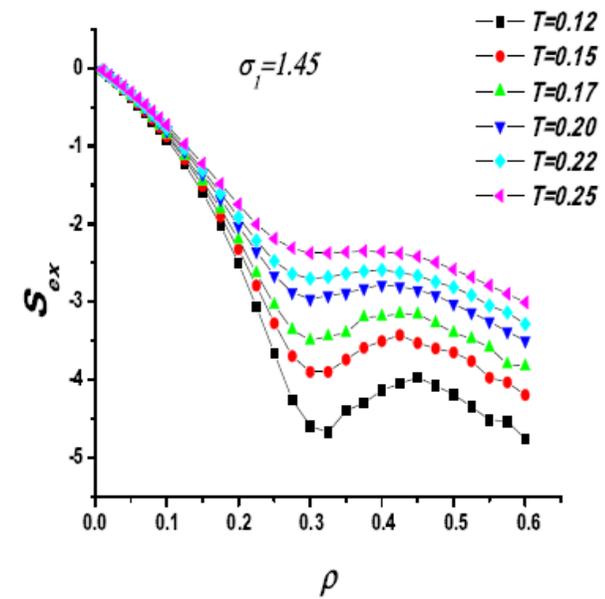
$$\sigma_1 = 1.45$$



аномалия диффузии



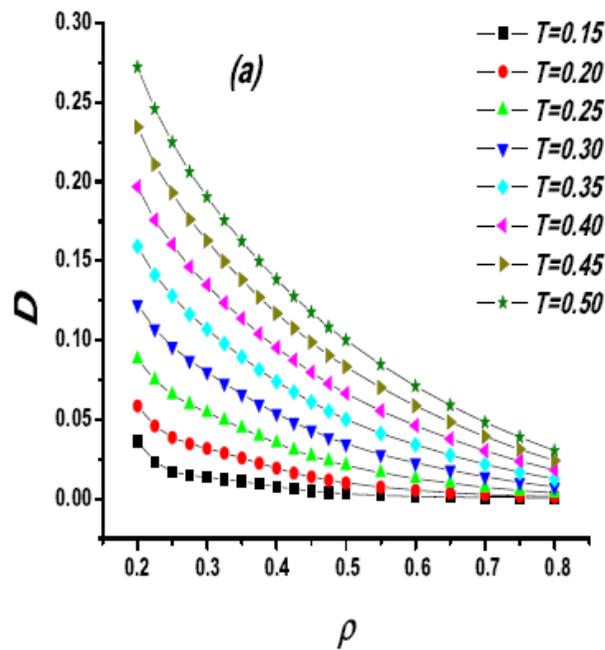
аномалия плотности



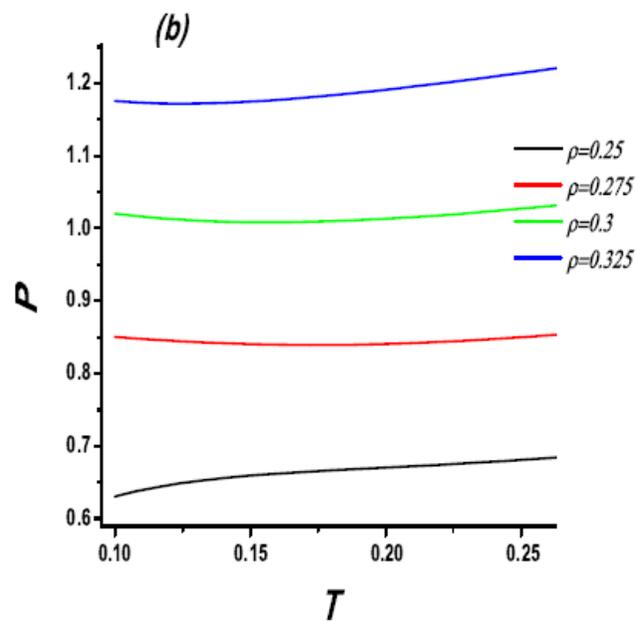
структурная аномалия

Аномальное поведение

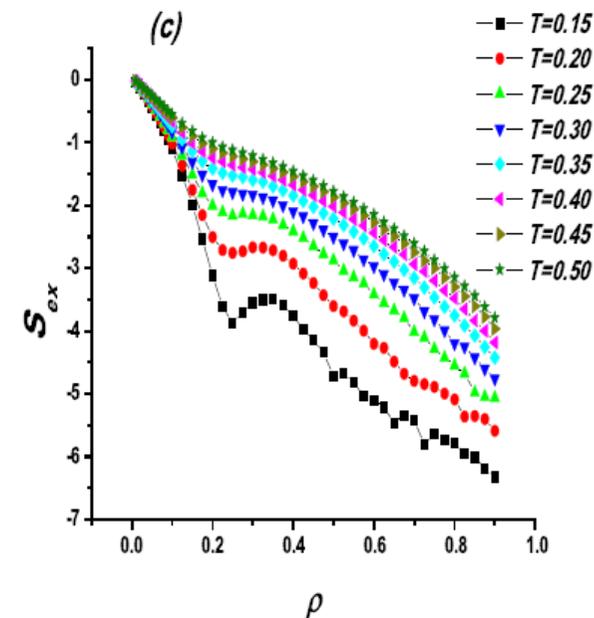
$$\sigma_1 = 1.55$$



аномалия диффузии



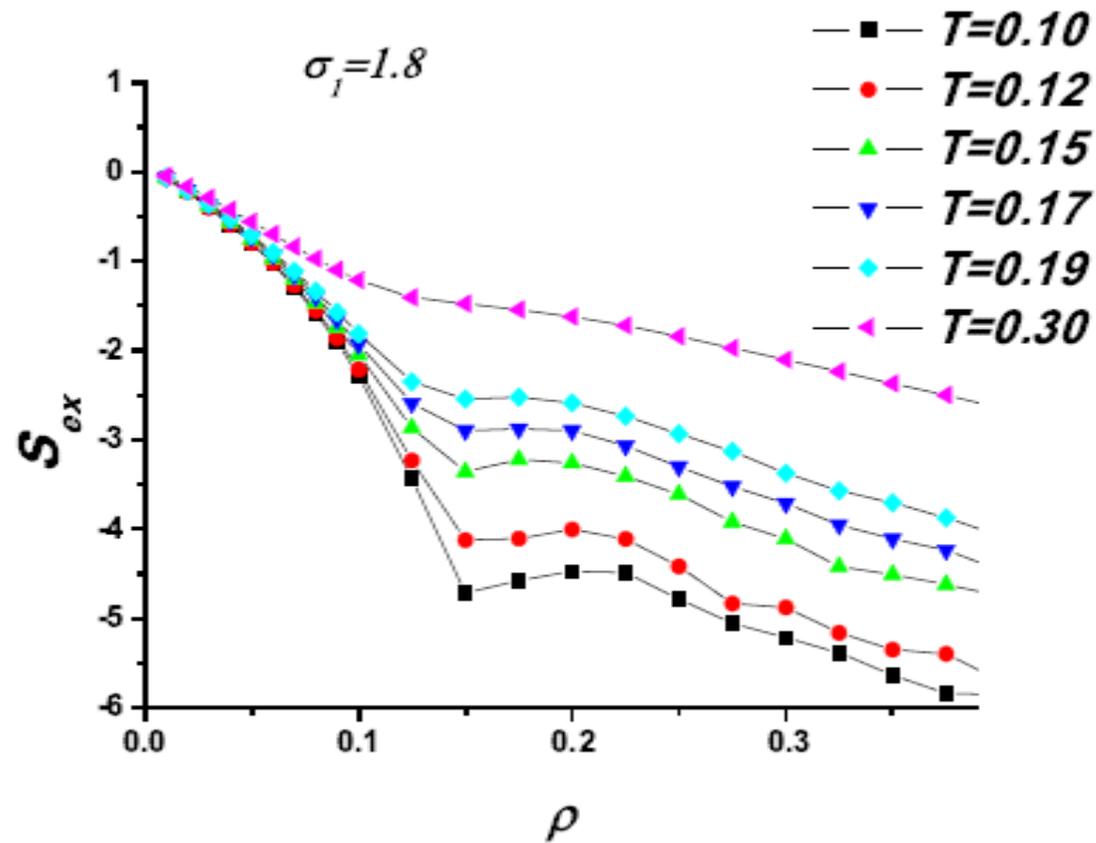
аномалия плотности



структурная аномалия

Аномальное поведение

$$\sigma_1 = 1.8$$

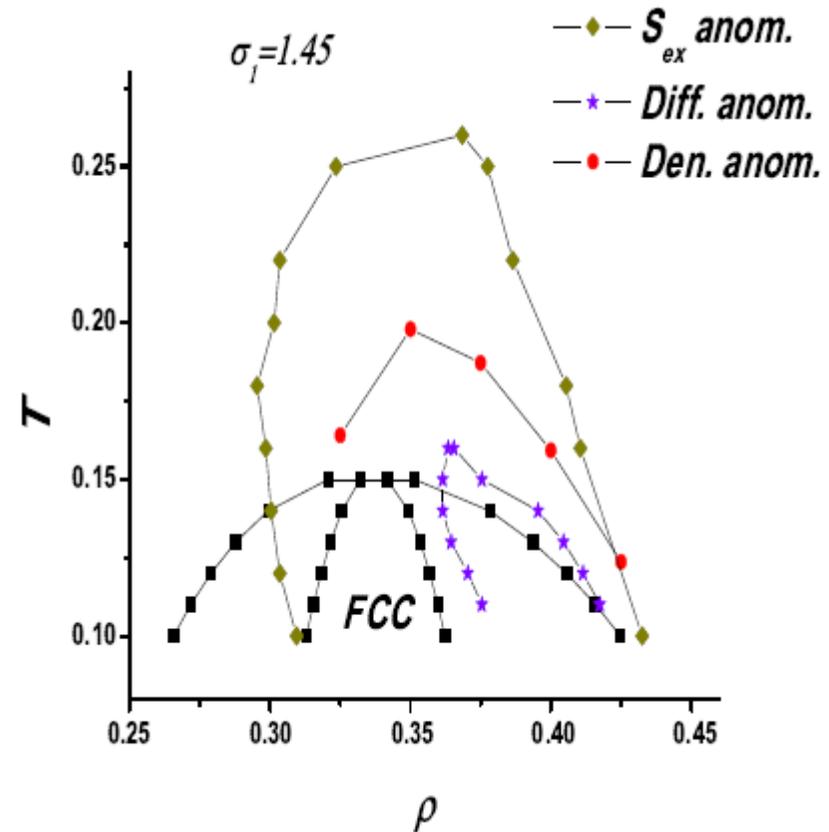
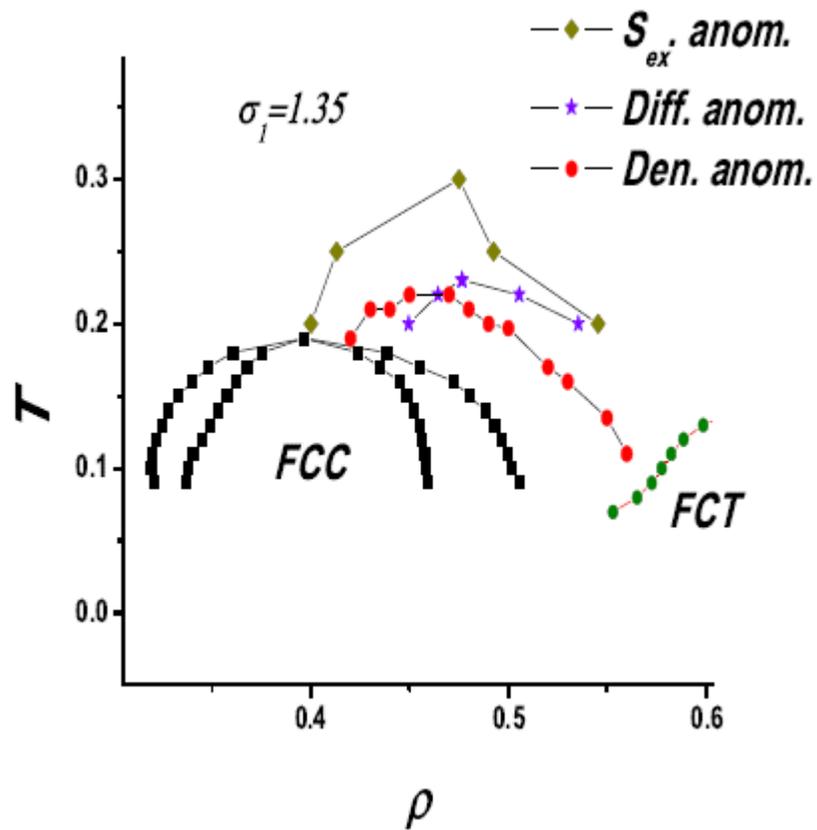


структурная аномалия

Положение аномальных областей на фазовой диаграмме

$$\sigma_1 = 1.35$$

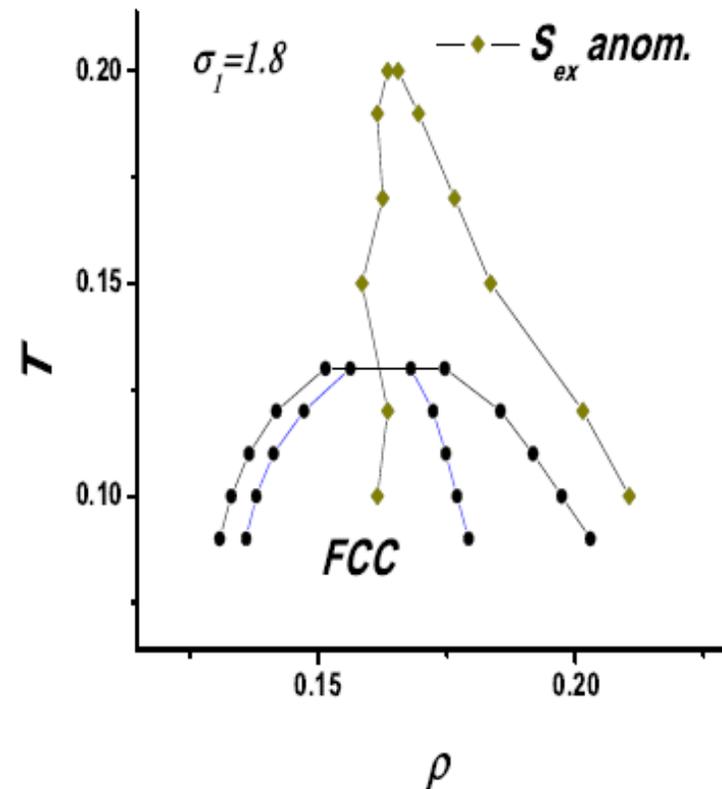
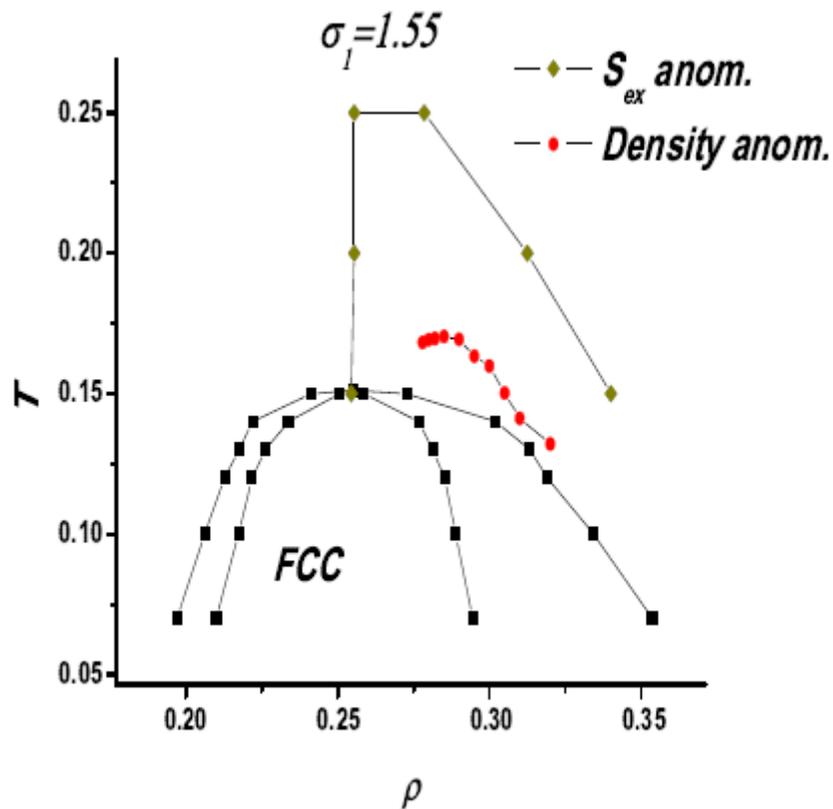
$$\sigma_1 = 1.45$$



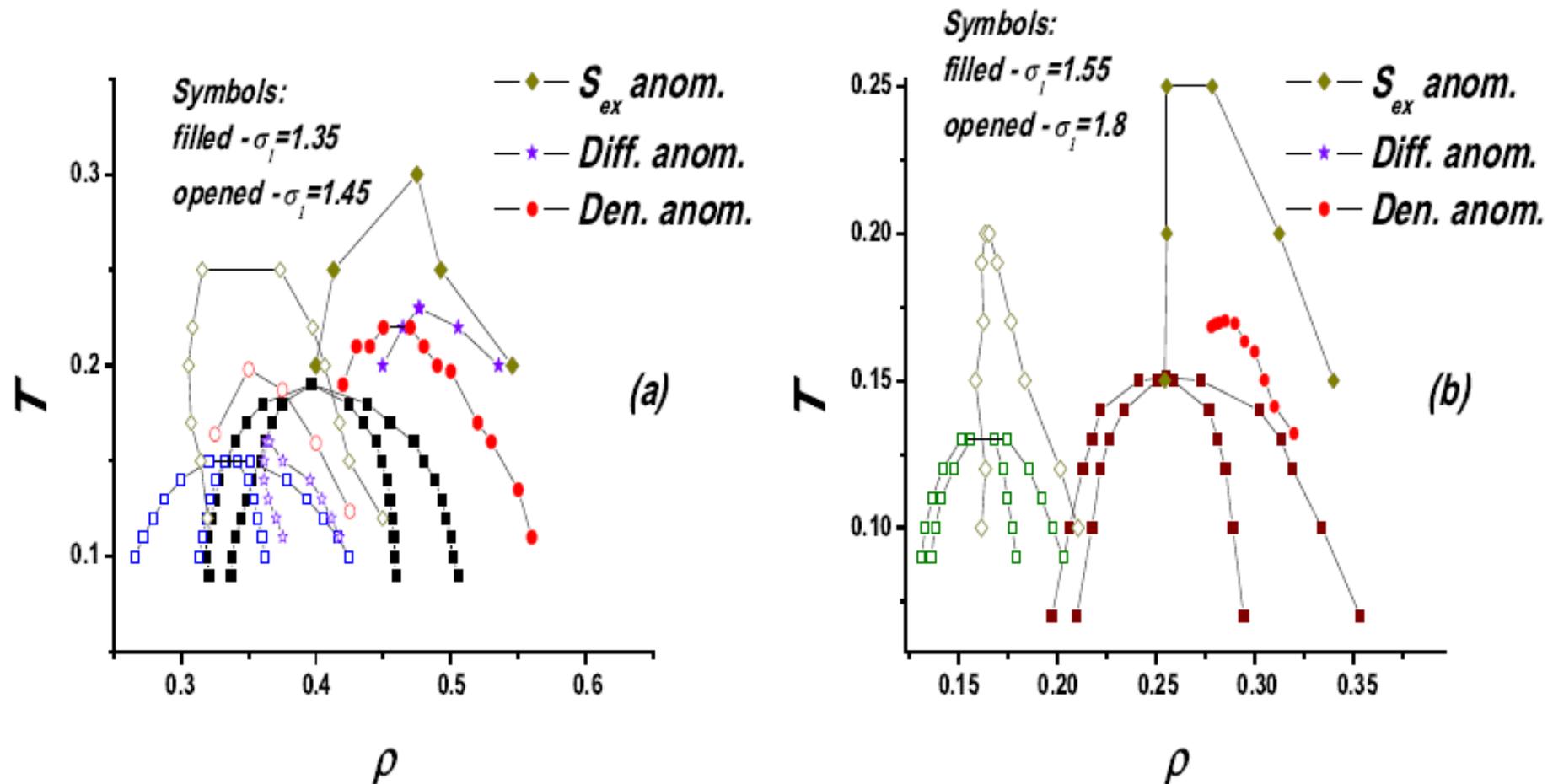
Положение аномальных областей на фазовой диаграмме

$$\sigma_1 = 1.55$$

$$\sigma_1 = 1.8$$



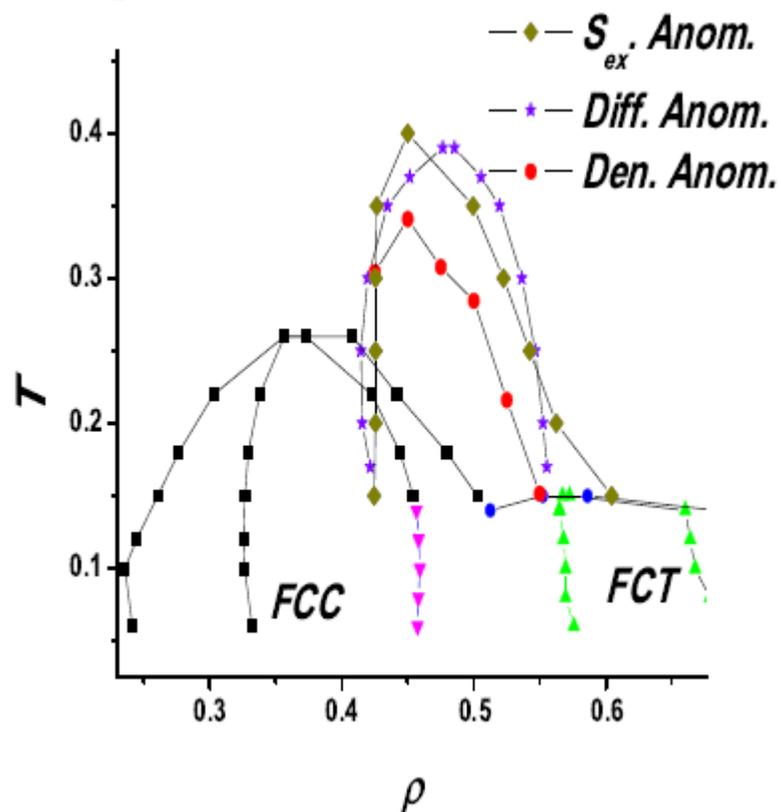
Положение аномальных областей на фазовой диаграмме: сравнение



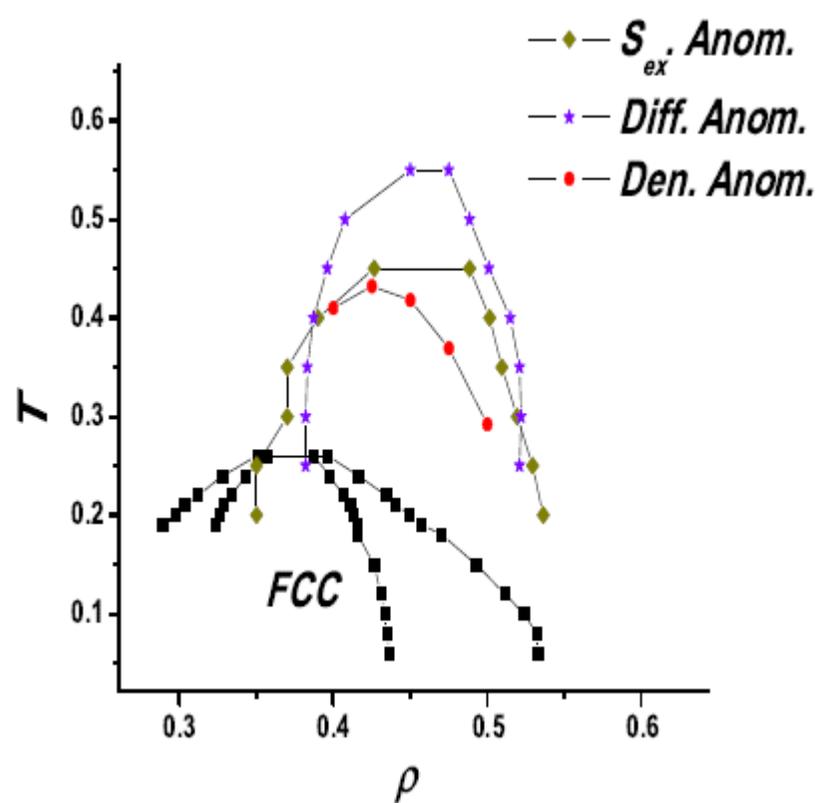
Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, J. Chem. Phys. 135, 234502 (2011)

Положение аномальных областей на фазовой диаграмме: системы с притяжением

$$\sigma_1 = 1.35 \quad w = 0.2$$



$$\sigma_1 = 1.35 \quad w = 0.4$$



Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, Phys. Rev. E 87, 042122 (2013)

Положение аномальных областей на фазовой диаграмме

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = \rho^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T.$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T > 0.$$

$$s^{\text{ex}} = s - s^{\text{ig}}, \quad s^{\text{ig}} = -\ln \rho + c(T)$$

$$\left(\frac{\partial S_{\text{ex}}}{\partial \ln \rho}\right)_T > c,$$

- Условие возникновения аномалий

$c=0$ - структурная аномалия

$c=1$ - аномалия плотности

Соотношение Розенфельда

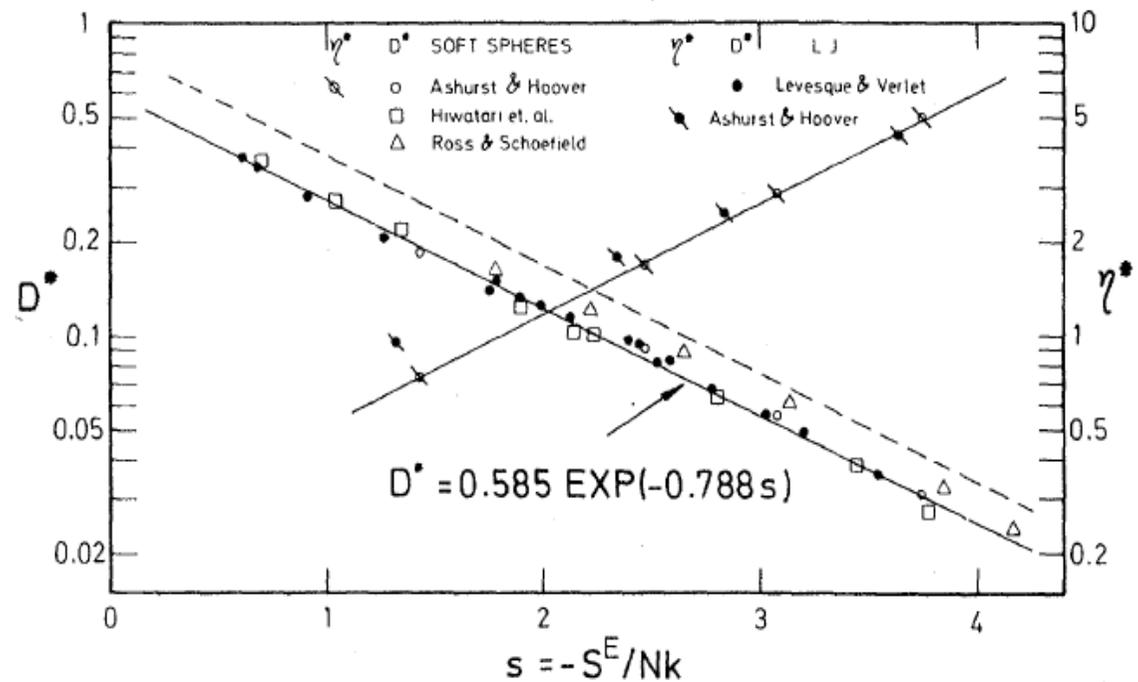
Ya. Rosenfeld, Phys. Rev. A, 12, 2545 (1977)

$$X^* = ae^{-bS_{ex}} \quad \text{- Соотношение Розенфельда}$$

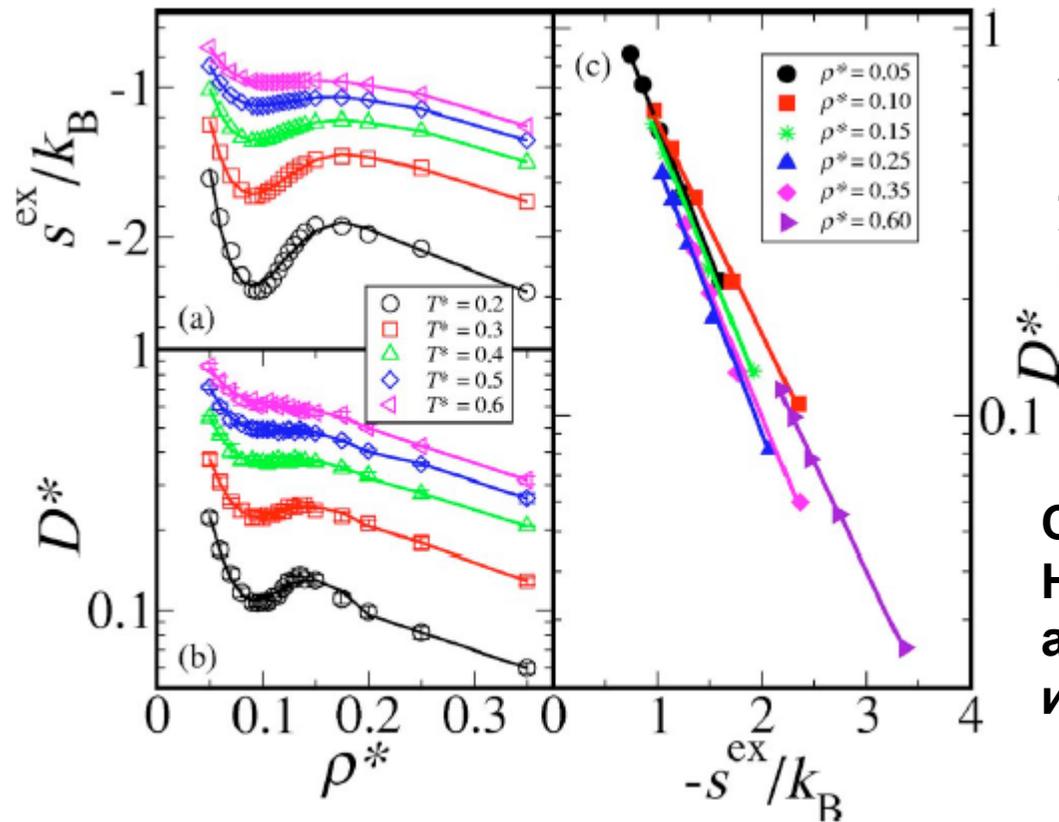
X^* – безразмерный
кинетический
коэффициент
жидкости
(коэф. диффузии,
вязкость,
теплопроводность)

$$D^* = D \frac{\rho^{1/3} m^{1/2}}{T^{1/2}}$$

$$\eta^* = \eta \frac{\rho^{-2/3}}{(mT)^{1/2}}$$



Соотношение Розенфельда в системах с аномальным поведением



Утверждается применимость Соотношения Розенфельда к Жидкостям с аномальным поведением.

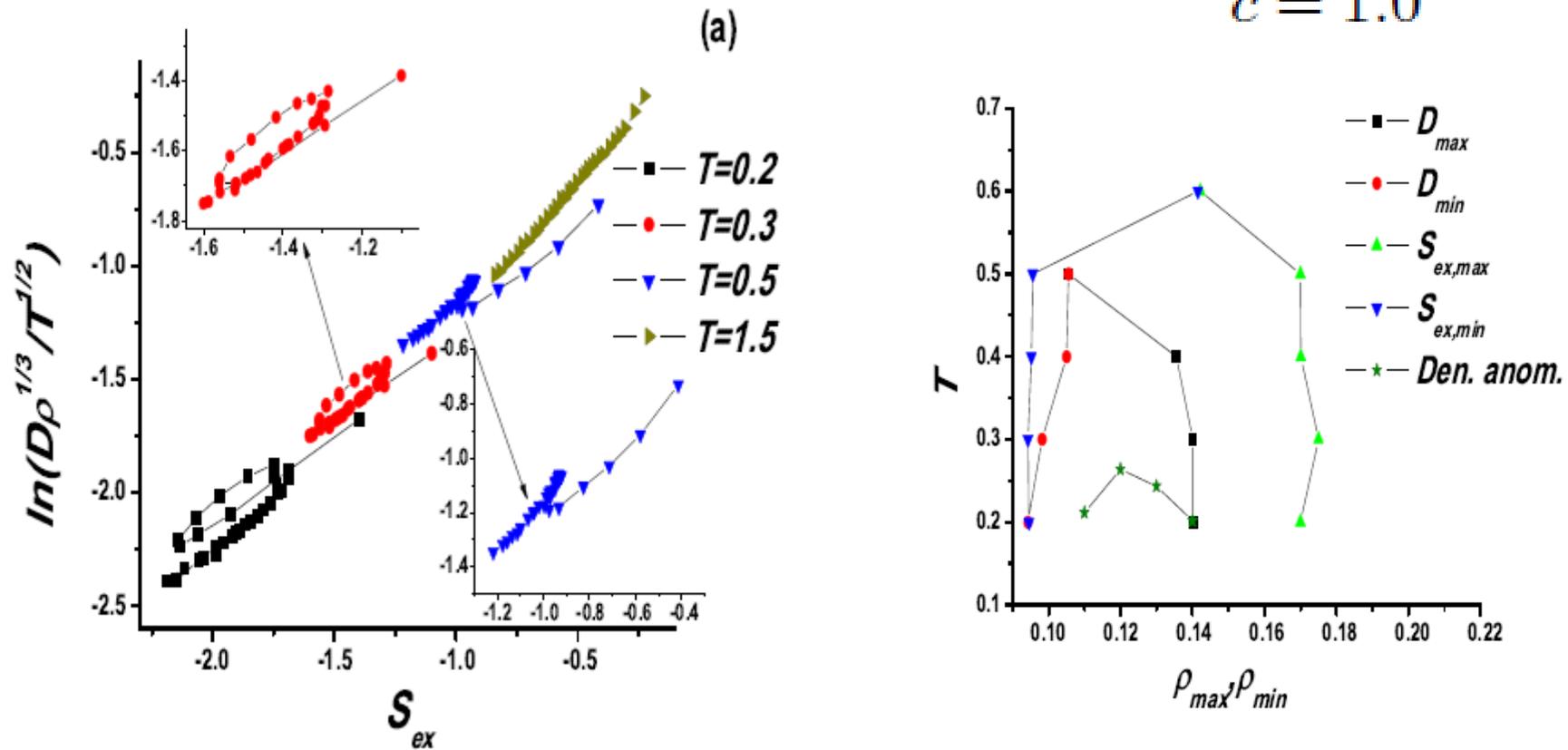
Следствие: если в системе Наблюдается структурная аномалия, то должна быть и аномалия диффузии.

J. Mittal, J.R. Errington and Th.M. Truskett, J. Chem. Phys., 125, 076102 (2006)

Соотношение Розенфельда в системах с аномальным поведением: система ЛД+Гаусс

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a\epsilon \cdot \exp \left(-\frac{1}{c^2} \frac{r - r_0}{\sigma_0} \right) \quad a = 5.0, \quad r_0/\sigma = 0.7$$

$$c = 1.0$$

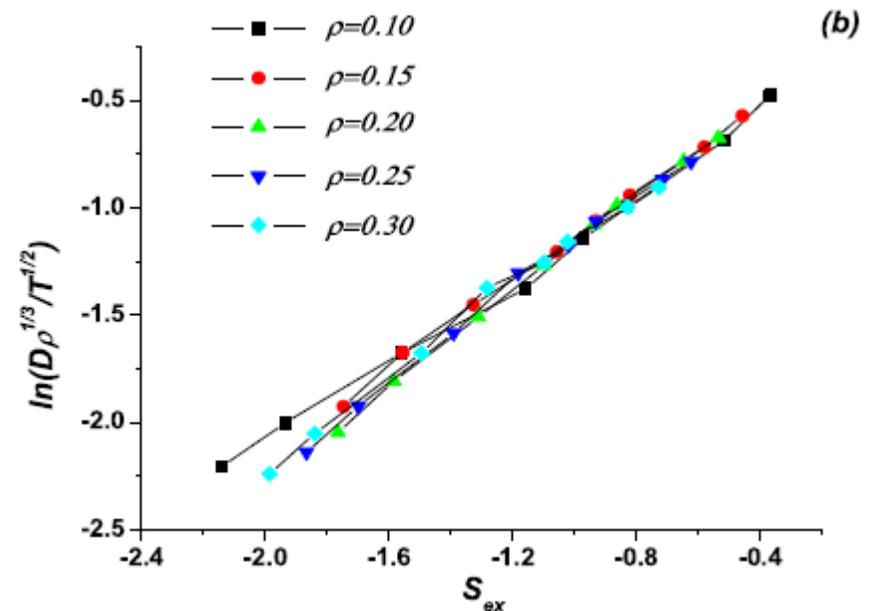
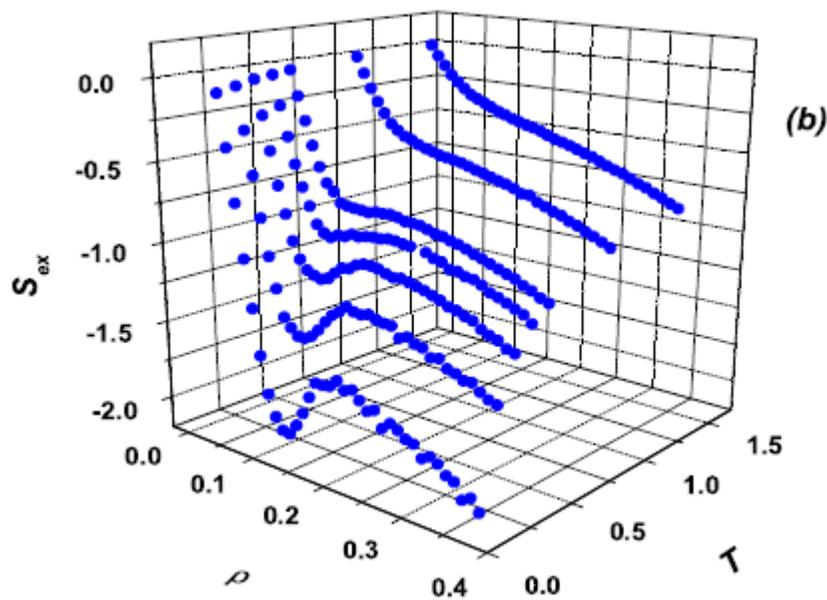


Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, Phys. Lett. A 375 2181–2184 (2011)

Соотношение Розенфельда в системах с аномальным поведением: система ЛД+Гаусс

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a\epsilon \cdot \exp \left(-\frac{1}{c^2} \frac{r - r_0}{\sigma_0} \right) \quad a = 5.0, \quad r_0/\sigma = 0.7$$

$$c = 1.0$$



Yu. D. Fomin and V. N. Ryzhov, Phys. Lett. A 375 2181–2184 (2011)

Выводы

1. Изучена зависимость фазовых диаграмм и аномального поведения систем с потенциалами с отрицательной кривизной от параметров потенциала

2. Показано, что в рамках одной модели могут реализовываться различные взаимные расположения аномальных областей. Это позволило объяснить отличие расположения аномальных областей жидкого кремнезема от такового в большинстве исследованных аномальных жидкостей

3. Изучена применимость соотношения Розенфельда к жидкостям с аномальным поведением. Показано, что выполнимость соотношения Розенфельда зависит от «траектории» в пространстве термодинамических параметров