

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

На правах рукописи

НАСЫРОВ АРТУР ДАМИРОВИЧ

Обобщенный интерполяционный метод расчета парных корреляционных функций
в классических жидкостях и мягкой материи

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Юрченко Станислав Олегович

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Перечень сокращений и обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Корреляции в классических равновесных и неравновесных жидкостях.	
Методы расчета парных корреляционных функций	13
1.1. Функция радиального распределения: связь молекулярной структуры, межмолекулярных взаимодействий и термодинамических свойств	13
1.2. Методы расчета парных корреляций в классических системах	22
1.2.1. Уравнение Орнштейна–Цернике в однородных системах	22
1.2.2. Иерархия Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона для описания многочастичных ансамблей	33
1.2.3. Интерполяционный метод кратчайших графов	37
1.3. Выводы по Главе 1	40
Глава 2. Интерполяционный метод для расчета парных корреляционных функций в жидкостях	
2.1. Теория интерполяционного метода для жидкостей	43
2.2. Описание рассмотренных моделей и расчетов методом молекулярной динамики	47
2.2.1. Двумерные системы: равновесные и активные жидкости, идеальный газ, моделирование клеточных систем	47
2.2.2. Трехмерные системы: классическая жидкость, трёхмерные системы железа и ртути	51
2.2.3. Моделирование систем фазового расслоения	52
2.2.4. Эксперименты с коллоидными частицами	53
2.3. Работа интерполяционного метода в двумерных жидкостях различной природы. Проверка метода интерполяционного метода для жидкостей на экспериментах с коллоидными частицами во внешних полях	55

2.3.1. Разложение парной корреляционной функции по корреляционным пикам в жидкостях различной природы, включая экспериментальную коллоидную жидкость	56
2.3.2. Результаты и точность работы интерполяционного метода . .	60
2.4. Обобщение интерполяционного метода на трехмерные жидкости . .	62
2.5. Применение интерполяционного метода для исследования структурных характеристик многочастичных ансамблей и классификации корреляций в жидкостях	64
2.6. Применение интерполяционного метода на системе фазового расслоения конечного размера	70
2.7. Выводы по Главе 2	75
Глава 3. Фазовые явления активной неравновесной материи	78
3.1. Методы исследований: расчеты методом молекулярной динамики и метод распознавания фаз	80
3.2. Бифуркации и гистерезис ансамбля активных частиц с межчастичным притяжением	83
3.3. Выводы по Главе 3	88
Общие выводы и заключение	90
Список литературы	92

Перечень сокращений и обозначений

В настоящей рукописи применяют следующие сокращения и обозначения:

МД – молекулярная динамика

ЛД – парный межчастичный модельный потенциал Леннарда-Джонса

ОСП – обратно степенной парный межчастичный модельный потенциал

ИМ – интерполяционный метод

ББГКИ – теория Боголюбова-Борна-Кирквуда-Ивона

ОЦ – теория Орнштейна-Цернике

ПКФ – парная корреляционная функция

ФКС – физика конденсированного состояния

МИПС – фазовое разделение вызванное подвижностью (от англ. Motility Induced Phase Separation)

ТФП – теория функционалов плотности

СКО – среднеквадратическое отклонение

ЕАМ – многочастичный потенциал встроенного атома (от англ. Embedded Atom Model)

Hg – ртуть

Fe – железо

EXAFS-спектроскопия – спектроскопия расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения (от англ. Extended X-ray Absorption Fine Structure)

DPMD – молекулярная динамика с глубоким потенциалом (от англ. Deep Potential Molecular Dynamics)

Активные системы или активная материя (от англ. Active system, active matter) – неравновесные системы, частицы которых способны конвертировать внутреннюю энергию или энергию неравновесия в кинетическую энергию и тем самым приводят себя в движение, демонстрируя уникальные типы динамики. Данные частицы начинают двигаться под действием силы, возникающей в результате неравновесного взаимодействия с окружающей средой, либо за счет строения частицы. Частицы в активной материи называются активными или самодвижущимися (от англ. Active particle, self-propeller particle), сила под действием которой осуществляется движение частиц, называется активной (от англ. Active force), а магнитуа данной силы – активностью (от англ. Activity).

Введение

Актуальность. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных конденсированных систем, включая классические жидкости и конденсированную мягкую материю (в т.ч. пониженной размерности), прогнозирование изменения их физических свойств в зависимости от внешних условий представляет собой актуальную задачу физики конденсированного состояния. В особенности стоит подчеркнуть важность разработки методов расчета корреляций в классических жидкостях и комплексных флюидах, т.н. мягкой конденсированной материи (молекулярные жидкости и эмульсии, биологические коллоидные системы, допускающие описание в терминах классического аппарата физики конденсированного состояния).

Одной из ключевых структурных характеристик конденсированного состояния является функция радиального распределения или парная корреляционная функция $g(r)$ (ПКФ), отражающая пространственную организацию частиц. Функция $g(r)$ играет фундаментальную роль в статистической физике, связывая макроскопические термодинамические свойства с межчастичными взаимодействиями (в приближении парных взаимодействий) и позволяя вычислять давление, изотермическую сжимаемость и внутреннюю энергию в рамках вириальных уравнений. ПКФ также является ключевым объектом теории флуктуаций и необходима для интерпретации экспериментальных и численных данных. Задача вычисления $g(r)$ хорошо изучена для разреженных газов, однако для жидкостей и плотных систем остаётся существенно более сложной. Интегральные уравнения Орнштейна-Цернике (ОЦ) с разными замыкающими соотношениями обладают сильно ограниченной точностью и требуют заранее неизвестных замыкающих соотношений. Применение иерархии Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона также осложнено необходимостью заранее неизвестных замыкающих соотношений и высокой вычислительной сложностью. Методы расчета парных корреляций в жидкостях остаются недостаточно проработанной областью физики классического конденсированного состояния.

В настоящее время основным инструментом поиска $g(r)$ в жидкостях остаются методы молекулярной динамики и Монте-Карло, требующие значительных вычислительных ресурсов и не предоставляющие аналитически параметризованных аппроксимаций для парных корреляционных функций. Вследствие этого в

теоретических и экспериментальных исследованиях часто применяются упрощённые модели или численные данные, что ограничивает точность анализа, особенно вблизи линии плавления (кристаллизации) и в комплексных флюидах. Таким образом, разработка новых аналитических и вычислительно эффективных методов описания парных корреляционных функций в жидкостях остаётся актуальной задачей современной физики конденсированного состояния.

Степень разработанности темы диссертации. Степень разработанности темы, связанной с описанием парной корреляционной функции $g(r)$ в жидкостях, имеет длительную историю в статистической физике конденсированного состояния. Первые систематические представления о радиальной функции распределения были сформулированы в работах Дж. Гиббса, где $g(r)$ введена как ключевая характеристика пространственной структуры многочастичных систем. Существенный этап развития теории связан с уравнением Орнштейна–Цернике, установленным Л. Орнштейном и Ф. Цернике, связывающим полную и прямую корреляционные функции. Параллельно развивалась иерархия уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ), обеспечивающая строгое описание многочастичных распределений и связь структурных и термодинамических характеристик жидкости. Значительный вклад внесли работы по вириальному разложению и теории флуктуаций, установившие связь $g(r)$ с макроскопическими термодинамическими величинами. Для разреженных газов и слабо взаимодействующих систем аналитические выражения $g(r)$ получаются в рамках кинетической теории и разложений по плотности, включая подходы Больцмана–Уленбека–Ферми. В кристаллических системах $g(r)$ вычисляется суммированием по узлам решётки с учётом фононных возбуждений, а также в рамках интерполяционных подходов, основанных на кратчайших графах. Для плотных жидкостей основными методами остаются молекулярная динамика, Монте-Карло моделирование и решения интегральных уравнений статистической физики, включая уравнение Орнштейна–Цернике с различными замыканиями. В настоящее время $g(r)$ представляет собой важный междисциплинарный инструмент физики конденсированного состояния, используемый при решении широкого круга задач — от анализа структуры и термодинамики жидкостей до разработки новых методов численного моделирования и интерпретации экспериментальных данных в химии и материаловедении. Вместе с тем, несмотря на значительный прогресс в применении $g(r)$, развитию универсальных и вычислительно эффективных методов её расчёта уделяется сравнительно меньшее

внимание, особенно в контексте сложных жидкоподобных систем, неравновесных сред и систем с нетривиальными типами взаимодействий.

Цель диссертационной работы – проверить применимость интерполяционного метода (ИМ) для расчета парной корреляционной функции в широком классе физических систем, включая двумерные и трёхмерные, классические и комплексные жидкости разной природы с разными типами межчастичных взаимодействий.

Задачи диссертации:

1. Проверить применимость интерполяционного метода для восстановления парных корреляционных функций в двумерных и трёхмерных жидкостях с парными и многочастичными типами межчастичных взаимодействий.
2. Провести экспериментальную проверку интерполяционного метода на основе данных о коллоидных частицах во внешних вращающихся электрических полях.
3. Разработать на основе интерполяционного метода подход восстановления парной корреляционной функции однородного состояния на основе данных о кластере конечного размера.
4. Продемонстрировать работу интерполяционного метода на активных живых системах мягкой материи и изучить влияние подвижности частиц на вид фазовой диаграммы неравновесных систем с межчастичным притяжением.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые продемонстрирована универсальность нового интерполяционного метода расчета парных корреляционных функций в широком классе двумерных флюидов, включая монослойные классические жидкости, агентные клеточные модели и мягкую материю с управляемым взаимодействием во внешних электрических вращающихся полях.
2. Впервые получено экспериментальное подтверждение ключевых положений интерполяционного метода для жидкостей.
3. Впервые выполнено обобщение интерполяционного метода на объемные (трехмерные) жидкости, с разными типами межчастичных взаимодействий, многочастичные взаимодействия по модели встроеного атома.

4. Продемонстрирована возможность восстановления парной корреляционной функции однородного состояния систем на основе данных о кластере конечного размера.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментально подтверждены основополагающие принципы интерполяционного метода для расчета парных корреляционных функций в широком классе двумерных жидкостей.
2. Интерполяционный метод применим к трёхмерным жидкостям с парными и многочастичными взаимодействиями.
3. В рамках интерполяционного метода парная корреляционная функция однородного состояния восстанавливается по данным для систем конечного размера.

Методология и методы исследований. Основу решения сформулированных задач составляют современные методы физики конденсированного состояния, статистической физики, химической физики, физики мягкой материи, физики активной материи и компьютерного моделирования. Расчеты методом МД выполнены в открытых программных пакетах LAMMPS и HOOMD-Blue. Моделирование клеточных тканей выполнено в открытом программном пакете CompuCell3D. Постобработка результатов моделирования и экспериментов выполнена с использованием программных кодов, реализованных на Python3 / C++ / CUDA автором настоящей диссертации.

Достоверность научных результатов подтверждается корректностью использования методов физики конденсированного состояния и методов вычислительной физики (в частности, методов молекулярной динамики); полученные результаты согласуются с ранее известными результатами, представленными в литературе; результаты моделирования методом молекулярной динамики, результаты моделирования клеточных тканей воспроизводимы и устойчивы к изменениям основных параметров. Кроме того, достоверность результатов подтверждается согласованностью результатов, полученных на основе разных подходов, включающих теоретические, вычислительные и экспериментальные методы.

Личный вклад автора состоит в разработке программных кодов для проведения расчетов, подготовке и проведении компьютерных моделирований, постобработке результатов моделирования методом молекулярной динамики, участии

в постобработке экспериментальных результатов, в разработке теоретических моделей, сопоставлении результатов теории, моделирования и экспериментов и последующем анализе и интерпретации результатов. Все основные результаты получены автором лично, либо при непосредственном участии.

Теоретическая значимость. Обобщённый и проверенный на экспериментальных данных интерполяционный метод расчета парной корреляционной функции $g(r)$ в классических жидкостях различной природы позволяет по-новому теоретически проанализировать двумерные и трёхмерные системы, а также системы с многочастичными и дальнodelствующими взаимодействиями, включая равновесные и неравновесные активные жидкости. Выявленные пределы универсальности структурных характеристик, связанные с ближайшими корреляционными оболочками, где асимметрия и эксцесс корреляционных пиков отклоняются от газоподобного поведения, указывают на существование характерного пространственного масштаба, разделяющего газоподобные и кристаллоподобные режимы корреляций, что вносит вклад в развитие физики жидкости. Продемонстрированная возможность восстановления парной корреляционной функции однородного состояния систем на основе данных о кластере конечного размера вводит физически-обоснованный подход к определению т.н. физически-малого объема, в котором формируются свойства жидкостей разной природы. Обнаруженная роль подвижности частиц в изменении фазовой диаграммы, возникновение новых областей фазового поведения, доменов параметров, в которых сосуществуют три фазы и возникает бифуркационное и гистерезисное поведение системы вносит вклад в неравновесную физику классического конденсированного состояния.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности применения предложенного интерполяционного метода для вычислительно эффективного восстановления парной корреляционной функции $g(r)$ в широком классе жидких и неупорядоченных систем. Предложенный подход может быть использован при обработке экспериментальных данных рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также спектроскопических методов, включая EXAFS (спектроскопия расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения от англ. Extended X-ray Absorption Fine Structure), для исследования структуры жидкостей, стеклообразных и других неупорядоченных материалов.

Результат диссертационной работы представляет собой решение актуальной задачи физики конденсированного состояния – разработка нового подхода к

анализу структур и корреляций жидкостей, а также его проверка на разных системах, включая эксперименты с коллоидными частицами во внешних вращающихся электрических полях и системы биологических клеток.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на 10 российских и международных конференциях:

1. Всероссийская конференция «Необратимые процессы в природе и технике» (г. Москва, 2021, 2025),
2. Школа-конференция молодых ученых «Проблемы физики твердого тела и высоких давлений» (г. Сочи, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025),
3. Международная конференция «Физика. СПб.» (г. Санкт-Петербург, 2022)
4. Международная молодежная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Федеральная территория «Сириус», 2021, 2023)

Публикации. Основные научные результаты диссертации отражены в 7 научных работах, из них 7 статей в научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и Международные реферативные базы данных и системы цитирования (Scopus/WoS). Среди научных изданий, в которых опубликованы результаты диссертации ведущие мировые журналы (все журналы на момент опубликования работ входили в Q1 Scopus/WoS), такие как Physical Review E, Journal of Molecular Liquids, The Journal of Chemical Physics.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения, содержит 113 страниц, 37 рисунка и 2 таблицы. Список литературы включает 209 источников.

В **Введении** кратко обосновывается актуальность работы, формируется цель, перечисляются положения выносимые на защиту, указывается научная новизна, достоверность, практическая и фундаментальная значимость результатов, личный вклад автора, апробация и содержание по главам.

Глава 1 является обзорной: рассматривается роль парной корреляционной функции в физике конденсированного состояния, ее связь с термодинамическими параметрами системы, например энергией, давлением. Кратко изложены теория Орнштейна-Цернике (ОЦ), теория Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона

(ББГКИ) и теория интерполяционного метода (ИМ) кратчайших графов для описания парных корреляционных функций в кристаллах. Представлены актуальные научные результаты в области физики конденсированного состояния (ФКС), полученные с использованием парной корреляционной функции.

Глава 2 посвящена обобщению и широкомасштабному тестированию ранее разработанного интерполяционного метода для жидкостей. Показана теория ИМ для жидкостей, продемонстрирована работа ИМ на различных двумерных неупорядоченных жидкоподобных системах, включая клеточные ткани и активные жидкости. Продemonстрирована работа ИМ для описания парных корреляций в трехмерных Леннард-Джонсовских (ЛД) системах и трехмерных системах с многочастичными взаимодействиями. Проведено экспериментальное подтверждение основополагающих принципов ИМ. Показано, что ИМ позволяет восстанавливать парную корреляционную функцию однородного состояния на основе парной корреляционной функции для кластера конечного размера.

Глава 3 посвящена исследованию фазового расслоения активной системы с межчастичным притяжением. Приводится описание проводимых расчетов методом МД и распознавания фаз. Показана эволюция бинодалей фазовой диаграммы системы активных частиц с межчастичным притяжением, при увеличении активности системы. Изучено гистерезисное поведение системы.

В общих выводах и заключении обобщаются основные результаты диссертации.

Благодарности

Считаю своим долгом выразить глубокую признательность и искреннюю благодарность всем, без чьей поддержки и участия данная работа не могла бы быть выполнена. Прежде всего выражаю благодарность моему научному руководителю Станиславу Олеговичу Юрченко и наставнику Никите Павловичу Крючкову за доверие, ценные научные советы, постоянную поддержку и содействие моему профессиональному развитию. Особую благодарность выражаю моим родителям — Розалии и Дамиру Насыровым — за неизменную поддержку, терпение и веру в меня на протяжении всего пути. Искреннюю признательность выражаю коллективу НОЦ «Мягкая материя и физика флюидов», в особенности Илье Романовичу Денисенко, Ивану Николаевичу Шишкову, Алине Равильевне Красиной, Ранне Радиковне Нафиковой, Анастасии Александровне Симкиной, Александре Васильевне Кохановской и Константину Петровичу Жукову за дружескую и творческую

атмосферу, которая делала совместную работу особенно продуктивной и вдохновляющей. Отдельно выражаю искреннюю благодарность моим друзьям — Егору Юдину, Илье Половинкину, Александру Воробьёву, Артёму Резину и Андрею Лапшинову — за поддержку, вдохновение и веру в меня.

Глава 1. Корреляции в классических равновесных и неравновесных жидкостях. Методы расчета парных корреляционных функций

Радиальная функция распределения или парная корреляционная функция (ПКФ), обозначаемая как $g(r)$ – одно из ключевых понятий статистической механики. Она описывает вероятность нахождения частицы на расстоянии r от выбранной опорной частицы в системе [1, 2]. В случае систем с парным взаимодействием $g(r)$ даёт представление о различных термодинамических свойствах жидкостей и смесей жидкостей, включая внутреннюю энергию E , давление P , химический потенциал μ , сжимаемость κ и энтропию S [1]. Задача расчёта $g(r)$ решена для неидеальных газов [3, 4], тогда как для монокристаллов она успешно решается с использованием ИМ для кристаллов. В отношении жидкостей ситуация значительно сложнее.

Настоящая глава является обзорной. В разделе 1.1 рассматривается роль парной корреляционной функции в изучении ФКС, её связь с термодинамическими параметрами системы, например энергией или давлением и т. д. В разделе 1.2 кратко изложены теории ОЦ, ББГКИ для описания структуры жидкостей и интерполяционный метод кратчайших графов, для описания парных корреляционных функций в кристаллах, на основании которого был создан метод интерполяции для жидкостей. В завершение главы формулируется цель и задачи диссертации.

1.1. Функция радиального распределения: связь молекулярной структуры, межмолекулярных взаимодействий и термодинамических свойств

Точное описание свойств жидкости около линии плавления – важная задача физики конденсированного состояния [5], гидродинамики [6, 7], техники [8, 9], и представления жидкостей в квантовой механике [10, 11]. Парная корреляционная функция или $g(r)$ представляет собой важную структурную характеристику конденсированного состояния, тесно связанную с его физическими свойствами. ПКФ используется для анализа структуры конденсированных сред – кристаллов, аморфных материалов и жидкостей [12]. Показывая, как плотность системы меняется с расстоянием, $g(r)$ даёт представление о структуре вещества, что делает её эффективным инструментом для изучения жидкостей [13]. Задача расчёта $g(r)$

решена для неидеальных газов [3, 4], для монокристаллов аналогичная проблема была недавно решена с помощью теоретического метода интерполяции [14, 15, 16, 17, 18], но в случае жидкостей проблема становится сложнее. Структуру жидкости (а следовательно и $g(r)$) с изотропным взаимодействием частиц можно описать интегральными уравнениями Орнштейна-Цернике и соответствующим замыкающим соотношением [19, 20, 21, 22]. Однако точные результаты чаще наблюдаются при высоких температурах и низких плотностях [23]. Применение теории Орнштейна-Цернике можно расширить с использованием новых замыкающих соотношений [24, 25], но вопрос их выбора остается открытым. Другой способ – использование иерархии БГКИ, однако решение БГКИ – сложная задача [26, 27, 28] и также требует приближенных (и, как правило, неизвестных) замыкающих соотношений, которые являются вычислительно затратными и обеспечивают ограниченную точность, особенно вблизи линии плавления. Попытки модернизации и упрощения иерархии БГКИ не всегда эффективны. Таким образом, в настоящее время основным методом расчета $g(r)$ в жидкостях является молекулярная динамика (МД) или моделирование методом Монте-Карло [29, 30, 31]. Тем не менее, такой подход требует значительных вычислительных ресурсов. Более того, ни МД-моделирование, ни подходы ОЦ, ни подходы БГКИ не предоставляют аналитически параметризованных аппроксимаций для $g(r)$, что осложняет их применение для теоретического анализа и интерпретации экспериментов. Как следствие, исследователи используют упрощенные модели для $g(r)$ в виде ступенчатых функций [32, 33] в теоретических исследованиях и полагаются на данные МД или упрощенные модели для анализа дифракции рентгеновских лучей [34, 35, 36, 37, 38], нейтронного рассеяния [37, 39, 40] или данных микроскопии [16, 41, 42] (например, в случае исследования мягкой материи). Более того, применение этих методов для расчета $g(r)$ в разнообразных ”жидкоподобных” системах, таких как биологические ткани или активная мягкая материя, может привести к неточным результатам и значительным расхождениям с экспериментами или с результатами МД [43, 44].

В работе [44] проведено сравнение ряда современных моделей воды, включая mW, iAmoeba, SPC/E и TIP4P/2005, путём сопоставления рассчитанных радиальных функций распределения кислород–кислород с экспериментальными данными Рис. 1.1. Показано, что все рассмотренные модели воспроизводят общий вид парной корреляционной функции и положение основных координационных оболочек,

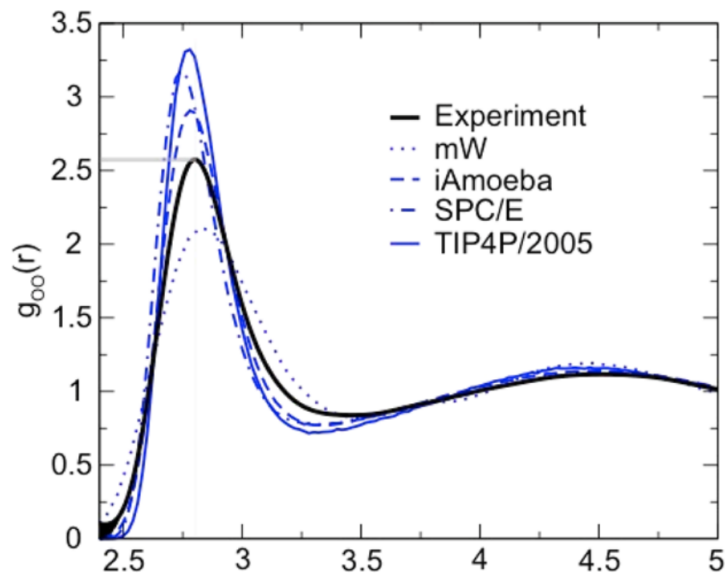


Рисунок 1.1 — Расхождение моделирований и экспериментальных данных для пар О-О в H_2O [44]

однако наблюдаются заметные количественные расхождения с экспериментом. Наиболее существенные отличия проявляются в области первого корреляционного максимума, характеризующего ближний порядок жидкости: различные модели как завышают его высоту, так и смещают положение пика относительно экспериментальных данных. Полученные результаты свидетельствуют о том, что даже современные методы компьютерного моделирования не обеспечивают полного количественного согласия с экспериментальными радиальными функциями распределения. Это указывает как на чувствительность $g(r)$ к деталям используемой модели межчастичного взаимодействия, так и на сохраняющиеся трудности теоретического описания структуры жидкостей на микроскопическом уровне.

Таким образом, разработка нового метода описания парных корреляционных функций в жидкостях представляет собой важную задачу в современной физике, обладающую значительным практическим и теоретическим потенциалом. Она играет ключевую роль в теории флуктуаций, позволяя определять интегралы прямых корреляционных функций, необходимых для описания сложных смесей [45]. Парная корреляционная функция $g(r)$ используется для анализа структуры и взаимодействий между молекулами в объёмных системах [46], показывая корреляции между частицами и характер их затухания с расстоянием. Таким образом, исследование ПКФ служит основой для понимания и прогнозирования поведения веществ на молекулярном уровне [47]. Функция $g(r)$ зависит от температуры T и плотности ρ , но для простоты T и ρ опущено в большинстве выражений. Знание $g(r)$ важно и по другим причинам – функция радиального распределения связывает макро-

скопические термодинамические свойства с межчастичными взаимодействиями, что в рамках систем с парным взаимодействием позволяет вычислять следующие величины:

1. Среднюю потенциальную энергию U N -частичной системы, объема V с межчастичным потенциалом $\varphi(r)$ [48, 49]:

$$U = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \varphi(r) g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr, \quad (1.1)$$

где $g(r, \rho, T)$ – ПКФ для системы с плотностью $\rho = N/V$ при температуре T . Через значение U можно также вычислить внутреннюю энергию системы $E = \frac{3}{2}Nk_bT + U$, где k_b — постоянная Больцмана.

2. Давление P системы с плотностью ρ [50]:

$$P = \rho k_b T - \frac{2\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{\partial\varphi(r)}{\partial r} g(r, \rho, T) dr, \quad (1.2)$$

где первая часть уравнения соответствует вкладу идеального газа, а вторая часть описывает взаимодействие между частицами в системе и учитывает неидеальные эффекты, вызванные межчастичными силами.

3. Поверхностное натяжение γ на границе раздела жидкость–пар [48]. Связь между ПКФ в жидкой фазе и поверхностным натяжением основывается на приближении Фаулера и учитывает вклад плотности пара ρ_V [51]:

$$\gamma = \frac{\pi(\rho_L - \rho_V)^2}{8} \int_0^\infty r^4 \frac{\partial\varphi(r)}{\partial r} g(r) dr, \quad (1.3)$$

где ρ_L — плотность жидкости.

4. Энтропия S может быть оценена через ПКФ с помощью выражения для энтропии парных корреляций [52]:

$$S = -2\pi\rho k \int_0^\infty [g(r) \ln g(r) - (g(r) - 1)] r^2 dr. \quad (1.4)$$

5. Изотермическая сжимаемость κ_T связана с флуктуациями числа частиц в

фиксированном объёме и выражается как:

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{kT\rho} \left[1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (g(r) - 1)r^2 dr \right]. \quad (1.5)$$

Уравнение (1.5) можно переписать в виде:

$$\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T - 1. \quad (1.6)$$

Это выражение называется *уравнением сжимаемости*. Оно не требует приближения парных взаимодействий, поэтому считается более фундаментальным, чем уравнение для давления. ПКФ в уравнении (1.6) зависит только от расстояния r между парами частиц благодаря предположению об изотропности и однородности жидкости, а не из-за формы потенциала.

6. Вязкость сдвига жидкости может вычисляться с использованием следующего статистико-механического выражения [53]:

$$\eta_s = \frac{4(\pi m)^2}{15 kT \Omega^{*(2,2)}} \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} \rho^2 g(r) r^4 dr, \quad (1.7)$$

где $\Omega^{*(2,2)}$ — приведённый интеграл вязкости столкновений, m — масса молекулы.

7. В работе [54] предложен оригинальный методологический подход к моделированию диффузии D в плотных жидкостях Леннарда-Джонса, основанный на анализе не реального пространства, а пространства радиальной функции распределения:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \bar{v} \chi \gamma; \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (1.8)$$

где на основе радиальной функции распределения предварительно вычисляются ключевые структурные параметры системы — радиус первой координационной оболочки r_c и координационное число N_c (см. Рис. 1.2), которые применяются для оценки средней длины свободного пробега $\bar{\lambda}$, а также для введения поправок на частоту столкновений χ и эффект обратного рассеяния

γ :

$$N_c = 4\pi n \int_0^{r_{cut}} g(r) r^2 dr, \quad \bar{\lambda} = \left(\frac{12}{N_c} - 1 \right) r_c, \quad (1.9)$$

$$\chi = \frac{1 - \frac{\pi}{6} n r_c^3}{1 - \frac{11\pi}{96} n r_c^3}, \quad \gamma = \frac{1 - \frac{N_c}{24}}{1 + \frac{N_c}{24}}.$$

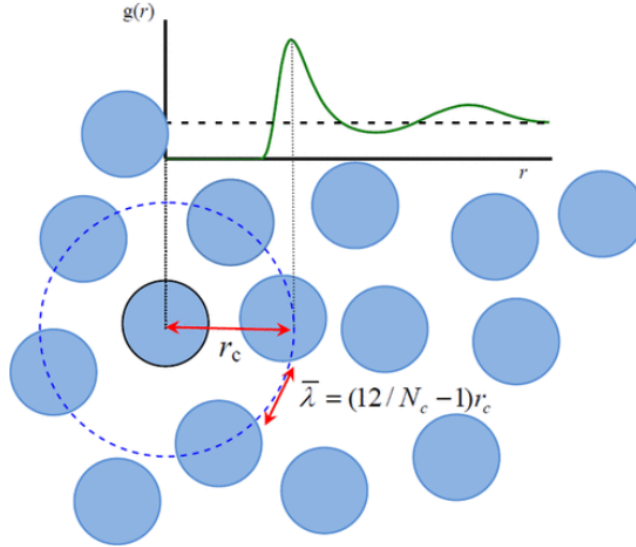


Рисунок 1.2 — Иллюстрация первой координационной оболочки $g(r)$ для вычисления координационного числа N_c для диффузии в системе частиц [54]

В частности, $g(r)$ применялась для нахождения термодинамических величин жидкости Юкавы [55], таких как внутренняя энергия, давление и изотермическая сжимаемость. Использование высокоточных ПКФ: 1) позволяет вычислять термодинамические свойства, 2) служит основой для построения уравнения состояния, 3) может применяться для улучшения замыкающих соотношений для теории ОЦ [55]. Помимо прямого участия парной корреляционной функции в анализе свойств веществ, ПКФ является важнейшим инструментом для проверки новых методов в ФКС, химии и активной материи, например в верификации новых межмолекулярных потенциалов машинного обучения и химических процессов [56, 57, 58, 59]. Парная корреляционная функция является ключевым инструментом для анализа и интерпретации микроскопической структуры расплавов эвтектических солей $MgCl_2-NaCl$ и $MgCl_2-KCl$, полученных с помощью DPMD-моделирования [57] (молекулярная динамика с глубоким потенциалом). Сопоставление парных корреляционных функций, рассчитанных в рамках DPMD, с результатами первопринципных расчётов ТФП (моделирование методами теории функционалов плотности)

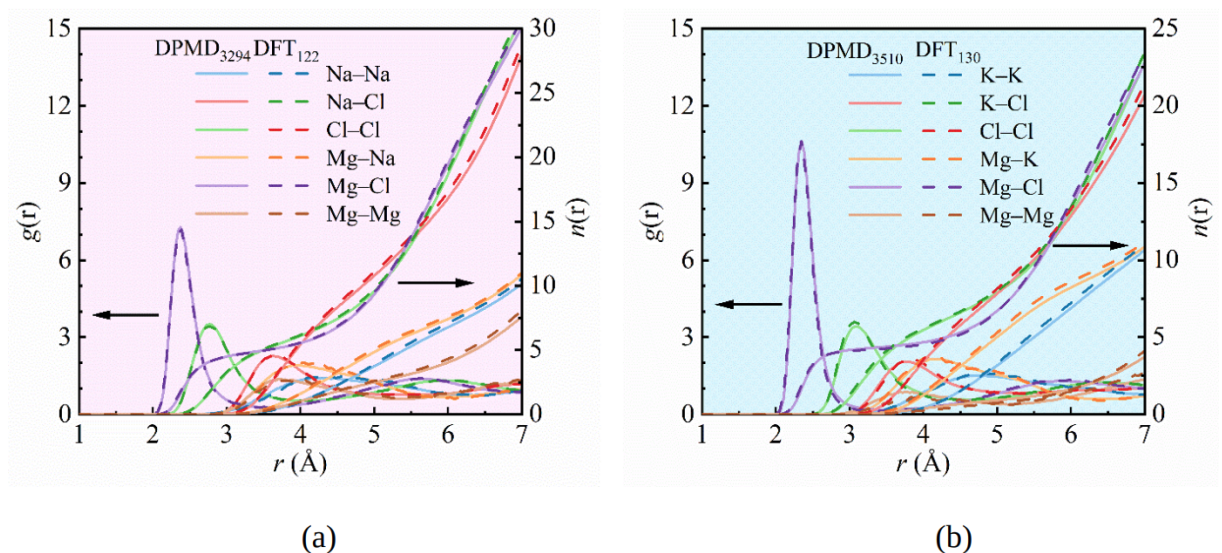


Рисунок 1.3 — Сравнение функций радиального распределения $g(r)$ между результатами DPMD и ТФП для расплавленных $MgCl_2-NaCl$ и $MgCl_2-KCl$ при одинаковой температуре [57]

демонстрирует высокую точность машинно-обученных потенциалов и обосновывает их применение для изучения систем на больших временных и пространственных масштабах. Сравнения парных корреляционных функций $g(r)$ между результатами DPMD и ТФП для $MgCl_2-NaCl$ и $MgCl_2-KCl$ при одинаковой температуре показаны на Рис.1.3 (a)-(b) соответственно. ПКФ применяется для детального исследования локального порядка: по высоте первых пиков оценивается сила ионных корреляций, а по их положению — характерные межчастичные расстояния. Анализ температурной эволюции функций распределения позволяет установить рост структурной разупорядоченности с увеличением температуры. Наиболее существенно, что различия в $g(r)$ для пар $Mg-Cl$ в системах $MgCl_2-NaCl$ и $MgCl_2-KCl$ служат основой для объяснения их термофизических свойств: более выраженные пики в системе с KCl указывают на более жёсткие координационные структуры, что коррелирует с повышенной теплоёмкостью, тогда как более слабые корреляции в системе с $NaCl$ обуславливают меньшую вязкость и более высокую теплопроводность. Таким образом, ПКФ выступает связующим звеном между микроскопической организацией расплава и его макроскопическими характеристиками.

Парная корреляционная функция $g(r)$ используется как ключевой инструмент для интерпретации результатов молекулярно-динамического моделирования и установления связи между микроскопической структурой ионного раствора и макроскопическими термодинамическими характеристиками [56]. Анализ функции

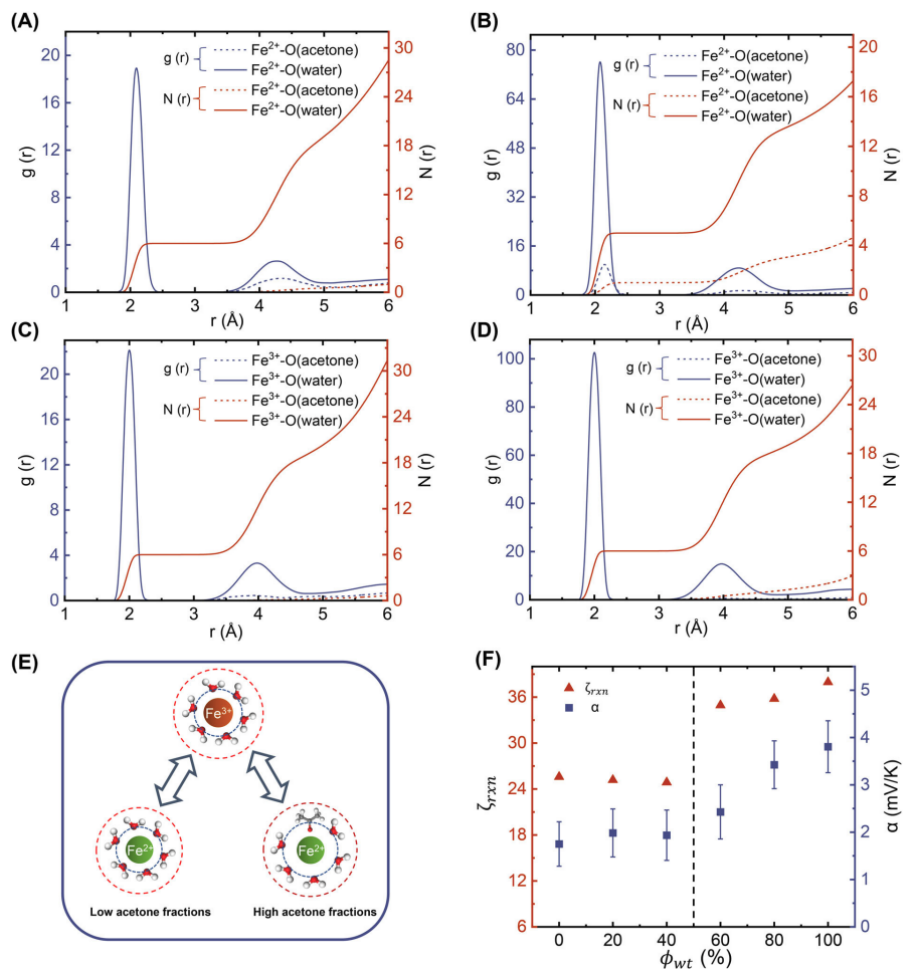


Рисунок 1.4 — Парная корреляционная функция $g(r)$ и распределение координационного числа $N(r)$ для атомов кислорода воды и ацетона вокруг ионов Fe в смешанных ацетон–водных растворителях при различных массовых долях ацетона [56] для Fe^{2+} : (A) $\phi_{wt} = 0.2$ и (B) $\phi_{wt} = 0.8$; для Fe^{3+} : (C) $\phi_{wt} = 0.2$ и (D) $\phi_{wt} = 0.8$; (E) Различие в структуре первой сольватационной оболочки Fe^{2+}/Fe^{3+} для систем с низкой и высокой долей ацетона. (F) Корреляция между изменением порядка в сольватационной оболочке и температурным коэффициентом при различных массовых долях ацетона

$g_{Fe-O}(r)$ позволил количественно охарактеризовать пространственное распределение молекул растворителя вокруг ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , определить радиусы первой сольватационной оболочки и координационные числа, а также выявить различия в степени структурированности сольватационных слоёв Рис. 1.4. Показано, что изменение положения и формы первых максимумов и минимумов $g(r)$ отражает различную силу взаимодействия ионов с растворителем и, как следствие, различную степень упорядоченности локальной структуры. Данные, полученные из $g(r)$ служат основой для объяснения различий в энтропии сольватации и, соответственно, в термогальваническом коэффициенте. В работе [48] парная корреляционная функция $g(r)$ используется как основной инструмент анализа структуры системы

и сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными. На примере гидратации ионов Na^+ и K^+ , исследованной методом молекулярной динамики при 300 и 450 К с использованием полуэмпирического потенциала, показано, что ПКФ и вычисленные на их основе координационные числа позволяют детально охарактеризовать гидратные оболочки. Таким образом, применение парной корреляционной функции позволяет перейти от описания атомистических конфигураций к обоснованию наблюдаемых макроскопических эффектов, в частности усиления термо-ЭДС в зависимости от состава растворителя. Данное исследование направлено на разработку и исследование окислительно-восстановительных электролитов с высокой термо-ЭДС, что является ключом к созданию эффективных термогальванических батарей. В работе [58] ПКФ используется как один из ключевых инструментов валидации машинно-обученных потенциалов для моделирования систем в растворителе. В частности, $g(r)$ применяется для оценки того, насколько корректно модели воспроизводят микроструктуру жидкости, включая характерные расстояния между молекулами и организацию сольватационных оболочек. Сравнение рассчитанных $g(r)$ с экспериментальными данными позволяет продемонстрировать, что предложенные потенциалы корректно описывают межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи в воде, и обеспечивают физически реалистичную динамику системы. Таким образом, использование ПКФ в данной работе служит важным подтверждением того, что обученные модели корректно передают не только энергетические характеристики, но и структурные свойства жидкой среды, что является критически важным для достоверного моделирования химических процессов в растворе. В работе [59] ПКФ используется для сопоставления результатов, полученных с использованием машинно-обученного потенциала, с данными квантово-молекулярной динамики. Показано, что функции $g(r)$, рассчитанные для различных фаз углерода (алмаз, ВС8 и жидкость) при экстремальных давлениях и температурах, практически совпадают с соответствующими зависимостями, полученными в расчётах квантово-молекулярной динамики. Это свидетельствует о высокой точности описания локального атомного окружения и корректном воспроизведении химической связи. Кроме того, анализ ПКФ позволяет выявить структурные изменения в жидком углероде, включая рост координационного числа и уплотнение структуры при увеличении давления, что лежит в основе наблюдаемого эффекта превышения плотности жидкости над твёрдой фазой. С помощью $g(r)$, молекулярно-динамического моделирования и данных

нейтронной и рентгеновской дифракции установлены микроскопические структурные особенности (например, структурные образования в виде квазистабильных димеров, установлена связь структурного порядка и корреляционных длин жидких металлов) у жидкой сурьмы[60], галлия[61, 62] и золота[63]. Парная корреляционная функция может использоваться вместе с трёхчастичной корреляционной функцией. С помощью $g(r)$ и трёхчастичных функций распределения найдены триплеты различных конфигураций в алюминии[64].

ПКФ тесно связана с физическими свойствами равновесной системы и критически важна для описания и интерпретации экспериментов и численных исследований [65, 66, 1, 40, 67, 68, 65, 29, 30, 69, 31]. В то время как в большинстве модельных и теоретических систем плотность и температура обычно известны до определения микроструктуры, в экспериментальных системах бывают случаи, когда эти параметры неизвестны. Недавние исследования показали, что первый пик $g(r)$ тесно коррелирует с температурой и плотностью системы. В частности, с повышением температуры первый пик смещается в сторону меньших расстояний [70, 71]. Кроме того, был описан новый метод определения равновесных точек состояния (плотности и температуры) чистых жидкостей Леннарда-Джонса в системе монодисперсных частиц [72]. В настоящее время температуру и плотность чистых жидкостей Леннарда-Джонса [72], жидкости Юкавы [73], а также жидких металлов Индия и цинка [35] можно получить с помощью анализа корреляционной функции. Анализ радиальных функций распределения показал, что вблизи наночастиц формируются области повышенного структурного порядка, что было использовано для объяснения наблюдаемого роста вязкости наножидкостей[74, 75]. ПКФ также выходит за рамки классической ФКС и находит свое применение в изучении активной мягкой материи, например при исследовании коллективных микротечений в активных жидкостях [30], формирований трехмерных коллоидных структур во внешних магнитных полях[76].

1.2. Методы расчета парных корреляций в классических системах

1.2.1. Уравнение Орнштейна–Цернике в однородных системах

Уравнение ОЦ выражает взаимосвязь двух типов корреляционных функций: прямой корреляционной функцией, которая является короткодействующей, и полной корреляционной функцией, которая учитывает дальнодействующие взаимодействия. В теории интегральных уравнений [12] большинство подходов основано на уравнении ОЦ с определённым замыкающим соотношением между корреляционными функциями. Такие замыкающие соотношения, как приближение Перкуса–Йевики, гиперцепное приближение или среднесферическое приближение, в сочетании с уравнениями ОЦ привели к созданию хорошо известных теорий классических жидкостей. Уравнение ОЦ сформулировано в рамках *большого канонического ансамбля* и применимо преимущественно к равновесным системам. Его использование в других статистико-механических ансамблях требует осторожности. Особый интерес представляет *канонический ансамбль*, как с фундаментальной точки зрения, так и в силу его значимости для анализа систем с фиксированным конечным числом частиц N .

Цепочка уравнений ОЦ

В однородной системе частиц, взаимодействующих посредством сферически симметричного парного потенциала, соотношение Орнштейна–Цернике [77, 1]:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}' \quad (1.10)$$

связывает полную корреляционную функцию $h(r)$ с прямой корреляционной функцией $c(r)$. Прямая корреляционная функция $c(r)$ представляет собой прямую часть взаимодействия между двумя частицами, исключая корреляции, опосредованные другими частицами. Она учитывает непосредственное влияние одной частицы на другую. Полная корреляционная функция $h(r)$ определяется как:

$$h(r) = g(r) - 1. \quad (1.11)$$

Она количественно определяет отклонение локальной структуры жидкости от структуры идеального газа и учитывает как прямые, так и косвенные корреляции между частицами. Радиальная функция распределения, обозначаемая $g(r)$, количественно определяет вероятность обнаружения двух частиц, разделённых расстоянием $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$. Как было показано ранее с помощью $g(r)$ можно вычислять термодинамические параметры системы, однако теория ОЦ позволяет вычислять и прямую корреляционную функцию $c(r)$, которая связана с функцио-

налом свободной энергии $F_{\text{ex}}[\rho^{(1)}]$:

$$c^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\delta F_{\text{ex}}[\rho^{(1)}]}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r})}. \quad (1.12)$$

В уравнении (1.10) $\rho = N/V$ — плотность системы, где N и V обозначают число частиц и объём соответственно. Используя диаграммные методы, можно показать [1], что:

$$g(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r) + b(r)], \quad (1.13)$$

где $\beta u(r)$ — потенциал взаимодействия в единицах тепловой энергии ($\beta = 1/k_B T$), а $b(r)$ — так называемая *мостовая функция*, которая представляет собой сумму всех элементарных диаграмм.

Для практического применения уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) его необходимо дополнить *замыкающим соотношением*, связывающим полную корреляционную функцию $h(r)$, прямую корреляционную функцию $c(r)$ и парный потенциал $u(r)$. К распространённым замыкающим соотношениям относятся соотношения Перкуса–Йевики, гиперцепное приближение, приближения средней сферической функции. Приближение Перкуса–Йевики обеспечивает приемлемую точность для потенциалов отталкивания твёрдых сфер и короткодействующих потенциалов, но не работает для потенциалов с сильным притяжением. Гиперцепное приближение лучше подходит для систем с дальнедействующими силами, но имеет тенденцию к переоценке корреляций при высоких плотностях. Замыкание средней сферической формы алгебраически просто, однако его предположения ограничивают точность для сложных или анизотропных взаимодействий. Таким образом, каждое замыкание представляет собой компромисс между физическим реализмом и вычислительной простотой. В Таблице 1 приведены различные замыкающие соотношения [78, 79, 80].

Уравнение ОЦ с выбранным замыкающим соотношением решается итеративно. Алгоритм работает следующим образом:

Шаг 1. Инициализация.

$$\gamma^{(0)}(r) = h^{(0)}(r) - c^{(0)}(r). \quad (1.14)$$

Таблица 1 – Примеры замыкающих соотношений

	Наименование	Формула, $b(r) =$
1.	Приближение Перкуса–Йефика	$\ln(1 + \gamma(r)) - \gamma(r)$
2.	Гиперцепное приближение (ГП)	0
3.	Модифицированное ГП	$b_{\text{HS}}(r)$
4.	Приближение Верле	$-\frac{1}{2}\gamma^2(r)/(1 + 4\gamma(r)/5)$
5.	Модифицированное Верле	$-\frac{1}{2}\gamma^2(r)/(1 + \alpha\gamma(r))$
6.	Приближение Мартынова	$\sqrt{1 + 2\gamma(r)} - \gamma(r) - 1$
7.	Приближение Роджерса–Янга	$\ln\left(1 + \frac{\exp(f(r)\gamma(r)) - 1}{f(r)}\right) - \gamma(r);$ $f(r) = 1 - \exp(-\alpha r)$
8.	Приближение Баллоне–Пасторе	$(1 + \alpha\gamma(r))^{1/\alpha} - \gamma(r) - 1$
9.	Приближение Ли	$-\frac{1}{2}\alpha_1\tilde{\gamma}(r)^2\left[1 - \frac{\alpha_2\alpha_3\tilde{\gamma}(r)}{1 + \alpha_3\tilde{\gamma}(r)}\right]$
10.	Приближение Ду–Хеймета	$-\frac{1}{2}\gamma^2(r)\left[1 + \frac{\gamma(r)(5\gamma(r) + 11)}{7\gamma(r) + 9}\right]^{-1}$
11.	Приближение Шарпантье–Жаксе	$\frac{\sqrt{1 + 4\alpha\gamma(r)} - 1 - 2\alpha\gamma(r)}{2\alpha}$
12.	Приближение Чоудхури–Гхоша	$-\frac{1}{2}\gamma^2(r)/(1 + \zeta(\rho)\gamma(r))$
13.	Приближение Бомона–Бретонне	$\sqrt{1 + 2\gamma(r) + \alpha\gamma^2(r)} - 1 - \gamma(r)$
14.	Расширенное приближение Роджерса–Янга	$\ln(1 + \phi(r) + \alpha_2\phi^2(r)) - \gamma(r);$ $\phi(r) = \frac{e^{(1-e^{-\alpha_1 r})\gamma(r)} - 1}{1 - e^{-\alpha_1 r}}$

Примечание: параметры α_i и другие свободные параметры замыканий определяются либо через термодинамические условия согласованности и условия нулевого разделения (см. [81]), либо минимизацией квадратичной суммы. Функция $\tilde{\gamma}(r)$ в замыкании 9 определяется как $\tilde{\gamma}(r) = \gamma(r) + \rho\sigma^d(e^{-\beta u(r)} - 1)/2$. Функция $\zeta(\rho)$ в замыкании 12 используется в виде $\zeta(\rho) = 1.0175 - 0.275\rho\sigma^d$

часто принимаемое как $\gamma^{(0)}(r) = 0$.

Шаг 2. Вычисление прямой корреляционной функции с выбранным замыкающим соотношением

$$c^{(n)}(r) = \exp[-\beta u(r) + \gamma^{(n)}(r) + b^{(n)}(r)] - \gamma^{(n)}(r) - 1. \quad (1.15)$$

Шаг 3. Преобразование Фурье и обновление в k -пространстве.

$$\hat{c}^{(n)}(k) = \mathcal{F}[c^{(n)}(r)]; \quad \hat{\gamma}^{(n+1)}(k) = \frac{\rho \hat{c}^{(n)}(k)^2}{1 - \rho \hat{c}^{(n)}(k)}. \quad (1.16)$$

Шаг 4. Обратное преобразование Фурье и обновление функции косвенной корреляции

$$\gamma^{(n+1)}(r) = \mathcal{F}^{-1}[\hat{\gamma}^{(n+1)}(k)]; \quad \gamma^{(n+1)}(r) \leftarrow (1 - \alpha) \gamma^{(n)}(r) + \alpha \gamma^{(n+1)}(r), \quad (1.17)$$

где $\alpha \in [0.1, 0.5]$ — свободный параметр.

Шаг 5 Проверка сходимости. Итерации повторяются до тех пор, пока

$$\max_r |\gamma^{(n+1)}(r) - \gamma^{(n)}(r)| < \varepsilon. \quad (1.18)$$

После определения $h(r)$ и $c(r)$ можно вычислить различные термодинамические величины, используя, например, соотношения, описанные в Главе 1.1.

Помимо замыкающих соотношений, представленных в Таблице 1, существует множество других подходов [82, 83, 24, 84, 85, 86]. В частности, замыкающие соотношения, разработанные для специальных модельных систем [87], а также соотношения, полученные с помощью методов машинного обучения [88]. Уравнение ОЦ применяется для определения структурных и термодинамических свойств жидкостей [89]. Теория ОЦ, помимо жидкостей, также находит применение и в других жидкоподобных системах. В частности, уравнения ОЦ используются для задания структуры сетки в гидрогелях [90, 91].

В настоящее время предложен эффективный метод анализа экспериментальных данных рассеяния (рентгеновского и нейтронного) для жидкостей и коллоидных систем, основанный на уравнении ОЦ [92]. В отличие от традиционных подходов, в которых предполагается заранее заданная форма межчастичного потенциала и далее решается прямая задача, авторы реализуют обратный подход, восстанавливая эффективный потенциал взаимодействия непосредственно из экспериментального структурного фактора. Ключевым элементом метода является использование сглаженной комбинации корреляционных функций, $\gamma(r) = h(r) - c(r)$, которая, в отличие от функций $h(r)$ и $c(r)$, обладает более быстрым убыванием в пространстве волновых чисел и может быть устойчиво восстановлена из экспериментальных данных. Функция $\gamma(r)$ может быть непосредственно вычислена через

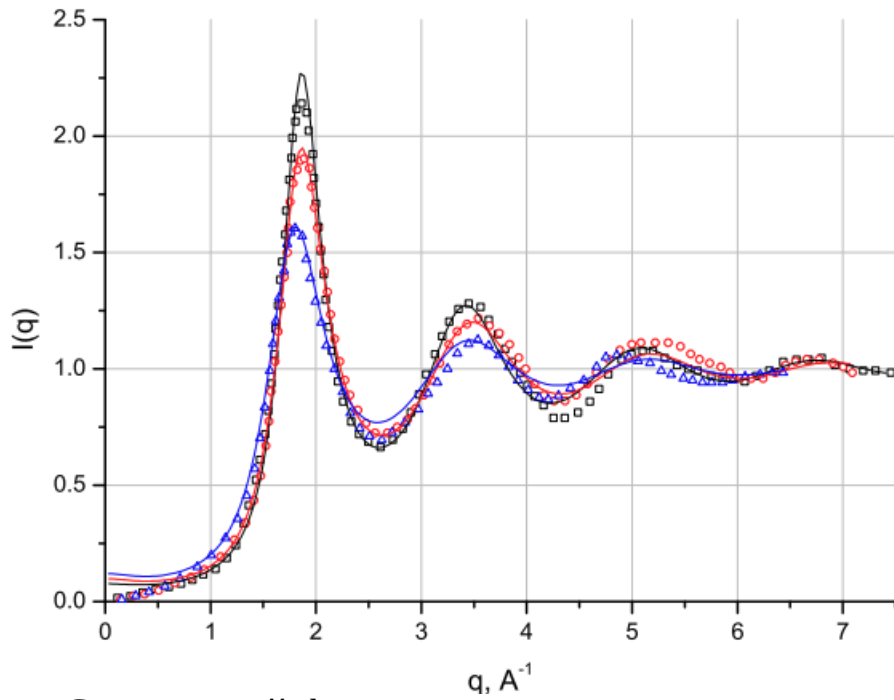


Рисунок 1.5 — Структурный фактор жидкого криптона при сосуществовании жидкости и газа: квадратами представлены данные для температуры 133 К, кругами — для 153 К, треугольниками — для 183 К. Сплошными линиями представлены результаты аппроксимации [92]

преобразование Фурье от структурного фактора $S(q)$ без привлечения замыкающих соотношений, что существенно повышает устойчивость процедуры.

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2 r \bar{n}} \int_0^\infty dq q \sin(qr) \left[S(q) - 2 + \frac{1}{S(q)} \right], \quad (1.19)$$

где $\bar{n}$ – средняя концентрация частиц. Дальнейшее восстановление полной системы корреляционных функций ($g(r)$, $h(r)$, $c(r)$) осуществляется путем численного решения уравнения ОЦ с использованием стандартного замыкающего соотношения Перкуса-Йевики. Параметры потенциала подбираются итерационно до достижения согласия с экспериментальными данными. Работоспособность метода протестирована на модельных (жидкость твердых сфер) и реальных примерах, в частности для криптона и коллоидных суспензий, показывая, что использование потенциала Леннарда-Джонса в сочетании с точными значениями структурного фактора при $q = 0$, полученными из термодинамических данных, позволяет успешно аппроксимировать экспериментальную интенсивность рассеяния в широком диапазоне волновых векторов. На Рис.1.5 символами представлены результаты восстановления структурного фактора, а линиями экспериментальные данные. Показано, что предложенный подход позволяет не только адекватно описывать структур-

ные характеристики системы, но и восстанавливать эффективные межчастичные потенциалы, включая случаи, когда стандартные модели (например, потенциал Леннарда–Джонса) оказываются недостаточными. Таким образом, предложенный метод представляет собой универсальный инструмент для анализа жидких систем, позволяющий связать экспериментальные данные рассеяния с микроскопическими характеристиками взаимодействия без введения априорных предположений о форме потенциала.

На уравнении ОЦ создан микроскопический подход к описанию критических явлений в простых жидкостях [93]. В отличие от традиционных подходов, таких как групповые методы или феноменологические теории, в работе показано, что уравнение ОЦ способно описывать как регулярные, так и критические свойства системы в рамках единого формализма. Ключевой идеей является существование двух качественно различных решений уравнения ОЦ, возникающих в зависимости от выбора замыкающего соотношения. Первое решение является аналитическим и соответствует классической теории жидкостей, тогда как второе решение является неаналитическим и описывает критическое поведение системы. Для этого вводится разложение мостовой функции:

$$B[h] = B_{\text{RG}}[h] + B_{\text{cr}}[h], \quad (1.20)$$

где B_{RG} представляет регулярную (аналитическую) часть, а B_{cr} — сингулярную (критическую) составляющую. Существенным результатом является вывод условия существования неаналитического решения, связывающего критические показатели:

$$5 - \eta = \nu(1 + \delta), \quad (1.21)$$

которое является аналогом известных скейлинговых соотношений теории критических явлений, ν, η — критические экспоненты. Установлено, что переход между аналитическим и неаналитическим решениями невозможен плавно, и на фазовой диаграмме существует четкая граница (линия особых точек), разделяющая области их существования Рис.1.6. Таким образом, в работе показано, что уравнение Орнштейна–Цернике допускает два класса решений — регулярный и критический — каждый из которых реализуется в своей области фазовой диаграммы. Это позволяет интерпретировать критические явления как проявление неаналитического решения интегральных уравнений теории жидкостей, что представляет

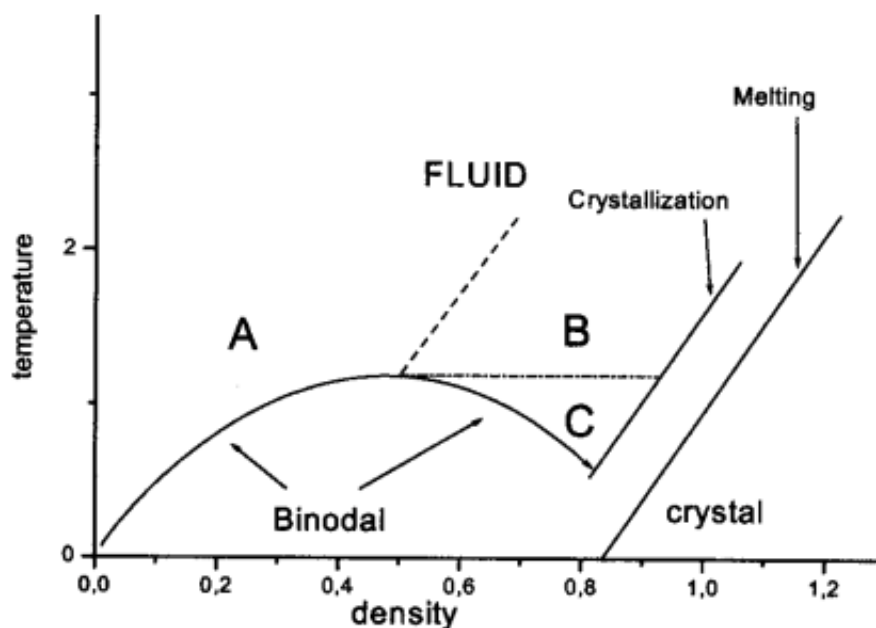


Рисунок 1.6 — Фазовая диаграмма простой жидкости [93]: пунктирная линия — граница между аналитическим (A) и неаналитическим (B) решениями. Штрихпунктирная линия — критическая изотерма (C) где производная по давлению уходит на бесконечность

собой альтернативу групповому подходу и даёт микроскопическое обоснование универсальных свойств критического поведения.

Уравнение ОЦ применяется для определения структурных и термодинамических свойств однокомпонентных жидкостей на основе эффективных межчастичных потенциалов [89]. Ключевая идея метода заключается в том, что термодинамические величины, такие как давление, сжимаемость и внутренняя энергия, выражаются через корреляционные функции (см. Раздел 1.1), прежде всего парную корреляционную функцию $g(r)$ и прямую корреляционную функцию $c(r)$. Полученные таким образом величины используются для определения параметров критической точки и построения фазовых диаграмм жидкость–пар. Основой подхода является разложение межчастичного потенциала $U(r)$ на отталкивающую и притягивающую компоненты в соответствии с алгоритмом Уикса–Чендлера–Андерсена. Отталкивающая часть $U_R(r)$ определяет структуру плотной жидкости и используется в качестве опорной системы, тогда как часть $U_A(r)$, отвечающая за притяжение, рассматривается как возмущение, ответственное за фазовый переход. Для учета вклада притяжения вводится параметр связи $\lambda \in [0, 1]$, позволяющий плавно перейти от опорной системы к полной системе.

$$U(r, \lambda) = U_R(r) + \lambda U_A(r), \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \quad (1.22)$$

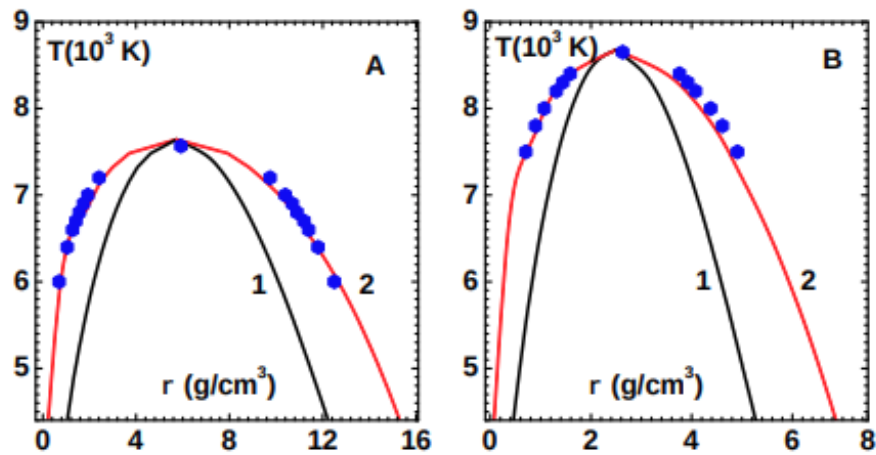


Рисунок 1.7 — Сравнение фазовой диаграммы, полученной с помощью нового подхода разложения по параметру связи [89] с данными моделирования для мягких отталкивающих потенциалов: (А) фазовая диаграмма для Au (красная линия 2) и результаты моделирования (символы) с использованием потенциала Морзе. Также показана спинодальная кривая, показывающая границу метастабильных состояний (черная линия 1). (В) Фазовая диаграмма для Cu (красная линия 2) сравнивается с результатами моделирования (символы) с использованием потенциала Морзе. Также показана спинодальная кривая (черная линия 1)

В отличие от традиционного подхода, в котором уравнение ОЦ решается непосредственно для полного потенциала, в данной работе используется метод разложения по параметру связи. Корреляционные функции представляются в виде разложения в ряд Тейлора по λ , что позволяет избежать проблем сходимости и возникновения областей отсутствия решения, характерных для стандартных замыканий уравнения ОЦ в области фазового перехода. Решение нелинейной системы для опорной системы осуществляется методом Ньютона, тогда как возникающие линейные задачи для поправок решаются с использованием методов подпространств Крылова. Такой подход обеспечивает устойчивое вычисление корреляционных функций высокого порядка и, как следствие, точное определение фазовых диаграмм и критических параметров Рис.1.7.

С целью упрощения теории ОЦ для вычисления и анализа, существуют переформулировки и упрощения вышеизложенного подхода. Например, в работе [94] авторы переформулируют уравнение ОЦ для однородных изотропных жидкостей, преобразуя уравнения в пространство Фурье и вводя матричное представление корреляционных функций. После применения преобразования Фурье соотношение

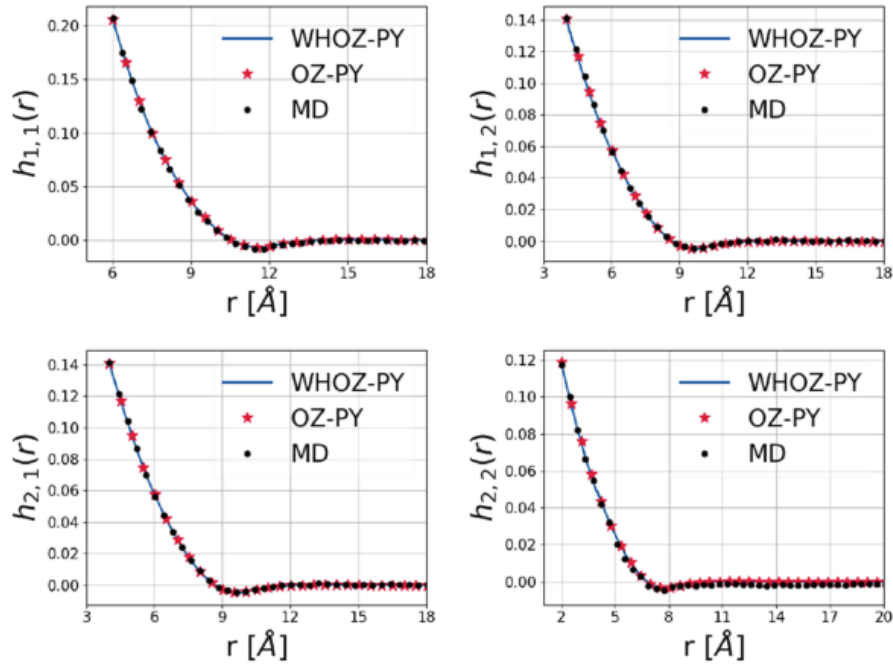


Рисунок 1.8 — Полные корреляционные функции $h_{i,j}(r)$: в зависимости от межчастичного расстояния r для многокомпонентной жидкости твердых сфер в приближении Перкуса – Йевики. Сплошная линия соответствует нашему переформулированному уравнению ВХОЦ для приближения Перкуса – Йевики, звездочки соответствуют прямому расчету этой функции с помощью численного решения стандартного уравнения ОЦ, а черные точки — результатам молекулярной динамики. Система представляет собой двухкомпонентную жидкость твердых сфер при температуре $T = 298$ К. Их диаметры и молярные концентрации равны $d_1 = 6$ Å и $d_2 = 2$ Å [94]

ОЦ принимает алгебраическую форму:

$$\tilde{h}_{ij}(k) = \tilde{c}_{ij}(k) + \sum_{k=1}^m \rho_k \tilde{c}_{ik}(k) \tilde{h}_{kj}(k), \quad (1.23)$$

которое можно компактно выразить в матричной записи. Данный подход назван уравнениями Винера-Хопфа-Орнштейна-Цернике (ВХОЦ). Это позволяет переписать исходное уравнение ОЦ в терминах нового набора вспомогательных функций. В этом представлении значительно упрощается как аналитическая обработка, так и численная реализация. Переформулированные уравнения вводят дополнительные функции (обозначаемые в работе как J_{ij} , T_{ij} и Q_{ij}^+), из которых можно восстановить стандартные корреляционные функции $h_{ij}(r)$ и $c_{ij}(r)$. Достоверность переформулировки демонстрируется решением уравнений ВХОЦ для бинарной смеси твердых сфер с замыкающим соотношением Перкуса-Йевики и сравнением результатов с результатами, полученными из стандартного уравнения ОЦ и моделирований

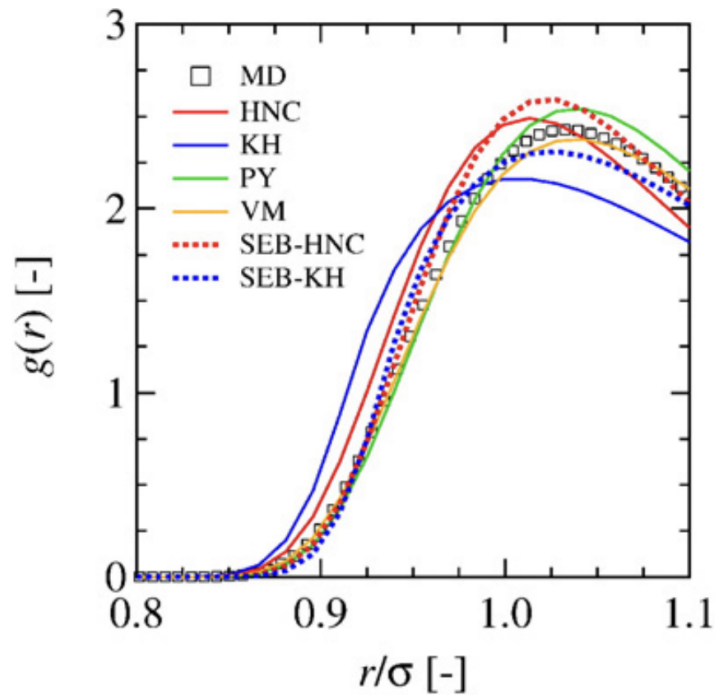


Рисунок 1.9 — Расхождение между МД и теорией ОЦ для ЛД-жидкости при $k_B T/\varepsilon = 2.4$ [22]

методом молекулярной динамики. В частности, полные корреляционные функции $h_{ij}(r)$, вычисленные с использованием подхода ВХОЦ, показывают отличное соответствие как с традиционными решениями ОЦ, так и с данными моделирования, подтверждая правильность переформулировки Рис.1.8. В целом, исследование демонстрирует, что переформулированная структура ОЦ сохраняет физическую точность, предлагая при этом математически структурированную и вычислительно выгодную альтернативу для анализа многокомпонентных жидкостей по сравнению с классическими уравнениями ОЦ [94].

В работе [22] проведено сравнение различных замыкающих соотношений в рамках теории интегральных уравнений Орнштейна–Цернике для однокомпонентной жидкости Леннарда–Джонса. Авторами были рассчитаны избыточная внутренняя энергия, давление по вириальному пути и избыточный химический потенциал с использованием гиперцепного приближения, замыкающего соотношения Коваленко–Хираты, Перкуса–Йевики и модифицированного Верлета. Полученные результаты сопоставлялись с данными молекулярно-динамического моделирования. Было показано, что различные замыкающие соотношения обеспечивают существенно различающуюся точность описания термодинамических свойств жидкости. Полученные результаты Рис. 1.9 указывают на отсутствие универсального замыкающего соотношения и свидетельствуют о том, что точность решений

уравнения Орнштейна–Цернике существенно зависит как от выбора замыкания, так и от рассматриваемой области параметров системы [22].

1.2.2. Иерархия Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона для описания многочастичных ансамблей

В статистической физике макроскопические свойства многочастичных систем выводятся из микроскопической динамики, задаваемой гамильтонианом и законами классической механики. Однако прямое описание эволюции системы с большим числом частиц $N \gg 1$ в терминах полной N -частичной функции распределения практически невозможно вследствие экспоненциального роста числа степеней свободы. Поэтому одной из центральных задач статистической механики является разработка формализма, позволяющего перейти от микроскопического описания к более компактному и физически наглядному представлению, основанному на конечном числе функций распределения и корреляций. Естественным инструментом для такого перехода служит иерархия уравнений Боголюбова–Борна–Кирквуда–Ивона, связывающая s -частичные функции распределения с функциями более высокого порядка. В равновесном случае эта иерархия приводит к системе интегральных уравнений, выражающих структуру и корреляции в многочастичной системе через межчастичное взаимодействие и термодинамические параметры. Особую роль при этом играет парная корреляционная функция, которая определяет пространственное распределение частиц и непосредственно связанная с наблюдаемыми величинами, такими как структурный фактор и термодинамические функции состояния.

Эволюция во времени и кинетические уравнения

Рассмотрим изолированную макроскопическую систему, состоящую из N одинаковых сферических частиц массой m , заключенных в объеме V . Примером может служить однокомпонентный, одноатомный газ или жидкость. Величина $f^{[N]} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ представляет собой вероятность того, что в момент времени t физическая система находится в микроскопическом состоянии, представленном фазовой точкой, лежащей в бесконечно малом $6N$ -мерном элементе фазового пространства $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. Из этого определения следует, что интеграл от $f^{[N]}$ по всему фазовому

пространству для всех t равен [1]:

$$\int f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1. \quad (1.24)$$

Зная полную плотность вероятности, можно вычислить среднее значение любой функции координат и импульсов.

Временная эволюция плотности вероятности в фиксированной точке фазового пространства описывается уравнением Лиувилля, которое является $6N$ -мерным аналогом уравнения непрерывности несжимаемой жидкости; оно описывает тот факт, что фазовые точки ансамбля не создаются и не уничтожаются с течением времени. Уравнение Лиувилля можно записать как [101, 1]:

$$\frac{\partial f^{[N]}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial f^{[N]}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) = 0. \quad (1.25)$$

Описание системы, задаваемое полной плотностью вероятности в фазовом пространстве, во многих случаях излишне подробно. Обычно нас интересует только поведение подмножества из n частиц, и избыточную информацию можно устранить интегрированием функции $f^{[N]}$ по координатам и импульсам оставшихся $(N - n)$ частиц. Поэтому приведенную функцию распределения в фазовом пространстве $f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n; t)$ определяют по формуле [101]:

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n; t) = \frac{N!}{(N - n)!} \int f^{[N]}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)}, \quad (1.26)$$

где

$$\mathbf{r}^n \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad \mathbf{r}^{(N-n)} \equiv (\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.27)$$

Учитывая определение $f^{(n)}$ в уравнении 1.26, уравнение Лиувилля 1.26 приобретает вид [103, 1]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial f^{(n)}}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^n \left(\mathbf{x}_i + \sum_{j=1}^n \mathbf{F}_{ij} \right) \cdot \frac{\partial f^{(n)}}{\partial \mathbf{p}_i} = \\ - \sum_{i=1}^n \int \mathbf{F}_{i,n+1} \cdot \frac{\partial f^{(n+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{p}_{n+1}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Система связанных уравнений, представленная в формуле (1.28), была впер-

вые получена Ивоном и впоследствии выведена повторно другими. Она известна как **иерархия Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона** или **иерархия ББГКИ**. Эти уравнения точны, хотя и ограничены в своей применимости к системам, в которых взаимодействия частиц попарно аддитивны. Поскольку эти уравнения выражают одну неизвестную функцию $f^{(n)}$ через другую $f^{(n+1)}$ для их решения необходимо некоторое замыкающее соотношение. На практике наиболее важным элементом иерархии ББГКИ является уравнение, соответствующее $n = 1$ [1]:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial r_1} + X_1 \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial p_1} = -\frac{\partial}{\partial p_1} \int F_{12} f^{(2)}(r_1, p_1, r_2, p_2; t) dr_2 dp_2. \quad (1.29)$$

Значительные усилия были направлены на поиск приближённых решений к (1.29) на основе выражений, связывающих двухчастичную функцию распределения $f^{(2)}$ с одночастичной функцией $f^{(1)}$. В равновесной статистической физике обычно переходят от s -частичных функций распределения f_s к корреляционным функциям. Парная корреляционная функция определяется как:

$$g^{(2)}(1, 2) = \frac{f_2(1, 2)}{f_1(1) f_1(2)}, \quad (1.30)$$

где сокращённые обозначения аргументов:

$$f_1(1) \equiv f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), \quad f_2(2) \equiv f_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2), \quad f_2(1, 2) \equiv f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \quad (1.31)$$

соответствуют точкам фазового пространства.

Несмотря на длительный период развития, теория ББГКИ по-прежнему широко применяется для исследования жидкостей [95, 96, 97] и плазмы [98]. Так, с использованием иерархии ББГКИ, обобщённых уравнений Больцмана и метода Чепмена–Энскога впервые была выведена полная многокомпонентная модель сжимаемой жидкости Кана–Хиллиарда в рамках кинетической теории плотных газовых смесей [99]. На основе иерархии ББГКИ также получены уравнения ассоциативной модели парожидкостной системы [97], решаются фундаментальные уравнения эволюции для множества сталкивающихся частиц [100], а также разрабатываются и уточняются кинетические теории упорядоченных жидкостей [95].

В работе [96] предложен аналитический подход к исследованию устойчивости флюидных фаз, основанный на аппарате иерархии ББГКИ и замыкании Кирквуда.

В отличие от большинства предшествующих исследований, преимущественно ориентированных на численное решение интегральных уравнений, данный подход направлен на получение аналитических результатов, дополненных выборочными численными расчётами. В статье [95] предложен единый подход к описанию динамики упорядоченных жидкостей на основе иерархии ББГКИ, обобщённой на системы с внутренними степенями свободы. Авторы расширяют классическое фазовое пространство, включая в него обобщенные угловые моменты и параметры порядка, что позволяет учитывать геометрию микрочастиц (например, молекул) на фундаментальном статистическом уровне. В рамках данного формализма из первых принципов Лагранжевой механики выводятся законы сохранения, которые затем интегрируются в цепочку уравнений для многочастичных функций распределения. Иерархия ББГКИ также применяется для исследования сильно коррелированных квантовых систем [101, 102].

Следует отметить, что ББГКИ обеспечивает фундаментальную основу для описания неравновесной динамики многочастичных систем. Однако её прямая численная реализация существенно затруднена вследствие экспоненциального роста размерности фазового пространства. В связи с этим в работе [103] предложена спектральная формулировка иерархии ББГКИ, представляющая собой аналитически эквивалентную и вычислительно эффективную альтернативу традиционным методам решения кинетических уравнений. В данном подходе используется разложение сокращённых функций распределения по полному набору ортогональных базисных функций в импульсном пространстве, что позволяет свести исходную $6n$ -мерную задачу к эволюции спектральных коэффициентов в $3n$ -мерном координатном пространстве. Ключевой особенностью метода является аналитическое вычисление нелинейных интегралов столкновений. Наконец, в работе [104] установлена связь иерархии ББГКИ с кинетической теорией поля, возникающая при описании эволюции распределения частиц в фазовом пространстве. Используя порождающий функционал, авторы получают уравнения, описывающие временную эволюцию статистических характеристик системы, где динамика определяется процессами переноса частиц и их взаимодействия.

Несмотря на значительный прогресс в развитии интегральных уравнений Орнштейна–Цернике и многочисленных замыкающих соотношений, универсального подхода, обеспечивающего высокую точность расчёта парной корреляционной функции во всём диапазоне параметров жидкости, до настоящего времени не су-

ществует. Различные замыкания демонстрируют существенно различающуюся точность в зависимости от плотности, температуры и типа межчастичного взаимодействия. Аналогичные трудности возникают и при использовании иерархии ББГКИ, практическое применение которой требует введения дополнительных приближений для замыкания системы уравнений. Это обуславливает необходимость поиска новых методов описания парных корреляционных функций в жидкостях.

1.2.3. Интерполяционный метод кратчайших графов

Метод интерполяции кратчайших графов (ИМ) был разработан в работах [105, 106, 107, 14, 15, 108, 109]. Согласно ИМ, парная корреляционная функция кристалла может быть записана в виде суммы:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N} \sum_{\alpha} p_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}), \quad (1.32)$$

где $p_{\alpha}(\mathbf{r})$ описывает вклад, вносимый частицей α с равновесным пространственным положением $\mathbf{r}_{\alpha}$, N — общее число частиц в объёме V , а суммирование производится по всем узлам решётки, пример которой показан на Рис. 1.10 для двумерной гексагональной решётки. Базовая (исходная) частица используется в качестве начала системы координат и может быть выбрана произвольно. Вдали от температуры плавления кристалла диффузия считается подавленной; частицы пространственно локализованы вблизи своих узлов, как показано синими областями на Рис. 1.10. Например, движение частицы α вокруг узла решетки α описывается радиусом-вектором $\mathbf{r}_{\alpha}$, а соответствующий вклад в уравнении (1.32) определяется выражением $p_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})$. Изотропная (радиальная) парная корреляционная функция $g(r)$ может быть получена путем усреднения по углам $g(\mathbf{r})$.

Функции $p_{\alpha}(\mathbf{r})$ были выведены в работе [15] и имеют вид:

$$p_{\alpha}(\mathbf{r}) = C_{\alpha} \exp \left[-\frac{\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_{\alpha})}{k_B T} - b_{\alpha}(\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}) - \frac{(\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{r})^2}{2a_{\parallel\alpha}^2} - \frac{\mathbf{r}^2 - (\mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{r})^2}{2a_{\perp\alpha}^2} \right], \quad (1.33)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал парного взаимодействия, T и k_B — температура и постоянная Больцмана, $\mathbf{e}_{\alpha} = \mathbf{r}_{\alpha}/|\mathbf{r}_{\alpha}|$ — единичный вектор в направлении частицы α , а

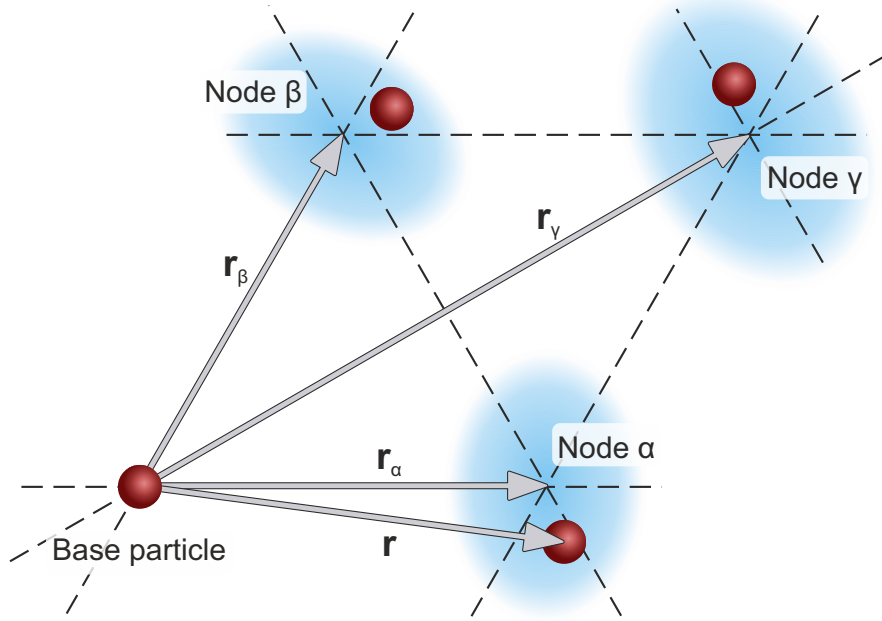


Рисунок 1.10 — Изображение ИМ в двумерной гексагональной решётке [16]: начало системы координат расположено в базовой (исходной) частице, остальные частицы движутся вокруг своих положений равновесия (в этой системе координат) — узлов решётки α , β и γ с соответствующими радиусами-векторами, показанными серыми стрелками. Решётка показана чёрными пунктирными линиями; пространственные распределения вероятностей $p_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha)$ (пики корреляции в уравнении (1.32), связанные с различными частицами) показаны областями градиента синего цвета

константы C_α , b_α , $a_{\parallel\alpha}$ и $a_{\perp\alpha}$ определяются следующими условиями [15]:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} p_\alpha(\mathbf{r}) &= 1, & \int d\mathbf{r} \mathbf{r} p_\alpha(\mathbf{r}) &= 0, \\ \int d\mathbf{r} (\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{r})^2 p_\alpha(\mathbf{r}) &= \sigma_{\parallel\alpha}^2, \\ \int d\mathbf{r} [\mathbf{r}^2 - (\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{r})^2] p_\alpha(\mathbf{r}) &= (D - 1)\sigma_{\perp\alpha}^2, \end{aligned} \quad (1.34)$$

где D — пространственный размер, $\sigma_{\parallel\alpha}^2$ и $\sigma_{\perp\alpha}^2$ — продольная и поперечная составляющие среднеквадратического смещения (СКО) узла α (относительно исходной частицы). Как правило, ближайшие пики корреляции асимметричны (с $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} \lesssim 1, 4$), тогда как последующие пики близки к изотропным гауссовым функциям с $\sigma_{\parallel\alpha}^2 \approx \sigma_{\perp\alpha}^2 = \sigma_\alpha^2/D$, где $\sigma_\alpha^2 = \sigma_{\parallel\alpha}^2 + (D - 1)\sigma_{\perp\alpha}^2$ [14].

СКО, которые появляются в уравнении (1.34), можно рассчитать аналитиче-

ски, например, как [15]:

$$\begin{aligned}\sigma_{\parallel\alpha}^2 &= \frac{2k_B T}{mN} \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{(\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_j)^2}{\omega_j^2(\mathbf{q}, T)} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha)], \\ \sigma_{\perp\alpha}^2 &= \frac{2k_B T}{mN} \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{1 - (\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_j)^2}{(D-1)\omega_j^2(\mathbf{q}, T)} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_\alpha)],\end{aligned}\quad (1.35)$$

где m — масса частицы, $\omega_j(\mathbf{q}, T)$ — фононный спектр (дисперсионное уравнение) j -й моды при температуре T , $\mathbf{e}_j$ — единичный вектор поляризации фононов, суммирование производится по всем $\mathbf{q}$ и j .

В трёхмерных кристаллах было показано, что среднеквадратичные отклонения рекуррентно связаны друг с другом (с высокой точностью) [14]:

$$\tilde{\sigma}_{\alpha+1}^2 = \tilde{\sigma}_\alpha^2 + 1 - 2\tilde{\phi}_\alpha \sqrt{\tilde{\sigma}_\alpha^2}, \quad (1.36)$$

где $\tilde{\sigma}_\alpha^2 = \sigma_\alpha^2 / \sigma_1^2$ — безразмерные СКО, индексированные в соответствии с длиной кратчайшего графа n_α [106] от начального узла (при $\mathbf{r} = 0$) до узла α , $\tilde{\phi}_\alpha$ — (почти постоянный) параметр, определяющий среднеквадратичные отклонения на больших расстояниях, $\tilde{\phi}_\alpha \approx \tilde{\phi}_\infty = 1 / \left(2\sqrt{\tilde{\sigma}_\infty^2}\right)$ [14]. Природу значения n_α можно проиллюстрировать с помощью Рис. 1.10: кратчайший путь (граф) от узла α (или β) до базовой частицы состоит из одного шага, и, следовательно, $n_{\alpha,\beta} = 1$, тогда как граф для узла γ состоит из двух шагов, и $n_\gamma = 2$ [106]. В двумерных кристаллах среднеквадратичные отклонения связаны друг с другом соотношением [14]:

$$\tilde{\sigma}_\alpha^2 = 1 + A \log n_\alpha, \quad A = \frac{TS_0}{\pi m \sigma_1^2} \left(\frac{1}{c_{\parallel}^2} + \frac{1}{c_{\perp}^2} \right), \quad (1.37)$$

где S_0 — площадь, приходящаяся на частицу, m — масса частицы, $c_{\parallel/\perp}$ — продольная и поперечная скорости звука.

Как в трёхмерных, так и в двумерных системах уравнения (1.32)-(1.37) параметрически описывают парную корреляционную функцию $g(\mathbf{r})$ Рис.1.11, чей конкретный вид (при заданной плотности числа n , температуре T и потенциале взаимодействия $\varphi(r)$) определяется согласованно 1) среднеквадратическим отклонением ближайшей частицы σ_1^2 , 2) параметром $\tilde{\phi}_\infty$ (или A в двумерном случае), связанным с дальними корреляциями, 3) параметрами асимметрии $\sigma_{\parallel\alpha}/\sigma_{\perp\alpha}$ для нескольких ближайших соседей ($n_\alpha \lesssim 5$).

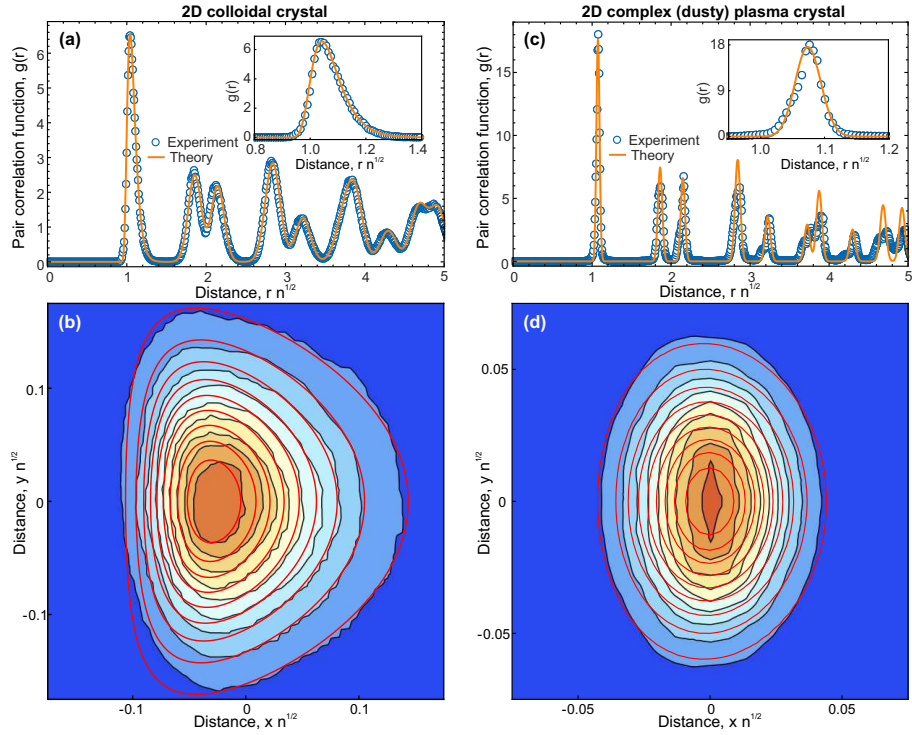


Рисунок 1.11 — Парные корреляционные функции в двумерных кристаллах: (а) и (с) парные корреляционные функции $g(r)$ в исследуемом коллоидном кристалле ($\kappa_{2D} = 14$, $\phi_{2D} = 1,079$) и сложном (пылевом) плазменном кристалле [16]

Интерполяционный метод был экспериментально подтверждён на примере коллоидных трёхмерных кристаллов [16], а также протестирован на множестве молекулярно-динамических расчётов. ИМ был обобщен для случая многочастичного взаимодействия, где он был протестирован на кристалле Ni с использованием как молекулярной динамики, так и экспериментальных данных EXAFS [110]. Идея разложения радиальной функции распределения $g(r)$ на корреляционные пики, соответствующие узлам кристаллической решётки, была использована при разработке интерполяционного метода для жидкостей. На основе обобщения данного подхода и его всестороннего тестирования для жидких систем были сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

1.3. Выводы по Главе 1

В Главе 1 представлен обзор современного состояния исследований по теме диссертации. Проведён анализ литературных данных, посвящённых парной корреляционной функции, её роли в решении задач физики конденсированного состояния и междисциплинарных исследований. Рассмотрены основные теоретические и вычислительные методы расчёта парной корреляционной функции в

жидкостях. Показано, что существующие подходы обладают рядом ограничений и не всегда обеспечивают качественное согласие с экспериментальными данными. На основании проведённого анализа обоснована актуальность разработки новых методов расчёта парной корреляционной функции, а также сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Цель диссертационной работы – проверить применимость интерполяционного метода (ИМ) для расчета парной корреляционной функции в широком классе физических систем, включая двумерные и трёхмерные, классические и комплексные жидкости разной природы с разными типами межчастичных взаимодействий.

Задачи диссертации:

1. Проверить применимость интерполяционного метода для восстановления парных корреляционных функций в двумерных и трёхмерных жидкостях с парными и многочастичными типами межчастичных взаимодействий.
2. Провести экспериментальную проверку интерполяционного метода на основе данных о коллоидных частицах во внешних вращающихся электрических полях.
3. Разработать на основе интерполяционного метода подход восстановления парной корреляционной функции однородного состояния на основе данных о кластере конечного размера.
4. Продемонстрировать работу интерполяционного метода на активных живых системах мягкой материи и изучить влияние подвижности частиц на вид фазовой диаграммы неравновесных систем с межчастичным притяжением.

Глава 2. Интерполяционный метод для расчета парных корреляционных функций в жидкостях

Точное описание свойств жидкости как вблизи, так и за пределами линии плавления является важной задачей физики конденсированного состояния, гидродинамики, инженерных приложений и квантовых представлений жидкого состояния вещества [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Многие параметры систем могут быть получены из радиальной функции распределения $g(r)$, описывающая пространственные корреляции между частицами. Она широко используется для анализа структуры кристаллов, аморфных тел и жидкостей, поскольку отражает изменение локальной плотности частиц с расстоянием и тем самым даёт прямую информацию о молекулярной организации вещества [12, 13]. Функция $g(r)$ тесно связана с физическими свойствами систем в каноническом ансамбле и играет важную роль в интерпретации экспериментальных и численных данных [65, 1, 69]. В частности, знание $g(r)$ позволяет связывать макроскопические термодинамические величины с межчастичными взаимодействиями и вычислять давление, внутреннюю энергию и сжимаемость с использованием вириальных уравнений состояния [111]. Кроме того, $g(r)$ является центральным объектом теории флуктуаций и используется при анализе сложных и многокомпонентных систем. Недавно был создан ИМ для описания парных корреляционных функций в жидких системах. Однако его основная теория была проверена исключительно с помощью 2Д МД моделирований.

Данная глава посвящена валидации теории ИМ на жидкостях различной природы и экспериментальному подтверждению основополагающих принципов ИМ. Представлена теория ИМ и ее принципы, такие как разбиение парной корреляционной функции на корреляционные пики, выводятся основные уравнения. Показана работа ИМ для описания парных корреляционных функций в жидкостях различной природы. Проанализировано поведение корреляционных пиков в зависимости от температуры. Проанализирована точность работы ИМ на двумерных системах. Продемонстрировано обобщение ИМ на трехмерные жидкости. Показано, что основополагающие принципы ИМ сохраняются в трехмерных системах, а также в реальных системах с многочастичными взаимодействиями. Показано, как с помощью ИМ и корреляционных пиков можно анализировать структурные характеристики жидкостей. Предложен метод по определению границ работы квазикристаллического определения жидкостей. Показано, как с помощью ИМ

можно восстанавливать парную корреляционную функцию однородной системы из данных расслоения жидкость-газ.

2.1. Теория интерполяционного метода для жидкостей

Концепция разложения $g(r)$, применяемая для ИМ кристаллов, может быть обобщена на жидкие системы с помощью разложения Вороного [112, 113] и выделения корреляционных сфер Рис.2.1.

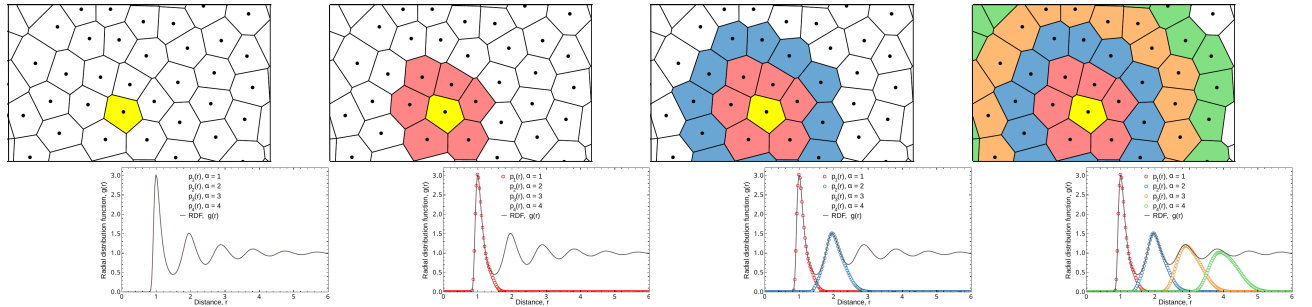


Рисунок 2.1 — Иллюстрация к алгоритму разложения корреляционной функции $g(r)$ на корреляционные пики с помощью ячеек Вороного. Желтым цветом показана центральная частица. Цвет корреляционных пиков $p_\alpha(r)$ соответствует цвету корреляционных сфер

Сначала система делится на ячейки Вороного, после чего определяются пары соседних ячеек. Каждая частица таким образом относится к корреляционной сфере с номером α , определяемым длиной кратчайшего пути от исходной частицы – по минимальному числу переходов между соседними ячейками [14, 15, 49].

С помощью описанного подхода функцию $g(r)$ в жидкости можно строго представить как сумму вкладов $p_\alpha(r)$, вносимых различными корреляционными сферами[49, 16, 130]:

$$g(r) = \sum_{\alpha} p_{\alpha}(r), \quad p_{\alpha}(r) = \frac{1}{2\pi n r} \left\langle \sum_{j \in \mathcal{V}_{\alpha k}} \delta(r - |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|) \right\rangle, \quad (2.1)$$

где δ — функция Дирака, $\mathbf{r}_{j,k}$ — радиус-вектор частиц k и j , $\mathcal{V}_{\alpha k}$ представляет собой набор индексов частиц, принадлежащих α -й корреляционной сфере частицы k , а $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение по ансамблю. Функции $p_{\alpha}(r)$ зависят от температуры T , но для простоты T опущено в большинстве выражений. Объясненное разложение $g(r)$ показано на Рис. 2.2(а), где первые четыре корреляционные сферы ($\alpha = 1 \dots 4$)

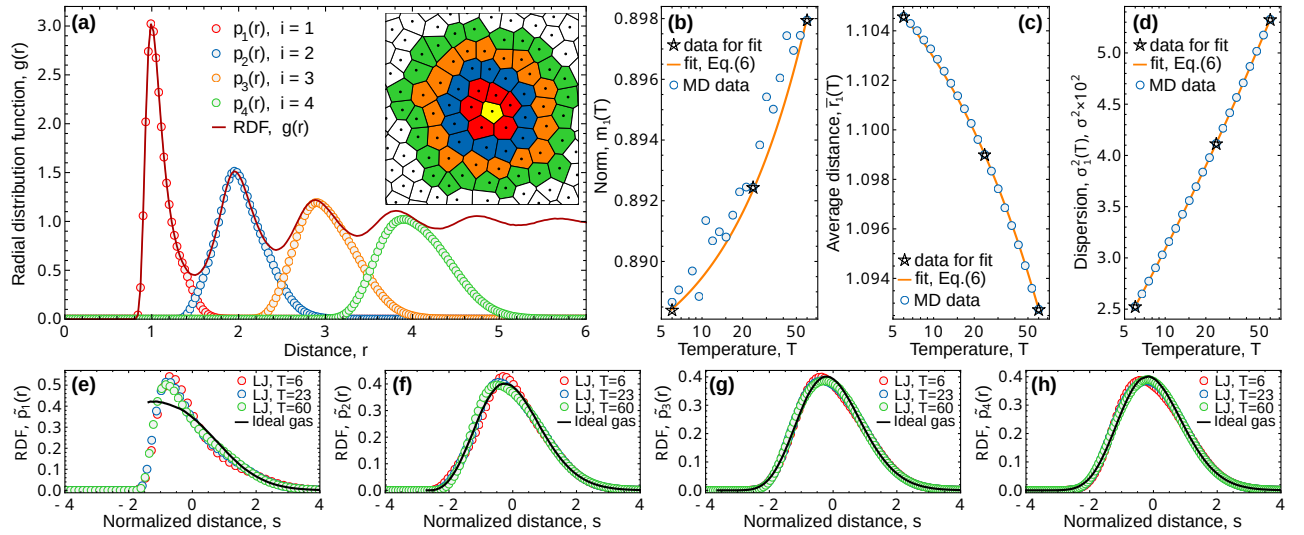


Рисунок 2.2 — Пики корреляции при разных температурах: (a) Разложение $g(r)$ на корреляционные пики $\tilde{p}_\alpha(s)$ при $T = 6$. Сплошная линия представляет $g(r)$, а красные, синие, оранжевые и зеленые символы обозначают вклады первой, второй, третьей и четвертой корреляционных сфер соответственно. На вставке показаны сферы мгновенных корреляций, определенные с использованием кратчайших графов и ячеек Вороного. (b)-(d) Температурные зависимости параметров $m_1(T)$, $\bar{r}_1(T)$ и $\sigma_1^2(T)$ первого корреляционного пика. Оранжевые линии представляют собой степенные аппроксимации по уравнению (2.5), тогда как черные звезды обозначают точки данных (полученные в результате моделирования МД), используемые для построения этих аппроксимаций. (e)-(f) Корреляционные пики $\tilde{p}_\alpha(s)$ для $\alpha = 1..4$, измеренные при температурах $T = 6$ (красный), 23, 8 (синий) и 60 (зеленый). Сплошные черные линии на (e)-(f) соответствуют $\tilde{p}_\alpha(s)$ для идеального газа

обозначены красным, синим, оранжевым и зеленым цветами соответственно. Тот же цветовой код используется для частиц в мгновенных корреляционных сферах $p_\alpha(r)$ на вставке.

Каждый пик $p_\alpha(r)$ характеризуется нормой m_α , средним расстоянием $\bar{r}_\alpha$, и среднеквадратичным смещением σ_α^2 как[130]:

$$\begin{aligned} m_\alpha &= \int p_\alpha(r) dr, \quad \bar{r}_\alpha = \frac{1}{m_\alpha} \int r p_\alpha(r) dr, \\ \sigma_\alpha^2 &= \frac{1}{m_\alpha} \int (r - \bar{r}_\alpha)^2 p_\alpha(r) dr. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Для более детального анализа корреляционных пиков, также рассчитываются

коэффициенты асимметрии $\gamma_1(\alpha)$ и эксцесса $\gamma_2(\alpha)$ следующим образом[130]:

$$\begin{aligned}\gamma_{1,\alpha} &= \frac{1}{m_\alpha \sigma_\alpha^3} \int (r - \bar{r}_\alpha)^3 p_\alpha(r) dr, \\ \gamma_{2,\alpha} &= \frac{1}{m_\alpha \sigma_\alpha^4} \int (r - \bar{r}_\alpha)^4 p_\alpha(r) dr - 3.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Коэффициент асимметрии $\gamma_{1,\alpha}$ обеспечивает более детальную характеристику формы пика, определяя наклон $p_\alpha(r)$. Он показывает, смещено ли распределение частиц внутри сферы корреляции в одну или другую сторону. Положительный наклон подразумевает более длинный хвост справа, в то время как отрицательный наклон подразумевает более длинный хвост слева. Коэффициент эксцесса $\gamma_{2,\alpha}$ определяет характер пика $p_\alpha(r)$. Он измеряет степень отклонения от гауссова распределения. Более высокое значение эксцесса указывает на более острое, пиковое распределение, тогда как более низкое значение эксцесса указывает на более плоское, размытое распределение. Эти статистические показатели дают ценную информацию о пространственном расположении и форме пиков корреляции, позволяя проводить комплексный анализ структурных свойств.

В свою очередь, используя параметры m_α , $\bar{r}_\alpha$ и σ_α^2 , можно преобразовать функции $p_\alpha(r)$ к безразмерному виду, введя новую переменную $s = (r - \bar{r}_\alpha) / \sigma_\alpha$ (нормированное расстояние) с последующей нормализацией:

$$\tilde{p}_\alpha(s) = \sigma_\alpha p_\alpha(\bar{r}_\alpha + \sigma_\alpha s) / m_\alpha.\tag{2.4}$$

Пики $\tilde{p}_\alpha(s)$ для $\alpha = 1 \dots 4$ при температурах $T = 6, 23$ и 60 показаны на Рис. 2.2(e)-2.2(h) красным, синим и зелёным цветами; для сравнения, идеальный газ представлен сплошными чёрными линиями.

Температурные зависимости $m_1(T)$, $\bar{r}_1(T)$ и $\sigma_1^2(T)$ для первой корреляционной сферы, рассчитанные в МД, показаны символами на Рис. 2.2(b)-2.2(d). Эти зависимости точно аппроксимируются степенными аппроксимациями:

$$f_\alpha(T) = a_\alpha + b_\alpha T^{\gamma_\alpha},\tag{2.5}$$

где a_α , b_α и γ_α — коэффициенты аппроксимации, и f обозначает подгонки для m , $\bar{r}$, σ^2 . Для ясности используются обозначения $M_\alpha(T)$, $\bar{R}_\alpha(t)$ и $\Sigma_\alpha^2(T)$ для обозначения соответствующих аппроксимаций, заданных уравнением (2.5) для значений m , $\bar{r}$

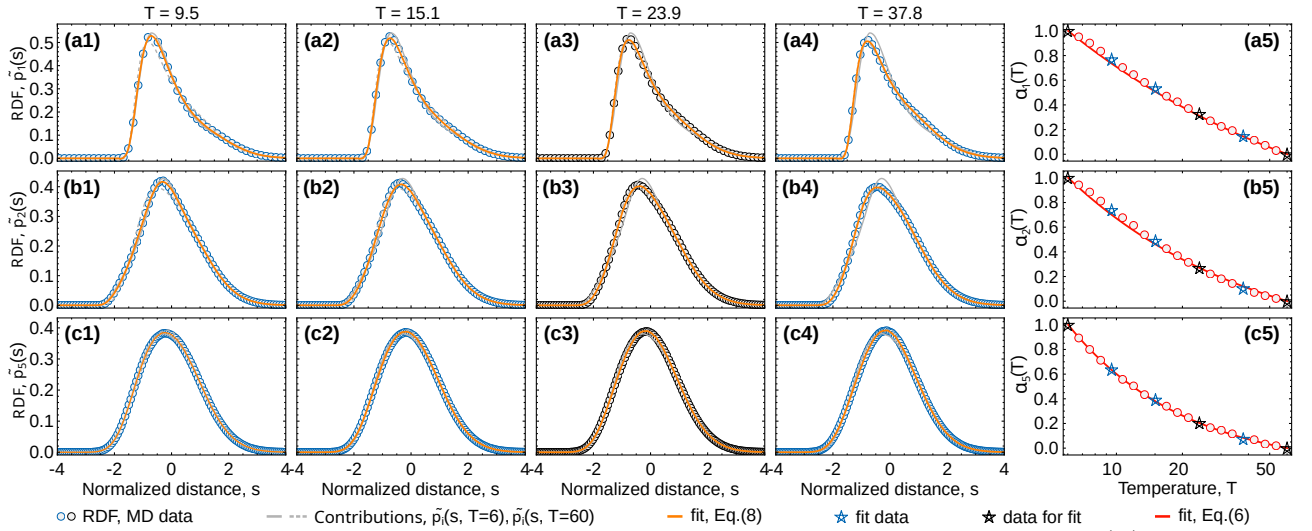


Рисунок 2.3 — Температурная эволюция корреляционных пиков $p_\alpha(s)$: Столбцы 1-4— результаты МД (символы) и аппроксимации (оранжевые линии) $\tilde{p}_\alpha(s)$ с уравнением (2.2) для $\alpha = 1, 2, 5$. Серые пунктирные и сплошные линии представляют вклады $\tilde{p}_\alpha(s)$ при температурах $T_s = 6$ и $T_f = 60$ соответственно. В столбце 5 представлены температурные зависимости параметра $\phi_\alpha(T)$. Черные звездочки здесь — это точки, используемые для параметризации ϕ с помощью уравнения (2.5), соответствующие аппроксимации показаны сплошной красной линией. Синие звездочки в столбце 5 соответствуют состояниям, $p_\alpha(s)$ которых указаны в столбцах 1, 2 и 4

и σ^2 соответственно. Примеры аппроксимации уравнения (2.5) для первой корреляционной сферы ($\alpha = 1$) показаны линиями на Рис. 2.2(b)-(d). Относительная ошибка аппроксимации остается менее $2,5 \times 10^{-4}$, и следовательно, на результаты это оказывает незначительное влияние.

Функции $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ демонстрируют лишь слабую зависимость от T , как показано на Рис. 2.2(e)-(h) и Рис. 2.3, однако, для более точного воспроизведения $g(r, T)$, эту зависимость следует учитывать. В первом приближении эта слабая температурная зависимость профиля $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ может быть описана как линейная суперпозиция [49]:

$$\tilde{p}_\alpha(s, T) = \phi_\alpha(T)\tilde{p}_\alpha(s, T_s) + [1 - \phi_\alpha(T)]\tilde{p}_\alpha(s, T_f), \quad (2.6)$$

где $T_s < T < T_f$ и $0 < \phi_\alpha(T) < 1$. Результаты аппроксимации $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ суперпозицией функций $\tilde{p}_\alpha(s, T_s = 6)$ и $\tilde{p}_\alpha(s, T_f = 60)$ для различных T , а также полученные зависимости $\phi_\alpha(T)$ для сфер корреляции с $\alpha = 1, 2$ и 5 представлены на Рис. 2.3. Зависимости $\phi_\alpha(T)$ также хорошо описываются уравнением (2.5); функции $\Phi_\alpha(T)$ могут быть построены на основе тех же трёх температурных состояний, а именно

T_s , T_m и T_f , как показано на Рис. 2.3(a5), 2.3(b5) и 2.3(c5).

Учитывая результаты, представленные на Рис. 2.3, используя аппроксимирующее соотношение (2.6), выполняется обратная ренормализация $\tilde{p}_\alpha(s)$ по следующему соотношению [49]:

$$g(r, T) = \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha}(T)}{\sqrt{\Sigma_{\alpha}^2(T)}} \left[\Phi_{\alpha}(T) \tilde{p}_{\alpha}(s_{\alpha}, T_s) + \right. \\ \left. + \{1 - \Phi_{\alpha}(T)\} \tilde{p}_{\alpha}(s_{\alpha}, T_f) \right], \quad s_{\alpha} = \frac{r - \bar{R}_{\alpha}(T)}{\Sigma_{\alpha}^2(T)}. \quad (2.7)$$

2.2. Описание рассмотренных моделей и расчетов методом молекулярной динамики

Для проверки принципов интерполяционного метода и оценки его универсальности были проведены масштабные компьютерные моделирования, включающие: 1) классические двумерные жидкости Леннарда-Джонса, 2) ансамбли частиц с отталкивающим межчастичным потенциалом, 3) жидкости с жёсткими взаимодействиями, 4) клеточные монослои, 5) трёхмерные классические жидкости, 6) трёхмерные жидкости с многочастичным потенциалом взаимодействия. Кроме того, основные положения интерполяционного метода были подтверждены экспериментально на примере коллоидных частиц во внешнем вращающемся электрическом поле.

2.2.1. Двумерные системы: равновесные и активные жидкости, идеальный газ, моделирование клеточных систем

Классическая ЛД жидкость и идеальный газ.

Для получения данных радиальной функции распределения $g(r)$ при различных температурах были выполнены расчёты методом молекулярной динамики. С использованием пакета LAMMPS [114, 115] моделировалась монослойная (2D) жидкость в ансамбле NVT , содержащая $N = 10^4$ частиц при плотности $n = N/S$, где S — площадь системы. Взаимодействие частиц задавалось парным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.8)$$

где ϵ и σ характеризуют энергетический масштаб и характерный размер взаимодействия соответственно. Моделирование выполнялось в безразмерных единицах, где температура, расстояние и плотность нормировались как $T/\epsilon \rightarrow T$, $r/\sigma \rightarrow r$, $n\sigma^2/m \rightarrow n$, при массе частицы $m = 1$. Температурный диапазон составлял $T \in [6, 60]$ при плотности $n = 1$ и включал 21 значение, равномерно распределённых по логарифмической шкале. Шаг интегрирования и радиус отсечения принимались равными $\Delta t = 2,5 \times 10^{-4}/\sqrt{T}$ и $r_{cut} = 7,5\sigma$ соответственно. Начальная конфигурация представляла собой идеальную гексагональную решётку. Каждое моделирование включало $1,1 \times 10^6$ временных шагов, из которых первые 10^5 использовались для релаксации системы, а оставшиеся — для сбора статистики и анализа. Моделирование идеального газа проводилось при $\epsilon = 0$, при этом остальные параметры сохранялись неизменными. Дополнительно исследовалась ЛД-жидкость при плотности $n = 0,74$ и температурах $T \in [0,57, 4,2]$, соответствующих области тройной точки.

Жидкость с потенциалом ОСПЗ

В рамках ансамбля NVT было проведено численное моделирование двумерного монослоя жидкости, включающего $N = 10^4$ частиц при плотности $n = N/S = 1$, где S обозначает площадь моделируемой области. Расчёты выполнялись с помощью пакета LAMMPS [114, 115]. Взаимодействие между частицами описывалось потенциалом обратной степени ОСПЗ:

$$\varphi_{IPL3}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3, \quad (2.9)$$

где параметры ϵ и σ задают энергетический масштаб взаимодействия и характерный масштаб расстояний. Все расчёты выполнялись в безразмерных единицах: температура нормировалась как $k_B T/\epsilon \rightarrow T$, расстояние — $r/\sigma \rightarrow r$, а плотность — $n\sigma^2/m \rightarrow n$, при $m = 1$. Исследование проводилось для 14 температурных значений при фиксированной плотности $n = 1$, в диапазоне $T \in [0.11, 0.81]$, равномерно распределённых по логарифмической шкале. Шаг интегрирования уравнений движения и радиус отсечения потенциала задавались как $\Delta t = 2,5 \times 10^{-4}/\sqrt{T}$ и $r_{cut} = 20\sigma$. Начальная конфигурация представляла собой идеальную гексагональную решётку. Каждая симуляция включала $1,1 \times 10^6$ временных шагов, из которых первые 10^5 предназначались для релаксации системы, а оставшиеся использовались для сбора и обработки статистических данных.

Жидкость с жёстким взаимодействием ОСП96

В ансамбле NVT моделировался двумерный монослой жидкости, включающий $N = 10^4$ частиц при плотности $n = N/S = 0,9$, где S представляет собой площадь исследуемой области. Расчёты проводились с использованием программного пакета LAMMPS [114, 115]. Взаимодействие между частицами задавалось потенциалом обратной степени ОСП96:

$$\varphi_{IPL96}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{96}, \quad (2.10)$$

где параметры ϵ и σ определяют энергетический масштаб и характерную длину взаимодействия. Все параметры были выражены в безразмерной форме: температура нормировалась как $k_B T / \epsilon \rightarrow T$, расстояние — $r / \sigma \rightarrow r$, а плотность — $n \sigma^2 \rightarrow n$, при $m = 1$, $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$, $k_B = 1$. Рассмотрены 12 значений температуры при плотности $n = 0,9$ в диапазоне $T \in [5.5 \times 10^2, 5.5 \times 10^6]$, равномерно распределённых по логарифмической шкале. Временной шаг интегрирования и радиус отсечения потенциала принимались равными $\Delta t = 2,5 \times 10^{-4} / \sqrt{T}$ и $r_{cut} = 2\sigma$. Начальная конфигурация системы соответствовала идеальной гексагональной решётке. Каждая симуляция включала $1,1 \times 10^6$ временных шагов, из которых первые 10^5 использовались для релаксации, а последующие — для сбора статистики и анализа результатов.

Активная жидкость

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование двумерного монослоя, состоящего из $N = 10^4$ активных частиц, движение которых описывается системой уравнений для радиус-вектора $\mathbf{r}_i$ и угла ориентации θ_i i -й частицы [198, 49, 130]:

$$\begin{aligned} m \ddot{\mathbf{r}}_i &= -\gamma_t \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_{A,i} + \sqrt{2k_B T \gamma_t} \cdot \boldsymbol{\eta}_i(t), \\ \dot{\theta} &= \sqrt{2k_B T \gamma_r} \cdot \xi_i(t), \end{aligned} \quad (2.11)$$

где m — масса частицы, γ_t и γ_r — коэффициенты поступательного и вращательного трения (оба установлены равными 0,5). Потенциальная сила $\mathbf{F}_i = -\sum_j \partial \varphi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) / \partial \mathbf{r}_i$, а активная составляющая $\mathbf{F}_{A,i} = A(\cos \theta_i, \sin \theta_i)$, где A обозначает активность частицы. Величины $\xi_i(t)$ и $\eta_i(t)$ представляют собой гауссовские белые шумы. Рассмотрено 14 значений активности в диапазоне от $A = 20,4$ до $A = 150$, равномерно распределённых по логарифмической шкале. Коэффициенты трения γ_t и γ_r подбирались таким образом, чтобы сохранять жидкое однородное состояние системы во всём диапазоне активностей и исключить фазовое расслоение,

связанное с ростом подвижности. Температура термостата принималась равной $T = 0.15$. Потенциальные силы $\mathbf{F}_i$ вычислялись на основе усечённого потенциала Леннарда–Джонса (потенциал WCA) [116]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \epsilon & , r \leq \sqrt[6]{2} \\ 0 & , r > \sqrt[6]{2} \end{cases}, \quad (2.12)$$

где ϵ и σ определяют амплитуду и характерный масштаб взаимодействия. Моделирование проводилось с периодическими граничными условиями при шаге интегрирования $\Delta t = 2,5 \times 10^{-4} / \sqrt{Am\sigma^2/\epsilon}$ с использованием пакета HOOMD-blue [117]. Начальная конфигурация системы соответствовала идеальной квадратной решётке с плотностью $n = N/S = 1/\sigma^2 = 1$. Все расчёты выполнялись в безразмерных единицах ($m = 1, \epsilon = 1, \sigma = 1, k_B = 1$). Каждая симуляция включала $2,5 \times 10^5$ временных шагов, из которых первые 1×10^5 использовались для установления равновесного состояния системы.

Клеточная модель Поттса для биологической ткани

Проведено численное моделирование динамики системы, включающей $N = 900$ клеток с использованием клеточной модели Поттса. Эволюция системы описывалась псевдогамильтонианом H , учитывающим движение, рост и взаимодействие клеток между собой и с окружающей средой, а также геометрические ограничения формы клеток [118]:

$$H = \lambda_V \sum_{\sigma} (V(\sigma) - V_T)^2 + \lambda_S \sum_{\sigma} (S(\sigma) - S_T)^2 + \sum_{(\mathbf{x}, \mathbf{x}')} E(\tau(\sigma(\mathbf{x})), \tau(\sigma(\mathbf{x}')))(1 - \delta(\sigma(\mathbf{x}), \sigma(\mathbf{x}'))), \quad (2.13)$$

где первые два слагаемых отвечают за энергетические штрафы за отклонения объёма $V(\sigma)$ и площади поверхности $S(\sigma)$ клетки от их целевых значений V_T и S_T , соответственно; коэффициенты λ_V и λ_S определяют жёсткость этих ограничений. Третье слагаемое описывает контактные взаимодействия E на границах между клетками. Суммирование проводится по парам соседних пикселей $(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, где $\mathbf{x}$ — текущий пиксель, а $\mathbf{x}'$ — его сосед. Каждая клетка определяется идентификатором σ , при этом все пиксели с одинаковым σ принадлежат одной клетке, а тип клетки обозначается как $\tau(\sigma)$. На каждом временном шаге случайным образом выбирается набор пограничных пикселей, для которых проверяется возможность изменения

принадлежности ($\sigma(\mathbf{x}) \rightarrow \sigma(\mathbf{x}')$). Вероятность такого изменения определяется выражением [118]:

$$P(\sigma(\mathbf{x}) \rightarrow \sigma(\mathbf{x}')) = \min \left(1, \exp \left(-\frac{\Delta H}{A} \right) \right), \quad (2.14)$$

где ΔH — изменение псевдогамильтониана при переходе $\sigma(\mathbf{x}) \rightarrow \sigma(\mathbf{x}')$, а A — параметр, характеризующий интенсивность флуктуаций. В расчётах использовались 21 значение A в диапазоне от 31.5 до 100, равномерно распределённые по логарифмической шкале. Моделирование выполнялось в CompuCell3D [118]. Размер вычислительной области составлял 200×200 пикселей. Параметры модели задавались следующим образом: для объёма клеток — $V_T = 100$, $\lambda_V = 100$; для площади — $S_T = 50$, $\lambda_S = 7$. Контактная энергия принималась равной $E_{cc} = -10$ для взаимодействия между клетками и $E_{mc} = 10$ для границы клетка–среда. Значения V_T , λ_V , E_{cc} и E_{mc} соответствуют параметрам, приведённым в работе [119]. Продолжительность каждой симуляции составляла 2×10^4 временных шагов, из которых первые 6×10^3 использовались для достижения квазистационарного состояния системы. Соотношение между модельными единицами и физическими параметрами приведено в соответствующей публикации [118] (например, один пиксель соответствует размеру 4×4 мкм и т. д.).

2.2.2. Трёхмерные системы: классическая жидкость, трёхмерные системы железа и ртути

Классическая ЛД жидкость

Для получения данных радиальной функции распределения $g(r)$ при различных температурах были выполнены расчёты методом молекулярной динамики. С использованием пакета LAMMPS [114, 115] моделировалась трёхмерная (3D) жидкость в NVT -ансамбле, содержащая $N = 1.08 \times 10^5$ частиц при плотности $n = N/V = 1$. Взаимодействие частиц задавалось парным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.15)$$

где ϵ и σ характеризуют энергетический масштаб и характерный размер взаимодействия соответственно. Моделирование выполнялось в безразмерных единицах,

где температура, расстояние и плотность нормировались как $T/\epsilon \rightarrow T$, $r/\sigma \rightarrow r$, $n\sigma^2/m \rightarrow n$, при массе частицы $m = 1$. Температурный диапазон от $T = 4.8$ до $T = 30$ при плотности $n = 1$ и включал 21 значение, равномерно распределённых по логарифмической шкале. Шаг интегрирования и радиус отсечения принимались равными $\Delta t = 2.5 \times 10^{-4}/\sqrt{T}$ и $r_{cut} = 7.5\sigma$ соответственно. Каждое моделирование включало 1.1×10^6 временных шагов, из которых первые 10^5 использовались для релаксации системы, а оставшиеся — для сбора статистики и анализа.

Моделирование реальных систем ртути и железа с помощью многочастичных потенциалов взаимодействия

Рассмотрены жидкости, состоящие из частиц, взаимодействующих в соответствии с моделью встроенного атома (Embedded Atom Model, EAM), представляющей собой типично многочастичный потенциал. Моделирование проводилось для ансамблей NVT , включавших $N = 1.08 \times 10^5$ частиц для ртути (Hg) и $N = 1.715 \times 10^5$ частиц для железа (Fe) [120, 121, 122].

В рамках модели EAM энергия i -й частицы определяется выражением:

$$E_i = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_p(r_{ij}), \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}), \quad (2.16)$$

где $F(\rho_i)$ — функция энергии встраивания, зависящая от локальной электронной плотности ρ_i , формируемой вкладами $\rho(r_{ij})$ от других частиц j ; $\varphi_p(r_{ij})$ — парный потенциал взаимодействия между частицами i и j , разделёнными расстоянием r_{ij} ; суммирование проводится по всем остальным частицам системы. В расчетах использовались функции $F(\rho)$, $\rho(r)$ и $\varphi_p(r)$, представленные в работе [120] для жидкого железа и в [121] для жидкой ртути. Для жидкого Fe рассматривалась плотность $\rho = 10$, г/см³, соответствующая условиям в земном ядре [123], а для Hg — плотность $\rho = 13.546$, г/см³, характерная для нормальных условий. Исследовались восемь температурных точек: для железа в диапазоне $T = 4500$ – 10000 К с шагом по времени $\Delta t = 0.075\sqrt{70/T}$, для ртути — в диапазоне $T = 490$ – 3000 К с шагом $\Delta t = 0.0075\sqrt{6/T}$. Каждое моделирование выполнялось на протяжении 2×10^6 временных шагов, из которых первые 10^6 использовались для релаксации, а оставшиеся — для сбора статистических данных и анализа.

2.2.3. Моделирование систем фазового расслоения

Для получения фазового расслоения разного размера в ансамбле NVT было выполнено 20 независимых прогонов двумерного монослоя, включающего $N \in [120, \dots, 1.2 \times 10^4]$ частиц. В начальный момент времени, система представляла собой шар с плотностью $n = 1$ с идеальной гексагональной решеткой в центре квадратной области моделирования. Расчёты проводились с использованием программного пакета LAMMPS [114, 115]. Взаимодействие частиц задавалось парным потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.17)$$

где ϵ и σ характеризуют энергетический масштаб и характерный размер взаимодействия соответственно. Моделирование выполнялось в безразмерных единицах, где температура, расстояние и плотность нормировались как $T/\epsilon \rightarrow T$, $r/\sigma \rightarrow r$, $n\sigma^2/m \rightarrow n$, при массе частицы $m = 1$. Температура термостата составляла $T = 0.425$. Шаг интегрирования и радиус отсечения принимались равными $\Delta t = 2,5 \times 10^{-4}/\sqrt{T}$ и $r_{cut} = 7,5\sigma$ соответственно. Каждое моделирование включало $1,1 \times 10^6$ временных шагов, из которых первые 1×10^6 использовались для релаксации системы, а оставшиеся — для сбора статистики и анализа. К результатам моделирования применён метод распознавания фаз, позволивший определить плотность жидкой фазы (капель). На основе полученных значений плотностей были построены эквивалентные двумерные однородные системы без фазового расслоения.

2.2.4. Эксперименты с коллоидными частицами

Для подготовки модели коллоидной жидкости — то есть однородной неупорядоченной системы Рис.2.4 – использовалось вращающееся электрическое поле, как описано в работе [124]. В экспериментах применялись коллоидные частицы диоксида кремния (SiO_2 , Microparticles GmbH, Германия) диаметром $d = 2,12 \mu\text{m}$, диспергированные в деионизованной воде с удельным сопротивлением $18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$.

Процедура эксперимента повторяла методику, изложенную в [124, 125, 126, 127]. Образец суспензии помещался между двумя гидрофобизированными покровными стёклами, разделёнными полимерной прокладкой. Поскольку плотность ча-

стиц значительно превышала плотность воды, они оседали на нижнее стекло, формируя монослой. Концентрация частиц в суспензии составляла 1 мас.%. Плотности системы при двух экспериментах равнялись $\rho_1 = 0,5870 \cdot d^{-2}$ и $\rho_2 = 0,5139 \cdot d^{-2}$. Кювета с образцом устанавливалась на подложку с электродами таким образом, чтобы слой суспензии находился между ними. Подложка представляла собой пла-

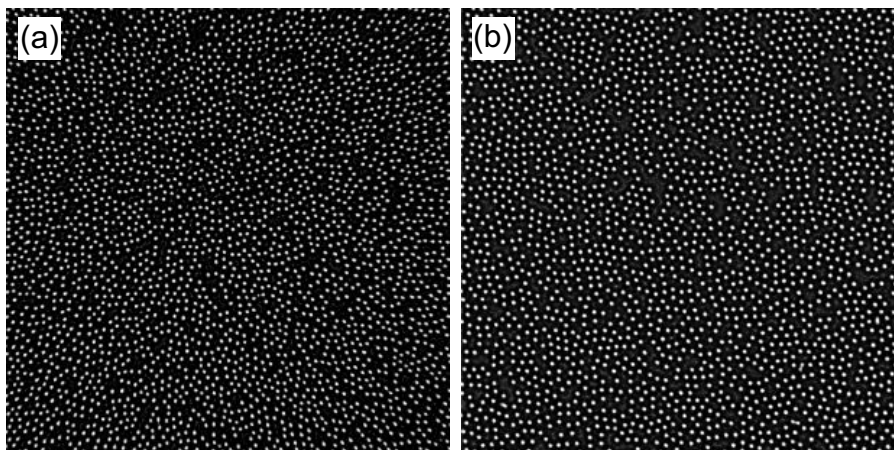


Рисунок 2.4 — Снимки исследуемой двумерной жидкости: (а) первый эксперимент при напряжённости электрического поля $E_1 = 0$ В/мм; (б) второй эксперимент при напряжённости электрического поля $E_2 = 500$ В/мм. Частота вращения поля $\nu = 30$ кГц [130]

стину с восемью титановыми электродами в форме стрел, сходящимися к центру, но не соприкасающимися. Расстояние между противоположными электродами составляло $400 \mu\text{m}$. Согласно данным [124], при таких параметрах поле в центральной области диаметром 250μ характеризуется высокой однородностью (около 99%). После установки образца к электродам подавались четыре синусоидальных сигнала с фазовым сдвигом, создающие быстро вращающееся электрическое поле в плоскости коллоидного слоя. Частота вращения составляла 30 кГц. Поляризация частиц в электрическом поле вызывала дипольно-дипольные взаимодействия, которые при усреднении за счёт быстрого вращения поля формировали управляемое дальнodelствующее притяжение между частицами, приближающееся по форме к взаимодействию типа ОСПЗ [124, 125]. Система достигала равновесия в течение 15–20 минут, после чего проводилась видеорегистрация продолжительностью 11 и 9 минут при увеличении $\times 40$ с использованием CCD-камеры. Обработка видеоданных и определение координат частиц выполнялись по методике, описанной в [124, 126].

Эффективная температура коллоидной системы во вращающемся электрическом поле определяется интенсивностью тока, зависящей от амплитуды приложен-

ного электрического сигнала [125]:

$$T_{\text{eff}} \propto \frac{1}{E^2}. \quad (2.18)$$

Проведены две серии экспериментов, характеризуемых эффективными температурами $T_{1,\text{eff}} \gg T_{cp}$ и $T_{tp} < T_{2,\text{eff}} < T_{cp}$, где T_{cp} и T_{tp} — критическая и тройная температуры системы. Критическая и тройная точки определены ранее в [125], где показано, что фазовая диаграмма системы аналогична диаграмме Леннарда-Джонсовской жидкости или, более точно, системе жёстких дисков с притяжением ОСПЗ [128, 125]. Критическая точка соответствует полю $E \approx 450$ В/мм, а тройная — $E \approx 850$ В/мм. В настоящем исследовании использовались значения $E_1 = 0$ В/мм и $E_2 = 500$ В/мм, что обеспечивало нахождение эффективных температур T_1 и T_2 в указанных диапазонах [130]. Поле E_1 соответствовало высокотемпературному состоянию, при котором индуцированное притяжение практически не влияет на поведение системы (модель жёстких дисков), тогда как при E_2 энергия межчастичного притяжения становится соизмеримой с энергией теплового движения.

Взаимодействия между частицами в данной экспериментальной системе по своей природе являются многочастичными [125]. Тем не менее, как показано ранее, фазовая диаграмма может быть с высокой точностью аппроксимирована в рамках парных взаимодействий. Более того, в кристаллическом состоянии многочастичные эффекты проявляются преимущественно в виде перенормировки температуры [16] и динамика коллоидной системы, в первом приближении, может быть исследована с помощью МД[129]. Следовательно, результаты и выводы данного исследования остаются справедливыми независимо от характера межчастичных взаимодействий.

2.3. Работа интерполяционного метода в двумерных жидкостях различной природы. Проверка интерполяционного метода на экспериментах с коллоидными частицами во внешних полях

2.3.1. Разложение парной корреляционной функции по корреляционным пикам в жидкостях различной природы, включая экспериментальную коллоидную жидкость

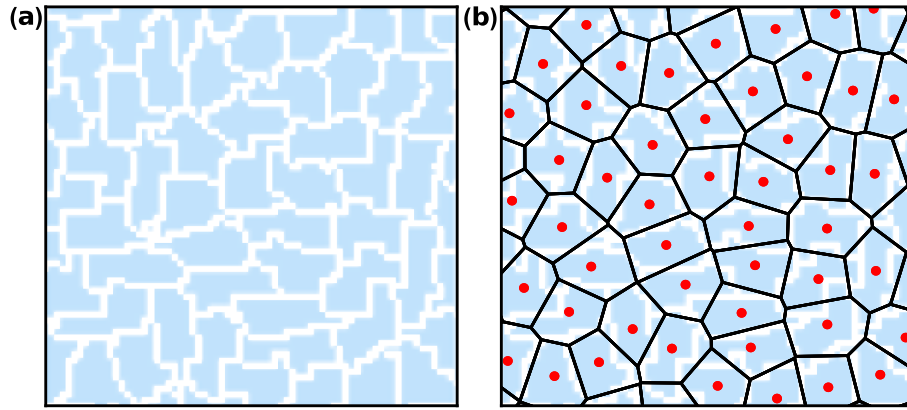


Рисунок 2.5 — Пример биологической ткани в CC3D: (a) снимок модели; (b) тот же снимок с центрами масс клеток (красные точки) и разложением Вороного (чёрные линии)

Для всех исследованных систем, за исключением случая моделирования биологической ткани, разложение $g(r)$ выполнялось с использованием одних и тех же шагов: 1) разбиение системы на ячейки Вороного, 2) идентификация мгновенных пар соседних ячеек и 3) определение номера соответствующей корреляционной сферы с номером i .

В контексте модели биологической ткани в алгоритм добавляется дополнительный шаг. Биологические клетки в области моделирования представлены в виде набора пикселей Рис. 2.5(a). Следовательно, клетки рассматриваются как точки, расположенные в центре масс клетки (а не как кластеры пикселей в области моделирования). Снимок системы представлен на Рис. 2.5(b), где точки представляют собой центры масс клеток, а линии — разложение на ячейки Вороного, соответствующие этим центрам.

Примеры разложения $g(r)$ показаны на Рис. 2.6(a) - 2.6(f) для 2D ЛД, ОСПЗ жидкостей, а также для двух серий экспериментов и идеального газа, где первые четыре сферы корреляции ($\alpha = 1, \dots, 4$) представлены красными, синими, оранжевыми и зелёными кругами соответственно. Та же цветовая схема применена к частицам в мгновенных сферах корреляции $p_\alpha(r)$, показанных на вставке Рис. 2.6(a).

Важно отметить, что корреляционные пики $p_\alpha(r)$ для идеального газа, построенного с помощью ячеек Вороного, имеют чисто геометрическую природу и не противоречат тому факту, что итоговая корреляционная функция $g(r) = 1$, см. Рис. 2.6(f). Также следует отметить, что форма первого пика $p_1(r)$ наиболее сильно различается в разных системах, напоминая ситуацию в кристаллах, где сильные прямые взаимодействия приводят к существенному отличию первого

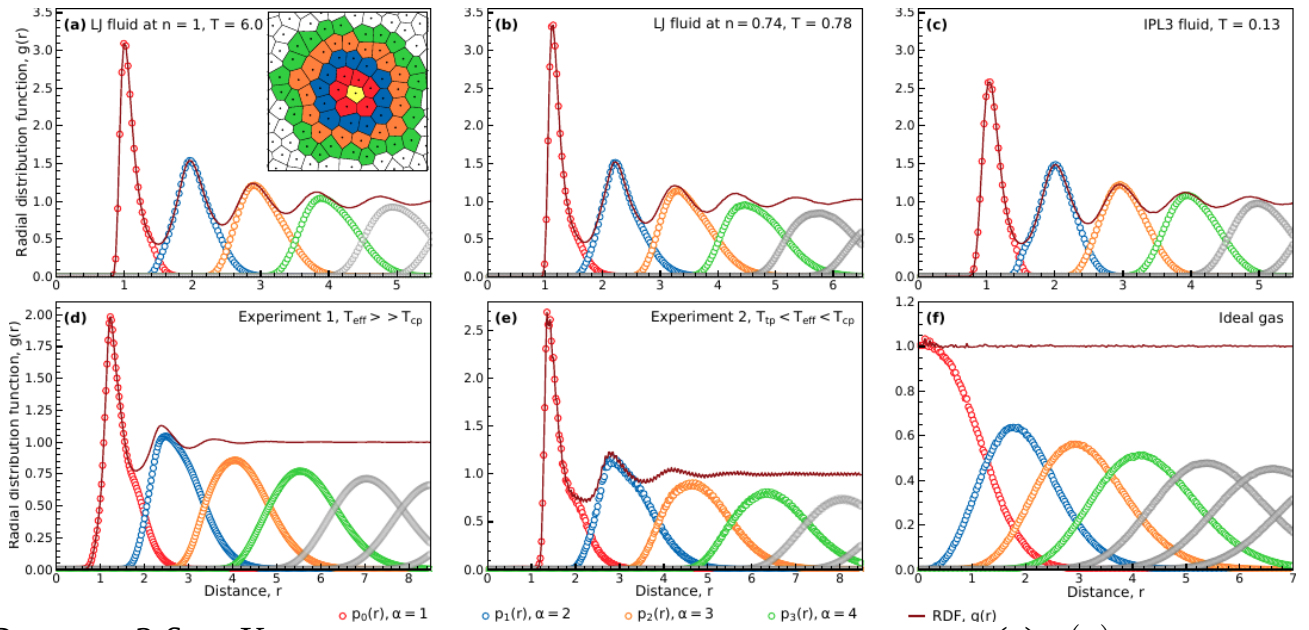


Рисунок 2.6 — Корреляционные пики для различных систем: (a) $g(r)$ -разложение при $T = 6$ и $n = 1$ по корреляционным сферам Вороного. (b) $g(r)$ -разложение для жидкости ЛД при $n = 0,74$ и $T = 0,78$ (c) $g(r)$ -разложение при $T = 0,13$ для жидкости ОПСЗ (d) $g(r)$ -разложение для первого эксперимента при $T_{eff} > T_{cp}$ (e) $g(r)$ -разложение для второго эксперимента при $T_{tp} < T_{eff} < T_{cp}$ (f) $g(r)$ -разложение для идеального газа. На вставке панели (a) показаны мгновенные корреляционные сферы, определенные с помощью кратчайших графов и ячеек Вороного. Сплошная линия представляет $g(r)$, тогда как красные, синие, оранжевые и зелёные символы обозначают вклады первой, второй, третьей и четвёртой корреляционных сфер соответственно [130]

корреляционного пика от остальных, особенно в системах с жёсткими взаимодействиями [16, 105, 15]. В данном случае наблюдается аналогичная тенденция: жидкости с более жёсткими взаимодействиями (как в системе ЛД и экспериментах) демонстрируют значительно более острый первый пик по сравнению с более мягкой жидкостью ОПСЗ (см. Рис. 2.6(a,b,d,e) и Рис. 2.6.(c)). Кроме того, все эти пики заметно отличаются от случая идеального газа, где взаимодействия практически отсутствуют.

Адаптация ИМ для неравновесных систем и биологических клеток

В отличие от классических систем физики конденсированного состояния, температура термостата в активной жидкости может оставаться неизменной, в то время как клеточная жидкость не имеет определённой температуры. В данных системах, однако за счет увеличения активной силы, действующей на частицы, растет кинетическая энергия частиц. В модели биологической ткани вводится коэффициент флуктуации A . Для применения ИМ к данным системам, температура

заменяется параметром A , и основные уравнения подхода были следующими:

$$\tilde{p}_\alpha(s) = \sigma_\alpha p_\alpha(\bar{r}_\alpha + \sigma_\alpha s)/m_\alpha, \quad (2.19)$$

$$f_\alpha(A) = a_\alpha + b_\alpha A^{\gamma_\alpha}, \quad (2.20)$$

$$g(r, A) = \sum_\alpha \tilde{p}_\alpha \left(\frac{r - \bar{R}_\alpha(A)}{\Sigma_\alpha^2(A)}, A_\xi \right) \frac{M_\alpha(A)}{\sqrt{\Sigma_\alpha^2(A)}}, \quad (2.21)$$

$$\tilde{p}_\alpha(s, A) = \phi_\alpha(A) \tilde{p}_\alpha(s, A_s) + [1 - \phi_\alpha(A)] \tilde{p}_\alpha(s, A_f), \quad (2.22)$$

где A — активность системы или амплитудный коэффициент флуктуации для модели активной системы и биологической ткани соответственно. За исключением замены температуры на активность частиц и амплитудный коэффициент флуктуации, алгоритм в остальном остается неизменным для случая активных и клеточных жидкостей. Таким образом, заменяя температуру на активность, или флуктуационный коэффициент, можно применять ИМ для анализа неравновесных систем или систем биологических клеток.

Примеры разложения $g(r)$ показаны на Рис. 2.7 для 2D активных жидкостей, а также для моделей клеточных тканей, где первые четыре сферы корреляции ($\alpha = 1, \dots, 4$) представлены красными, синими, оранжевыми и зелёными кругами соответственно. Примеры аппроксимации уравнения (2.5) для первой корреляционной сферы ($\alpha = 1$) для эволюции параметров нормы $m_1(T)$, средних расстояний $\bar{r}_1(T)$ и дисперсии $\sigma_1^2(T)$ показаны линиями на Рис. 2.2(b)-(d). Эволюции параметров нормы $m_1(T)$, средних расстояний $\bar{r}_1(T)$ и дисперсии $\sigma_1^2(T)$ для активных жидкостей и систем биологических клеток показаны на Рис. 2.7(b)-2.2(d) на двух панелях. Относительная ошибка аппроксимации остается менее 2×10^{-2} , для всех рассмотренных систем, и, следовательно, ИМ применим для сложных жидкоподобных ансамблей, такие как биологические клетки.

Отмечается универсальное поведение: члены $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ при $\alpha \geq 2$ близки к функциям идеального газа, демонстрируя слабую зависимость от температуры T и формы потенциала. Заметная температурная зависимость сохраняется лишь для первого корреляционного пика, обусловленного непосредственным взаимодействием соседних частиц, что соответствует результатам для кристаллов [15].

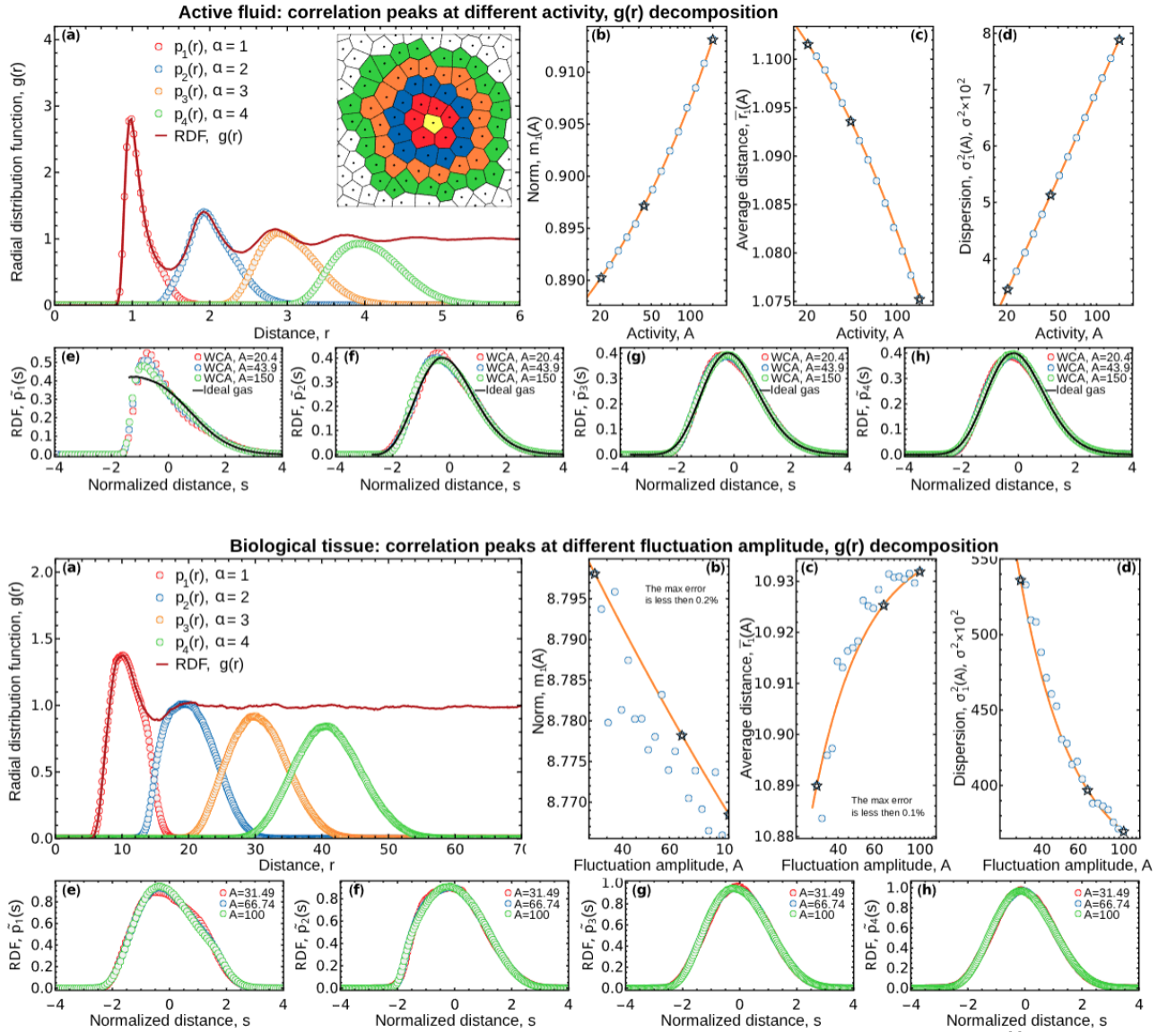


Рисунок 2.7 — Пики корреляции при разных температурах для активной жидкости и биологической ткани: Структура рисунков и обозначения символов такие же, как на Рис. (2.2)

На Рис. 2.8(a)-(d) проиллюстрировано одновременное сравнение нормированных $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ для $\alpha \in [1, 4]$ для двумерных систем: 1) идеального газа, 2) классической жидкости Леннард-Джонса, 3) активной жидкости, 4) жидкости с жестким взаимодействием, 5) двух серий экспериментов. Анализ нормированных пиков $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ на Рис. 2.8(a)-(d) позволяет сделать вывод, что для исследуемой экспериментальной системы: 1) экспериментальные пики для $\alpha \geq 2$, как ниже критической температуры $T < T_{cr}$, так и выше критической температуры $T > T_{cr}$, близко соответствуют пикам других систем, включая пики идеального газа, и показывают минимальную температурную зависимость; 2) первый корреляционный пик отличается от пика идеального газа и демонстрирует более выраженную температурную зависимость по сравнению с пиками $\tilde{p}_\alpha(s, T)$ при $\alpha \geq 2$. Примечательно, что такое

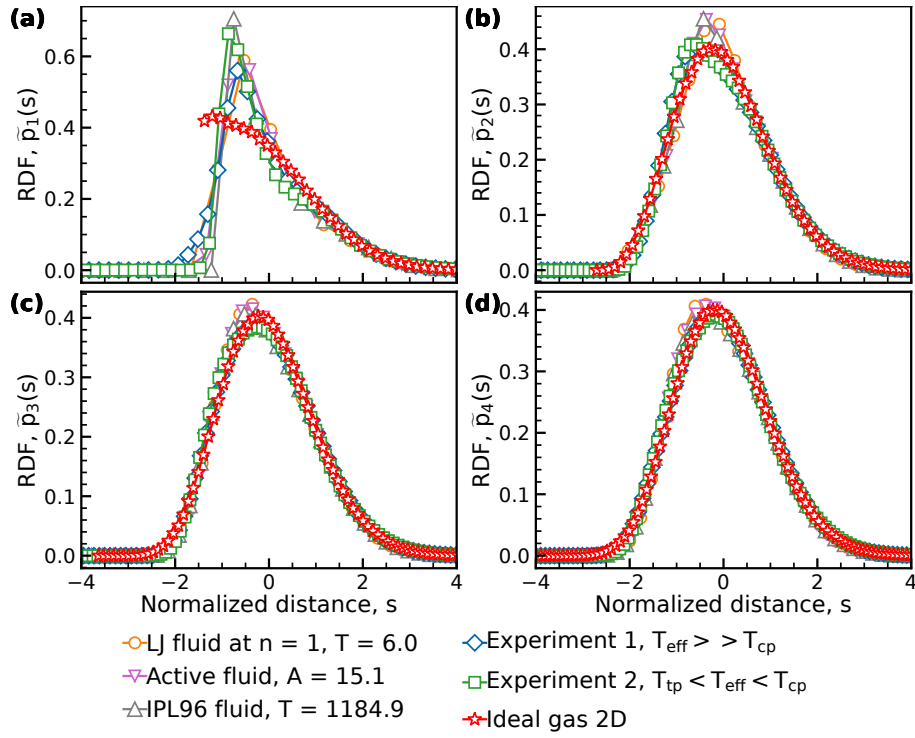


Рисунок 2.8 — Корреляционные пики для различных систем 2D: (a)–(d) первый, второй, третий и четвёртый нормализованные пики $\tilde{p}_1(s)$, $\tilde{p}_2(s)$, $\tilde{p}_3(s)$, $\tilde{p}_4(s)$ по уравнению для жидкостей ЛД, активной жидкости и жидкости ОСП96, а также двух серий экспериментов и идеального газа [130]

совпадение пиков происходит, несмотря на то, что 1) взаимодействия в экспериментальной системе являются принципиально многочастичными [125], тогда как во всех остальных рассмотренных двумерных системах они строго парные, в то время как в идеальном газе взаимодействия отсутствуют в принципе; 2) системы имеют разную природу и плотности.

2.3.2. Результаты и точность работы интерполяционного метода

Для более глубокой оценки рассчитывались ошибки в воспроизведении формы $g(r)$, энергии взаимодействия E и давления P :

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta Norm}{Norm} &= \frac{\int |g_T(r) - g_{MD}(r)| dr}{\int g_{MD}(r) dr} \\
 \frac{\delta E}{E} &= \frac{|\int 2\pi r \varphi(r) (g_T(r) - g_{MD}(r)) dr|}{\int 2\pi r \varphi(r) g_{MD}(r) dr} \\
 \frac{\delta P}{P} &= \frac{n^2 |\int 2\pi r^2 \varphi'(r) (g_T(r) - g_{MD}(r)) dr|}{4 \left(nT - (n^2/4) \int 2\pi r^2 \varphi'(r) g_{MD}(r) dr \right)}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

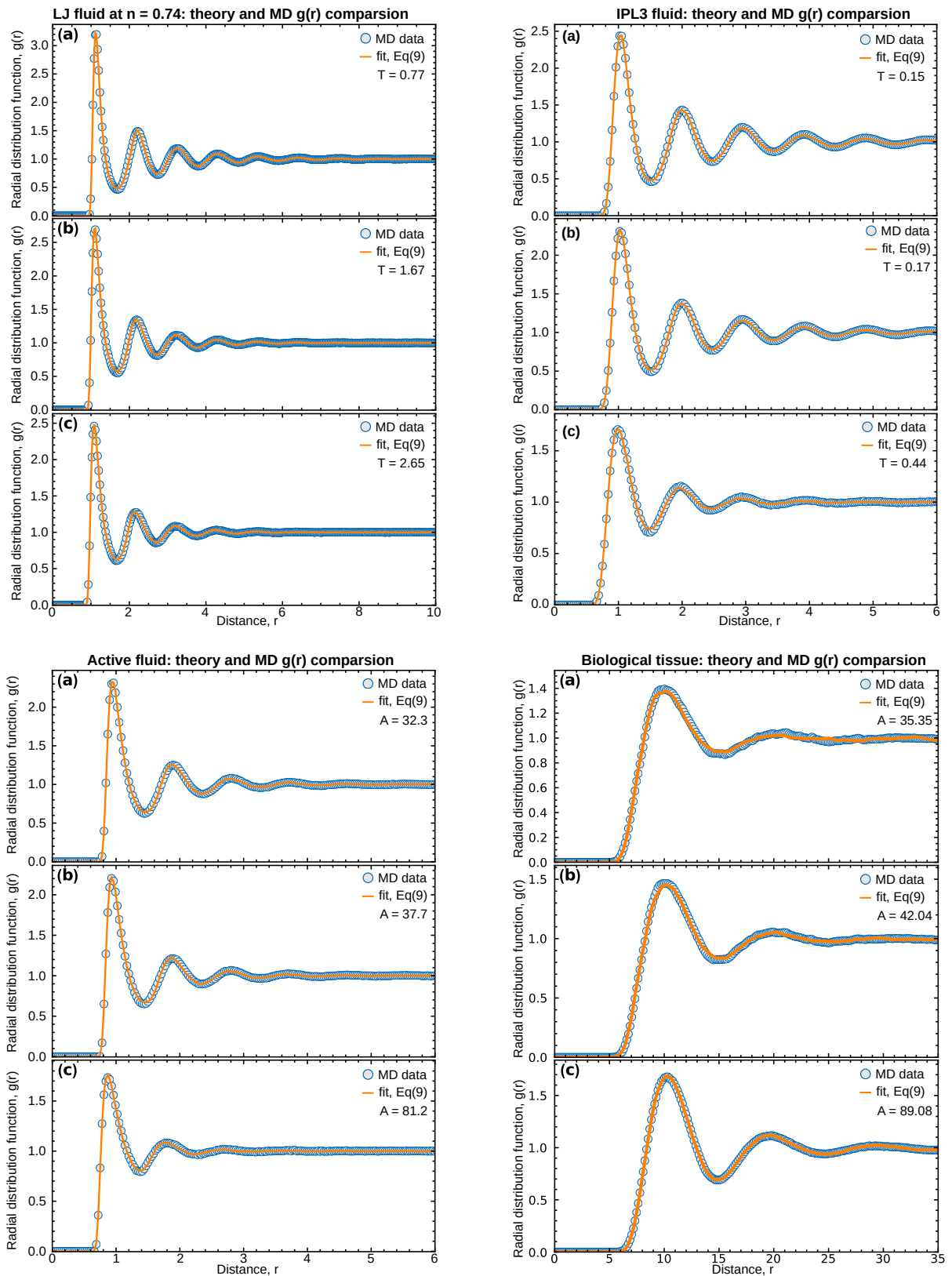


Рисунок 2.9 — Сравнение ПКФ, рассчитанных в МД (символы) и с использованием предлагаемой модели (линии) для: жидкости ЛД тройной плотности, жидкости ОСПЗ, активной жидкости и биологической ткани. Все температуры, значения активности и амплитудного коэффициента показаны на панелях

где $g(r)_T$ и $g(r)_{MD}$ представляют собой парную корреляционную функцию, рассчи-

танную с использованием уравнения 2.7. Интегралы по r вычисляются в диапазоне в диапазоне $r \in [0, 10]$. Полученные зависимости представлены на Рис. 2.10

Точность предлагаемого подхода проиллюстрирована на Рис. 2.9, где сравнивается $g(r)$, рассчитанные с помощью компьютерного моделирования и с использованием уравнения (2.7) (сплошные линии) при разных значениях температур, активной силы и флуктуационного коэффициента. Видно замечательное совпадение данных МД и уравнения (2.7). Точное совпадение между ИМ и компьютерным моделированием наблюдается и для биологической клеточной ткани.

Обнаружено, что, несмотря на свою простоту, предложенный метод интерполяции функции $g(r)$ в жидкостях обеспечивает высокую точность, и относительные ошибки составляют менее 1.5%. Соответствующие температурные зависимости ошибок показаны на Рис. 2.10. После построения интерполяции расчёт каждой новой функции распределения с такой точностью занимает миллисекунды, тогда как аналогичный расчёт на основе МД-моделирования, особенно для сложных или далекодействующих взаимодействий, может занимать минуты или часы. Точность, наблюдаемая для исследованных систем различной природы, от жидкостей ЛД и ОСПЗ до жидкоподобных состояний в модели биологической ткани, надёжно подтверждает универсальность представленного метода интерполяции для жидкостей и открывает новые перспективы для его будущих приложений. Данные первого корреляционного пика могут быть использованы для исследования кинетики формирования трехмерных коллоидных структур во внешних магнитных полях[76], однако детальное изучение данного вопроса выходит за рамки настоящей диссертации.

2.4. Обобщение интерполяционного метода на трехмерные жидкости

Разбиение на корреляционные сферы происходило аналогично описанному выше алгоритму [130]: (i) разбиение системы на ячейки Вороного, (ii) идентификация мгновенных пар соседних ячеек и (iii) определение номера соответствующей корреляционной сферы с номером i . Примеры разложения $g(r)$ для трехмерных систем показаны на Рис. 2.11(a)-(d) для жидкого железа, ртути и 3D ЛД жидкости, а также для идеального газа, где первые четыре сферы корреляции ($\alpha = 1, \dots, 4$) представлены красными, синими, оранжевыми и зелёными кругами соответственно. Аналогичное сравнение для трёхмерных систем, представленное на Рис. 2.12

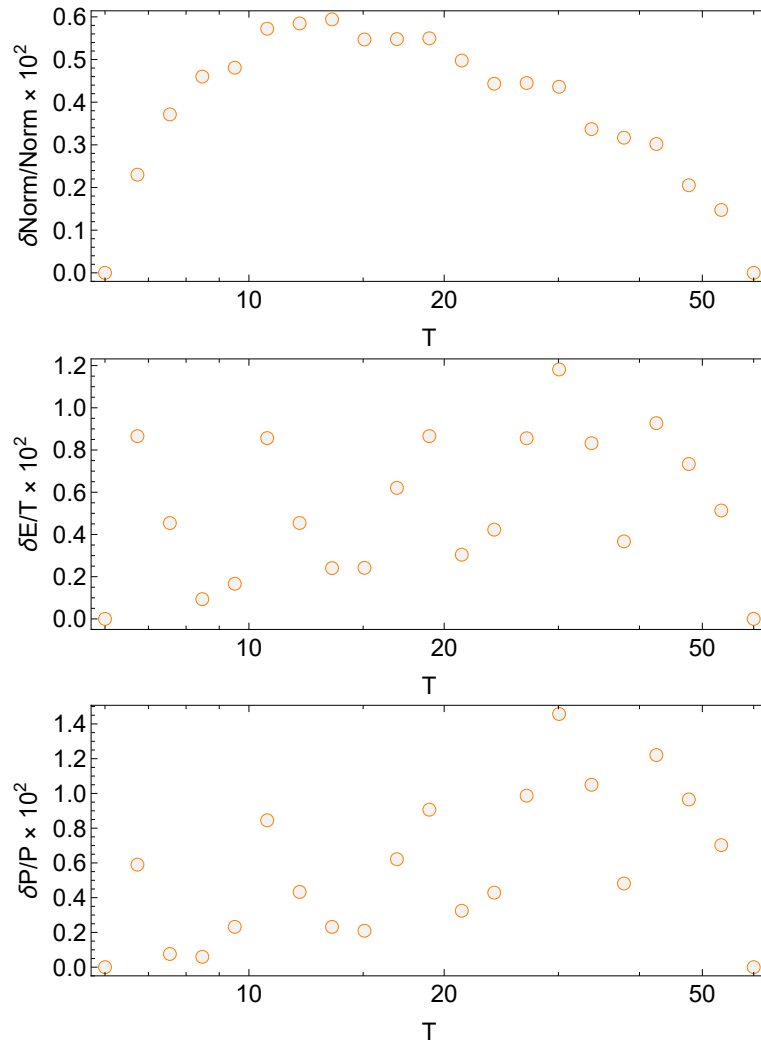


Рисунок 2.10 — Температурные зависимости точности предлагаемого подхода для интерполяции $g(r)$ согласно уравнению (8)

(a)–(d), дополнительно подтверждает полученные выводы.

Нормированная форма пиков для трёхмерных жидкостей хорошо согласуется с формой пиков для идеального двумерного газа, хотя могут наблюдаться некоторые незначительные отклонения. Более того, универсальность формы пика сохраняется не только для модельной трёхмерной системы ЛД с чисто парными взаимодействиями, но и для принципиально многочастичных моделей ЕАМ, параметризованных для реальных Fe и Hg.

Примечательно, что переход в трёхмерное пространство несколько меняет форму корреляционных пиков, которые демонстрируют большие отклонения от пиков идеального газа Рис. 2.12 (b)–(d) по сравнению с их двумерными аналогами на Рис. 2.8(b)–(d). Однако эти различия остаются минимальными. Также важно подчеркнуть, что, в отличие от двумерных систем, моделирование железа и ртути представляет собой реальные атомные системы, включающие многочастичные

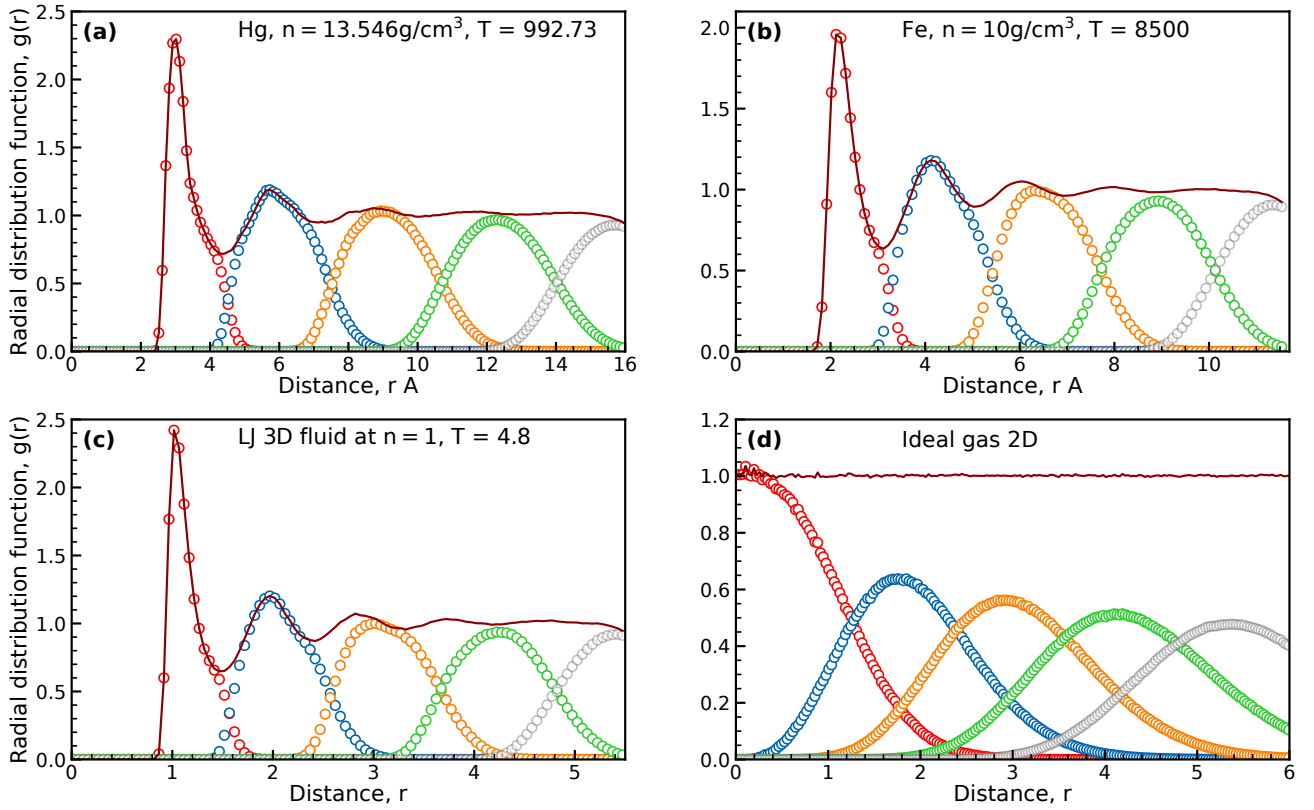


Рисунок 2.11 — Корреляционные пики для различных 3D и 2D-систем [130]: (a) Разложение $g(r)$ при $T = 992,72$ К на корреляционные сферы Вороного для ртути; (b) $g(r)$ -разложение для железной жидкости при $T = 8500$ К; (c) $g(r)$ -разложение для трёхмерной жидкости ЛД при $n = 1$ и $T = 4,8$; (d) $g(r)$ -разложение для двумерного идеального газа; Сплошная линия представляет $g(r)$, тогда как красные, синие, оранжевые и зелёные символы обозначают вклады первой, второй, третьей и четвёртой корреляционных сфер соответственно

взаимодействия. Несмотря на переход к трём измерениям и учёт этих взаимодействий, формы корреляционных пиков остаются универсальными. Это наблюдение доказывает применимость метода ИМ для реконструкции и анализа ПКФ в трёхмерных жидкостях. Однако явное обобщение интерполяции $g(r)$ в трёхмерных жидкостях выходит за рамки настоящей диссертации.

2.5. Применение интерполяционного метода для исследования структурных характеристик многочастичных ансамблей и классификации корреляций в жидкостях

Для сравнения и выявления общего поведения параметров корреляционных пиков для рассматриваемых систем рассчитываются перенормированные зависимости для каждой характеристики: нормы m_α , среднего расстояния $\bar{r}_\alpha$, средне-

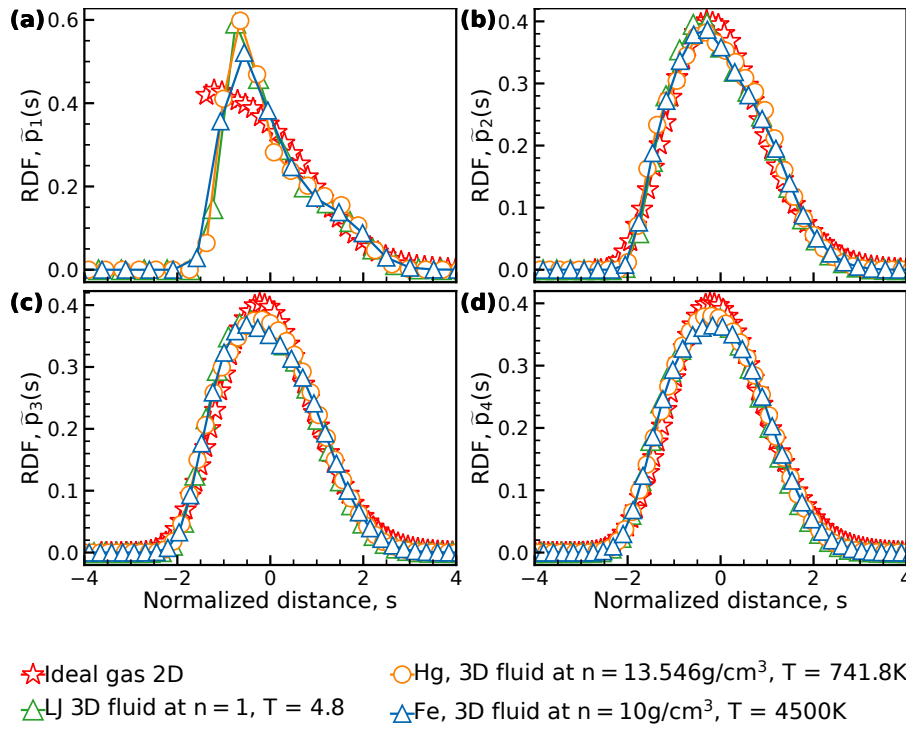


Рисунок 2.12 — Корреляционные пики для различных 3Д- и 2Д-систем: (a)–(d) первый, второй, третий и четвёртый нормализованные пики $\tilde{p}_1(s)$, $\tilde{p}_2(s)$, $\tilde{p}_3(s)$, $\tilde{p}_4(s)$ по уравнению для 3Д-модели ЛД, жидких Hg и Fe и 2Д-модели идеального газа для сравнения

квадратичного отклонения σ_α^2 , асимметрии $\gamma_{1,\alpha}$ и эксцесса $\gamma_{2,\alpha}$ с использованием следующего соотношения:

$$\tilde{f}_\alpha = \left(\frac{f(\alpha)}{f(1)} - 1 \right) / \left(\frac{f(\alpha_{max})}{f(1)} - 1 \right), \quad (2.24)$$

где f обозначает один из параметров m , $\bar{r}$, σ^2 , γ_1 и γ_2 . Для ясности, как и в предыдущей главе, используются обозначения $M(\alpha)$, $\bar{R}(\alpha)$, $\Sigma^2(\alpha)$, $\Gamma_1(\alpha)$, $\Gamma_2(\alpha)$ для представления соответствующих зависимостей, заданных значениями m_α , $\bar{r}_\alpha$, σ_α^2 , $\gamma_{1,\alpha}$, $\gamma_{2,\alpha}$ соответственно. Однако следует подчеркнуть, что аналитическая форма функций $M(\alpha)$, $\bar{R}(\alpha)$, $\Sigma^2(\alpha)$, $\Gamma_1(\alpha)$, $\Gamma_2(\alpha)$ отличается от использованной в предыдущей главе. Расчётные зависимости для $M(\alpha)$, $\bar{R}(\alpha)$, $\Sigma^2(\alpha)$, $\Gamma_1(\alpha)$, $\Gamma_2(\alpha)$ представлены на Рис. 2.13(a)- 2.13(f) для жидкостей ЛД, активной и ОСП96, двух серий экспериментов и идеального газа. Соответствующие зависимости для трёхмерных систем показаны на Рис.2.14(a)-(f). Зависимости для трёхмерных систем показаны до $\alpha = 5$ корреляционной сферы. Все последующие рассуждения справедливы и для трёхмерных систем. Результаты для ОСПЗ показаны отдельно на Рис.2.15. Результаты для других потенциалов имеют профиль, аналогичный представленному

на Рис.2.13, поэтому они были опущены.

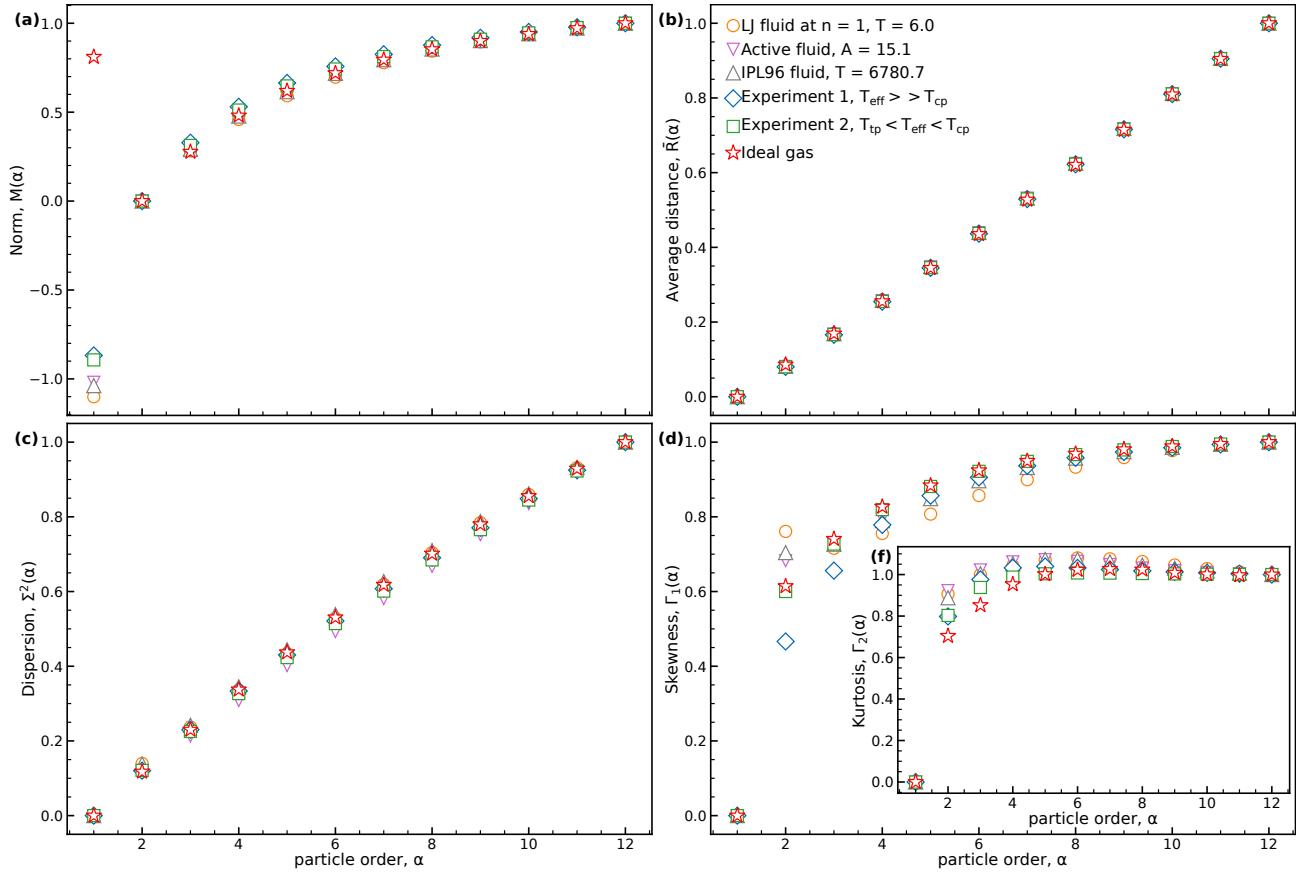


Рисунок 2.13 — Нормированные параметры корреляционных пиков $p_\alpha(r)$ для двумерных систем: (a) - (f) порядковые зависимости параметров среднего расстояния $\bar{R}(\alpha)$, СКО $\Sigma^2(\alpha)$, асимметрии $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесса $\Gamma_2(\alpha)$, полученные из $\bar{r}(\alpha)$, $\sigma^2(\alpha)$, $\gamma_1(\alpha)$, $\gamma_2(\alpha)$ по уравнению (2.24) для ЛД, активных жидкостей и жидкостей ОСП96, а также двух серий экспериментов с настраиваемыми взаимодействиями и идеальным газом

На панели (a) Рис.2.13 показаны различные зависимости M_α . Пик $p_1(r)$ идеального газа имеет аномальную форму и значение m_1 по сравнению с другими пиками, поэтому параметризация $M(\alpha)$ была выполнена с использованием m_2 в уравнении 2.24 вместо m_1 . $M(\alpha)$ во всех рассмотренных МД-моделированиях и экспериментах с настраиваемыми взаимодействиями (за исключением $p_1(r)$ в идеальном газе) сводятся к единой универсальной кривой, как показано на Рис. 2.13(a). Кроме того, форма M_α для отдельных систем остается практически неизменной, несмотря на почти десятикратное повышение температуры. Аналогичное поведение наблюдается для параметров $\bar{R}(\alpha)$ и $\Sigma^2(\alpha)$, как показано на Рис.2.13(b) и Рис.2.13(c) соответственно. Также отметим, что повышение температуры не оказывает существенного влияния на исходные значения $\bar{r}_\alpha$. Таким образом, Рис. 2.13 оказывают, что зависимости $M(\alpha)$, $\bar{R}(\alpha)$ и $\Sigma^2(\alpha)$ являются универсальными кри-

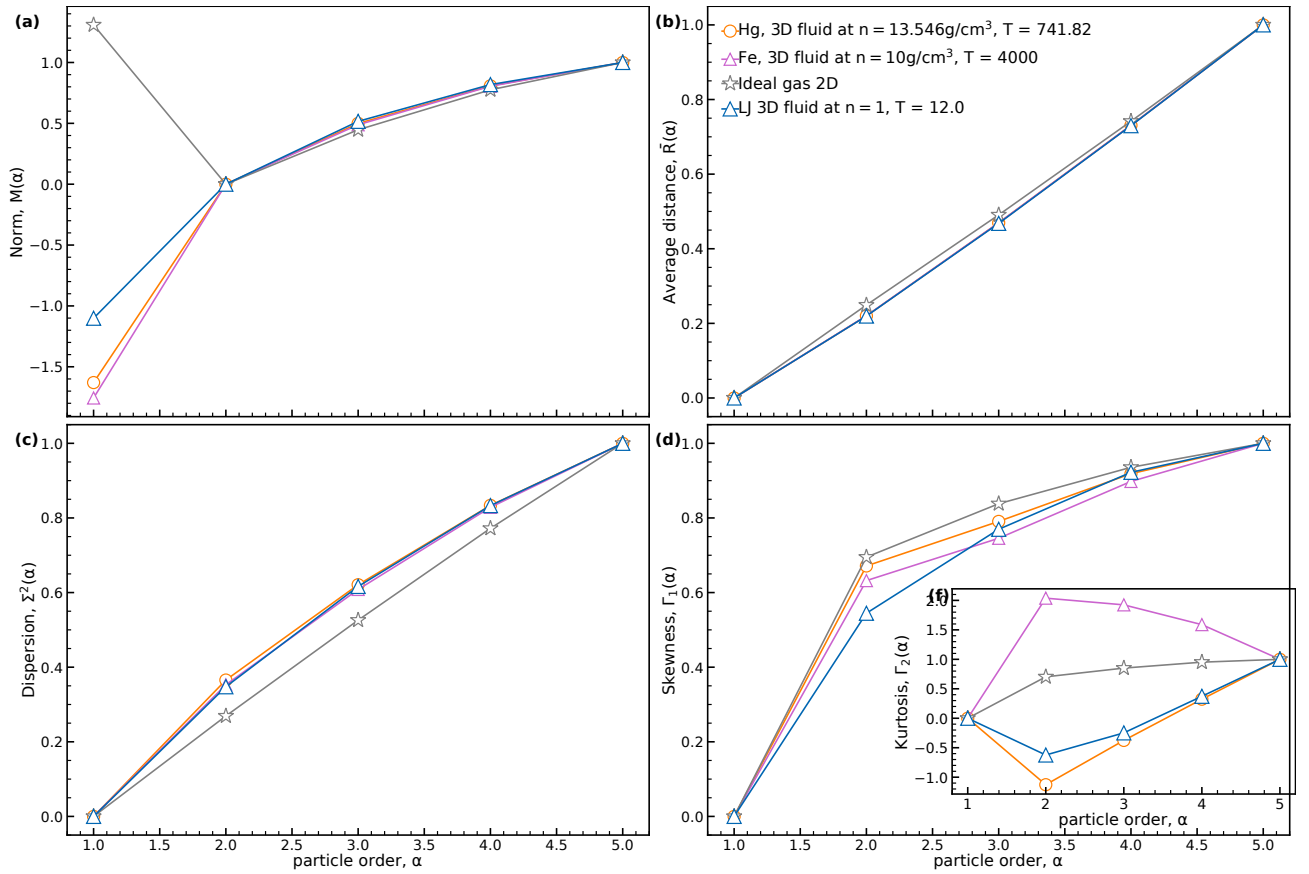


Рисунок 2.14 — Нормированные параметры корреляционных пиков $p_\alpha(r)$ для трехмерных систем: (a) - (f) порядковые зависимости параметров среднего расстояния $\bar{R}(\alpha)$, СКО $\Sigma^2(\alpha)$, асимметрии $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесса $\Gamma_2(\alpha)$, полученные из $\bar{r}(\alpha)$, $\sigma^2(\alpha)$, $\gamma_1(\alpha)$, $\gamma_2(\alpha)$ по уравнению (2.24) для ртути (Hg), железа (Fe), трехмерных ЛД жидкостей и двумерного идеального газа

выми, справедливыми для широкого спектра жидкообразных систем, поскольку они согласованы во всех рассматриваемых системах, которые различаются: 1) плотностью, 2) температурой, 3) межчастичными потенциалами, варьирующимися от хорошо известных парных потенциалов Леннарда-Джонса или ОСП до сложных многочастичных взаимодействий в экспериментах с коллоидными частицами и даже в случае идеального газа, где взаимодействия отсутствуют, 4) природой систем, включая как равновесные жидкости, так и неравновесные активные жидкости и 5) размерностью системы. Следует ещё раз подчеркнуть, что, хотя плотность поддерживалась постоянной в МД-моделировании, экспериментальные данные соответствуют различным плотностям и эффективным температурам, в то время как структура идеального газа не зависит ни от температуры, ни от плотности. Тем не менее, наблюдаемая универсальность остаётся справедливой во всех рассмотренных случаях.

На панели (d) и соответствующей вставке на Рис. 2.13 показана зависимость

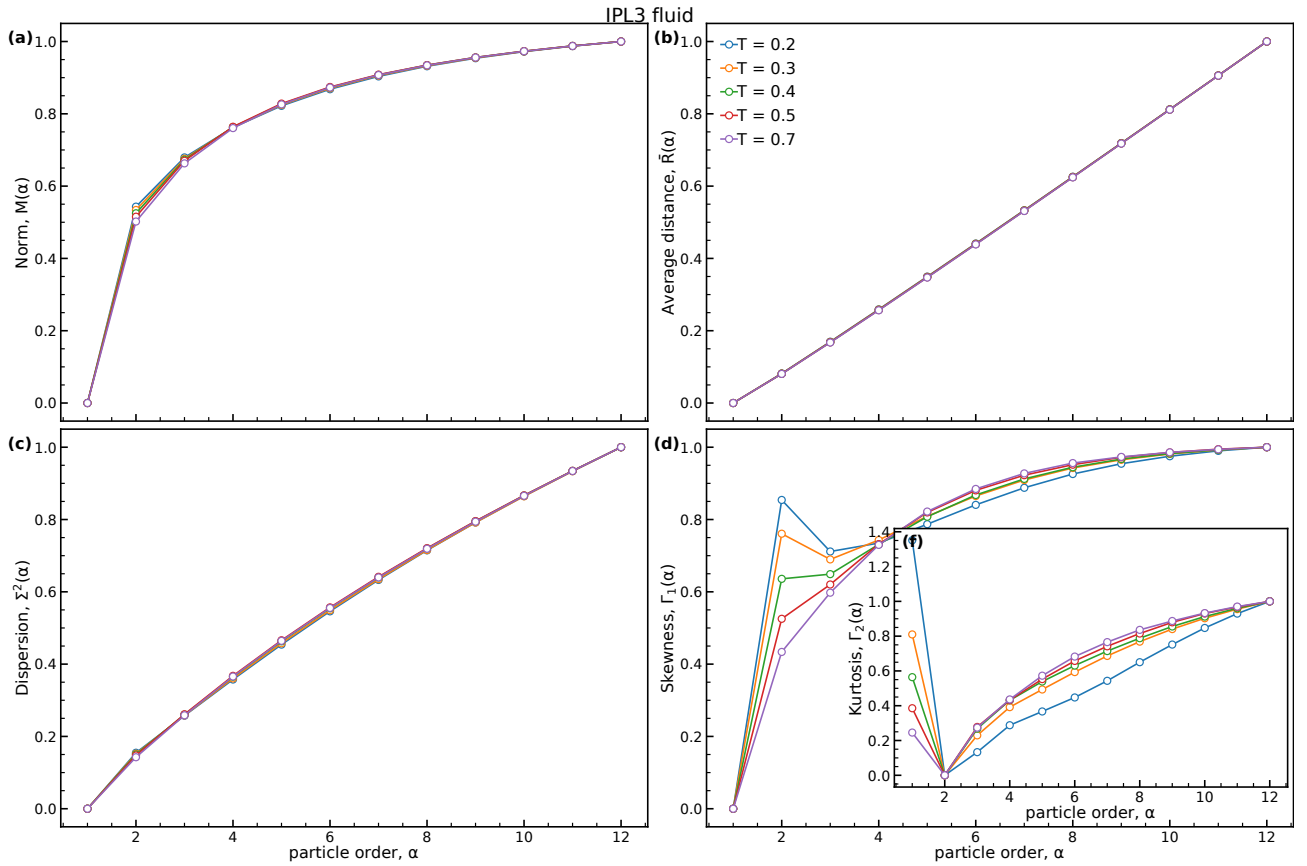


Рисунок 2.15 — Нормированные параметры корреляционных пиков $p_\alpha(r)$: (a) - (f) порядковые зависимости параметров среднего расстояния $\bar{R}(\alpha)$, СКО $\Sigma^2(\alpha)$, асимметрии $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесса $\Gamma_2(\alpha)$, полученные из $\bar{r}(\alpha)$, $\sigma^2(\alpha)$, $\gamma_1(\alpha)$, $\gamma_2(\alpha)$ по уравнению (6) для жидкости ОСПЗ. Нормализация $\Gamma_2(\alpha)$ была выполнена с использованием $\gamma_2(2)$

более чувствительных параметров: асимметрии $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесса (или негауссовости) $\Gamma_2(\alpha)$. Они также демонстрируют общую тенденцию в поведении, но, в отличие от M_α , $\bar{R}(\alpha)$ и $\Sigma^2(\alpha)$, они не сворачиваются в универсальную кривую. Отклонения от универсального поведения наблюдаются в первую очередь в ближайших пиках, но по мере увеличения числа пиков α зависимости начинают сходиться к универсальной форме, соответствующей профилю идеального газа. Это наблюдение справедливо и для экспериментальных результатов. Следует отметить, что значение α , при котором эксцесс $\Gamma_1(\alpha)$ и негауссовость $\Gamma_2(\alpha)$ начинают совпадать с соответствующими значениями для идеального газа, зависит от типа системы и параметров состояния. Например, анализ зависимостей, представленных на Рис. 2.13 показывает, что этот переход смещается в сторону более низких значений α с ростом температуры системы при постоянной плотности. Именно по этой причине наблюдаемое выравнивание может не соответствовать представленным здесь экспериментальным данным, поскольку они соответствуют разным

значениям плотности. Наконец, следует отметить, что для жидкостей с ОСПЗ-взаимодействием наблюдаются отклонения от общей тенденции в параметрах $\gamma_{1,\alpha}$ и $\gamma_{2,\alpha}$ в близлежащих пиках Рис.2.16. Абсолютные значения $\gamma_{1,\alpha}$ и $\gamma_{2,\alpha}$ значительно ниже, чем в других системах, а также наблюдаются отклонения формы $\gamma_{1,\alpha}$ и $\gamma_{2,\alpha}$. Это может быть связано с более мягкими и значительно более дальнотействующими отталкивающими взаимодействиями, поскольку ОСПЗ принципиально отличается от всех других рассматриваемых в этом отношении систем. В то же время, выявленная универсальность M_α , $\bar{R}(\alpha)$ и $\Sigma^2(\alpha)$ Рис.2.15 полностью справедлива и для системы ОСПЗ. Однако вопрос о том, какие отклонения в наблюдаемом поведении $\Gamma_1(\alpha)$ и $\Gamma_2(\alpha)$ могут возникнуть при переходе от короткодействующих взаимодействий к дальнотействующим потенциалам, выходит за рамки настоящего исследования. Выявленные тенденции для нормированных значений $\Gamma_1(\alpha)$ и $\Gamma_2(\alpha)$, полученные с помощью уравнения (2.24), сохраняются и для исходных, ненормированных значений $\gamma_1(\alpha)$ и $\gamma_2(\alpha)$, как показано на Рис.2.16.

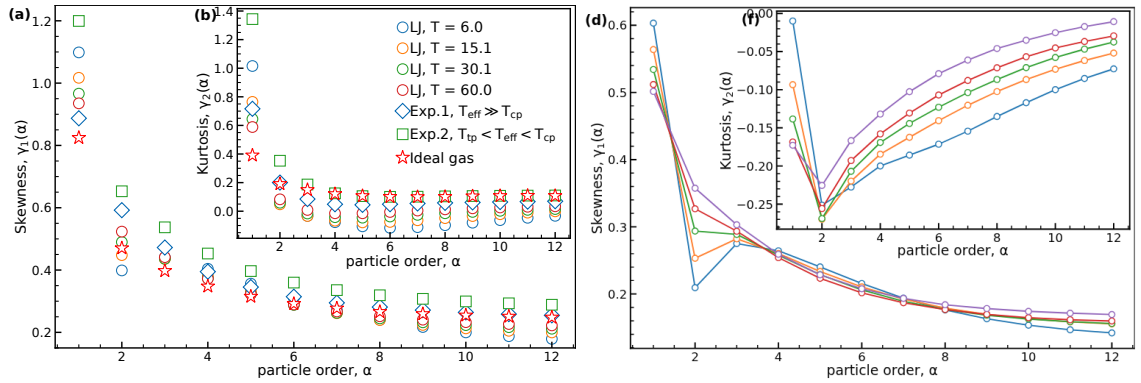


Рисунок 2.16 — Параметры корреляционных пиков $p_\alpha(r)$: (a) - (b) порядковые зависимости параметров $\gamma_1(\alpha)$, $\gamma_2(\alpha)$ для ЛД, идеального газа, а также двух серий экспериментов с настраиваемыми взаимодействиями. На второй панели аналогичные зависимости для двумерной ОСПЗ жидкости

На основании представленных данных можно предположить, что анализ поведения параметров $\Gamma_1(\alpha)$ и $\Gamma_2(\alpha)$ позволяет классифицировать пики парной корреляционной функции $g(r)$ в жидкостях на два типа: 1) удалённые пики, ведущие себя идентично идеальному газу, соответствующие газоподобному поведению, и 2) близкие пики с кристаллоподобным поведением, параметры которых отклоняются от зависимостей идеального газа. В частности, первый пик корреляции в жидкости принципиально отличается от пика идеального газа и напоминает первые пики, наблюдаемые в кристаллах, демонстрируя схожие признаки эффектов прямого взаимодействия, наблюдаемые в кристаллах разной мягкости [15, 105]. Идея клас-

сификации корреляций в жидкостях на близкие, кристаллоподобные, и далекие, газоподобные режимы не нова [131, 132, 133, 134, 135, 136]. Однако, насколько нам известно, не существует четких критериев для определения точного масштаба, в котором происходит этот переход. Представленный здесь подход к анализу парных корреляций в жидкостях, в частности, через параметры $\Gamma_1(\alpha)$ и $\Gamma_2(\alpha)$, может стать шагом вперёд в решении этой проблемы. Решение этой проблемы может быть особенно полезно в контексте обсуждения линии Френкеля [137, 138, 139, 140], которая предназначена для разделения области жидкой фазы на фазовой диаграмме на газообразные и жидкоподобные области. Положение этой линии связано, прежде всего, с изменениями поведения спектров элементарных возбуждений или термодинамических свойств, а не со структурой, ввиду отсутствия подходящих и чётких критериев. Однако детальное исследование этого вопроса выходит за рамки настоящей работы и заслуживает отдельного исследования.

2.6. Применение интерполяционного метода на системе фазового расслоения конечного размера

На первом этапе была проведена идентификация фаз, а также вычислено число частиц N_α , где индекс α соответствует конденсированной (c), газообразной (g) и граничной субфазе (b), включающей частицы, расположенные на границе газ–жидкость. Рассматриваемая система фазового расслоения представляла собой конденсированную фазу, локализованную в центральной области расчетного домена (далее — капля), окружённую газовой субфазой. Во всех расчетах температура термостата была фиксирована и равнялась $T = 0.425$. Данная температура превышает температуру тройной точки, в связи с чем метод фазового распознавания использовался исключительно для идентификации газовой и конденсированной субфаз. Примеры характерных конфигураций системы и работы метода фазового распознавания приведены на Рис. 2.17(a)–(c).

После выполнения фазового распознавания для каждой капли была рассчитана её внутренняя плотность

$$\rho = \frac{N_c}{S_c}, \quad (2.25)$$

где $S_c = \sum_i S_i$ — суммарная площадь ячеек Вороного частиц, принадлежащих конденсированной фазе. Все представленные данные были усреднены по 20 неза-

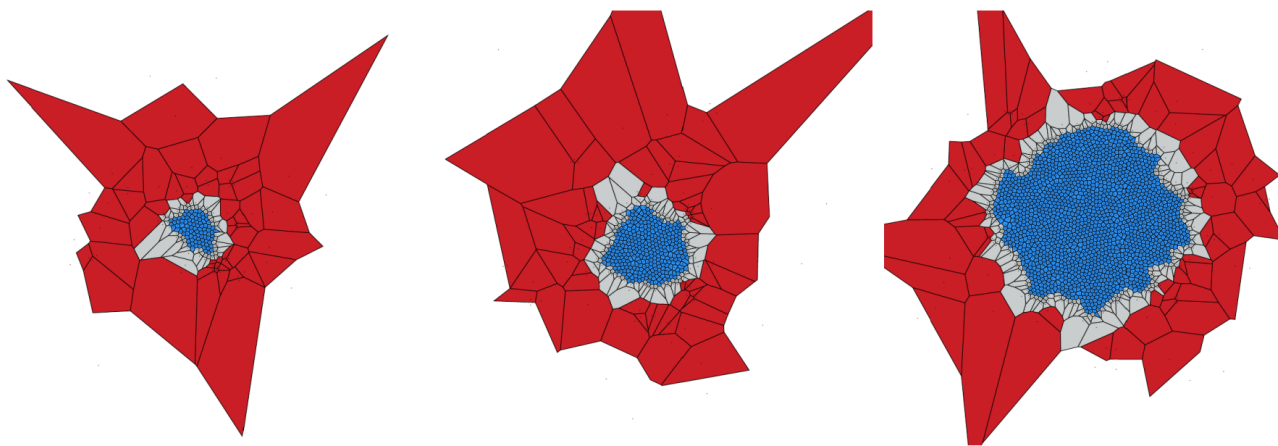


Рисунок 2.17 — Примеры фазового расслоения в системе: (а) капля, состоящая из $N \approx 74$ частиц, (б) капля, состоящая из $N \approx 74$ частиц, (с) капля, состоящая из $N \approx 74$ частиц. Температура термостата во всех снимках была $T = 0.425$. Частицы заменены на соответствующие им ячейки Вороного. Красные, серый и синий цвета — газовая, граничная и жидкая субфазы соответственно

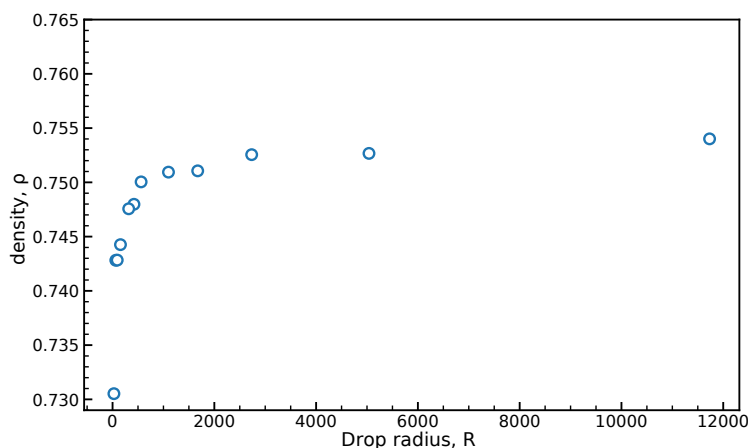


Рисунок 2.18 — Изменение внутренней плотности капли в зависимости от количества частиц в ней

висимым прогонам моделирования.

Зависимость внутренней плотности капли $\rho(N_c)$ от числа частиц представлена на Рис. 2.18. Характерной особенностью данной зависимости является выход на область насыщения при $N_c \gtrsim 10^3$, где дальнейшее увеличение размера капли практически не приводит к изменению её плотности. Это указывает на то, что уже при конечном числе частиц система внутри капли начинает воспроизводить свойства однородной конденсированной фазы.

На следующем этапе для каждой капли были построены корреляционные сферы, используемые при вычислении парной корреляционной функции $g(r)$. Пример разбиения конденсированной капли на корреляционные сферы различных порядков приведён на Рис. 2.19. В силу конечных размеров капли корреляционные

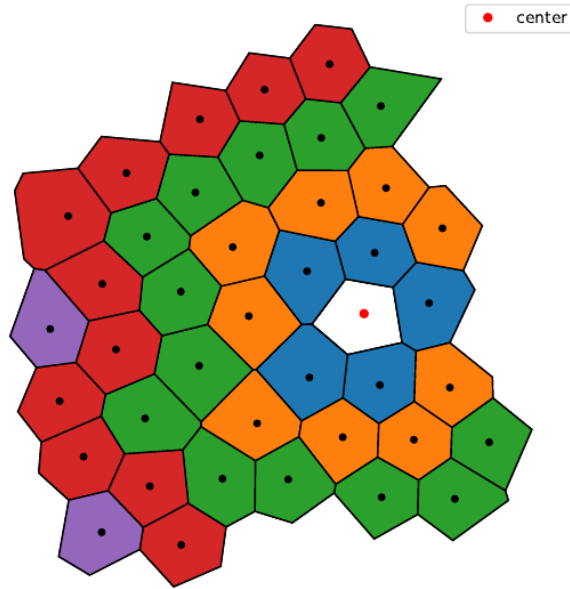


Рисунок 2.19 — Пример разбиения конденсированной капли на корреляционные сферы. Каждый цвет обозначает порядок корреляционной сферы

сферы в общем случае не являются замкнутыми, что приводит к искажению статистики корреляционных пиков $p_\alpha(r)$. В частности, незамкнутые корреляционные сферы вносят неполную информацию о форме $p_\alpha(r)$ и, как следствие, изменяют значения нормировки m_α , среднего расстояния $\bar{r}_\alpha$ и дисперсии σ_α^2 . Ожидается, что при малых размерах капли, $N_c < N_{\text{crit}}$, вклад таких искажённых корреляционных сфер является существенным. В противоположном пределе, при $N_c > N_{\text{crit}}$, незамкнутые корреляционные сферы локализуются преимущественно вблизи границы капли и не доминируют в статистике по сравнению с «правильными» корреляционными сферами, характерными для однородных систем. Отметим, что в однородных системах бесконечного размера незамкнутые корреляционные сферы отсутствуют полностью.

Для проверки гипотезы о возможности использования ИМ для восстановления корреляционных характеристик однородной системы на основе данных фазового расслоения был реализован следующий алгоритм:

1. В системе фазового расслоения идентифицировалась конденсированная фаза (капля) и вычислялась её внутренняя плотность ρ_d ;
2. При той же температуре термостата моделировалась однородная система в ансамбле NVT с плотностью, равной ρ_d ;
3. Вычислялись корреляционные пики $p_\alpha^d(r)$ для частиц внутри капли;
4. Вычислялись корреляционные пики $p_\alpha^b(r)$ для однородной системы;

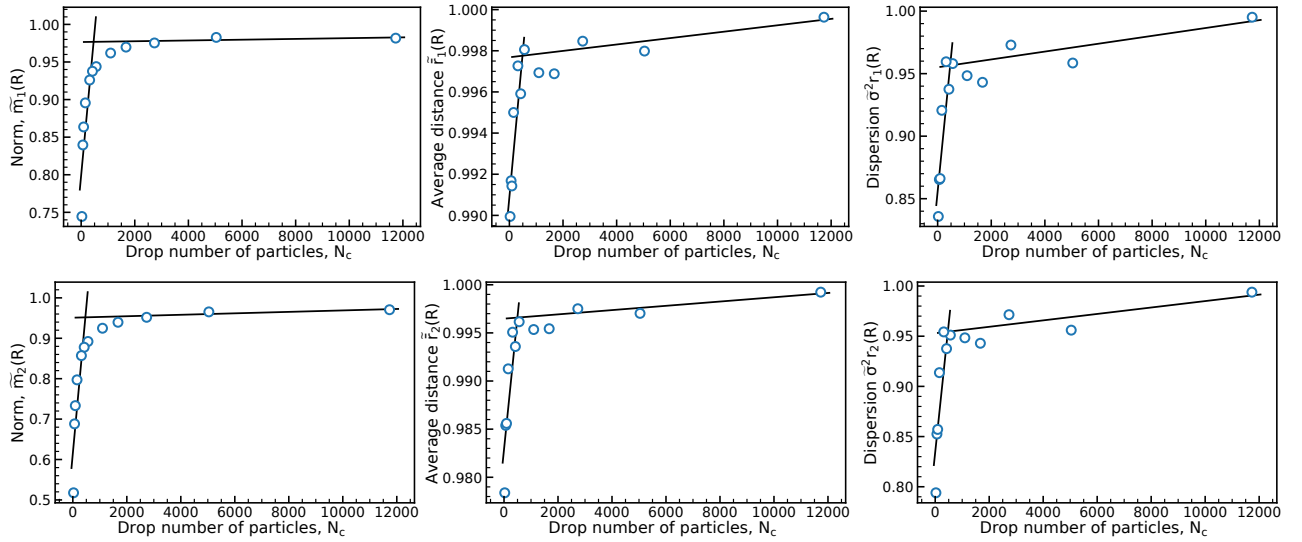


Рисунок 2.20 — Зависимости нормированных значений корреляционных пиков для $\alpha = 1, 2$. Чёрные линии — аппроксимация линейной функцией

5. Для $p_\alpha^d(r)$ и $p_\alpha^b(r)$ определялись параметры корреляционных пиков согласно уравнениям (2.2);
6. Проводилась нормировка параметров корреляционных пиков, полученных из системы фазового расслоения, на соответствующие параметры однородной системы.

Нормировка параметров пиков производилась по следующей формуле:

$$\tilde{m}_\alpha(R, \rho_d) = \frac{m_\alpha^d(R, \rho_d)}{m_\alpha^b(\rho_d)}, \quad (2.26)$$

где $m_\alpha^d(R, \rho_d)$ — норма корреляционного пика порядка α внутри капли радиуса R , а $m_\alpha^b(\rho_d)$ — соответствующая норма для однородной системы плотности ρ_d . Аналогичным образом определялись нормированные средние расстояния $\tilde{r}_\alpha(R, \rho_d)$ и дисперсии $\tilde{\sigma}_\alpha^2(R, \rho_d)$.

Полученные зависимости для первых двух корреляционных пиков ($\alpha = 1, 2$) представлены на Рис. 2.20. Черными линиями показаны линейные аппроксимации данных: первая соответствует малым каплям ($N_c < 750$), вторая — крупным каплям ($N_c > 2000$). Как видно из рисунка, при увеличении размера капли нормированные параметры корреляционных пиков стремятся к единице, что свидетельствует о совпадении характеристик $p_\alpha^d(r)$ и $p_\alpha^b(r)$. После достижения размера $N_c \approx 2000$ различия между корреляционными пиками в капле и в однородной системе становятся минимальными. Таким образом, анализ корреляционных пиков $p_\alpha(r)$ позволяет

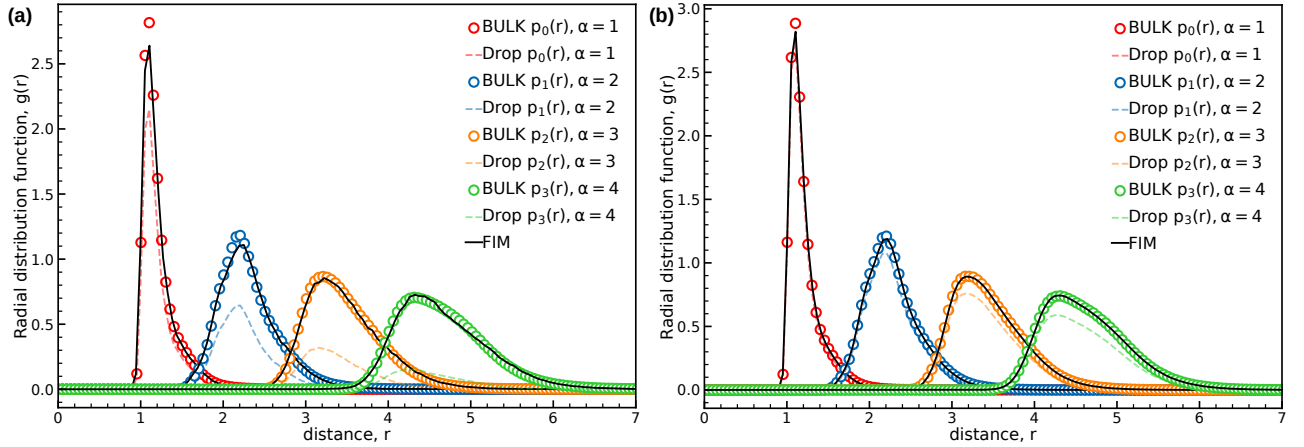


Рисунок 2.21 — Восстановление $g(r)$ однородного состояния на основе парной корреляционной функции кластера конечного размера (капли). Черные линии – результат работы ИМ по уравнению 2.28. Кружки – данные однородного состояния, пунктирная линия – данные ПКФ для кластера конечного размера. Панель (a) соответствует размеру капли меньше критического, панель (b) соответствует размеру капли больше критического

ввести критерий минимального размера системы, при котором конечный ансамбль может рассматриваться как эффективный канонический ансамбль бесконечного размера. Детальное исследование этого критерия выходит за рамки настоящей главы.

Для проверки применимости ИМ к восстановлению парной корреляционной функции из данных фазового расслоения корреляционные пики были нормированы согласно:

$$\tilde{p}_\alpha(s) = \sigma_\alpha^d p_\alpha(\bar{r}_\alpha^d + \sigma_\alpha^d s) / m_\alpha^d. \quad (2.27)$$

где $\sigma_\alpha^d, \bar{r}_\alpha^d, m_\alpha^d$ – параметры пиков, полученных из системы с фазовым расслоением. После чего производилась реконструкция корреляционных пиков с использованием параметров, полученных в однородной системе:

$$p_\alpha(r) = \frac{M_\alpha(\rho)}{\sqrt{\Sigma_\alpha^2(\rho)}} \tilde{p}_\alpha(s_\alpha), \quad s_\alpha = \frac{r - \bar{R}_\alpha(\rho)}{\Sigma_\alpha^2(\rho)}, \quad (2.28)$$

где $M_\alpha(\rho), \Sigma_\alpha^2(\rho), \bar{R}_\alpha(\rho)$ параметры пиков, полученные в ходе моделирования однородной системы. Результат восстановления корреляционных пиков показан на Рис.2.21(a)-(b). Как видно, при размерах капли меньше критического значения $N_c \approx 2000$ Рис.2.21(a) восстановление $p_\alpha(r)$ сопровождается заметными отклонениями, которые не характерны для ИМ (В главе 1 было показано, что метод имеет ошибку не превышающую 1.5%). Тем не менее полученные результаты демон-

стрируют принципиальную возможность применения ИМ для анализа конечных систем и систем фазового расслоения с целью восстановления структурных характеристик однородных фаз на основе данных по их субфазам. Это открывает путь к применению ИМ для анализа ограниченных, неоднородных и экспериментально наблюдаемых систем, где прямое моделирование или измерение бесконечного ансамбля затруднено.

2.7. Выводы по Главе 2

В ходе экспериментальных исследований двумерной коллоидной жидкости с регулируемыми взаимодействиями во вращающихся электрических полях и компьютерных моделирований двумерных и трёхмерных ансамблей частиц показано, что радиальная функция распределения $g(r)$ в жидкостях может быть разложена на корреляционные пики $p_\alpha(r)$. Эти пики представляют собой вклады частиц, находящихся внутри корреляционных сфер порядка α , выявленных триангуляцией Вороного, что обеспечивает экспериментальное подтверждение гипотезы [49], ранее основанной исключительно на МД-моделировании двумерных систем. При соответствующей нормировке параметры нормы $M(\alpha)$, средние расстояния $\bar{R}(\alpha)$ и среднеквадратичное отклонение $\Sigma^2(\alpha)$ функции $p_\alpha(r)$ сходятся к универсальной зависимости для всех рассматриваемых систем, несмотря на различия в 1) плотности; 2) температуре; 3) межчастичных потенциалах, варьирующихся от хорошо известных парных потенциалов ЛД или ОСП до сложных многочастичных взаимодействий в экспериментах с коллоидными частицами или в моделях ЕАМ и даже в случае идеального газа, где взаимодействия отсутствуют; 4) природе систем, включая как равновесные жидкости, так и неравновесные активные жидкости; 5) размерности системы. Обнаружено, что более чувствительные к форме параметры, асимметрия $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесс (или негауссовость) $\Gamma_2(\alpha)$, демонстрируют меньшую универсальность: они проявляют универсальное поведение только на дальних пиках корреляции, в то время как отклонения возникают на ближайших пиках. Пространственный масштаб, на котором исчезают различия в поведении этих параметров между данной системой и идеальным газом, определяется конкретным состоянием системы. Этот характерный масштаб потенциально может быть использован для определения точки перехода между кристаллоподобным и газоподобным режимами в парных корреляционных функциях жидкости. Таким образом,

сделан значительный шаг вперед в развитии идей ИМ: 1) выполнено экспериментальное подтверждение результатов; 2) продемонстрировано, что метод может быть обобщен на трехмерные системы и системы со взаимодействием многих тел; 3) продемонстрирована возможность применения ИМ для получения структурных характеристик однородных систем из конечных систем, например, фазового расслоения конечного размера; 4) показано, что ИМ может быть использован для ответа на вопрос: «какой многочастичный ансамбль частиц может считаться бесконечно малым».

Ключевым результатом данной работы является демонстрация того, что норма, среднее расстояние и дисперсия пиков корреляции жидкости при правильной нормировке демонстрируют универсальное поведение, соответствующее пикам идеального газа. Напротив, асимметрия и эксцесс отклоняются в ближайших пиках от универсального газоподобного поведения, вероятно, из-за сильных прямых взаимодействий, подобных наблюдаемым в кристаллах [15].

В частности, интересным направлением для дальнейших исследований является формулировка данного подхода в терминах структурного фактора. Это можно сделать, например, путем прямого применения преобразования Фурье к компонентам $g(r)$ парной корреляционной функции. Это позволило бы выявить вклады в структурный фактор различных корреляционных оболочек, аналогично ранним исследованиям метода интерполяции для кристаллов [106]. Другой возможный подход – построение корреляционных оболочек на основе «обратной решетки», потенциально включающее алгоритмы обратного моделирования Монте-Карло. Это может служить основой для разработки усовершенствованных алгоритмов обработки экспериментальных данных в области нейтронного или рентгеновского рассеяния, а также в спектроскопических методах, таких как EXAFS для различных неупорядоченных материалов, включая жидкости и стекла. Кроме того, применение этого метода к коллоидным экспериментам должно снизить необходимость проведения большого числа сложных экспериментов, позволяя искать более эффективные экспериментальные режимы и выявлять новые закономерности. Данные первого корреляционного пика могут быть использованы для исследования кинетики формирований трехмерных коллоидных структур во внешних магнитных полях [76]. Таким образом, ИМ позволяет восстанавливать парные корреляционные функции непосредственно из экспериментальных данных, что в будущем может способствовать решению проблемы несоответствия между данными МД и

экспериментальными данными, отраженную в работах [43, 44]. ИМ может найти применение в задачах, требующих различения газоподобных и кристаллоподобных режимов в корреляциях жидкостей, таких как изучение линий Френкеля или корреляционных длин. В частности, они могут способствовать развитию методов анализа и описания структуры жидкостей. Представленный метод ИМ, открывает путь к комплексному исследованию парных корреляций как в жидкостях, так и в квазикристаллах. Более того, этот подход потенциально может быть использован для изучения многокомпонентных жидких структур, что дополнительно расширит понимание сложных систем. Результаты, представленные в данной главе, окажутся ценными и актуальными для исследователей в различных областях, включая физику конденсированного состояния, материаловедение, химическую физику и исследования мягких сред.

Глава 3. Фазовые явления активной неравновесной материи

Фазовый переход [141] — фундаментальное явление в физике конденсированного состояния [142, 143], которое наблюдается повсеместно, от атомных [144] и молекулярных [145, 146] до белковых [147] и коллоидных систем [125], однокомпонентных и многокомпонентных [148], классических и активных систем. В результате фазового перехода в системе может формироваться устойчивое фазовое расслоение — сосуществование жидкой и газовой субфазы. Фазовое расслоение может формироваться двумя разными механизмами: межчастичным притяжением и подвижностью частиц (даже без межчастичного притяжения), где первый способ характерен для классической физики конденсированных состояний, а второй — для физики активной материи. В то же время в активных системах межчастичное притяжение может быть вызвано внешними полями (магнитным, электрическим, оптическим), что приводит к конкуренции между двумя механизмами разделения фаз, которые, насколько известно, за редкими исключениями [149, 150], изучались отдельно.

В классической физике конденсированных сред разделение фаз (классическое фазовое расслоение) обусловлено конкуренцией: притяжение на больших расстояниях способствует образованию конденсированных структур при низких температурах, а высокая тепловая энергия приводит к дестабилизации упорядоченной фазы и плавлению. Это фазовое разделение было изучено с помощью молекулярно-динамического моделирования [151, 144, 152] и экспериментов с модельными системами, например, с коллоидными частицами в электрических [124, 125] или магнитных [153, 154] полях. Фазовое расслоение наблюдается в трёхмерных [155], двумерных и квазидвумерных системах [156], в сложных жидкостях и плазмах [157], а также в ходе различных процессов, таких как кристаллизация [158, 159], конденсация и плавление [155]. Межчастичные взаимодействия, такие как притяжение [160] и отталкивание [161, 162], а также более сложные многочастичные корреляции играют значительную роль в фазовых переходах и формировании фазового разделения.

В то же время активные или самодвижущиеся частицы (активная материя) в последние годы стали одним из ключевых направлений в неравновесной физике благодаря их биомедицинскому применению [163, 164, 165, 166], очистке окружающей среды [167, 168, 169, 170], синтезу материалов [171, 172], микро-

робототехнике [173], управление движением живых систем [174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183], а также благодаря разнообразию типов поведения [184, 181, 185, 186, 187, 188, 189, 185, 186, 184, 30, 190, 191], которые недоступны для классических систем. В активной материи существует особый тип фазового расслоения – фазовое расслоение, индуцированное подвижностью (МИПС, от англ. Motility Induced Phase Separation) [192, 193, 116, 194, 195, 196], особенность образования которого имеет иную природу по сравнению с физикой конденсированного состояния: МИПС возникает при высоком значении активности (кинетической энергии частиц) в системах, и они могут образовываться без межчастичного притяжения. МИПС — одно из наиболее изученных явлений в активной материи, характерное как для броуновской, так и для ланжевеновской динамики. Оно изучалось экспериментально с использованием Янус-частиц и методами компьютерного моделирования. Были установлены различные аспекты МИПС, такие как спонтанное выравнивание скоростей [197], сосуществование фаз высокой и низкой плотности с различной кинетической энергией [116], многостадийный сценарий формирования МИПС [198], разработаны модели среднего поля [199, 200, 201, 202, 203], а также изучена фазовая диаграмма в броуновской динамике [204, 205, 206, 207, 208]. Насколько известно, МИПС и классическое фазовое разделение изучаются отдельно друг от друга, за редким исключением [149, 150], однако только в контексте броуновской динамики [149, 150].

В данной главе, методом молекулярно-динамического моделирования, изучается фазовое расслоение монослоя активных частиц в динамике Ланжевена, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса, в широком диапазоне температур и активности.

Раздел 3.1 посвящен описанию проводимых расчётов методами МД и методам обработки симуляций.

Раздел 3.2 посвящён полученным результатам: (i) Показано, что ветви бифуркации фазовой диаграммы активной системы с межчастичным притяжением смещаются в сторону более высоких значений плотности с ростом активности. (ii) После достижения пороговых значений температуры и активности система демонстрирует бифуркационные состояния системы, обусловленные конкурирующими механизмами формирования конденсированной структуры. (iii) И наконец, в данных системах имеется выраженное гистерезисное поведение: начальное фазовое расслоение исчезающее при нагревании, не восстанавливается при последующем

охлаждении. Это указывает на влияние активности на стабильность и воспроизводимость состояний.

В разделе 3.3 обобщаются основные результаты.

3.1. Методы исследований: расчеты методом молекулярной динамики и метод распознавания фаз

Детали МД моделирования

Проведены молекулярно-динамические расчёты для монослойной системы, состоящей из $N = 10^4$ активных частиц, с использованием динамики Ланжевена [198, 30]:

$$\begin{aligned} m\ddot{\mathbf{r}}_i &= \gamma_t \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_{A,i} + \sqrt{2k_B T \gamma_t} \cdot \eta_i(t), \\ \dot{\theta} &= \sqrt{2k_B T / \gamma_r} \cdot \xi_i(t), \end{aligned} \quad (3.1)$$

где $\mathbf{r}_i$ и θ_i обозначают радиус-вектор и угол ориентации i -й частицы, m — масса частицы, γ_r и γ_t — коэффициенты вращательного и поступательного трения, установленные равными 2.0. Использовались безразмерные величины: температура $k_B T / \epsilon \rightarrow T$, расстояние $r / \sigma \rightarrow r$, плотность $n \sigma^2 \rightarrow n$, при $m = 1$, $\epsilon = 1$, $\sigma = 1$, $k_B = 1$. Величина $\mathbf{F}_{A,i} = A(\cos \theta_i, \sin \theta_i)$ соответствует активной силе, действующей на i -ю частицу, где A — магнитуда активной силы. $\eta_i(t)$ и $\xi_i(t)$ — гауссовы белые шумы, T — температура термостата (в диапазоне $T \in [0.2, 4]$), k_B — постоянная Больцмана.

Потенциальные силы $\mathbf{F}_i = -\sum_j \partial \varphi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) / \partial \mathbf{r}_j$ определяются парным потенциалом Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.2)$$

где ϵ и σ — характерная энергия и длина взаимодействия соответственно. Моделирование проводилось с периодическими граничными условиями и радиусом отсечения $r_c = 7.5\sigma$ с использованием пакета HOOMD-blue [117].

Начальное состояние системы представляло собой кристалл с квадратной решёткой единичной плотности $n = 1/\sigma^2 = 1$, расположенный в центре области моделирования так, чтобы средняя плотность составляла $n = N/S = 0.36/\sigma^2$. Было выполнено 5395 независимых расчётов, разделённых на 3 набора, приведённых в Таблице 2. Первый столбец — номер набора. Второй столбец — диапазон активной

силы и количество разбиений. Третий столбец – диапазон и количество температурных точек. Четвертый столбец – количество независимых прогонов. Значения в Таблице 2 означают, что, например, набор №1 включает 3 независимых прогона симуляций при активности $A \in [0.0, 40]$, разбитой на 30 точек, и при 43 значениях температуры $T \in [0.2, 4]$. Набор №1 является базовым — в нём впервые было обнаружено осцилляционное поведение ветвей бинодалей на фазовой диаграмме, тогда как набор №2 использовался для получения более детальной информации. Оба набора моделировались на протяжении 4×10^6 шагов интегрирования, из которых первые 3×10^6 шагов приходились на релаксацию системы, а оставшиеся — на анализ. Шаг по времени составлял $\Delta t = 2 \times 10^{-3} \sqrt{0.1/((A + T)^{1/2})}$.

Таблица 2 – Параметры серий проведённых симуляций

№	Диапазон A / Кол-во разбиений по A	Диапазон T / Кол-во разбиений по T	Количество прогонов
1	$A \in [0.0, 40]/30$	$T \in [0.2, 4.0]/43$	3
2	$A \in [6.03, 21.29]/15$	$T \in [0.27, 2.12]/37$	5
3	$A \in [0.0, 40]/8$	$T \in [0.2, 4.0]/ - -$	5

Набор №3 применялся для изучения гистерезисного поведения системы при линейном нагреве и последующем охлаждении. Один прогон симуляции включал: 1) релаксацию при $T = 0.2$ в течение 5×10^6 шагов; 2) линейный нагрев от $T = 0.2$ до $T = 4$ в течение 1×10^7 шагов; 3) релаксацию при $T = 4.0$ в течение 4×10^6 шагов; 4) линейное охлаждение от $T = 4.0$ до $T = 0.2$ в течение 1×10^7 шагов; 5) релаксацию при $T = 0.2$ в течение 1×10^7 шагов. Значение активности оставалось постоянным на протяжении одной симуляции. Шаг интегрирования для данного набора составлял $\Delta t = 5 \times 10^{-4} \sqrt{0.1/((A + 0.2)^{1/2})}$. Проведённые симуляции соответствуют числам Пекле $Pe = A\gamma_r/(\gamma_t k_b T \sigma) = 0...200$ и приведённым массам, характеризующим влияние инерции, $M = m k_b T/(\gamma_t \gamma_r) = 0.05...1$.

Метод распознавания фаз

Для идентификации частиц, принадлежащих к высокоплотным высокоупорядоченным твёрдым, высокоплотным неупорядоченным или низкоплотным неупорядоченным фазам, разработан следующий подход[198], основанный на параметре R_i , вычисляемом для каждой частицы с использованием многоугольников Вороного

(аналогично работе [151]):

$$\begin{aligned} D_i &= \frac{1}{N_i - 1} \sum_{j \in \mathcal{V}_i} (l_i - l_{ij})^2, \quad l_i = \frac{1}{N_i - 1} \sum_{j \in \mathcal{V}_i} l_{ij}, \\ R_i &= \frac{1}{N_i} \sum_{j \in \mathcal{L}_i} (\langle D_i \rangle - D_j)^2, \quad \langle D_i \rangle = \frac{1}{N_i} \sum_{j \in \mathcal{L}_i} D_j, \end{aligned} \quad (3.3)$$

где $l_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, $\mathcal{V}_i$ — множество соседей i -й частицы, $\mathcal{L}_i = \mathcal{V}_i \cup i$ — объединение $\mathcal{V}_i$ и i -й частицы, N_i — количество соседей. Параметр R_i связан с локальной анизотропией ячеек Вороного и существенно различается в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях. Далее анализируется зависимость площади $S(R)$, занимаемой частицами с одинаковыми значениями R :

$$S(R) = \sum_{i=0}^N S_i \delta(R - R_i), \quad (3.4)$$

где S_i — площадь ячейки Вороного i -й частицы, $\delta(R)$ — аппроксимация дельта-функции Дирака (была использована ступенчатая). Зависимости $S(R)$ для исследуемой системы при различных значениях A представлены на Рис. 3.1(a) и имеют два минимума при низких активностях. Пример выполнения идентификации частиц в различных фазах показан на Рис. 3.1(b) [198]. Эти минимумы принадлежат к границам раздела газ-жидкость R_{gf} и жидкость-кристалл R_{fc} , исходя из предположения, что границы раздела занимают меньшую площадь по сравнению с объёмными фазами. В данной главе для исследования фазовой диаграммы активной системы с межчастичным притяжением использовались значения $R_{gf} = 0.082$ и $R_{fc} = 4.5 \times 10^{-5}$. Таким образом, анализ $S(R)$ позволяет определить межфазные значения R самосогласованным способом. После идентификации фаз результаты дополнительно обрабатываются следующим образом: на первом этапе для любой i -й частицы типа α , имеющей менее 3 соседей типа α и более 2 соседей типа β , изменялся тип i -й частицы с α на β . Затем данный тип устанавливается как интерфейсный (граничный) для всех частиц с соседями разных типов. Дополнительная обработка необходима, поскольку настоящий метод представляет собой анализ локального окружения отдельно взятой частицы, в то время как фаза, как известно, носит многочастичный характер[1].

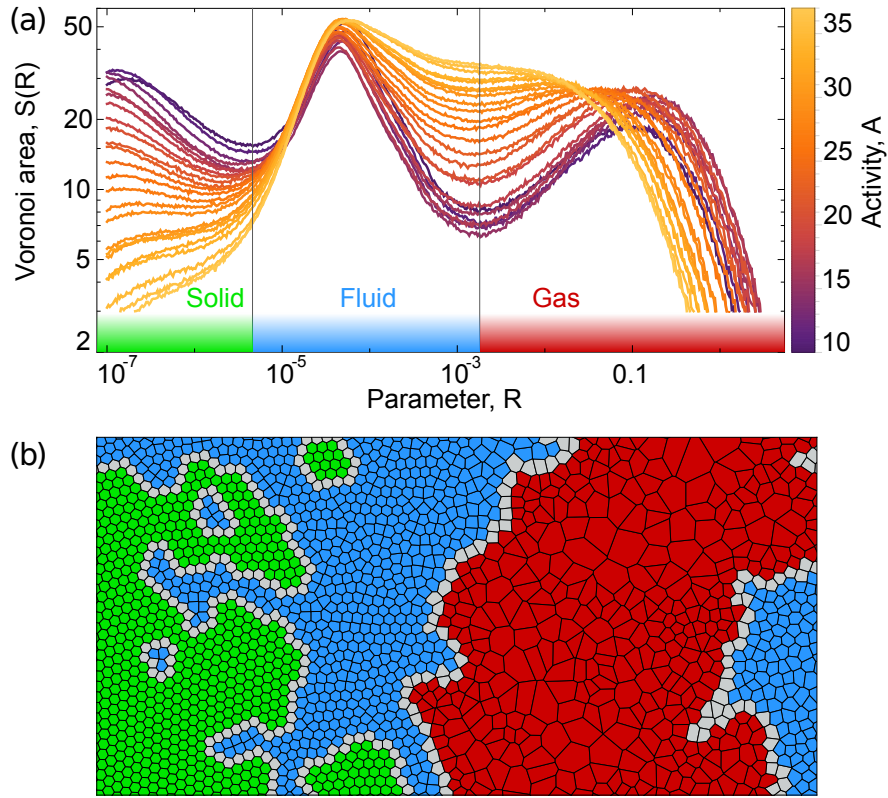


Рисунок 3.1 — К идентификации различных фаз: Зависимости площади $S(R)$, занимаемой частицами со значением R при различных значениях активности A , показаны на панели (a). На данном рисунке $R_{gf} = 1,8 \times 10^{-3}$ и $R_{fc} = 4,9 \times 10^{-6}$ [198]. Вертикальные линии соответствуют границам раздела жидкость-газ и жидкость-твердое тело. Пример идентифицированных состояний показан на панели (b), где многоугольники Вороного окрашены в красный цвет для газа, синий для жидкости, зеленый для твердого тела и серый для интерфейсов соответственно

3.2. Бифуркации и гистерезис ансамбля активных частиц с межчастичным притяжением

На первом этапе проведена идентификация фаз для всех расчетов в наборе №1 и №2, рассчитано число частиц N_α , где α принимает значение s для твердой, f жидкой, g газообразной и c конденсированной субфаз соответственно. Примеры распознавания фаз для рассмотренных систем представлены на Рис. 3.2(a1)-(c2). Данные были усреднены по результатам расчетов, описанных в таблице 2. Зависимости $N_\alpha(A, T)$ представлены на рисунках 3.3 (a)-(d), где задан температурный диапазон $T \in [0.2, 1.9]$ и логарифмическая шкала по оси Y . Далее рассчитывались линии бинодалей для построения фазовой диаграммы. Фазовые диаграммы показаны на Рис. 3.4 (a)-(d) для 8 значений активности в диапазоне $A \in [0, 29.18]$. Стоит отметить, что бинодали (в отличие от [160]) в представленных расчетах

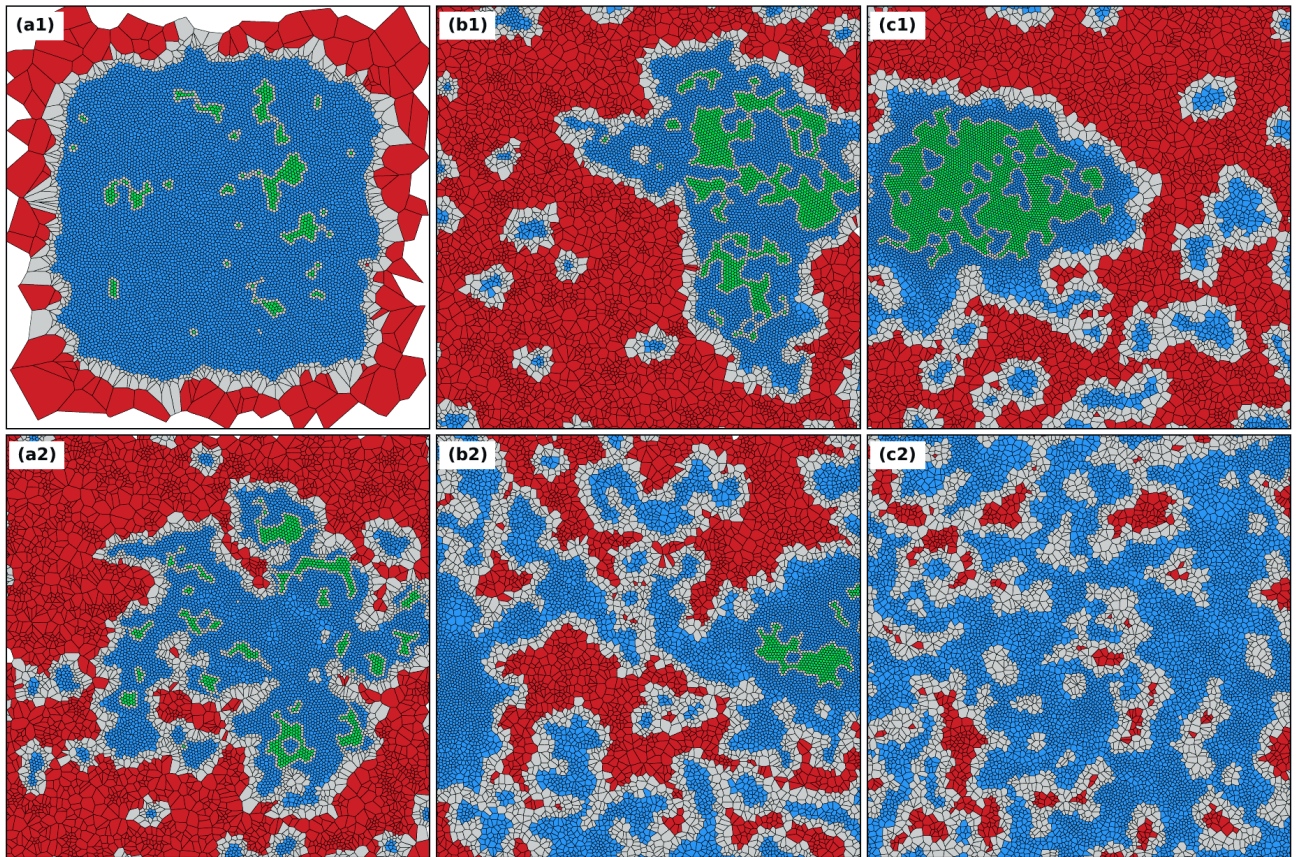


Рисунок 3.2 — Снимки системы при различных значениях температуры и активности. Частицы показаны многоугольниками Вороного, окрашенными в красный (газ), синий (жидкость), зеленый (твердое тело) и серый (границы раздела) цвет

уходят далеко за критическую точку, это связано: 1) с применением метода распознавания фаз на всем промежутке температур и активностей, даже в регионах, где система уже имеет однородное состояние; 2) с особенностью метода распознавания фаз, который способен обнаруживать локальные изменения плотности в однородной системе. Цветные горизонтальные линии на Рис. 3.3 соответствуют значению активности, для которого фазовая диаграмма представлена на Рис. 3.4. Данные показывают, что бинаodalное поведение состоит из четырёх областей. Они возникают в результате конкуренции между межчастичным притяжением и подвижностью частиц при высокой кинетической энергии в процессе формирования конденсированной структуры.

Первая область связана с доминированием механизма притяжения при малых $A \lesssim 2.4$. Эволюция бинаодальных ветвей показана на Рис. 3.4(a). Голубые кружки представляют результат при $A = 0$, а синие — результат при значении граничной активности при $A = 2.34$. При $A = 0$ наблюдаются классические для двумерной ЛД12-6 системы бинадали газ-конденсат с точно определённой тройной точкой $T_{tp} = 0.41$ [209, 151]. Кроме того, положение тройной точки показано

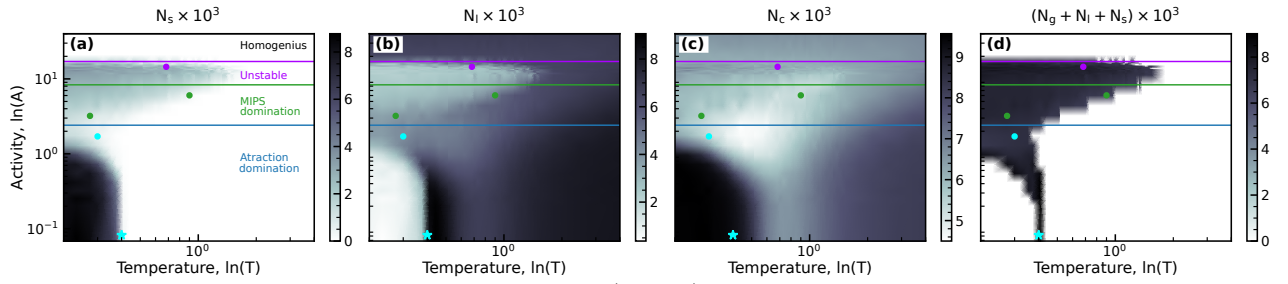


Рисунок 3.3 — Количество частиц $N_\alpha(A, T)$ в (a) твердом; (b) жидком; (c) конденсированном и (d) твердо-жидком и газообразном состояниях в виде цветового кода. Цветные линии показывают границы областей с различным поведением на фазовой диаграмме. Синяя звездочка указывает положение тройной точки при $A = 0$. Каждая цветная линия соответствует значению активности, использованному для фазовой диаграммы на Рис. 3.4- 3.5

на Рис. 3.3(a)-(d). С ростом активности частиц газовая ветвь смещается в сторону большей плотности, а жидкая — в сторону меньшей плотности вследствие следующего влияния активности на систему: 1) активность вызывает плавление, увеличивая долю жидкости и уменьшая размер кристаллов Рис. 3.3(a), 2) активные силы выталкивают поверхностные частицы из кластеров, образуя газовую фазу в окружающей области Рис. 3.3(d). Направление смещения ветвей бинодалей на Рис. 3.4(a) указано стрелками. Главное влияние активности в этой области приводит к "расщеплению" тройной точки на область сосуществования газа, жидкости и твёрдого тела. На Рис. 3.3(d) видно, что при $A \approx 0$ сосуществование трех фаз наблюдается при температуре $T = T_{tp}$, но при увеличении активности наблюдается существование трёх фаз при $T < T_{tp}$. Добавление активной силы приводит к тому, что точечное фазовое равновесие, характерное для неактивной ЛД-системы, трансформируется в протяжённую область на фазовой диаграмме, отражающую устойчивое многофазное сосуществование в неравновесных условиях. Рис. 3.2 иллюстрирует внешний вид системы при (a1) $A = 0, T = T_{tp} = 0.41$ и (a2) $A = 1.7, T = 0.3$, где красный, синий, зеленый и серый цвета соответствуют газообразной, твердой, жидкой и межфазной подфазам. Хотя активность влияет на сосуществование фаз жидкость–газ–кристалл, она не меняет процесс плавления и конденсации, как видно из Рис. 3.5 (a). Как видно на Рис. 3.5, скорость плавления системы практически одинакова. Однако на границе области при $A \approx 2, 34$ наблюдается небольшое сглаживание скорости конденсации.

Во второй области при $3, 2 \lesssim A \lesssim 8, 27$ наблюдается устойчивое фазовое разделение на жидкое, газообразное и твердое состояния, связанное с доминированием механизма МИПС. Эволюция бинодальных ветвей показана на Рис. 3.4(b).

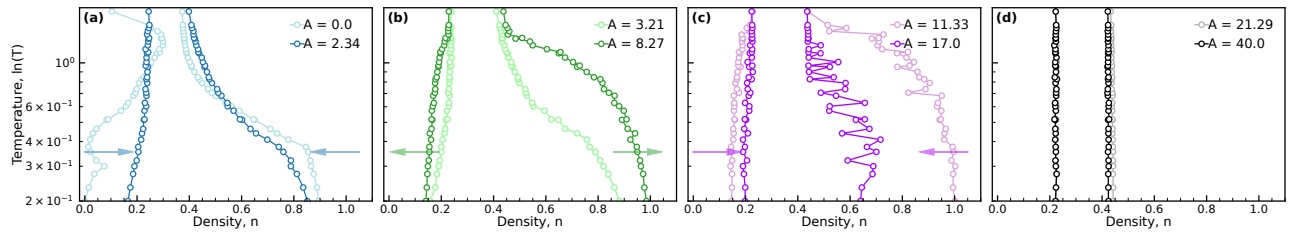


Рисунок 3.4 — Газ-жидкостная бинодаль для системы ЛД12-6 для (а) первой; (b) второй; (c) третьей и (d) четвёртой областей. Значения активности на цветных диаграммах соответствуют значениям активности на цветных линиях на Рис. 3.3

В этой области наблюдается противоположное поведение бинодальных ветвей вместо области доминирования притяжения. Газовая ветвь несколько уменьшает значения плотности, в то время как конденсированная ветвь смещается не только в сторону более высоких значений плотности (частицы уплотняются из-за более высокой скорости, вызванной большими значениями активной силы), но и повышает температуру, при которой наблюдается фазовое расслоение (Рис. 3.4(b)). Механизм МИПС в этой области начинает доминировать над межчастичным притяжением, и, как следствие, температурный диапазон сосуществования фазового расслоения начинает расширяться с ростом активности (Рис. 3.3(d)). В результате сосуществование фаз может быть достигнуто при $T > T_{CP}(A = 0)$ при пороговых значениях активности $A \approx 8,27$ в области доминирования МИПС. Рис. 3.2 иллюстрирует внешний вид системы при (b1) $A = 3,2, T = 0,27$ и (b2) $A = 6,03, T = 0,9$. Соответствующие точки активности и температуры также отмечены на Рис. 3.3 зелеными кружками. Однако, ввиду преобладания механизма МИПС, способного поддерживать сосуществование фаз при более высоких температурах, на Рис. 3.5 (b) показано изменение процессов конденсации и плавления. У процесса плавления наблюдается "температурный сдвиг" т.к. активность в области доминирования МИПС увеличила температурный диапазон существования фазового разделения. Процесс кристаллизации также изменился и происходит более резко. Однако, несмотря на все изменения, после полного цикла изменения температуры термостата система, как и в первой области, возвращается в исходное состояние Рис. 3.5 (b).

Поведение фазовой диаграммы качественно меняется в области III при $8,27 \lesssim A \lesssim 21,29$ – области неустойчивости. В этой области наблюдается осциллирование значений плотностей в конденсированной бинодальной ветви, начинающееся при высокой температуре и малой активности (Рис. 3.3(c) – светло-фиолетовые круги). Осцилляции значений плотностей конденсированной бинодальной ветви

увеличивается и распространяется в область более низких температур по мере увеличения активности частиц (Рис. 3.3(с) — фиолетовые круги). Осцилляции в конденсированной ветви связаны с бифуркационным поведением системы в области неустойчивости: 1) при изменении температуры система чередует фазово-разделённое и однородное состояния; 2) даже при одинаковой температуре фазовое разделение может иметь место в одном моделировании, но отсутствовать в другом. Рис. 3.2 иллюстрирует возникновение бифуркации системы при одинаковой температуре $T = 0,68$ и активности $A = 14,5$, где (с1) иллюстрирует набор 1, прогон 1, а (с2) – набор 1, прогон 2. Эти бифуркации связаны с возвратным переходом МИПС в динамике Ланжевена: МИПС исчезает при достижении критически большого значения активности при заданном уровне инерции. Согласно неравновесной фазовой диаграмме [116], МИПС исчезает при значении $Pe \sim A$, превышающем критическое, которое зависит от воздействия инерции $M \sim k_b T$. Влияние инерции увеличивается с повышением температуры термостата, и, как следствие, максимальное значение числа Пекле и активности, при котором может существовать МИПС, уменьшается. Более того, когда воздействие инерции в системе достигает критически большого значения, МИПС может наблюдаться при любом значении числа Пекле. В этой области МИПС существует в диапазоне $0,05 < M < 0,35$ при достаточно больших значениях коэффициента инерции и достаточно малых числах Пекле < 17 , что не характерно для области существования МИПС. Сохранение фазового расслоения при таких значениях можно объяснить остаточным влиянием межчастичного притяжения.

Данный участок характеризуется выраженным гистерезисом: в данной области система становится необратимой при нагревании термостата. Рис. 3.5(с) В отличие от участков 1-2, где процесс плавления находится в устойчивом состоянии, участок 3 имеет неустойчивый характер, связанный с особенностью термостата Ланжевена, поэтому процесс плавления может происходить «скачками» на границах участка (см. фиолетовые кружки в области релаксации-нагрева на Рис. 3.5(с)). При охлаждении термостата система также остается в однородном состоянии. С увеличением активной силы роль температуры термостата в процессе кристаллизации исчезает. Как известно, процесс конденсации начинается с образования «зародыша» (ядра) конденсированного кластера. Однако при заданных значениях активности размер «зародыша», необходимого для начала конденсации, становится чрезмерно большим. Наличие фазового расслоения до нагрева системы

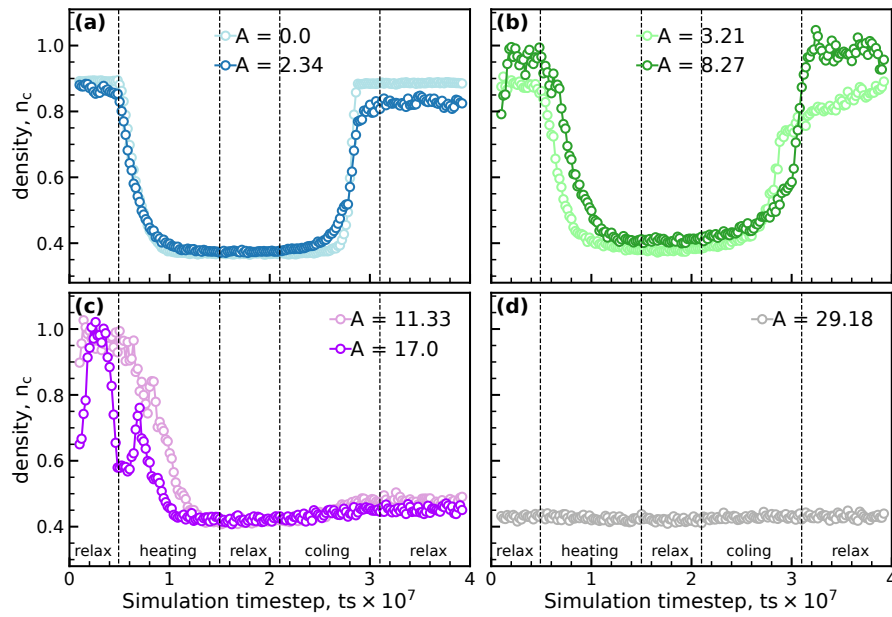


Рисунок 3.5 — Гистерезисное поведение для: (а) первой; (б) второй; (с) третьей и (d) четвёртой областей. Пунктирные линии – границы между временем релаксации, нагрева и охлаждения термостата. Значения активности на цветных диаграммах соответствуют значениям активности на цветных линиях на Рис. 3.3

объясняется начальным расположением частиц в центре области моделирования.

Наконец, область IV при $A \gtrsim 21, 29$. Здесь не наблюдается фазового расслоения, и система представляет собой однородное состояние. Сила притяжения перестала удерживать остаточное фазовое расслоение из-за больших значений активной силы. Поскольку при начальных значениях активности в этой области система находится в однородном состоянии, анализ гистерезиса не проводился.

3.3. Выводы по Главе 3

Систематически изучено фазовое расслоение в активной системе монослоя частиц ЛД12-6 с ланжевеновской динамикой в широком диапазоне активности частиц и температуры термостата. С помощью МД моделирования, обнаружено, что активность изменяет фазовую диаграмму системы. Обнаружено, что поведение ветвей бинодалей характеризуется четырьмя регионами в зависимости от диапазона активности частиц. Каждый регион соответствует доминированию одного из двух механизмов фазового расслоения. В результате с увеличением активной силы, действующей на частицы: 1) происходит смещение ветвей бинодалей в сторону больших или меньших значений плотности в зависимости от региона, и изменение их асимптотики; 2) происходит «расщепление» тройной точки на область

параметров активности и температуры, в пределах которой сохраняется сосуществование всех трёх фаз; 3) наблюдается бифуркационное поведение системы; 4) наблюдается выраженное гистерезисное поведение, приводящее к необратимости системы при нагревании термостата, подавлению обратной кристаллизации при охлаждении. Данные результаты открывают путь для будущих исследований того, как диапазон и мягкость межчастичных потенциалов влияют на обнаруженные области фазового поведения системы, а также влияния общей плотности системы и параметров поступательного и вращательного затухания на наблюдаемые явления. Полученные результаты могут стимулировать соответствующие эксперименты и дальнейшие теоретические исследования, а также будут интересны широкому сообществу специалистов по активной материи и неравновесной динамике.

Общие выводы и заключение

1) Систематически изучено фазовое расслоение в активной системе монослоя ЛД12-6 частиц с ланжевеновской динамикой в широком диапазоне активности частиц и температуры термостата. С помощью МД моделирования обнаружено, что активность изменяет фазовую диаграмму системы. Обнаружено, что поведение ветвей бинодалей характеризуется четырьмя регионами в зависимости от диапазона активности частиц. Каждый регион соответствует доминированию одного из двух механизмов фазового расслоения.

2) В ходе экспериментальных исследований двумерной коллоидной жидкости с настраиваемыми взаимодействиями, вызванными вращающимися электрическими полями, и МД моделирований двумерных и трёхмерных ансамблей частиц, показано, что радиальная функция распределения $g(r)$ в жидкостях может быть разложена на корреляционные пики $p_\alpha(r)$. Эти пики представляют собой вклады частиц, находящихся внутри корреляционных сфер порядка α , выявленных триангуляцией Вороного, что обеспечивает экспериментальное подтверждение гипотезы [49], ранее основанной исключительно на МД-моделировании двумерных систем.

3) При соответствующей нормировке параметры $M(\alpha)$, средние расстояния $\bar{R}(\alpha)$ и среднеквадратическое отклонение $\Sigma^2(\alpha)$ функции $p_\alpha(r)$ сводятся к универсальной зависимости для всех рассматриваемых систем, несмотря на различия в: 1) плотности; 2) температуре; 3) межчастичных потенциалах, варьирующихся от хорошо известных парных потенциалов ЛД или ОСП до сложных многочастичных взаимодействий в экспериментах с коллоидными частицами или в моделях ЕАМ и даже в случае идеального газа, где взаимодействия отсутствуют; 4) природе систем, включая как равновесные жидкости, так и неравновесные активные жидкости; 5) размерности системы.

4) Обнаружено, что более чувствительные к форме параметры – асимметрия $\Gamma_1(\alpha)$ и эксцесс (или негауссовость) $\Gamma_2(\alpha)$, демонстрируют меньшую универсальность. Они проявляют универсальное поведение только на дальних пиках корреляции, в то время как отклонения возникают на ближайших пиках. Пространственный масштаб, на котором исчезают различия в поведении этих параметров между данной системой и идеальным газом, определяется конкретным состоянием системы. Этот характерный масштаб потенциально может быть использован для

определения точки перехода между кристаллоподобным и газоподобным режимами в парных корреляционных функциях жидкости.

5) Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность восстановления парной корреляционной функции и её параметров для однородных систем на основе парной корреляционной функции для кластера конечного размера. Это открывает путь к применению ИМ для анализа ограниченных, неоднородных и экспериментально наблюдаемых систем, где прямое моделирование или измерение большого ансамбля затруднено.

Полученные результаты открывают путь для будущих исследований того, как диапазон и мягкость межчастичных потенциалов влияют на обнаруженные области фазового поведения системы, а также того, как общая плотность системы и параметры поступательного и вращательного затухания влияют на наблюдаемые явления. Следует также выяснить, как межчастичное притяжение влияет на другие феномены активной материи, например, на коллективные микротечения в жидкостях. Результаты могут послужить основой для новых, усовершенствованных алгоритмов обработки экспериментальных данных в области нейтронного или рентгеновского рассеяния, а также в спектроскопических методах, таких как EXAFS, для различных неупорядоченных материалов, включая жидкости и стекла. Кроме того, применение этого метода в коллоидных экспериментах должно сократить необходимость проведения многочисленных сложных экспериментов, позволяя искать более эффективные экспериментальные режимы и выявлять новые закономерности. Они могут способствовать развитию методов анализа и описания структуры жидкостей. Представленный метод ИМ, открывает путь к комплексному исследованию парных корреляций как в жидкостях, так и в квазикристаллах. Результаты являются ценными и актуальными для исследователей в различных областях, включая физику конденсированного состояния, физику жидкостей, коллоидную физику, биофизику, материаловедение, химическую физику и исследования мягких сред.

Список литературы

1. Hansen J.-P., MacDonald I. R. Theory of simple liquids. London: Academic 2006. P. 624.
2. Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics. Vol. 5 (3rd ed.). Elsevier, Oxford 1980. P. 565.
3. Mayer J. E. The Statistical Mechanics of Condensing Systems. I // The Journal of Chemical Physics. 1937. Jan. Vol. 5 № 1. P. 67–73. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1749933>.
4. Nijboer B. R. A., Hove L. V. Radial Distribution Function of a Gas of Hard Spheres and the Superposition Approximation // Physical Review. 1952. Mar. Vol. 85 № 5. P. 777–783. doi: <https://doi.org/10.1103/physrev.85.777>.
5. Yakovlev E. V., Kryuchkov N. P. Direct Experimental Evidence of Longitudinal and Transverse Mode Hybridization and Anticrossing in Simple Model Fluids // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2020. Jan. Vol. 11 № 4. P. 1370–1376. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b03568>.
6. Ahmed S. B., Zhao Y. Transport of a simple liquid through carbon nanotubes: Role of nanotube size // Physics Letters A. 2017. oct. Vol. 381 № 40. P. 3487–3492. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2017.09.003>.
7. Mallamace F., Corsaro C., Stanley H. E. A singular thermodynamically consistent temperature at the origin of the anomalous behavior of liquid water // Scientific Reports. 2012. Dec. Vol. 2 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/srep00993>.
8. Microscale Fluid Behavior during Cryo-EM Sample Blotting / Armstrong M., Han B.-G., Gomez S., Turner J., Fletcher D. A., and Glaeser R. M. // Biophysical Journal. 2020. Feb. Vol. 118 № 3. P. 708–719. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2019.12.017>.
9. Nanoparticle Engineering of Complex Fluid Behavior / Tohver V., Chan A., Sakurada O., and Lewis J. A. // Langmuir. 2001. Dec. Vol. 17 № 26. P. 8414–8421. doi: <https://doi.org/10.1021/la011252w>.
10. Pairing and non-Fermi liquid behavior in partially flat-band systems: Beyond nesting physics / Sayyad S., Huang E. W., Kitatani M., Vaezi M.-S., Nussinov Z., Vaezi A., and Aoki H. // Physical Review B. 2020. Jan. Vol. 101 № 1. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.101.014501>.
11. Daligault J. Crossover from Classical to Fermi Liquid Behavior in Dense Plasmas // Physical Review Letters. 2017. July. Vol. 119 № 4. doi: <https://doi.org/10.1103/>

physrevlett.119.045002.

12. Machine Learning for Determining the Architecture of Ensembles of Bimetallic PtCu Nanoparticles Based on Atomic Radial Distribution Functions / Gladchenko-Djevelekis Y. N., Tolchina D. B., Srabionyan V. V., Durymanov V. A., Avakyan L. A., and Bugaev L. A. // *Nanobiotechnology Reports*. 2024. Apr. Vol. 19 № 2. P. 208–212. doi: <https://doi.org/10.1134/s2635167623601304>.
13. Calculation of Chemical Potential of a Molecule on the Basis of Radial Distribution Functions / Volkov N. A., Gonorovskaya E. V., Shchekin A. K., and Vorontsov-Velyaminov P. N. // *Colloid Journal*. 2020. Nov. Vol. 82 № 6. P. 634–640. doi: <https://doi.org/10.1134/s1061933x20060198>.
14. Yurchenko S. O., Kryuchkov N. P., Ivlev A. V. Pair correlations in classical crystals: The shortest-graph method // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. July. Vol. 143 № 3. P. 034506. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4926945>.
15. Yurchenko S. O., Kryuchkov N. P., Ivlev A. V. Interpolation method for pair correlations in classical crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016. May. Vol. 28 № 23. P. 235401. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/23/235401>.
16. Experimental validation of interpolation method for pair correlations in model crystals / Yakovlev E. V., Chaudhuri M., Kryuchkov N. P., Ovcharov P. V., Sapelkin A. V., and Yurchenko S. O. // *The Journal of Chemical Physics*. 2019. Sep. Vol. 151 № 11. P. 114502. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5116176>.
17. Крючков Н. П. Элементарные возбуждения и термодинамика простых жидкостей с модельными межчастичными потенциалами взаимодействия: дисс. канд. физ.-мат. наук. Москва 2019. P. 168.
18. Юрченко С. О. Коллективная динамика, термодинамика и парные корреляции в системах с регулируемым межчастичным взаимодействием: дисс. д. физ.-мат. наук. Москва 2018. P. 324.
19. Ebato Y., Miyata T. A pressure consistent bridge correction of Kovalenko-Hirata closure in Ornstein-Zernike theory for Lennard-Jones fluids by apparently adjusting sigma parameter // *AIP Advances*. 2016. May. Vol. 6 № 5. P. 055111. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4950703>.
20. Miyata T. A Parameterization of Empirical Sigma Enlarging Bridge Correction of Kovalenko-Hirata Closure in Ornstein-Zernike Theory for Lennard-Jones Fluids // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2017. oct. Vol. 90 № 10. P. 1095–1104.

- doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170203>.
21. Pair structure of the hard-sphere Yukawa fluid: An improved analytic method versus simulations, Rogers-Young scheme, and experiment / Heinen M., Holmqvist P., Banchio A. J., and Nägele G. // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Jan. Vol. 134 № 4. P. 044532. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3524309>.
 22. Miyata T., Ebato Y. Thermodynamic significance to correct the location of first rising region in radial distribution function approximately estimated from Ornstein–Zernike integral equation theory for Lennard–Jones fluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. May. Vol. 217. P. 75–82. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.11.054>.
 23. Use of the Ornstein-Zernike Percus-Yevick equation to extract interaction potentials from pair correlation functions / Wang Q., Keffer D. J., Nicholson D. M., and Thomas J. B. // *Physical Review E*. 2010. June. Vol. 81 № 6. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.81.061204>.
 24. Lee L. L. Constructing a new closure theory based on the third-order Ornstein-Zernike equation and a study of the adsorption of simple fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Nov. Vol. 135 № 20. P. 204706. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3663221>.
 25. Miyata T., Ebato Y. Correction of Kovalenko-Hirata closure in Ornstein-Zernike integral equation theory for Lennard-Jones fluids // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Nov. Vol. 245. P. 2–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.134>.
 26. Tokarchuk, Omelyan, Kobryn. A consistent description of kinetics and hydrodynamics of systems of interacting particles by means of the nonequilibrium statistical operator method // *Condensed Matter Physics*. 1998. Vol. 1 № 4. P. 687. doi: <https://doi.org/10.5488/cmp.1.4.687>.
 27. Zanette D. H. A BBGKY hierarchy for the extended kinetic theory // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1990. Jan. Vol. 162 № 3. P. 414–426. doi: [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(90\)90426-s](https://doi.org/10.1016/0378-4371(90)90426-s).
 28. Gerasimenko V., Shtyk V., Zagorodny A. Hydrodynamic equations for microscopic phase densities // *Open Physics*. 2011. Jan. Vol. 9 № 1. doi: <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0033-9>.
 29. Experimental evidence of the Frenkel line in supercritical neon / Prescher C., Fomin Y. D., Prakapenka V. B., Stefanski J., Trachenko K., and Brazhkin V. V. // *Phys. Rev. B*. 2017. Apr. Vol. 95. P. 134114. doi: <https://doi.org/10.1103/>

PhysRevB.95.134114.

30. Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O. Collective excitations in active fluids: Microflows and breakdown in spectral equipartition of kinetic energy // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. July. Vol. 155 № 2. P. 024902. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0054854>.
31. Experimental and modeling evidence for structural crossover in supercritical CO₂ / Cockrell C. J., Dicks O., Wang L., Trachenko K., Soper A. K., Brazhkin V. V., and Marinakis S. // *Phys. Rev. E*. 2020. May. Vol. 101. P. 052109. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.101.052109>.
32. Fairushin I., Khrapak S., Mokshin A. Direct evaluation of the physical characteristics of Yukawa fluids based on a simple approximation for the radial distribution function // *Results in Physics*. 2020. Dec. Vol. 19. P. 103359. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103359>.
33. Khrapak S. A., Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O. Thermodynamics and dynamics of two-dimensional systems with dipolelike repulsive interactions // *Physical Review E*. 2018. Feb. Vol. 97 № 2. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.97.022616>.
34. The structure of water around the compressibility minimum / Skinner L. B., Benmore C. J., Neufeind J. C., and Parise J. B. // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Dec. Vol. 141 № 21. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4902412>.
35. Temperature Dependences of Peak Positions in Pair Distribution Function of Metallic Liquids / Zhang W., Wang X., Cao Q. P., Zhang D., and Jiang J.-Z. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019. July. Vol. 123 № 32. P. 7055–7060. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b05258>.
36. X-Ray Diffraction and Computer Simulation Studies of the Structure of Liquid Aliphatic Aldehydes: From Propanal to Nonanal / Pethes I., Temleitner L., Tomšič M., Jamnik A., and Pusztai L. // *physica status solidi (b)*. 2018. Aug. Vol. 255 № 11. doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201800127>.
37. McGreevy R. L. Reverse Monte Carlo modelling // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. Nov. Vol. 13 № 46. P. R877–R913. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/46/201>.
38. Quasi-stable structures in equilibrium dense bismuth melt: Experimental and first principles theoretical studies / Galimzyanov B., Tsygankov A., Suslov A., Lad'yanov V., and Mokshin A. // *Scripta Materialia*. 2023. Oct. Vol. 235. P. 115618.

- doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115618>.
39. Structure Factor and Radial Distribution Function for Liquid Argon at 85 °K / Yarnell J. L., Katz M. J., Wenzel R. G., and Koenig S. H. // *Physical Review A*. 1973. June. Vol. 7 № 6. P. 2130–2144. doi: <https://doi.org/10.1103/physreva.7.2130>.
 40. The Double-Faced Nature of Hydrogen Bonding in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids Shown by Neutron Diffraction and Molecular Dynamics Simulations / Niemann T., Neumann J., Stange P., Gärtner S., Youngs T. G. A., Paschek D., Warr G. G., Atkin R., and Ludwig R. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. July. Vol. 58 № 37. P. 12887–12892. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201904712>.
 41. Dipolar colloids in apolar media: direct microscopy of two-dimensional suspensions / Janai E., Cohen A. P., Butenko A. V., Schofield A. B., Schultz M., and Sloutskin E. // *Scientific Reports*. 2016. June. Vol. 6 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/srep28578>.
 42. Interaction between colloidal particles on an oil–water interface in dilute and dense phases / Parolini L., Law A. D., Maestro A., Buzza D. M. A., and Cicuta P. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2015. Apr. Vol. 27 № 19. P. 194119. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/19/194119>.
 43. Accuracy of TIP4P/2005 and SPC/Fw Water Models / Valle J. V. L., Mendonça B. H. S., Barbosa M. C., Chacham H., and de Moraes E. E. // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2024. Jan. Vol. 128 № 4. P. 1091–1097. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07044>.
 44. Amann-Winkel K., Bellissent-Funel M.-C. X-ray and Neutron Scattering of Water // *Chemical Reviews*. 2016. May. Vol. 116 № 13. P. 7570–7589. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00663>.
 45. Ratkova E. L., Palmer D. S., Fedorov M. V. Solvation Thermodynamics of Organic Molecules by the Molecular Integral Equation Theory: Approaching Chemical Accuracy // *Chemical Reviews*. 2015. June. Vol. 115 № 13. P. 6312–6356. doi: <https://doi.org/10.1021/cr5000283>.
 46. Study of molecular interaction between benzaldehyde and methanol using microwave dielectric relaxation spectroscopy and radial distribution function / Shah N., Vankar H., Rana V., and Dey S. // *Journal of Molecular Structure*. 2025. Feb. Vol. 1321. P. 140119. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.140119>.
 47. Temporal evolution of the behavior of absorbed moisture in a damaged polymer-

- quartz composite: A molecular dynamics study / Guha R. D., Rahmani F., Berkowitz K., Pasquinelli M., and Grace L. R. // *Computational Materials Science*. 2022. Nov. Vol. 214. P. 111690. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111690>.
48. Accurate analytic intermolecular potential for the simulation of Na⁺ and K⁺ ion hydration in liquid water / Faginas-Lago N., Lombardi A., Albertí M., and Grossi G. // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. Apr. Vol. 204. P. 192–197. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.029>.
 49. Interpolating the radial distribution function in a two-dimensional fluid across a wide temperature range / Kryuchkov N. P., Nasyrov A. D., Denisenko I. R., and Yurchenko S. O. // *The Journal of Chemical Physics*. 2024. Sep. Vol. 161 № 9. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0213689>.
 50. Ultimate sensitivity of radial distribution functions to architecture of PtCu bimetallic nanoparticles / Avakyan L., Tolchina D., Barkovski V., Belenov S., Alekseenko A., Shaginyan A., Srabionyan V., Guterman V., and Bugaev L. // *Computational Materials Science*. 2022. June. Vol. 208. P. 111326. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111326>.
 51. Goharshadi E. K., Abbaspour M. Prediction of surface tension of HFD-like fluids using the Fowler's approximation // *Chemical Physics*. 2006. Sep. Vol. 328 №1–3. P. 379–384. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.07.028>.
 52. Nettleton R. E., Green M. S. Expression in Terms of Molecular Distribution Functions for the Entropy Density in an Infinite System // *The Journal of Chemical Physics*. 1958. Dec. Vol. 29 № 6. P. 1365–1370. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1744724>.
 53. Morioka S. Phenomenological viscous factor in the nonequilibrium distribution function for liquids // *Physical Review E*. 2005. Nov. Vol. 72 № 5. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.72.051203>.
 54. Ji X. Diffusion Model of Lennard-Jones Fluids Based on the Radial Distribution Function // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2022. oct. Vol. 126 № 44. P. 9008–9015. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c04019>.
 55. Castello F. L., Tolas P. Structure and thermodynamics of two-dimensional Yukawa liquids // *Physical Review E*. 2021. June. Vol. 103 № 6. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.103.063205>.
 56. Effect of solvation shell structure on thermopower of liquid redox pairs / Chen Y.,

- Huang Q., Liu T., Qian X., and Yang R. // *EcoMat*. 2023. June. Vol. 5 № 9. doi: <https://doi.org/10.1002/eom2.12385>.
57. Development of Deep Potentials of Molten $\text{MgCl}_2\text{--NaCl}$ and $\text{MgCl}_2\text{--KCl}$ Salts Driven by Machine Learning / Xu T., Li X., Wang Y., and Tang Z. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2023. Mar. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c19272>.
 58. Zhang H., Juraskova V., Duarte F. Modelling chemical processes in explicit solvents with machine learning potentials // *Nature Communications*. 2024. July. Vol. 15 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50418-6>.
 59. Machine learning interatomic potential for simulations of carbon at extreme conditions / Willman J. T., Nguyen-Cong K., Williams A. S., Belonoshko A. B., Moore S. G., Thompson A. P., Wood M. A., and Oleynik I. I. // *Physical Review B*. 2022. Nov. Vol. 106 № 18. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.106.1180101>.
 60. Tsygankov A. A., Galimzyanov B. N., Mokshin A. V. Microscopical Structural features of Liquid Antimony Near Melting Temperature // *High Energy Chemistry*. 2023. Vol. 57 № S1. P. S243–S246. doi: <https://doi.org/10.1134/s0018143923070561>.
 61. Extended short-range order determines the overall structure of liquid gallium / Mokshin A. V., Khusnutdinoff R. M., Galimzyanov B. N., and Brazhkin V. V. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22 № 7. P. 4122–4129. doi: <https://doi.org/10.1039/c9cp05219d>.
 62. Pade spectroscopy of structural correlation functions: Application to liquid gallium / Chtchelkatchev N. M., Klumov B. A., Ryltsev R. E., Khusnutdinoff R. M., and Mokshin A. V. // *JETP Letters*. 2016. Mar. Vol. 103 № 6. P. 390–394. doi: <https://doi.org/10.1134/s0021364016060035>.
 63. Dubinin N. E., Ryltsev R. E. Pairwise interaction and atomic structure in liquid gold // *Russian Chemical Bulletin*. 2024. Nov. Vol. 73 № 11. P. 3190–3195. doi: <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4434-0>.
 64. Galimzyanov B. N., Mokshin A. V. Three-particle correlations in liquid and amorphous aluminium // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2017. Vol. 478. P. 103–112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.02.077>.
 65. Terban M. W., Billinge S. J. L. Structural Analysis of Molecular Materials Using the Pair Distribution Function // *Chemical Reviews*. 2021. Nov. Vol. 122 № 1. P. 1208–1272. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00237>.

66. Machine Learning a General-Purpose Interatomic Potential for Silicon / Bartók A. P., Kermode J., Bernstein N., and Csányi G. // *Phys. Rev. X*. 2018. Dec. Vol. 8. P. 041048. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.8.041048>.
67. Heinen M. Calculating particle pair potentials from fluid-state pair correlations: Iterative ornstein–zernike inversion // *Journal of Computational Chemistry*. 2018. Apr. Vol. 39 № 20. P. 1531–1543. doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.25225>.
68. Graph neural networks accelerated molecular dynamics / Li Z., Meidani K., Yadav P., and Farimani A. B. // *The Journal of Chemical Physics*. 2022. Apr. Vol. 156 № 14. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0083060>.
69. Cockrell C., Brazhkin V., Trachenko K. Transition in the supercritical state of matter: Review of experimental evidence // *Physics Reports*. 2021. Dec. Vol. 941. P. 1–27. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2021.10.002>.
70. Communication: Thermodynamic signatures of cluster formation in fluids with competing interactions / Bomont J.-M., Bretonnet J.-L., Costa D., and Hansen J.-P. // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. July. Vol. 137 № 1. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4733390>.
71. Lemarchand C. A. Molecular dynamics simulations of a hard sphere crystal and reaction-like mechanism for homogeneous melting // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. June. Vol. 136 № 23. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4729753>.
72. Chen Q., Tian J. A connection between the density and temperature of the Lennard-Jones fluids at equilibrium and the first peak of the radial distribution function // *Fluid Phase Equilibria*. 2023. Apr. Vol. 567. P. 113709. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113709>.
73. Li X., Tian J. Determining state points through the radial distribution function of Yukawa fluids at equilibrium // *Fluid Phase Equilibria*. 2025. Feb. Vol. 589. P. 114270. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2024.114270>.
74. Molecular dynamics simulation of water-based nanofluids viscosity / Rudyak V., Krasnolutskii S., Belkin A., and Lezhnev E. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020. Vol. 145 № 6. P. 2983–2990. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09873-8>.
75. Krasnolutskii S. L., Belkin A. A., Lezhnev E. V. Molecular simulation of viscosity of nanofluids based on water with metal particles // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Nov. Vol. 1382 № 1. P. 012182. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1382/1/012182>.

76. Yakovlev E. V., Simkin I. Kinetically blocked self-assembly of colloidal strings with tunable interactions in magnetic fields // *The Journal of Chemical Physics*. 2024. Nov. Vol. 161 № 18. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0231645>.
77. Henderson D. *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*. Dekker, New York 1992.
78. Solana J. R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. 2013. Mar. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1201/b13960>.
79. Bomont J. *Recent Advances in the Field of Integral Equation Theories: Bridge Functions and Applications to Classical Fluids*. 2008. Mar. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/9780470259498.ch1>.
80. Rowlinson J. S. The equation of state of dense systems // *Reports on Progress in Physics*. 1965. July. Vol. 28 № 1. P. 169–199. doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/28/1/306>.
81. Lee L. L. An accurate integral equation theory for hard spheres: Role of the zero-separation theorems in the closure relation // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. Dec. Vol. 103 № 21. P. 9388–9396. doi: <https://doi.org/10.1063/1.469998>.
82. Salpeter E. E. On Mayer's theory of cluster expansions // *Annals of Physics*. 1958. Nov. Vol. 5 № 3. P. 183–223. doi: [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(58\)90058-7](https://doi.org/10.1016/0003-4916(58)90058-7).
83. Attard P. Spherically inhomogeneous fluids. I. Percus–Yevick hard spheres: Osmotic coefficients and triplet correlations // *The Journal of Chemical Physics*. 1989. Sep. Vol. 91 № 5. P. 3072–3082. doi: <https://doi.org/10.1063/1.456930>.
84. Rosenfeld Y., Ashcroft N. W. Theory of simple classical fluids: Universality in the short-range structure // *Physical Review A*. 1979. Sep. Vol. 20 № 3. P. 1208–1235. doi: <https://doi.org/10.1103/physreva.20.1208>.
85. Roth R. Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures: a review // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. Jan. Vol. 22 № 6. P. 063102. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/6/063102>.
86. Rosenfeld Y. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing // *Physical Review Letters*. 1989. Aug. Vol. 63 № 9. P. 980–983. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.63.980>.
87. Amokrane S., Ayadim A., Malherbe J. G. Structure of highly asymmetric hard-sphere mixtures: An efficient closure of the Ornstein-Zernike equations // *The Journal of Chemical Physics*. 2005. oct. Vol. 123 № 17. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2102891>.
88. Goodall R. E. A., Lee A. A. Data-driven approximations to the bridge function

- yield improved closures for the Ornstein–Zernike equation // *Soft Matter*. 2021. Vol. 17 № 21. P. 5393–5400. doi: <https://doi.org/10.1039/d1sm00402f>.
89. Menon S. Scaling of Phase Diagram and Critical Point Parameters in Liquid-Vapour Phase Transition of Metallic Fluids // *Condensed Matter*. 2021. Jan. Vol. 6 № 1. P. 6. doi: <https://doi.org/10.3390/condmat6010006>.
 90. Tsuji Y., Li X., Shibayama M. Evaluation of Mesh Size in Model Polymer Networks Consisting of Tetra-Arm and Linear Poly(ethylene glycol)s // *Gels*. 2018. May. Vol. 4 № 2. P. 50. doi: <https://doi.org/10.3390/gels4020050>.
 91. The coupling of rotational and translational dynamics for rapid diffusion of nanorods in macromolecular networks / Xue B., Liu Y., Tian Y., and Yin P. // *Nature Communications*. 2024. Aug. Vol. 15 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50859-z>.
 92. Kats E. I., Muratov A. R. Simple analysis of scattering data with the Ornstein–Zernike equation // *Physical Review E*. 2018. Jan. Vol. 97 № 1. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.97.012610>.
 93. Martynov G. A. The Ornstein–Zernike equation and critical phenomena in fluids // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Dec. Vol. 129 № 24. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2994716>.
 94. Rivera-Cerecero S. A., Lozada-Cassou M. Reformulation of the Ornstein–Zernike relation for a homogeneous isotropic fluid of spherical symmetry // *The Journal of Chemical Physics*. 2023. Feb. Vol. 158 № 8. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0135523>.
 95. A Kinetic Theory Approach to Ordered Fluids. 2025. Access mode: <https://arxiv.org/abs/2508.10744>.
 96. Kozak J. J., Piasecki J., Szymczak P. DISTRIBUTION FUNCTION APPROACH TO THE STABILITY OF FLUID PHASES. 2016. Sep. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1002/9781119290971.ch4>.
 97. Tovbin Y. K. Associative Model of a Fluid and Its Thermodynamics // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2022. July. Vol. 96 № 7. P. 1363–1375. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036024422070329>.
 98. Glinsky M. E. A coordinate-free expression of plasma theory. 2024. Access mode: <https://arxiv.org/abs/2412.14383>.
 99. Giovangigli V. Kinetic derivation of Cahn-Hilliard fluid models // *Physical Review E*. 2021. Nov. Vol. 104 № 5. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.104.054109>.

100. Gerasimenko V., Gapyak I. Non-perturbative solutions of hierarchies of evolution equations for colliding particles // AIP Advances. 2024. Dec. Vol. 14 № 12. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0223487>.
101. Kählert H. Dynamics of strongly correlated quantum systems from an extended Singwi-Tosi-Land-Sjölander closure for the <scp>BBGKY</scp> hierarchy // Contributions to Plasma Physics. 2024. Apr. Vol. 64 № 6. doi: <https://doi.org/10.1002/ctpp.202400018>.
102. Updike M., Burby J. A BBGKY-like Hierarchy for Quantum Field Theories. 2023. Access mode: <https://arxiv.org/abs/2310.10940>.
103. Lu X., Shi S. Spectral Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon hierarchical approach: A scalable scheme for nonlinear Boltzmann and correlation kinetics // Physical Review C. 2026. Mar. Vol. 113 № 3. doi: <https://doi.org/10.1103/zxkx-5t8k>.
104. Cosmic Structure Formation with Kinetic Field Theory / Bartelmann M., Kozlikin E., Lilow R., Littek C., Fabis F., Kostyuk I., Viermann C., Heisenberg L., Konrad S., and Geiss D. // Annalen der Physik. 2019. Sep. Vol. 531 № 11. doi: <https://doi.org/10.1002/andp.201800446>.
105. Bizarre behavior of heat capacity in crystals due to interplay between two types of anharmonicities / Yurchenko S. O., Komarov K. A., Kryuchkov N. P., Zaytsev K. I., and Brazhkin V. V. // The Journal of Chemical Physics. 2018. Apr. Vol. 148 № 13. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5022969>.
106. Yurchenko S. O. The shortest-graph method for calculation of the pair-correlation function in crystalline systems // The Journal of Chemical Physics. 2014. Apr. Vol. 140 № 13. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4869863>.
107. Kryuchkov N. P., Khrapak S. A., Yurchenko S. O. Thermodynamics of two-dimensional Yukawa systems across coupling regimes // The Journal of Chemical Physics. 2017. Vol. 146 № 13. P. 134702. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4979325>.
108. Practical thermodynamics of Yukawa systems at strong coupling / Khrapak S. A., Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O., and Thomas H. M. // The Journal of Chemical Physics. 2015. May. Vol. 142 № 19. P. 194903. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4921223>.
109. Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system / Kryuchkov N. P., Yurchenko S. O., Fomin Y. D., Tsiok E. N., and Ryzhov V. N. // Soft Matter. 2018. Vol. 14 № 11. P. 2152–2162. doi: <https://doi.org/10.1039/c7sm02429k>.

110. Interpolation method for crystals with many-body interactions / Mistryukova L. A., Kryuchkov N. P., Mantsevich V. N., Sapelkin A. V., and Yurchenko S. O. // *Physical Review B*. 2021. Aug. Vol. 104 № 5. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.104.054108>.
111. Abbaspour M., Akbarzadeh H., Abroodi M. A new and accurate expression for the radial distribution function of confined Lennard-Jones fluid in carbon nanotubes // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5 №116. P. 95781–95787. doi: <https://doi.org/10.1039/c5ra16151g>.
112. Aurenhammer F. Voronoi diagrams—a survey of a fundamental geometric data structure // *ACM Computing Surveys*. 1991. Sep. Vol. 23 № 3. P. 345–405. doi: <https://doi.org/10.1145/116873.116880>.
113. Sen Z. *Spatial Modeling Principles in Earth Sciences*. Springer International Publishing 2016. Access mode: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41758-5>.
114. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *Journal of Computational Physics*. 1995. Vol. 117 № 1. P. 1 - 19. doi: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
115. <http://lammps.sandia.gov>.
116. Mandal S., Liebchen B., Löwen H. Motility-Induced Temperature Difference in Coexisting Phases // *Physical Review Letters*. 2019. Nov. Vol. 123 № 22. P. 228001.
117. Anderson J. A., Glaser J., Glotzer S. C. HOOMD-blue: A Python package for high-performance molecular dynamics and hard particle Monte Carlo simulations // *Computational Materials Science*. 2020. Feb. Vol. 173. P. 109363. doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109363>.
118. Multi-Scale Modeling of Tissues Using CompuCell3D / Swat M. H., Thomas G. L., Belmonte J. M., Shirinifard A., Hmeljak D., and Glazier J. A. // *Computational Methods in Cell Biology*. Elsevier 2012. P. 325–366. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-388403-9.00013-8>.
119. Alsubaie F. S., Khataee H., Neufeld Z. Modelling of Tissue Invasion in Epithelial Monolayers // *Life*. 2023. Feb. Vol. 13 № 2. P. 427. doi: <https://doi.org/10.3390/life13020427>.
120. Belonoshko A. B., Ahuja R., Johansson B. Quasi–Ab Initio Molecular Dynamic Study of Fe Melting // *Physical Review Letters*. 2000. Apr. Vol. 84 № 16. P. 3638–3641. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.84.3638>.

121. Belashchenko D. K. Application of the embedded atom model to liquid mercury // High Temperature. 2013. Jan. Vol. 51 № 1. P. 40–48. doi: <https://doi.org/10.1134/s0018151x13010021>.
122. Universal Effect of Excitation Dispersion on the Heat Capacity and Gapped States in Fluids / Kryuchkov N. P., Mistryukova L. A., Sapelkin A. V., Brazhkin V. V., and Yurchenko S. O. // Phys. Rev. Lett. 2020. Sep. Vol. 125. P. 125501. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.125501>.
123. Anderson D. L. New Theory of the Earth. Cambridge University Press 2007. Apr. ISBN: 9781139167291. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1017/CBO9781139167291>.
124. Tunable two-dimensional assembly of colloidal particles in rotating electric fields / Yakovlev E. V., Komarov K. A., Zaytsev K. I., Kryuchkov N. P., Koshelev K. I., Zotov A. K., Shelestov D. A., Tolstoguzov V. L., Kurlov V. N., Ivlev A. V., and Yurchenko S. O. // Scientific Reports. 2017. oct. Vol. 7 № 1. P. 13727. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14001-y>.
125. 2D colloids in rotating electric fields: A laboratory of strong tunable three-body interactions / Yakovlev E. V., Kryuchkov N. P., Korsakova S. A., Dmitryuk N. A., Ovcharov P. V., Andronic M. M., Rodionov I. A., Sapelkin A. V., and Yurchenko S. O. // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. Feb. Vol. 608. P. 564–574. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.116>.
126. Yakovlev E. V., Ovcharov P. V., Yurchenko S. O. “Tunable colloids”: Experimental complex for studying generic phenomena in classical condensed matter // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Dec. Vol. 1135. P. 012039. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1135/1/012039>.
127. Colloidal suspensions in external rotating electric field: experimental studies and prospective applications in physics, material science, and biomedicine / Rodionov I. A., Zaytsev K. I., Cherkasova O. P., Tuchind V. V., Yurchenko S. O., Yakovlev E. V., Troshina A. V., Korsakova S. A., Aliev I. N., and Andronik M. // Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX / ed. by Tuchin V. V., Postnov D. E., Genina E. A., Derbov V. L. ; SPIE. 2018. Apr. Access mode: <https://doi.org/10.1117/12.2315134>.
128. Phase diagram of two-dimensional colloids with Yukawa repulsion and dipolar attraction / Kryuchkov N. P., Smallenburg F., Ivlev A. V., Yurchenko S. O., and Löwen H. // The Journal of Chemical Physics. 2019. Mar. Vol. 150 № 10.

- P. 104903. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5082785>.
129. Denisenko I. R., Nasyrov A. D., Kryuchkov N. P. Influence of pinning on diffusion in two-dimensional colloidal systems with tunable interparticle interactions // *Physical Review E*. 2025. Aug. Vol. 112 № 2. doi: <https://doi.org/10.1103/zgqx-rhf8>.
 130. Experimental validation of correlation peak universality in classical fluids / Nasyrov A. D., Yakovlev E. V., Kushnir I. A., Karimova A. R., Yurchenko S. O., and Kryuchkov N. P. // *Journal of Molecular Liquids*. 2025. May. Vol. 426. P. 127241. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127241>.
 131. Kalman G., Golden K. I. Response function and plasmon dispersion for strongly coupled Coulomb liquids // *Physical Review A*. 1990. May. Vol. 41 № 10. P. 5516–5527. doi: <https://doi.org/10.1103/physreva.41.5516>.
 132. Hubbard J., Beeby J. L. Collective motion in liquids // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1969. Mar. Vol. 2 № 3. P. 556–571. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/2/3/318>.
 133. Takeno S., Gôda M. A Theory of Phonons in Amorphous Solids and Its Implications to Collective Motion in Simple Liquids // *Progress of Theoretical Physics*. 1971. Feb. Vol. 45 № 2. P. 331–352. doi: <https://doi.org/10.1143/ptp.45.331>.
 134. Dynamics of two-dimensional dipole systems / Golden K. I., Kalman G. J., Hartmann P., and Donkó Z. // *Physical Review E*. 2010. Sep. Vol. 82 № 3. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.82.036402>.
 135. On the long-waves dispersion in Yukawa systems / Khrapak S. A., Klumov B., Couëdel L., and Thomas H. M. // *Physics of Plasmas*. 2016. Feb. Vol. 23 № 2. P. 023702. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4942169>.
 136. Khrapak S., Klumov B. High-frequency elastic moduli of two-dimensional Yukawa fluids and solids // *Physics of Plasmas*. 2018. Mar. Vol. 25 № 3. P. 033706. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5025396>.
 137. Trachenko K., Brazhkin V. V. Collective modes and thermodynamics of the liquid state // *Reports on Progress in Physics*. 2015. dec. Vol. 79 № 1. P. 016502. doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016502>.
 138. “Liquid-Gas” Transition in the Supercritical Region: Fundamental Changes in the Particle Dynamics / Brazhkin V. V., Fomin Y. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., and Trachenko K. // *Physical Review Letters*. 2013. oct. Vol. 111 № 14. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.111.145901>.

139. Dynamics, thermodynamics and structure of liquids and supercritical fluids: crossover at the Frenkel line / Fomin Y. D., Ryzhov V. N., Tsiok E. N., Proctor J. E., Prescher C., Prakapenka V. B., Trachenko K., and Brazhkin V. V. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2018. Mar. Vol. 30 № 13. P. 134003. doi: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aaaf39>.
140. Excitation spectra in fluids: How to analyze them properly / Kryuchkov N. P., Mistryukova L. A., Brazhkin V. V., and Yurchenko S. O. // *Scientific Reports*. 2019. July. Vol. 9 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46979-y>.
141. Li W., Qian X., Li J. Phase transitions in 2D materials // *Nature Reviews Materials*. 2021. Apr. Vol. 6 № 9. P. 829–846. doi: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00304-0>.
142. Widom B. Intermolecular Forces and the Nature of the Liquid State: Liquids reflect in their bulk properties the attractions and repulsions of their constituent molecules. // *Science*. 1967. July. Vol. 157 №3787. P. 375–382. doi: <https://doi.org/10.1126/science.157.3787.375>.
143. Sengers J. V., Sengers J. M. H. L. Thermodynamic Behavior of Fluids Near the Critical Point // *Annual Review of Physical Chemistry*. 1986. oct. Vol. 37 № 1. P. 189–222. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.37.100186.001201>.
144. Singh A. N., Dyre J. C., Pedersen U. R. Solid–liquid coexistence of neon, argon, krypton, and xenon studied by simulations // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Apr. Vol. 154 № 13. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0045398>.
145. Steinfeld J. *Chemical Kinetics and Dynamics* (2nd Edition); Prentice-Hall 1999.
146. Mittag T., Pappu R. V. A conceptual framework for understanding phase separation and addressing open questions and challenges // *Molecular Cell*. 2022. June. Vol. 82 № 12. P. 2201–2214. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcel.2022.05.018>.
147. Protein–Polysaccharide Hydrogels: A Review on Smart Materials for the Future of Biotechnology / Oyervides-Guajardo V. G., Claudio-Rizo J. A., Cabrera-Munguia D. A., Cano-Salazar L. F., León-Campos M. I., and Tamayo-Ordoñez M. C. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2025. Aug. Vol. 36 № 8. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.70295>.
148. Kinetics of Fluid Demixing in Complex Plasmas: Role of Two-Scale Interactions / Wysocki A., R  th C., Ivlev A. V., S  tterlin K. R., Thomas H. M., Khrapak S., Zhdanov S., Fortov V. E., Lipaev A. M., Molotkov V. I., Petrov O. F., Löwen H., and Morfill G. E. // *Physical Review Letters*. 2010. July. Vol. 105 № 4. doi:

- <https://doi.org/10.1103/physrevlett.105.045001>.
149. Redner G. S., Baskaran A., Hagan M. F. Reentrant phase behavior in active colloids with attraction // *Physical Review E*. 2013. July. Vol. 88 № 1. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.88.012305>.
 150. Navarro R. M., Fielding S. M. Clustering and phase behaviour of attractive active particles with hydrodynamics // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11 № 38. P. 7525–7546. doi: <https://doi.org/10.1039/c5sm01061f>.
 151. Particle-Resolved Phase Identification in Two-Dimensional Condensable Systems / Ovcharov P. V., Kryuchkov N. P., Zaytsev K. I., and Yurchenko S. O. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Nov. Vol. 121 № 48. P. 26860–26868. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09317>.
 152. Yoshida A., Nakagawa N., Sasa S.-i. Heat-Induced Liquid Hovering in Liquid-Gas Coexistence under Gravity // *Physical Review Letters*. 2024. Sep. Vol. 133 № 11. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.133.117101>.
 153. Generating an in situ tunable interaction potential for probing 2-D colloidal phase behavior / Du D., Li D., Thakur M., and Biswal S. L. // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9 № 29. P. 6867. doi: <https://doi.org/10.1039/c3sm27620a>.
 154. Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure / Masuda Y., Itoh T., Itoh M., and Koumoto K. // *Langmuir*. 2004. May. Vol. 20 № 13. P. 5588–5592. doi: <https://doi.org/10.1021/la049878k>.
 155. Diffusion mobility increases linearly on liquid binodals above triple point / Dmitryuk N. A., Mistryukova L. A., Kryuchkov N. P., Khrapak S. A., and Yurchenko S. O. // *Scientific Reports*. 2023. Feb. Vol. 13 № 1. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26390-w>.
 156. Grier D. G. When like charges attract: interactions and dynamics in charge-stabilized colloidal suspensions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000. Feb. Vol. 12 № 8A. P. A85–A94. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/8a/309>.
 157. Complex Plasmas and Colloidal Dispersions: Particle-Resolved Studies of Classical Liquids and Solids / Ivlev A., Löwen H., Morfill G., and Royall C. P. WORLD SCIENTIFIC 2011. Nov. ISBN: 9789814350075. Access mode: <http://dx.doi.org/10.1142/8139>.
 158. Rozas R., Kraska T. Molecular Dynamics Simulation of Heterogeneous Nucleation and Growth of Argon at Polyethylene Films // *The Journal of Physical Chemistry*

- C. 2007. oct. Vol. 111 № 43. P. 15784–15791. doi: <https://doi.org/10.1021/jp073713d>.
159. Colloidal crystallization in the quasi-two-dimensional induced by electrolyte gradients / Reinmüller A., Oğuz E. C., Messina R., Löwen H., Schöpe H. J., and Palberg T. // *The Journal of Chemical Physics*. 2012. Apr. Vol. 136 № 16. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4705393>.
 160. The role of attraction in the phase diagrams and melting scenarios of generalized 2D Lennard-Jones systems / Tsiok E. N., Fomin Y. D., Gaiduk E. A., Tareyeva E. E., Ryzhov V. N., Libet P. A., Dmitryuk N. A., Kryuchkov N. P., and Yurchenko S. O. // *The Journal of Chemical Physics*. 2022. Mar. Vol. 156 № 11. doi: <https://doi.org/10.1063/5.0075479>.
 161. Effect of a potential softness on the solid-liquid transition in a two-dimensional core-softened potential system / Dudalov D. E., Tsiok E. N., Fomin Y. D., and Ryzhov V. N. // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. oct. Vol. 141 № 18. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4896825>.
 162. Ryzhov V., Tareyeva E. Melting in two dimensions: first-order versus continuous transition // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2002. Nov. Vol. 314 №1–4. P. 396–404. doi: [https://doi.org/10.1016/s0378-4371\(02\)01062-2](https://doi.org/10.1016/s0378-4371(02)01062-2).
 163. Trends in Micro-/Nanorobotics: Materials Development, Actuation, Localization, and System Integration for Biomedical Applications / Wang B., Kostarelos K., Nelson B. J., and Zhang L. // *Advanced Materials*. 2020. Dec. Vol. 33 № 4. P. 2002047. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202002047>.
 164. Biohybrid and Bioinspired Magnetic Microswimmers / Bente K., Codutti A., Bachmann F., and Faivre D. // *Small*. 2018. May. Vol. 14 № 29. P. 1704374. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201704374>.
 165. A swarm of slippery micropropellers penetrates the vitreous body of the eye / Wu Z., Troll J., Jeong H.-H., Wei Q., Stang M., Ziemssen F., Wang Z., Dong M., Schnichels S., Qiu T., and Fischer P. // *Science Advances*. 2018. Nov. Vol. 4 № 11. P. eaat4388. doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat4388>.
 166. Machine learning approach for recognition and morphological analysis of isolated astrocytes in phase contrast microscopy / Yakovlev E. V., Simkin I. V., Shirokova A. A., Kolotieva N. A., Novikova S. V., Nasyrov A. D., Denisenko I. R., Gursky K. D., Shishkov I. N., Narzaeva D. E., Salmina A. B., Yurchenko S. O., and Kryuchkov N. P. // *Scientific Reports*. 2024. Apr. Vol. 14 № 1. doi:

- <https://doi.org/10.1038/s41598-024-59773-2>.
167. Microbots Decorated with Silver Nanoparticles Kill Bacteria in Aqueous Media / Vilela D., Stanton M. M., Parmar J., and Sánchez S. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. June. Vol. 9 № 27. P. 22093–22100. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03006>.
 168. Superhydrophobic Alkanethiol-Coated Microsubmarines for Effective Removal of Oil / Guix M., Orozco J., García M., Gao W., Sattayasamitsathit S., Merkoçi A., Escarpa A., and Wang J. // *ACS Nano*. 2012. Apr. Vol. 6 № 5. P. 4445–4451. doi: <https://doi.org/10.1021/nn301175b>.
 169. Polypyrrole-Based Nanorobots Powered by Light and Glucose for Pollutant Degradation in Water / Kutorglo E. M., Elashnikov R., Rimpelova S., Ulbrich P., Ambrožová J. Ř., Svorcik V., and Lyutakov O. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. Mar. Vol. 13 № 14. P. 16173–16181. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c20055>.
 170. Photocatalytic TiO₂ Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter / Wang L., Kaeppler A., Fischer D., and Simmchen J. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Aug. Vol. 11 № 36. P. 32937–32944. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06128>.
 171. Swimming to Stability: Structural and Dynamical Control via Active Doping / Omar A. K., Wu Y., Wang Z.-G., and Brady J. F. // *ACS Nano*. 2018. Dec. Vol. 13 № 1. P. 560–572. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b07421>.
 172. Mallory S. A., Cacciuto A. Activity-Enhanced Self-Assembly of a Colloidal Kagome Lattice // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. Jan. Vol. 141 № 6. P. 2500–2507. doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12165>.
 173. Electronically integrated, mass-manufactured, microscopic robots / Miskin M. Z., Cortese A. J., Dorsey K., Esposito E. P., Reynolds M. F., Liu Q., Cao M., Muller D. A., McEuen P. L., and Cohen I. // *Nature*. 2020. Aug. Vol. 584 №7822. P. 557–561. doi: <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2626-9>.
 174. From Disorder to Order in Marching Locusts / Buhl J., Sumpter D. J. T., Couzin I. D., Hale J. J., Despland E., Miller E. R., and Simpson S. J. // *Science*. 2006. June. Vol. 312 №5778. P. 1402–1406. doi: <https://doi.org/10.1126/science.1125142>.
 175. Bi-stability in cooperative transport by ants in the presence of obstacles / Ron J. E., Pinkoviezky I., Fonio E., Feinerman O., and Gov N. S. // *PLOS Computational*

- Biology. 2018. May. Vol. 14 № 5. P. e1006068. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1006068>.
176. The physics of cooperative transport in groups of ants / Feinerman O., Pinkoviezky I., Gelblum A., Fonio E., and Gov N. S. // *Nature Physics*. 2018. May. Vol. 14 № 7. P. 683–693. doi: <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0107-y>.
 177. Ariel G., Ayali A. Locust Collective Motion and Its Modeling // *PLOS Computational Biology*. 2015. Dec. Vol. 11 № 12. P. e1004522. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1004522>.
 178. Collective States, Multistability and Transitional Behavior in Schooling Fish / Tunstrøm K., Katz Y., Ioannou C. C., Huepe C., Lutz M. J., and Couzin I. D. // *PLoS Computational Biology*. 2013. Feb. Vol. 9 № 2. P. e1002915. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pcbi.1002915>.
 179. Swarming, schooling, milling: phase diagram of a data-driven fish school model / Calovi D. S., Lopez U., Ngo S., Sire C., Chaté H., and Theraulaz G. // *New Journal of Physics*. 2014. Jan. Vol. 16 № 1. P. 015026. doi: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/1/015026>.
 180. Model of Collective Fish Behavior with Hydrodynamic Interactions / Filella A., Nadal F., Sire C., Kanso E., and Eloy C. // *Physical Review Letters*. 2018. May. Vol. 120 № 19. P. 198101. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.120.198101>.
 181. Vicsek T., Zafeiris A. Collective motion // *Physics Reports*. 2012. Aug. Vol. 517 №3-4. P. 71–140. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2012.03.004>.
 182. Intermittent collective dynamics emerge from conflicting imperatives in sheep herds / Ginelli F., Peruani F., Pillot M.-H., Chaté H., Theraulaz G., and Bon R. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015. Sep. Vol. 112 № 41. P. 12729–12734. doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1503749112>.
 183. Influence of anomalous agents on the dynamics of an active system / Kryuchkov N. P., Nasyrov A. D., Gursky K. D., and Yurchenko S. O. // *Physical Review E*. 2024. Mar. Vol. 109 № 3. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.109.034601>.
 184. Vortex Arrays and Mesoscale Turbulence of Self-Propelled Particles / Großmann R., Romanczuk P., Bär M., and Schimansky-Geier L. // *Physical Review Letters*. 2014. Dec. Vol. 113 № 25. P. 258104.
 185. Narayan V., Ramaswamy S., Menon N. Long-Lived Giant Number Fluctuations in a Swarming Granular Nematic // *Science*. 2007. July. Vol. 317 №5834. P. 105–108.

- doi: <https://doi.org/10.1126/science.1140414>.
186. Dey S., Das D., Rajesh R. Spatial Structures and Giant Number Fluctuations in Models of Active Matter // *Physical Review Letters*. 2012. June. Vol. 108 № 23. P. 238001.
 187. Kruk N., Maistrenko Y., Koeppl H. Self-propelled chimeras // *Physical Review E*. 2018. Sep. Vol. 98 № 3. P. 032219.
 188. Nguyen N. H. P., Jankowski E., Glotzer S. C. Thermal and athermal three-dimensional swarms of self-propelled particles // *Physical Review E*. 2012. July. Vol. 86 № 1. P. 011136.
 189. Gogia G., Burton J. C. Emergent Bistability and Switching in a Nonequilibrium Crystal // *Physical Review Letters*. 2017. oct. Vol. 119 № 17. P. 178004.
 190. Coarsening dynamics of binary liquids with active rotation / Sabrina S., Spellings M., Glotzer S. C., and Bishop K. J. M. // *Soft Matter*. 2015. Vol. 11 № 43. P. 8409–8416. doi: <https://doi.org/10.1039/c5sm01753j>.
 191. Emergent Collective Phenomena in a Mixture of Hard Shapes through Active Rotation / Nguyen N. H., Klotsa D., Engel M., and Glotzer S. C. // *Physical Review Letters*. 2014. Feb. Vol. 112 № 7. P. 075701.
 192. Dynamical Clustering and Phase Separation in Suspensions of Self-Propelled Colloidal Particles / Buttinoni I., Bialké J., Kümmel F., Löwen H., Bechinger C., and Speck T. // *Physical Review Letters*. 2013. June. Vol. 110 № 23. P. 238301. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.110.238301>.
 193. Cates M. E., Tailleur J. Motility-Induced Phase Separation // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. 2015. Mar. Vol. 6 № 1. P. 219–244. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014710>.
 194. Redner G. S., Hagan M. F., Baskaran A. Structure and Dynamics of a Phase-Separating Active Colloidal Fluid // *Physical Review Letters*. 2013. Jan. Vol. 110 № 5. P. 055701.
 195. Bickmann J., Wittkowski R. Predictive local field theory for interacting active Brownian spheres in two spatial dimensions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Feb. Vol. 32 № 21. P. 214001. doi: <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab5e0e>.
 196. Phase coexistence of active Brownian particles / Hermann S., Krinninger P., de las Heras D., and Schmidt M. // *Physical Review E*. 2019. Nov. Vol. 100 № 5. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.100.052604>.

197. Caprini L., Marconi U. M. B., Puglisi A. Spontaneous Velocity Alignment in Motility-Induced Phase Separation // *Physical Review Letters*. 2020. Feb. Vol. 124 № 7. P. 078001.
198. Inertia changes evolution of motility-induced phase separation in active matter across particle activity / Kryuchkov N. P., Nasyrov A. D., Gursky K. D., and Yurchenko S. O. // *Physical Review E*. 2023. Apr. Vol. 107 № 4. doi: <https://doi.org/10.1103/physreve.107.044601>.
199. Minimal model of active colloids highlights the role of mechanical interactions in controlling the emergent behavior of active matter / Marchetti M. C., Fily Y., Henkes S., Patch A., and Yllanes D. // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2016. Feb. Vol. 21. P. 34–43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.01.003>.
200. Motility-induced clustering and meso-scale turbulence in active polar fluids / Worlitzer V. M., Ariel G., Be'er A., Stark H., Bär M., and Heidenreich S. // *New Journal of Physics*. 2021. Mar. Vol. 23 № 3. P. 033012. doi: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/abe72d>.
201. Bialké J., Löwen H., Speck T. Microscopic theory for the phase separation of self-propelled repulsive disks // *EPL (Europhysics Letters)*. 2013. Aug. Vol. 103 № 3. P. 30008. doi: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/30008>.
202. Scalar ϕ^4 field theory for active-particle phase separation / Wittkowski R., Tiribocchi A., Stenhammar J., Allen R. J., Marenduzzo D., and Cates M. E. // *Nature Communications*. 2014. July. Vol. 5 № 1. P. 4351.
203. Dynamical mean-field theory and weakly non-linear analysis for the phase separation of active Brownian particles / Speck T., Menzel A. M., Bialké J., and Löwen H. // *The Journal of Chemical Physics*. 2015. June. Vol. 142 № 22. P. 224109. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4922324>.
204. Full Phase Diagram of Active Brownian Disks: From Melting to Motility-Induced Phase Separation / Digregorio P., Levis D., Suma A., Cugliandolo L. F., Gonnella G., and Pagonabarraga I. // *Physical Review Letters*. 2018. Aug. Vol. 121 № 9. P. 098003.
205. Characterization of MIPS in a suspension of repulsive active Brownian particles through dynamical features / Martin-Roca J., Martinez R., Alexander L. C., Diez A. L., Aarts D. G. A. L., Alarcon F., Ramírez J., and Valeriani C. // *The Journal of Chemical Physics*. 2021. Apr. Vol. 154 № 16. P. 164901. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5128881>.

<https://doi.org/10.1063/5.0040141>.

206. Phase Diagram of Active Brownian Spheres: Crystallization and the Metastability of Motility-Induced Phase Separation / Omar A. K., Klymko K., GrandPre T., and Geissler P. L. // *Physical Review Letters*. 2021. May. Vol. 126 № 18. P. 188002.
207. Levis D., Codina J., Pagonabarraga I. Active Brownian equation of state: metastability and phase coexistence // *Soft Matter*. 2017. Vol. 13 № 44. P. 8113–8119. doi: <https://doi.org/10.1039/c7sm01504f>.
208. Klamser J. U., Kapfer S. C., Krauth W. Thermodynamic phases in two-dimensional active matter // *Nature Communications*. 2018. Nov. Vol. 9 № 1. P. 5045.
209. Smit B., Frenkel D. Vapor–liquid equilibria of the two-dimensional Lennard-Jones fluid(s) // *The Journal of Chemical Physics*. 1991. Apr. Vol. 94 № 8. P. 5663–5668. doi: <https://doi.org/10.1063/1.460477>.