



INSTITUTE FOR HIGH PRESSURE PHYSICS

*Фазовые переходы в условиях
наноконфайнмента
2D melting – first order versus
continuous transition*

В. Н. Рыжов, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок

Институт физики высоких давлений

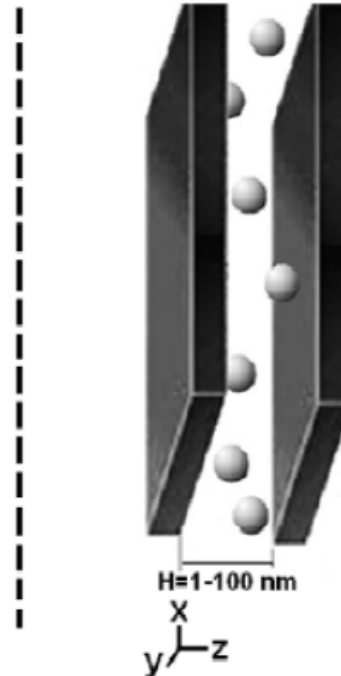
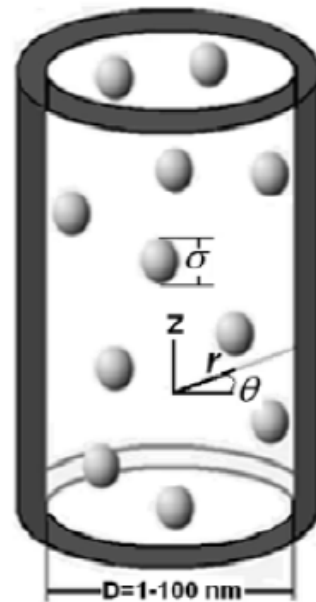
РАН

Содержание

1. Введение
 2. Описание кристаллизации в рамках теории Ландау
 3. Переходы Березинского-Костерлица-Таулеса
 4. Теории двумерного плавления
 5. Эксперимент и моделирование плавления двумерных систем
 6. Выводы
-

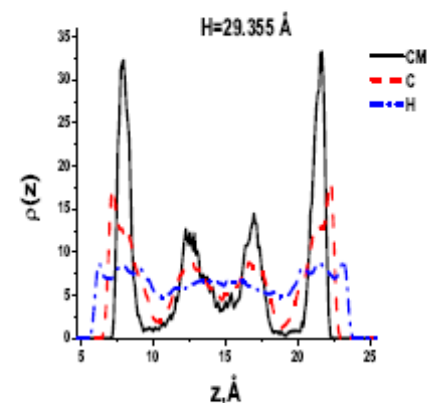
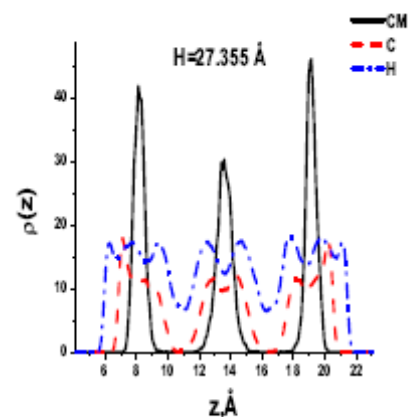
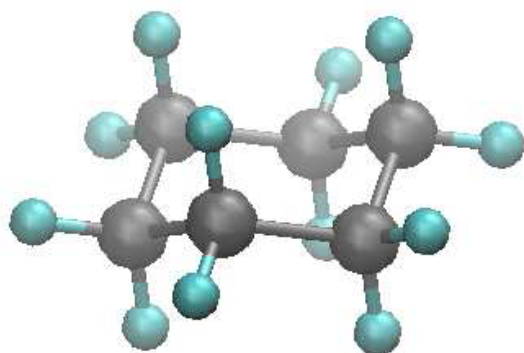
Примеры наносистем

Изучение конденсированных систем в условиях конфинмента обусловлено тем фактом, что в случае близости радиуса межмолекулярного взаимодействия и характерной длины корреляции с пространственным масштабом конфинмента в системе могут возникать структуры и проявляться динамические свойства, которые не наблюдаются

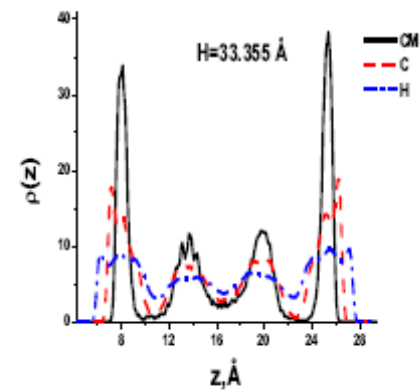
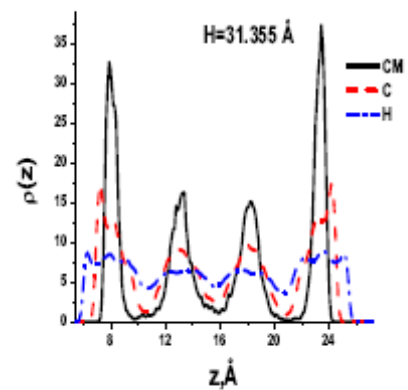
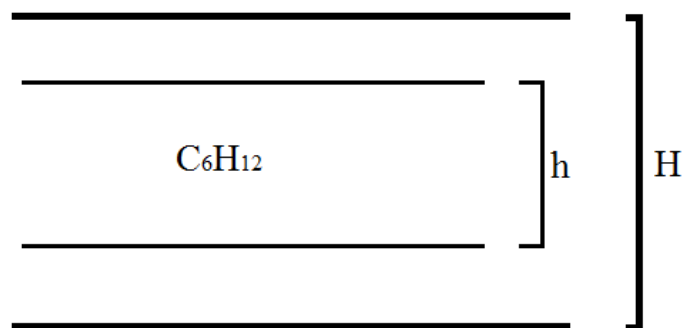


Введение - Cyclohexane Confined in Slit Carbon Nanopore
(Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok and V.N. Ryzhov, *J. Chem. Phys.* 143, 184702 (2015))

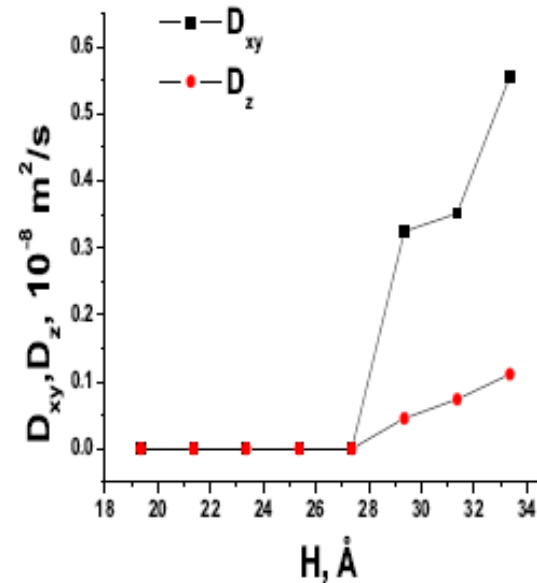
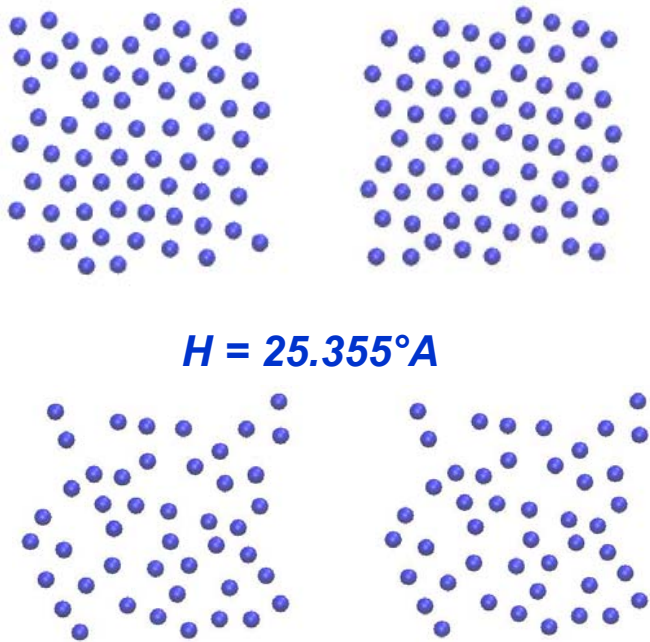
(a)



(b)



Введение - Cyclohexane Confined in Slit Carbon Nanopore
(Yu. D. Fomin, E.N. Tsiok and V.N. Ryzhov, *J. Chem. Phys.*
143, 184702 (2015))



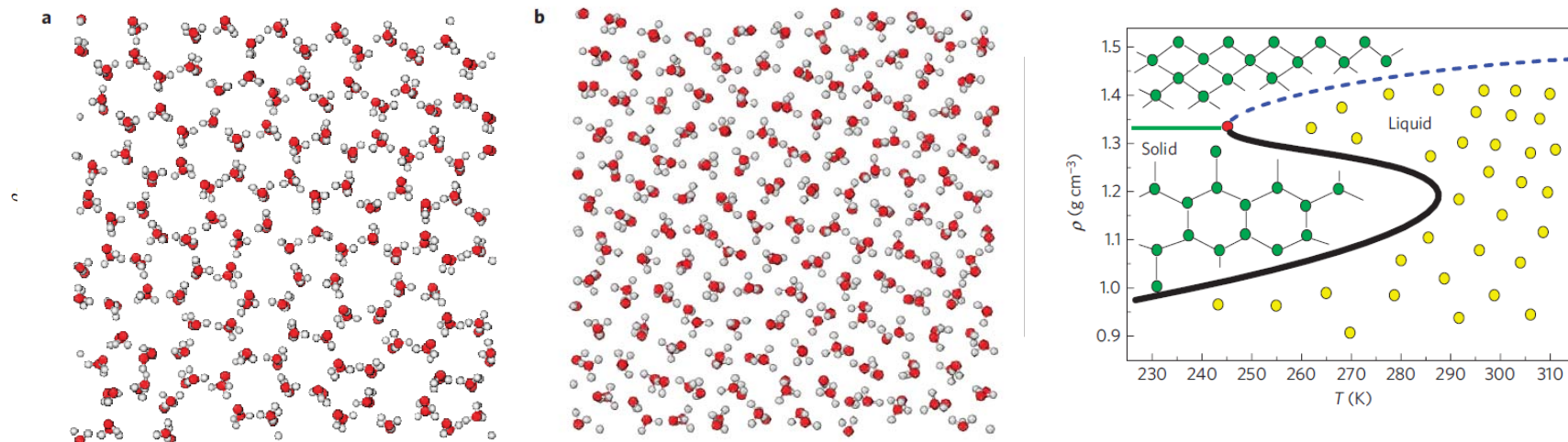
$$T_b = 279.62 \text{ K}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

Введение - Computer simulations and experimental study of water in slit pores

Confinement can modify the dynamics, the thermodynamics and the structural properties of liquids, including water, when the range of molecular interaction and the length scale associated with position correlations in a system are similar to the length scale of confinement .

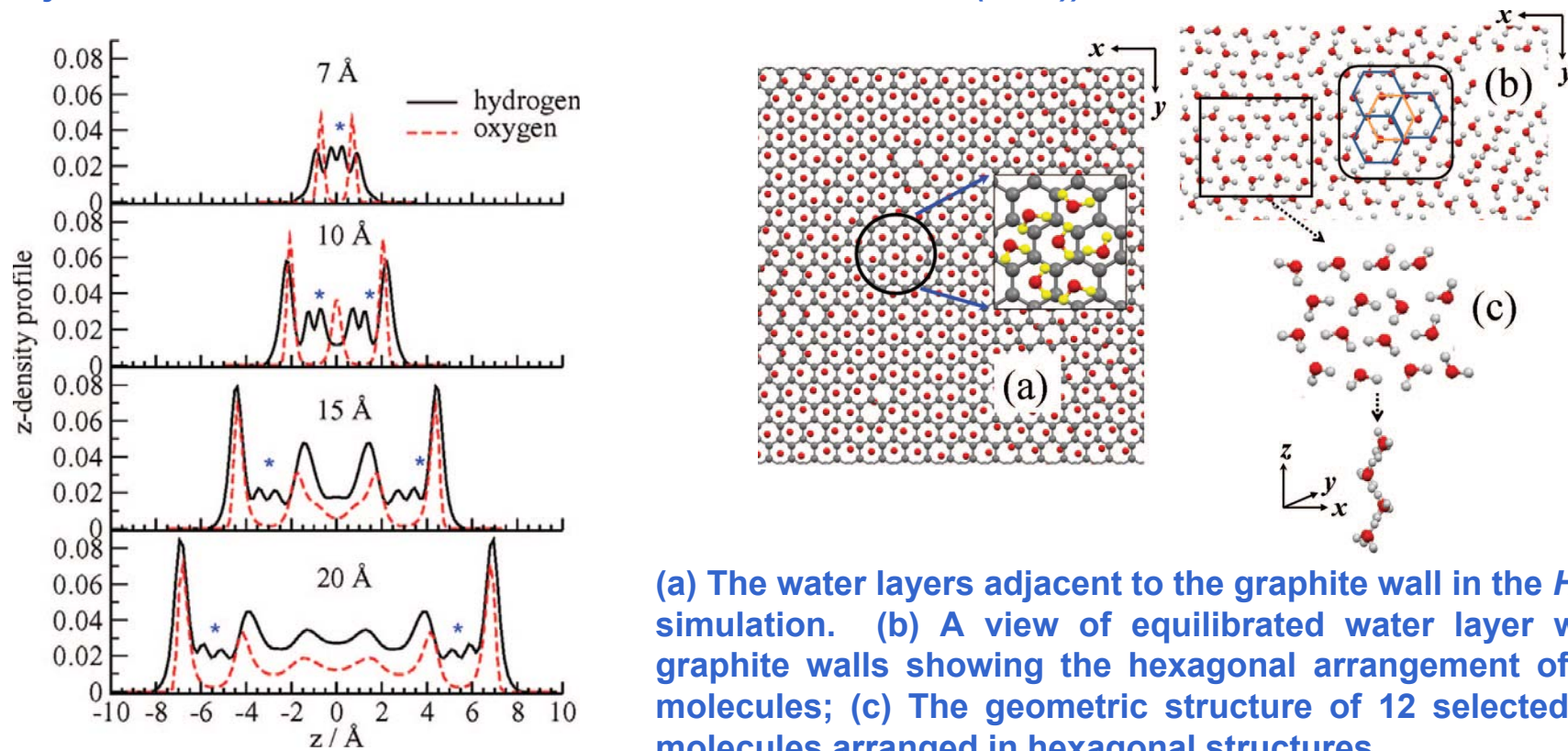
Simulation results for the TIP5P model of water in a quasi-two-dimensional hydrophobic slit nanopore (Sungho Han, M. Y. Choi, Pradeep Kumar and H. Eugene Stanley, NATURE PHYSICS 6. 685 (2010))



a critical density ρ_c between 1.30 g cm^{-3} and 1.33 g cm^{-3}

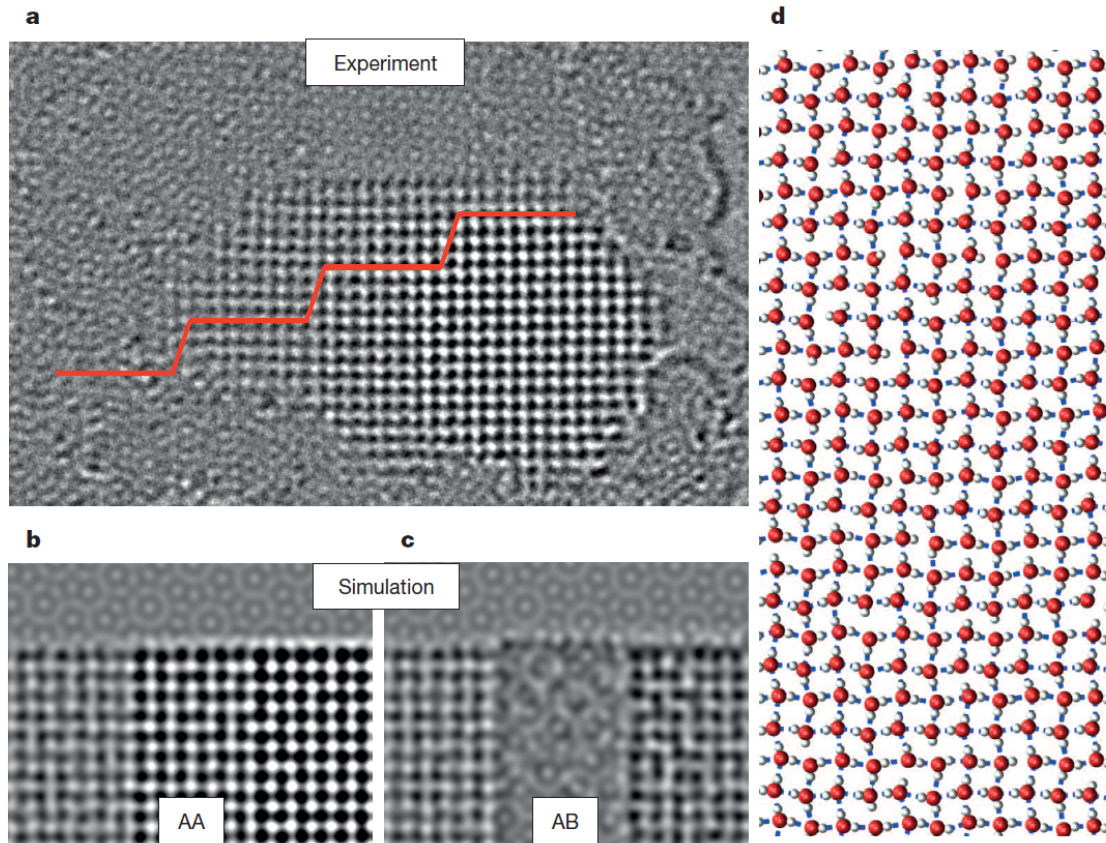
Введение - Computer simulations and experimental study of water in slit pores

The structure, dynamics, and transport properties of nano-confined (SPC/E) water between parallel graphite plates (Hamid Mosaddeghi, Saman Alavi, M. H. Kowsari, and Bijan Najafi, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 137, 184703 (2012))



(a) The water layers adjacent to the graphite wall in the $H = 7$ Å simulation. (b) A view of equilibrated water layer without graphite walls showing the hexagonal arrangement of water molecules; (c) The geometric structure of 12 selected water molecules arranged in hexagonal structures.

Введение - Computer simulations and experimental study of water in slit pores



The nanoconfined water between two graphene sheets at room temperature forms 'square ice' - a phase having symmetry qualitatively different from the conventional tetrahedral geometry of hydrogen bonding between water molecules. Square ice has a high packing density with a lattice constant of 2.83\AA and can assemble in bilayer and trilayer crystallites (G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, A. K. Geim & I. V. Grigorieva, *NATURE* 519, 443 (2015)).

Введение

Экспериментальные системы, в которых наблюдается
двумерное плавление:

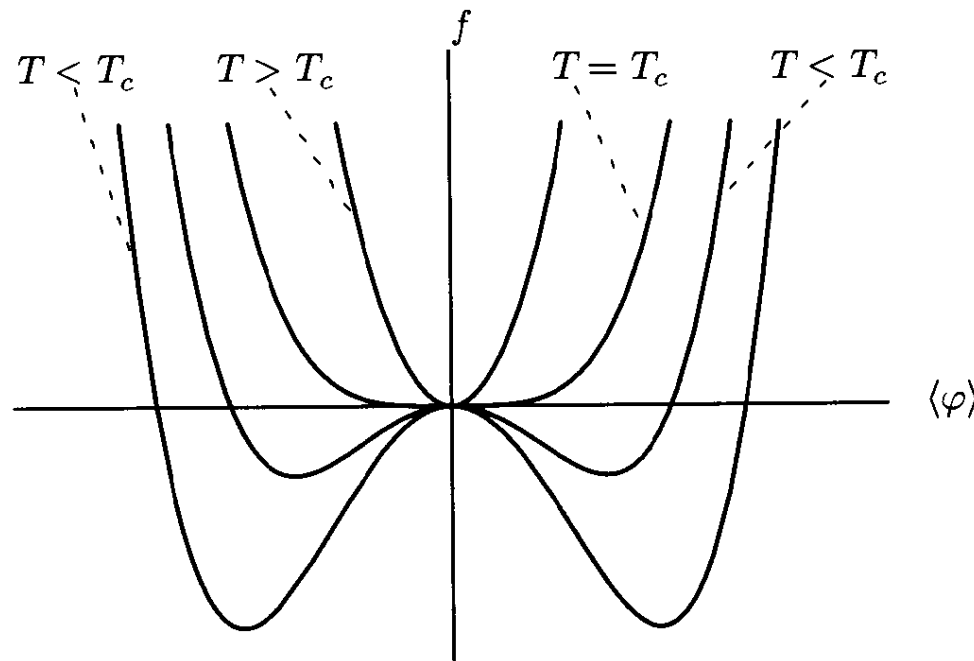
1. Двумерные коллоиды.
 2. Электроны на поверхности жидкого гелия.
 3. Атомы инертных газов на подложках (ксенон на графите).
 4. Двумерные гранулированные системы.
 5. Цилиндрические магнитные домены в тонкой пленке.
 6. Система вихрей в ВТСП и тонких сверхпроводящих пленках в магнитном поле.
 7. Пылевая плазма.
 8. Тонкие пленки жидкостей (воды).
-

Теория фазовых переходов Ландау: переход второго рода – модель Изинга

$\langle \phi \rangle$ - Параметр порядка

$$f(T, \langle \phi \rangle) = \frac{1}{2}r\langle \phi \rangle^2 + u\langle \phi \rangle^4$$

$$r = a(T - T_c).$$



$$\langle \phi \rangle = \begin{cases} 0 & \text{if } T > T_c; \\ \pm(-r/4u)^{1/2} & \text{if } T < T_c. \end{cases}$$

$$\chi = \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial h} = \begin{cases} 1/r & \text{if } T > T_c; \\ 1/(2|r|) & \text{if } T < T_c. \end{cases}$$

$$c_V = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} 0 & \text{if } T > T_c; \\ Ta^2/(8u) & T < T_c. \end{cases}$$

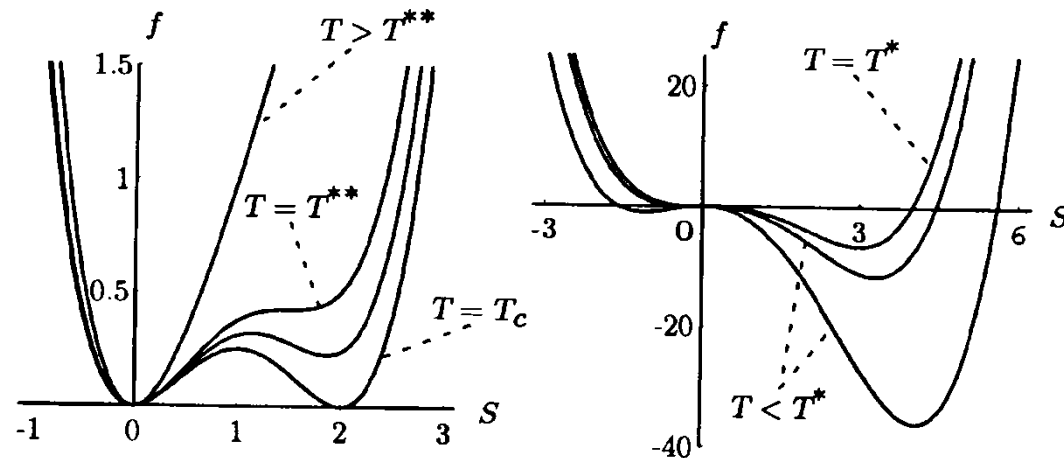
Теория фазовых переходов Ландау: переход первого рода - нематический жидкий кристалл

Параметр порядка $Q_{ij} = \frac{V}{N} \sum_{\alpha} (v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}),$

$$\langle Q_{ij} \rangle = S(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \quad S = \frac{1}{2} \langle 3(\mathbf{v}^{\alpha} \cdot \mathbf{n})^2 - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta^{\alpha} - 1) \rangle$$

$$f = \frac{1}{2} r \left(\frac{3}{2} \text{Tr} \langle \underline{Q} \rangle^2 \right) - w \left(\frac{9}{2} \text{Tr} \langle \underline{Q} \rangle^3 \right) + u \left(\frac{3}{2} \text{Tr} \langle \underline{Q} \rangle^2 \right)^2 \quad r = a(T - T^*)$$

$$= \frac{1}{2} r S^2 - w S^3 + u S^4.$$



Теория фазовых переходов Ландау: кристаллизация

Параметр порядка

$$\langle \delta n(\mathbf{x}) \rangle = \langle n(\mathbf{x}) \rangle - n_0 = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}$$

$$f_{SL} = \frac{F_{SL}}{V} = \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{2} r_{\mathbf{G}} |n_{\mathbf{G}}|^2 - w \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3} n_{\mathbf{G}_1} n_{\mathbf{G}_2} n_{\mathbf{G}_3} \delta_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3, 0}$$
$$+ u \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3, \mathbf{G}_4} n_{\mathbf{G}_1} n_{\mathbf{G}_2} n_{\mathbf{G}_3} n_{\mathbf{G}_4} \delta_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 + \mathbf{G}_4, 0},$$

Все кристаллы ОЦК?

(S.Alexander and J.P. McTague, Phys. Rev. Lett. 41, 702 (1978))

Переходы Березинского - Костерлица - Таулеса



ВАДИМ ЛЬВОВИЧ
БЕРЕЗИНСКИЙ
(1935—1980)



J. Michael Kosterlitz



David Thouless

Переходы Березинского – Костерлица – Таулеса : фазовый переход в плоских вырожденных системах

В плоских и одномерных вырожденных системах не может существовать отличного от нуля спонтанного параметра порядка (Л.Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 627 (1937); R. Peierls, Helv. Phys. Acta, v.VII, suppl. 2, 81 (1936); Н.Н. Боголюбов, Квазисредние в задачах статистической механики, Препринт R-1451, ОИЯИ, Дубна, 1963; P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 158, 383 (1967); N. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17, 1133 (1967)).

Термодинамический потенциал поперечных флуктуаций параметра порядка

$$\delta\Phi = \frac{1}{2} \int \left[\frac{h}{\phi} \varphi_{\perp}^2 + J(\nabla \varphi_{\perp}^2)^2 \right] d^d x$$

Среднеквадратичные флуктуации $\langle |\delta\varphi_{\perp}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{T}{(h/q) + Jq^2}$

Среднеквадратичные флуктуации в заданной точке

$$\langle \delta\varphi_{\perp}(\mathbf{x})\delta\varphi_{\perp}(\mathbf{x}') \rangle = G_{\perp}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \int \langle |\delta\varphi_{\perp}(\mathbf{q})|^2 \rangle e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')} d^d q$$

$$\langle \delta\varphi_{\perp}^2(\mathbf{x}) \rangle = G_{\perp}(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \frac{T}{(2\pi)^d} \int \frac{d^d q}{(h/q) + Jq^2}$$

Переходы Березинского – Костерлица – Таулеса: фазовый переход в плоских вырожденных системах

Корреляционные функции в системах с короткодействием
(высокие температуры)

$$\langle \varphi(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \rangle \sim J/T \ll 1.$$

$$\langle \varphi(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}') \rangle \sim \langle \varphi(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \rangle \langle \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) \varphi(\mathbf{x} + 2\mathbf{a}) \rangle \dots$$

$$\dots \langle \varphi(\mathbf{x} + (N - 1)\mathbf{a}) \varphi(\mathbf{x}') \rangle \sim \left(\frac{J}{T}\right)^{\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a}} \sim$$

$$\sim \exp\left(-\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a} \ln \frac{T}{J}\right)$$

Радиус корреляций меньше радиуса действия сил!

Переходы Березинского – Костерлица – Таулеса: фазовый переход в плоских вырожденных системах

Ориентационные корреляции (низкие температуры).

Пример: X-Y модель: $H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i \neq j \rangle} S_i S_j \approx \frac{J}{2} \int d^d r (\nabla \omega)^2$

$$2G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \cos(\omega(\mathbf{x}) - \omega(\mathbf{x}')) \rangle = \langle e^{i(\omega(\mathbf{x}) - \omega(\mathbf{x}'))} \rangle$$

$$P[\omega(\mathbf{x})] = Z^{-1} \exp \left[-\frac{J}{2T} \int (\nabla \omega)^2 d\mathbf{x} \right]$$

$$2G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle e^{i(\omega(\mathbf{x}) - \omega(\mathbf{x}'))} \rangle = \exp \left(-\frac{1}{2} \langle (\omega(\mathbf{x}) - \omega(\mathbf{x}'))^2 \rangle \right)$$

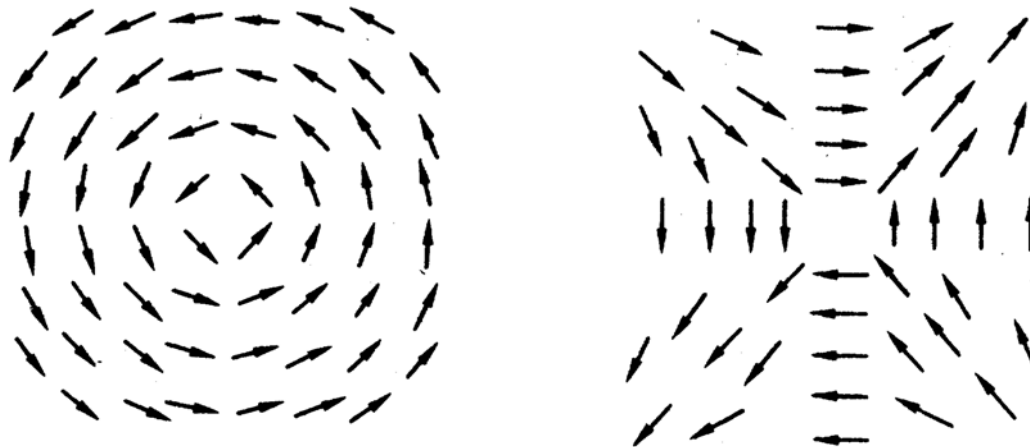
$$\langle (\omega(\mathbf{x}) - \omega(\mathbf{x}'))^2 \rangle \approx \frac{T}{\pi J} \ln \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a} \quad (d = 2).$$

$$2G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \text{const} \left(\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a} \right)^{-T/2\pi J} \quad (d = 2)$$

Отличная от нуля поперечная жесткость!

Переходы Березинского – Костерлица – Таулеса: фазовый переход в плоских вырожденных системах

Механизм перехода – возникновение сингулярных топологических дефектов (вихрей) (В.Л. Березинский, ЖЭТФ 59, 907 (1970); ЖЭТФ 61, 1144 (1971); J.M. Kosterlitz and D. Thouless, J.Phys. C 6, 1181 (1973); D.R. Nelson and J.M. Kosterlitz, Phys. Rev. Lett. 39, 1201 (1977)).



$$\frac{\delta H}{\delta \omega} = J \nabla^2 \omega = 0 \quad \oint d\omega = 2\pi s, s = 0; \pm 1; \pm 2 \dots$$

$$\omega = s \arctan(y/x); \vec{v}_s = \nabla \omega = \frac{s}{r} \vec{e}_\varphi$$

Переходы Березинского – Костерлица – Таулеса: фазовый переход в плоских вырожденных системах

Энергия вихря $E = \frac{J}{2} \int d^2r (\nabla\omega)^2 = \pi s^2 J \int_a^R \frac{dr}{r} = \pi s^2 J \ln(R/a)$

Энтропия вихря $\Delta S = k_B \ln(R/a)^2$

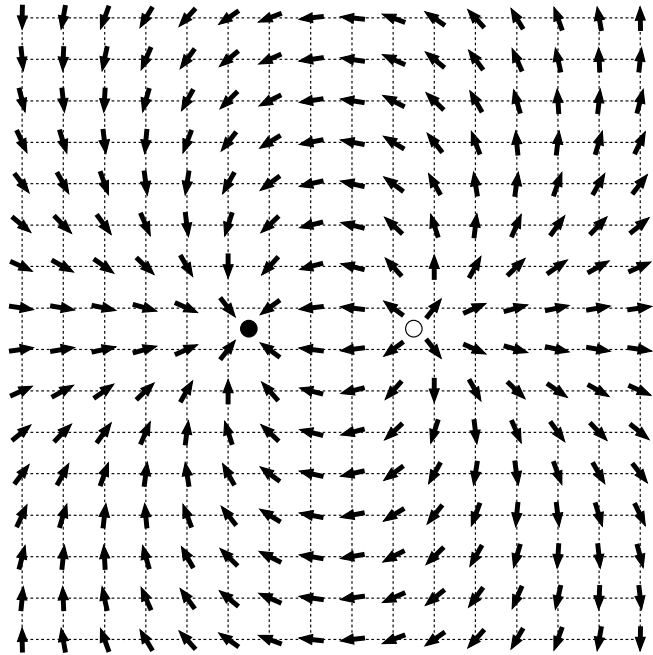
Свободная энергия $\Delta F = E - T\Delta S = \pi s^2 J \ln(R/a) - 2k_B T \ln(R/a)$

Температура перехода $T_c = \frac{\pi s^2 J}{2}$

Масштабная инвариантность $G(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \propto r^{-2\Delta}; \Delta = \frac{T}{4\pi J}$

$$\Delta_{T=T_c} = 1/8$$

Переходы Березинского-Костерлица-Таулеса (фазовый переход в плоских вырожденных системах)



$$\langle r^2 \rangle \propto \int_a^\infty r^2 e^{-E_{s,-s}/T} r dr = \int_a^\infty r^{3-1/2\Delta} dr$$

$$\langle r^2 \rangle \rightarrow \infty, \Delta > 1/8$$

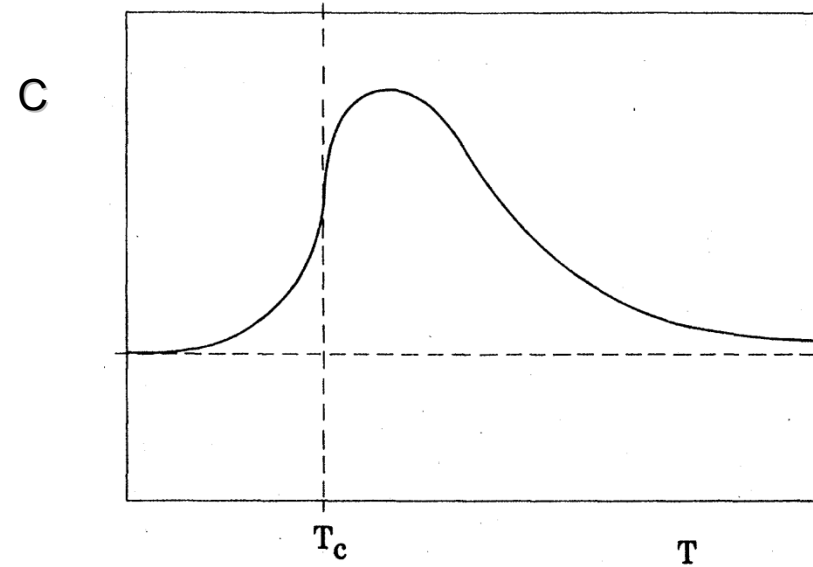
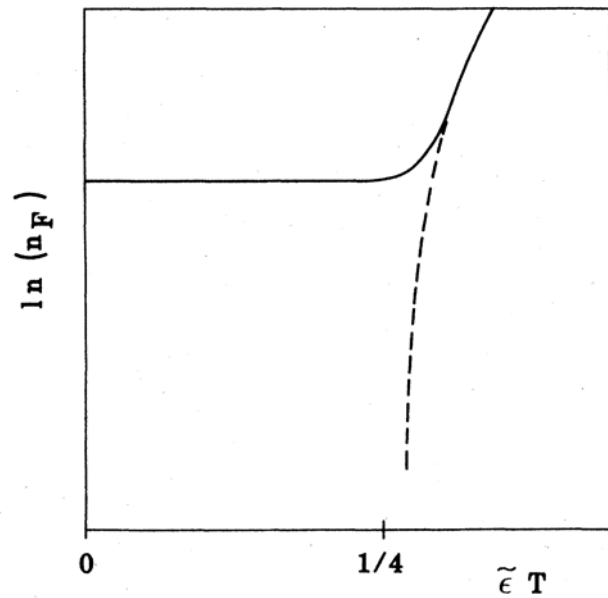
$$E_{s,-s} = 2\pi J s^2 \ln \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a}; |\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \gg a$$

$$H_q = -\pi J \sum_{i \neq j} s_i s_j \ln \frac{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}{a} + E_c \sum_i s_i^2$$

Переходы Березинского-Костерлица-Таулеса (фазовый переход в плоских вырожденных системах)

$$\xi_c \propto e^{\frac{b}{|T-T_c|^{1/2}}}$$

$$n_F \propto \xi_c^{-2}$$



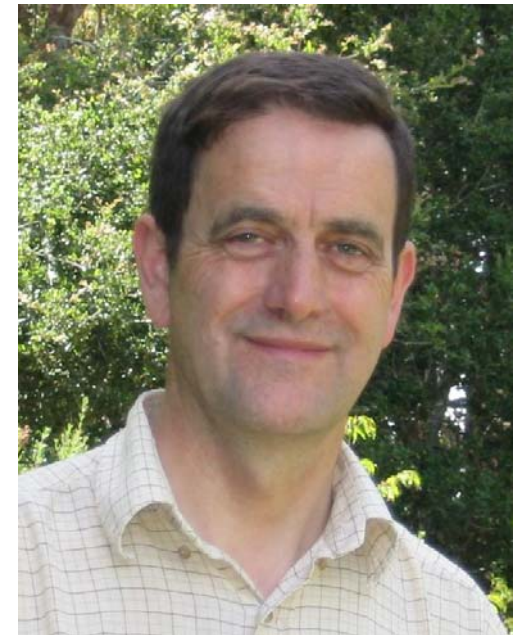
Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY) (*M. Kosterlitz and D.J. Thouless, J. Phys. C 6, 1181 (1973); B.I. Halperin and D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett. 41, 121 (1978); D.R. Nelson and B.I. Halperin, Phys. Rev. B 19, 2457 (1979); A.P. Young, Phys. Rev. B 19, 1855 (1979)*)



B.I. Halperin



D.R. Nelson



A.P. Young

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY)

Трансляционный и ориентационный порядок двумерном кристалле
(N. D. Mermin, Phys. Rev. 176, 250 (1968))

Трансляционный порядок

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{u}(\mathbf{r})} A e^{-\delta F/k_B T}}{\sum_{\mathbf{u}(\mathbf{r})} e^{-\delta F/k_B T}} \quad \delta F[\mathbf{u}(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \lambda_{ijklm} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} d^2 r$$

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}}^* \rangle = \frac{k_B T}{V} \beta_{il}^{-1}(\mathbf{k})$$

где β_{ik}^{-1} - тензор, обратный к β_{il} . Тензор $\beta_{il}^{-1}(k)$ можно записать в виде $[A_{il}(\hat{n})]k^2$, где A_{il} зависит только направления вектора \mathbf{k} : $\hat{n} = \mathbf{k}/k$.

$$\langle |\mathbf{u}|^2 \rangle = k_B T \int \frac{A_{ii}(\hat{n})}{k^2} \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} A_{ii}(\varphi) d\varphi \int_0^{1/d} \frac{dk}{k}$$

$$g_{\mathbf{G}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle - \bar{\rho}^2 \propto \frac{1}{r^{k_B T \alpha_G}} \cos \mathbf{G} \mathbf{r} \quad \alpha_G = \frac{G_i G_l A_{il}}{2\pi}$$

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (ВКТННУ)

Ориентационный порядок

$$\vartheta(x, y) = \frac{1}{2}(\partial_x u_y - \partial_y u_x) \quad \vartheta(x, y) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (ik_x u_{y,\mathbf{k}} - ik_y u_{x,\mathbf{k}}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\langle \vartheta^2 \rangle = \frac{k_B T}{(4\pi)^2} \sum_{ij} \int_0^{2\pi} f_i(\varphi) f_j(\varphi) A_{ij}(\hat{n}) d\varphi \int_0^{1/d} k dk,$$

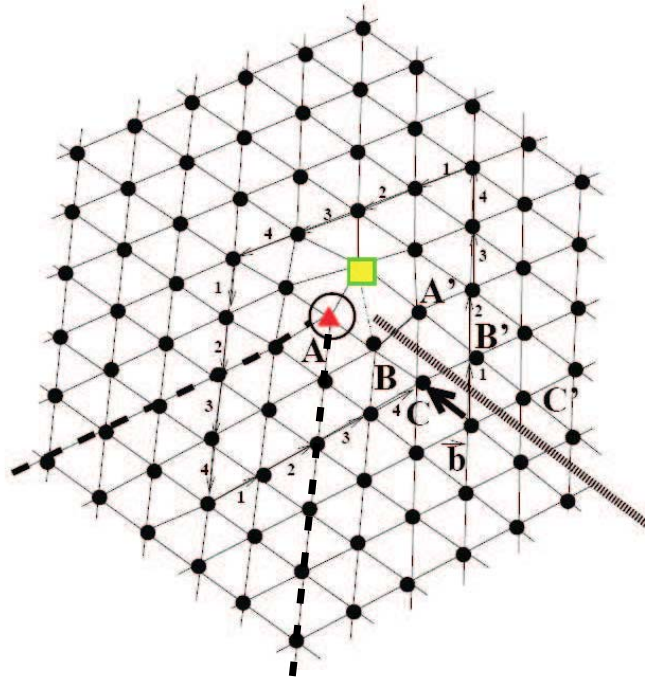
где $f_x(\varphi) = \cos(\varphi)$ и $f_y(\varphi) = \sin(\varphi)$. Таким образом, средний квадрат флуктуаций угла $\vartheta(x, y)$ остается конечным даже для бесконечного образца, т.е. ориентация направления связи "передается" через весь кристалл.

$$\langle \vartheta(\mathbf{r}_1) \vartheta(\mathbf{r}_2) \rangle = \frac{k_B T}{(4\pi)^2} \sum_{ij} \int_0^{2\pi} f_i(\varphi) f_j(\varphi) A_{ij}(\hat{n}) d\varphi \int_0^{1/d} \cos \mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) k dk$$

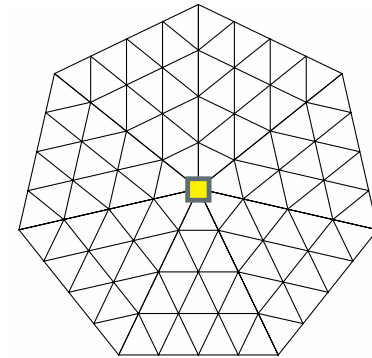
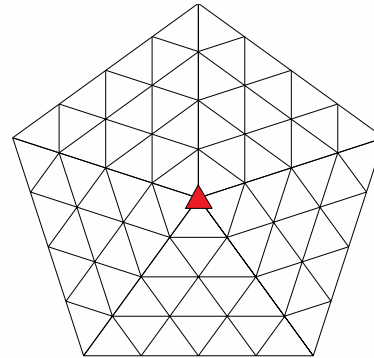
Ориентационный порядок дальнедействующий!

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (ВКТНУ)

Дислокации и дисклинации – базовые топологические дефекты в теории ВКТНУ



Дислокация может рассматриваться как дисклинационный диполь!



Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY)

Упругий гамильтониан для двумерной треугольной решетки

$$H_E = \frac{1}{2} \int d^2r [2\mu u_{ij}^2 + \lambda u_{kk}^2],$$

где

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right]$$

и μ и λ - коэффициенты Ламэ.

Дислокация

$$\oint d\mathbf{u} = a_0 \mathbf{b}(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})a_0 \mathbf{e}_1 - m(\mathbf{r})a_0 \mathbf{e}_2$$

Дисклинация

$$\oint d\vartheta(\mathbf{r}) = -(2\pi/6)s, \quad s = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY)

Гамильтониан дислокаций $H_{dis} = -\frac{a_0^2 K}{8\pi} \sum_{i \neq j}^M \left\{ \mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \ln \frac{r_{ij}}{a} - \frac{(\mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right\} +$
 $+ E_d \sum_{i=1}^M \mathbf{b}^2(\mathbf{r}_i)$, где E_d - энергии ядра дислокации,

$$K = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda}$$

Механизм плавления – диссоциация дислокационных пар!

В точке перехода $g_G(r) \propto r^{-\eta_G} \quad 1/4 \leq \eta_G(T_m) \leq 1/3$

Выше точки перехода $\frac{a_0^2 K}{k_B T} \simeq 16\pi / (1 - c|t|^\nu)$ где $t = (T - T_m)/T_m$, $\nu = 0.3696$

$$g_G(r) \propto e^{-r/\xi_+(T)} \quad \xi_+(T) \propto \exp(c/|t|^\nu)$$

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY)

Гексатическая фаза: квазидальний ориентационный порядок при наличии дислокации!

$$u \propto \ln L \longrightarrow \omega \propto 1/L$$

Ориентационный параметр порядка для треугольной решетки

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{6i\vartheta(\mathbf{r})}$$

Гамильтониан

$$H_A = \frac{1}{2} K_A(T) \int d^2r (\nabla\vartheta(\mathbf{r}))^2 \quad H_{disc} = -\frac{\pi K_A(T)}{36} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} s(\mathbf{r})s(\mathbf{r}') \ln \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a} + E_{cd} \sum_{\mathbf{r}} s^2(\mathbf{r})$$

$$T_i = \frac{\pi K_A(T_i)}{72k_B T_i} \quad \langle \psi^*(\mathbf{r})\psi(0) \rangle \propto r^{-\eta_6(T)} \quad \eta_6(T_i) = 1/4$$

$$\xi_6 \propto \exp(b/|T - T_i|^{1/2})$$

Нерешенная проблема – нет микроскопического определения модуля Франка

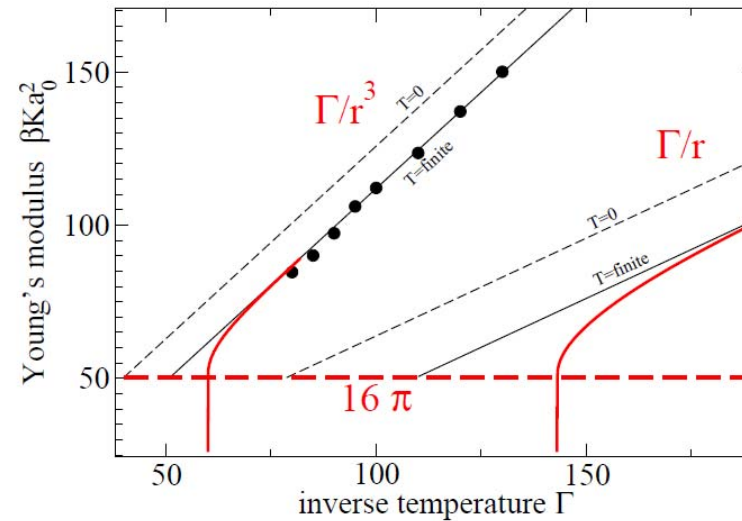
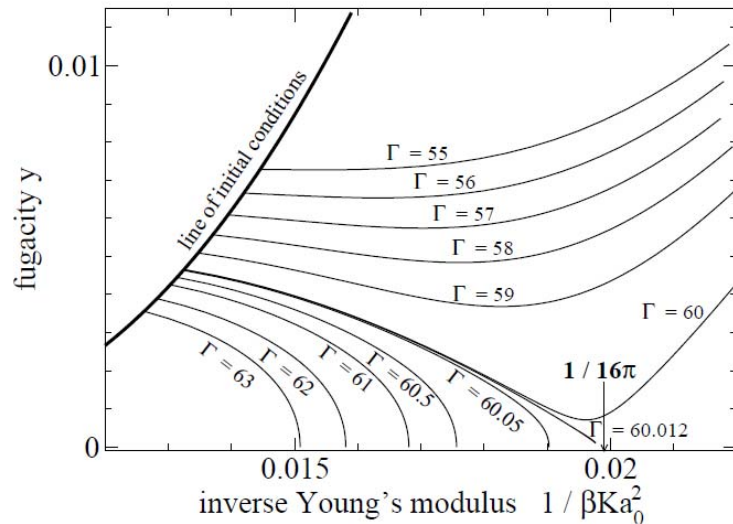
Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (ВКТННУ)

Уравнения ренормгруппы

$$\frac{dK^{-1}(l)}{dl} = \frac{3}{2}\pi y^2(l)e^{K(l)/8\pi} I_0\left(\frac{K(l)}{8\pi}\right) - \frac{3}{4}\pi y^2(l)e^{K(l)/8\pi} I_1\left(\frac{K(l)}{8\pi}\right) + O(y^3),$$

$$\frac{dy(l)}{dl} = \left[2 - \frac{K(l)}{8\pi}\right] y(l) + O(y^3).$$

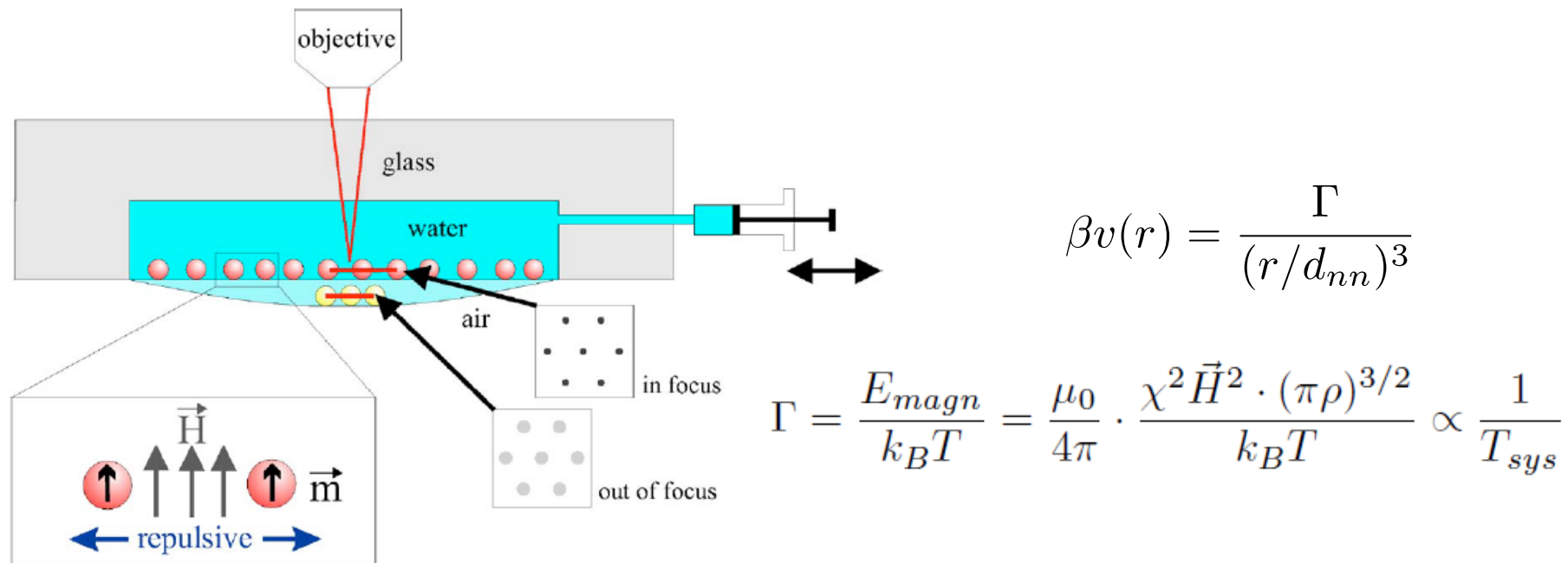
$$y = e^{-E_c/k_B T}$$



Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY) – экспериментальная проверка

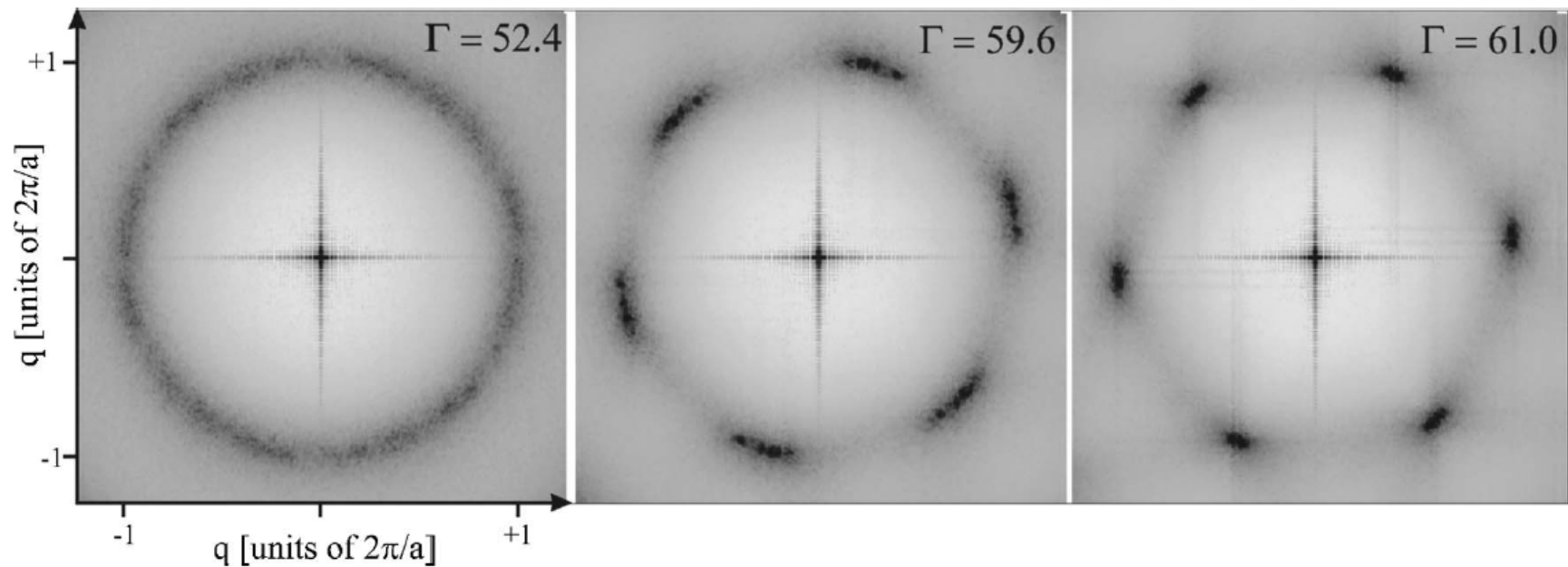
Экспериментальная проверка – парамагнитные коллоиды

(G.Maret et al, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2721 (1999); *Phys. Rev. Lett.* 85, 3656 (2000); *Phys. Rev. Lett.* 79, 175 (1997); *Phys. Rev. Lett.* 92, 215504 (2004); *Phys. Rev. E* 75, 031402 (2007); *Phys. Rev. Lett.* 113, 127801 (2014); *Phys. Rev. E* 88, 062305 (2013); *Phys. Rev. Lett.* 111, 098301 (2013))



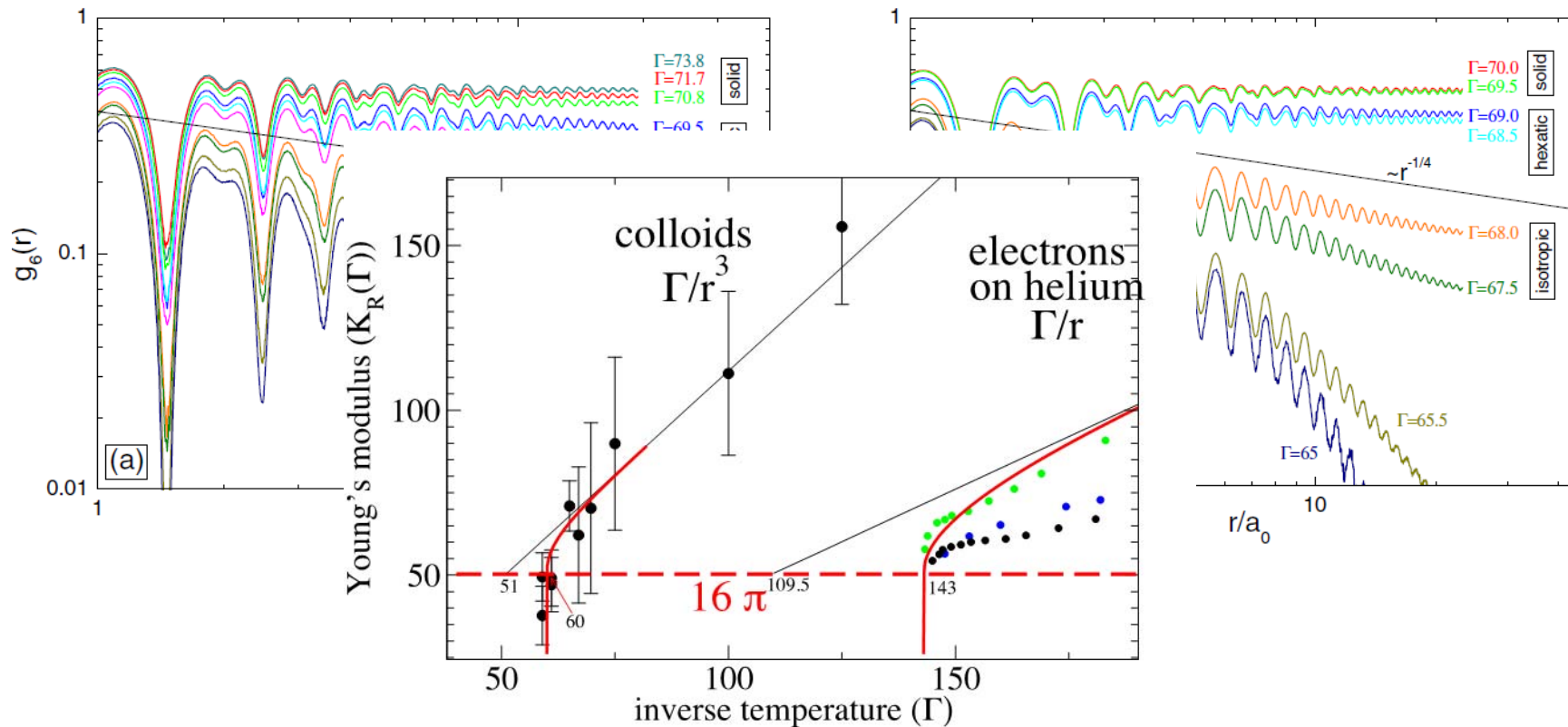
Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY) – экспериментальная проверка

Structure factor $S(\vec{q})$



Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (BKTHNY)

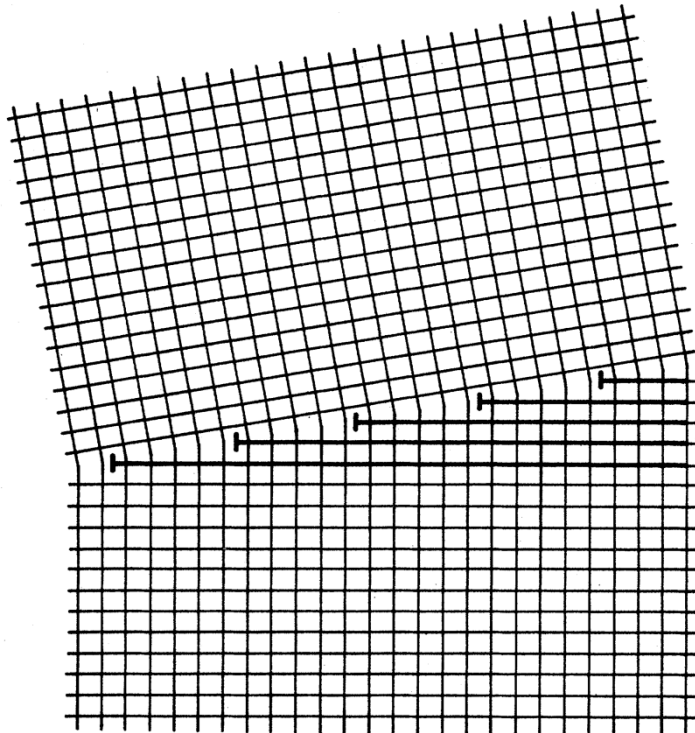
Экспериментальная проверка (корреляционные функции и модуль Юнга)



Теория *BKTHNY* универсальна?

Теории двумерного плавления – переход первого рода

*Плавление посредством образования границ зерен
(S.T. Chui, Phys. Rev. Lett. 48, 933 (1982); Phys. Rev. B 28, 178 (1983))*



$$E_c/k_B T \leq 2.84$$

Теории двумерного плавления – переход первого рода

V.N. Ryzhov, Dislocation-disclination melting of two-dimensional lattices,
Zh. Tksp. Theor. Phys. 100, 1627 – 1639 (1991)

$$\begin{aligned} F^s = & \frac{\pi}{18} \sum_{i \neq j}^N s_i s_j \left\{ \frac{K}{8} r_{ij}^2 \ln \frac{r_{ij}}{a} - 2\alpha \ln \frac{r_{ij}}{a} \right\} + E_c \sum_{i=1}^N s_i^2 + \\ & + \frac{a_0 K}{12} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N s_j \epsilon_{mn} b_n(\mathbf{r}_i) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)_m \left(\ln \frac{r_{ij}}{a} + C \right) - \\ & - \frac{a_0^2 K}{8\pi} \sum_{i \neq j}^M \left\{ \mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \ln \frac{r_{ij}}{a} - \frac{(\mathbf{b}(\mathbf{r}_i) \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{b}(\mathbf{r}_j) \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right\} + E_d \sum_{i=1}^M \mathbf{b}^2(\mathbf{r}_i) \end{aligned}$$

Поле смещений при наличии свободной дисклинации

$$u \propto R \ln R$$

Квазидальний ориентационный порядок отсутствует!

**Критическое значение энергии ядра дислокации
зависит от его размера!**

Melting scenarios in two-dimensions: Landau and BKTNY theories

Order parameter $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$

$$F = \frac{1}{2} a_T \sum_{\mathbf{G}} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 + b_T \sum_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0} \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + O(\rho^4)$$

Landau expansion – first-order transition!

Fluctuations!

The Fourier coefficients vary slowly and have the amplitude and phase

$$\rho_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{u}(\mathbf{r})}$$

where $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ has the meaning of the displacement field in the crystal. In two dimensions, the phase of the order parameter fluctuates most strongly

Melting scenarios in two-dimensions: Landau and BKT theories

The Landau expansion of the free energy with the long-wavelength fluctuations of the order parameters:

$$F = \frac{1}{2} \int \sum_{\mathbf{G}} [A|\mathbf{G} \times \nabla \rho_{\mathbf{G}}|^2 + B|\mathbf{G} \cdot \nabla \rho_{\mathbf{G}}|^2 + C|\rho_{\mathbf{G}}(\mathbf{G} \cdot \nabla) \rho_{\mathbf{G}}|] d^2r + \frac{1}{2} a_T \sum_{\mathbf{G}} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 + b_T \sum_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0} \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + O(\rho^4).$$

V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, Phys. Rev. B 51, 8789 (1995); Physica A 314, 396-404 (2002); Physica A 432, 279–286 (2015).

The first term in expansion is the free energy of a deformed solid

$$H_E = \frac{1}{2} \int d^2r [2\mu u_{ij}^2 + \lambda u_{kk}^2], \quad u_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(\mathbf{r})}{\partial r_i} \right]$$

The singular part of the displacement field corresponds to dislocations and disclinations

Melting scenarios in two-dimensions: Landau and BKTNY theories

$$F = \frac{1}{2} \int \sum_{\mathbf{G}} [A|\mathbf{G} \times \nabla \rho_{\mathbf{G}}|^2 + B|\mathbf{G} \cdot \nabla \rho_{\mathbf{G}}|^2 + C|\rho_{\mathbf{G}}(\mathbf{G} \cdot \nabla) \rho_{\mathbf{G}}|] d^2r + \\ + \frac{1}{2} a_T \sum_{\mathbf{G}} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 + b_T \sum_{\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0} \rho_{\mathbf{G}_1} \rho_{\mathbf{G}_2} \rho_{\mathbf{G}_3} + O(\rho^4).$$

Dislocation unbinding temperature T_m .

The modulus of the order parameter vanishes at temperature T_{MF} if the free energies of the liquid and solid phases are equal.

There are two possibilities:

1: $T_m < T_{MF}$. The system melts via two continuous transitions of the Kosterlitz–Thouless type with the unbinding of dislocation pairs.

2: $T_m > T_{MF}$. The system melts via a first-order transition because of the existence of third-order terms in the Landau expansion.

Possible scenarios: grain boundaries (S.T. Chui, Phys. Rev. Lett. 48, 933 (1982); Phys. Rev. B 28, 178 (1983)); dissociation of disclination quadrupoles (V.N. Ryzhov, Zh. Eksp. Theor. Phys. 100, 1627 (1991)), etc...

Двумерное плавление – метод функционала плотности (*V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, Phys. Rev. B 51, 8789 (1995); ЖЭТФ 108, 2044-2061 (1995); Physica A 314, 396-404 (2002); Physica A 432, 279–286 (2015)*)

1. Система твердых сфер плавится посредством перехода первого рода при $\rho_s \approx 0.926$

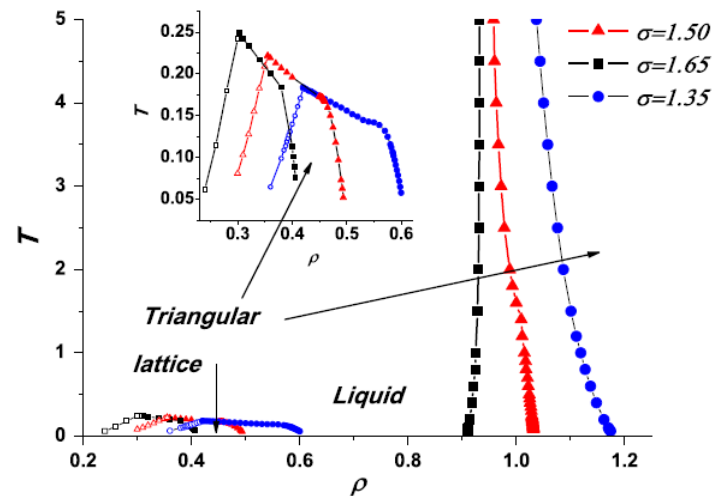
Результаты моделирования $\rho_s \approx 0.9 - 0.923$

2. Кулоновская система – два непрерывных перехода $\Gamma_m = 114.22$

Электроны на поверхности жидкого гелия (эксперимент)

$$\Gamma_m^{\text{exp}} = 137 \pm 15 \quad \Gamma = (\pi\rho)^{1/2} e^2 / (k_B T)$$

3.
$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq d \\ \varepsilon, & d < r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma, \end{cases}$$



Melting scenarios in two-dimensions: First order versus continuous transition (computer simulations)

There is no satisfactory answer yet for one of the most important questions in two-dimensional melting: what condition determines the existence of a hexatic phase and the nature of the melting transition?

Example: hard disk systems, where simulation results tend to favor a first-order transition scenario for melting, although some conflicting results also exist...

1. First-order transition without hexatic phase (J. Lee and K. J. Strandburg, Phys. Rev. B 46, 11190 (1992); H. Weber, D. Marx, and K. Binder, Phys. Rev. B 51, 14636 (1995); C. H. Mak, Phys. Rev. E 73, 065104 (2006)).

2. Continuous transition (A. Jaster, Phys. Rev. E 59, 2594 (1999); K. Binder, S. Sengupta, P. Nielaba, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2323 (2002))

3. First-order transition isotropic liquid - hexatic phase (E. P. Bernard and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. 107, 155704 (2011); M. Engel, J.A. Anderson, S.C. Glotzer, M. Isobe, E.P. Bernard, W. Krauth, Phys. Rev. E 87, 042134 (2013), W. Qi, A. P. Gantapara and M. Dijkstra, Soft Matter, 10, 5449 (2014); S.C. Kapfer and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. 114, 035702 (2015)).

Melting scenarios in two-dimensions: First order versus continuous transition

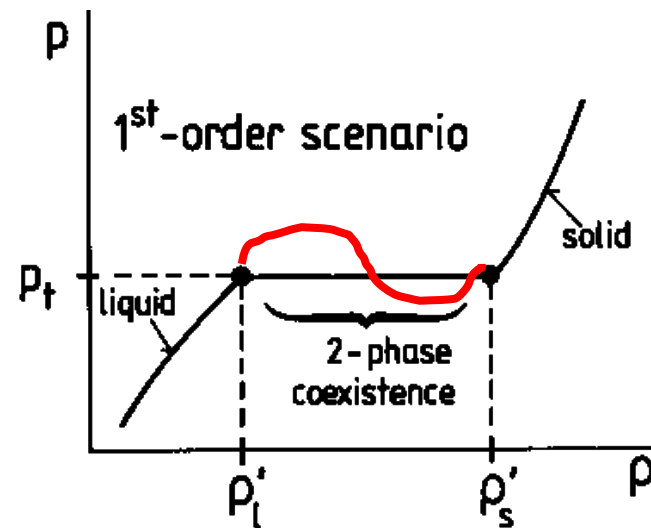
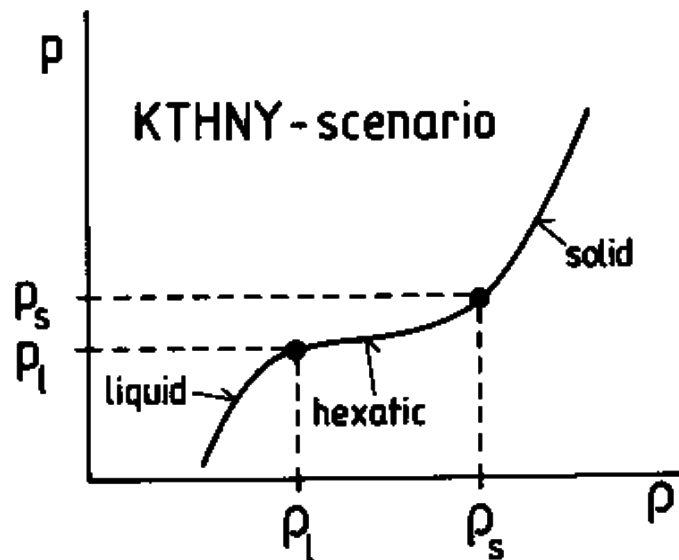
It seems that the softness of the repulsive part as well as the longer range of the attractive part of the interaction are important for the existence of a continuous phase transition in simple atomic systems (P. Bladon and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* 74, 2519 (1995); V.N. Ryzhov and E.E. Tareyeva, *Phys. Rev. B* 51, 8789 (1995); V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva, *Physica A* 314, 396 (2002); S.I. Lee and S.J. Lee, *Phys. Rev. E* 78, 041504 (2008); S. Prestipino, F. Saija, and P.V. Giaquinta, *PRL* 106, 235701 (2011); S. Prestipino, F. Saija, and P.V. Giaquinta, *J. Chem. Phys.* 137, 104503 (2012); D.E. Dudalov, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, and V.N. Ryzhov, *Journal of Physics: Conference Series* 510, 012016 (2014); *Soft Matter* 10, 4966 (2014); *J. Chem. Phys.* 141, 18C522 (2014)).

The BKTNYH scenario was unambiguously experimentally confirmed for superparamagnetic colloidal particles interacting via long-range dipolar interaction scaling with the inverse cube of particles separation (K. Zahn and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3656 (2000); H. H. von Grunberg, P. Keim, K. Zahn, and G.Maret, *Phys. Rev. Lett.* 93, 255703 (2004); P. Keim, G. Maret, and H. H. von Grunberg, *Phys. Rev. E* 75, 031402 (2007).).

Melting scenarios in two-dimensions: First order versus continuous transition: Question: How can we distinguish the first-order and continuous transitions in simulations?

K. Binder, S. Sengupta, P. Nielaba, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2323 (2002)

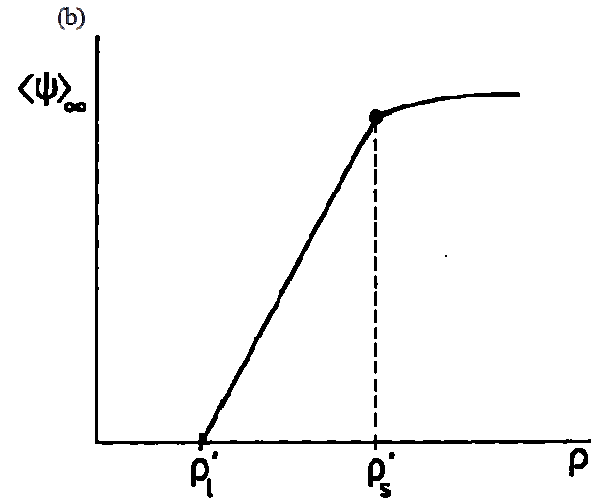
1. Isotherms



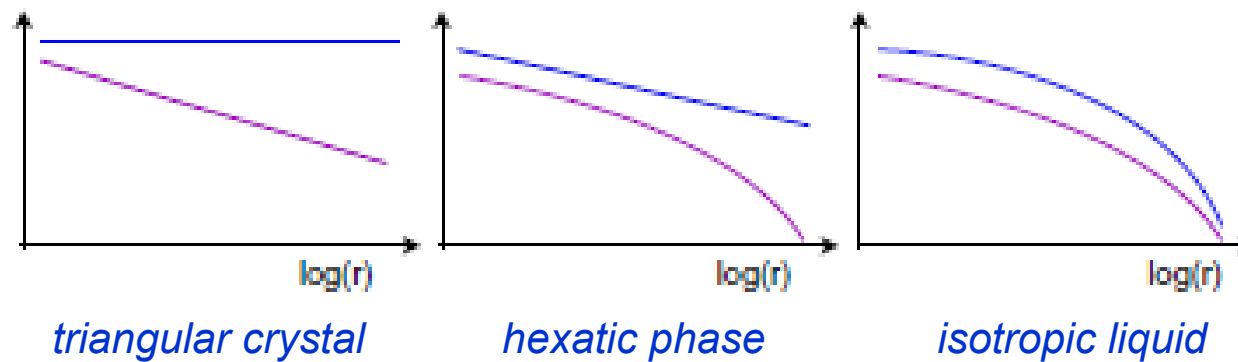
Qualitative view of the isotherms according to the BKTNY theory (left) and for the case of the first-order transition (right)

Melting scenarios in two-dimensions: First order versus continuous transition

2. A schematic diagram of the variation of the bond-orientational order parameter expected in the case of the first-order transition



3. The schematic behaviors of the logarithms of the bond-order correlation function (blue) and the translational correlation function (purple).

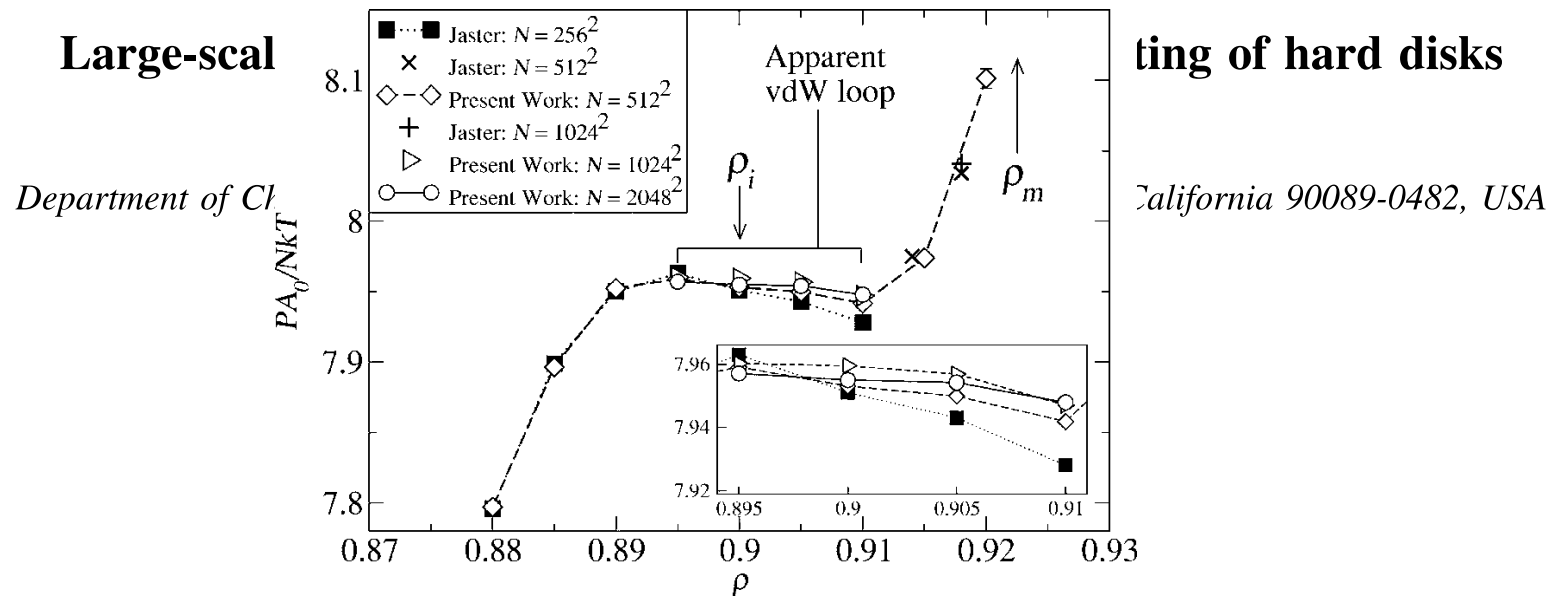


Двумерное плавление - моделирование

Пример – система твердых дисков

RAPID

PHYSICAL REVIEW E 73, 065104(R) (2006)



$$N=2048^2=4\ 194\ 304$$

Двумерное плавление - моделирование

5. Пример – система с гауссовским потенциалом $v(r) = \epsilon \exp(-r^2/\sigma^2)$

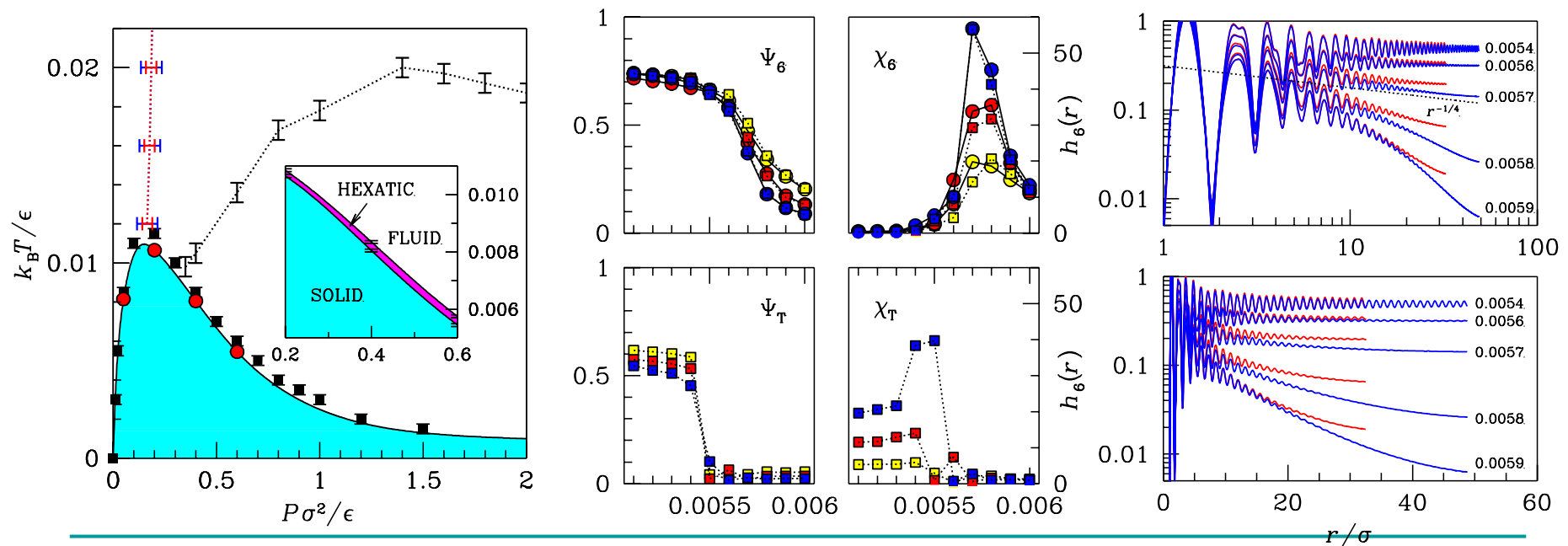
Hexatic phase in the two-dimensional Gaussian-core model

Santi Prestipino¹ [P], Franz Saija² [S], and Paolo V. Giaquinta¹ [G]

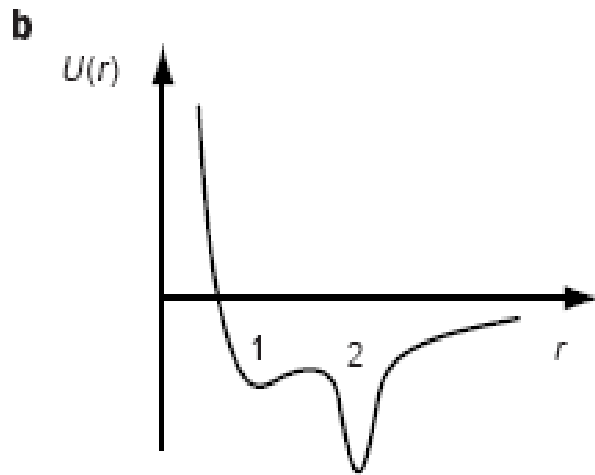
¹ *Università degli Studi di Messina, Dipartimento di Fisica, Contrada Papardo, I-98166 Messina, Italy*

² *CNR-IPCF, Viale Ferdinando Stagno d'Alcontres 37, 98158 Messina, Italy*

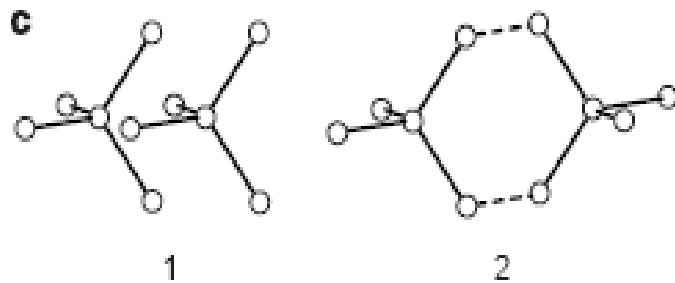
(Dated: July 6, 2011)



Effective potential for water (O.Mishima and H.E. Stanley, Nature 396, 329 (1998))



Traditional MD computer water models (ST2,SPC,TIP3P,TIP4P,TIP5P) replace 3 nuclei and 18 electrons interacting via quantum mechanics by a few point charges and 3 point masses interacting via classical mechanics



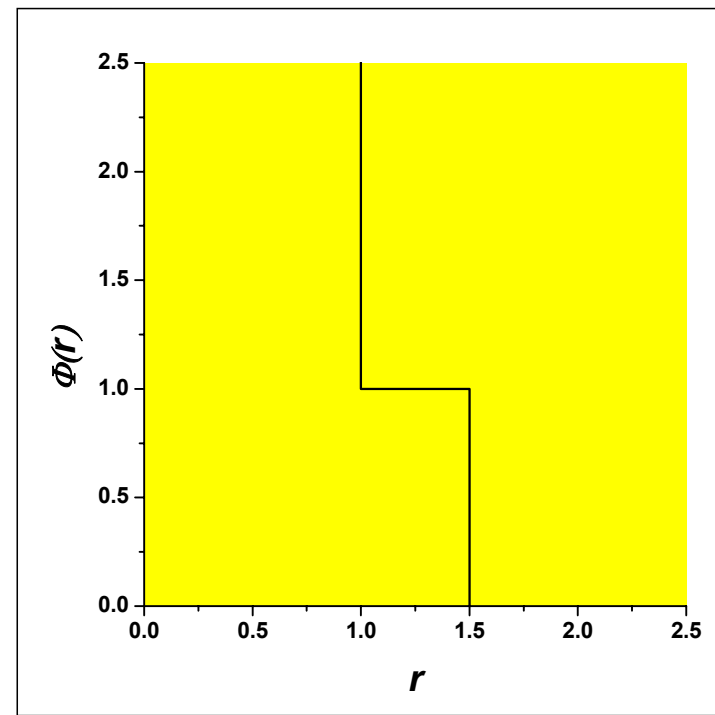
Why not to do further simplifications?

Repulsive-shoulder potential

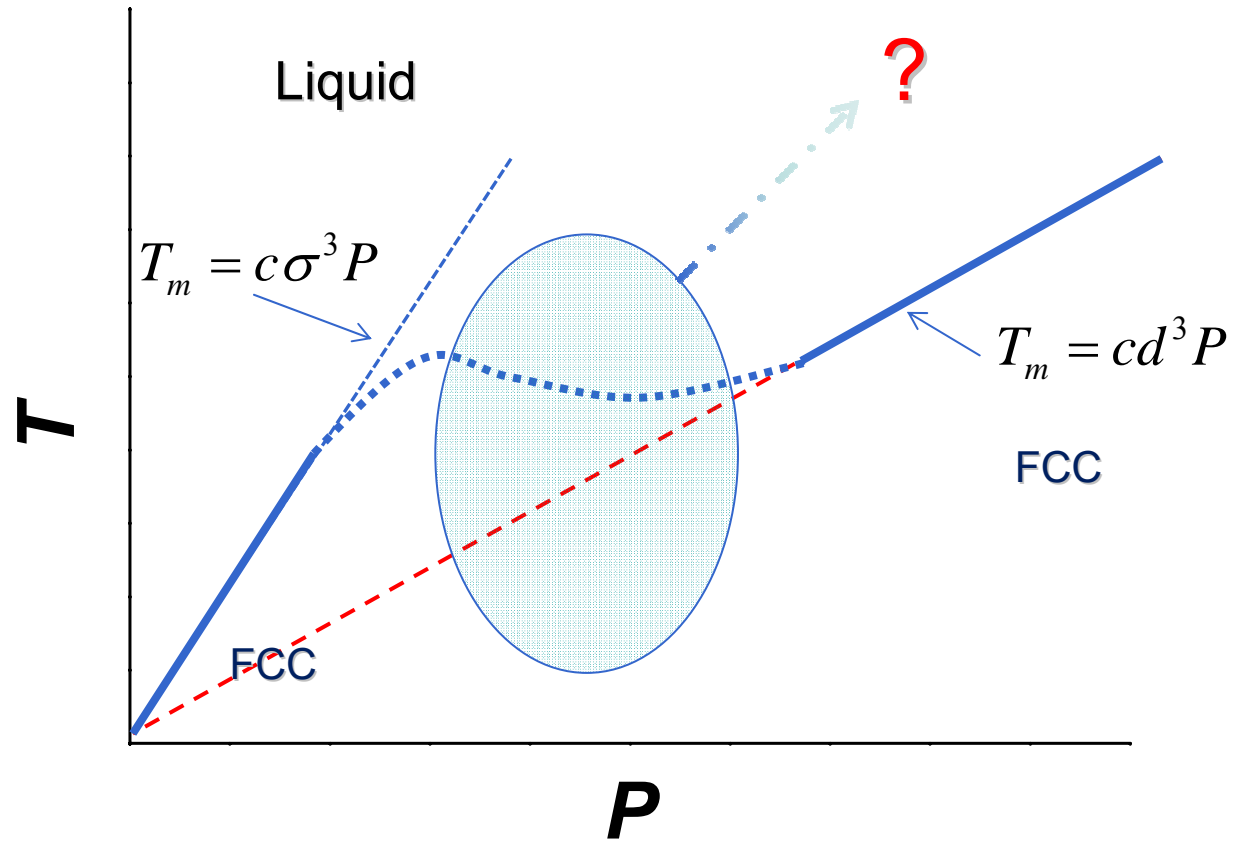
- *D.A.Young and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett. 38, 1233 (1977), S. M. Stishov, Phil. Mag. B 82, 1287 (2002)*

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

d - diameter of the hard core
σ - width of the repulsive step
ε - height of the repulsive step

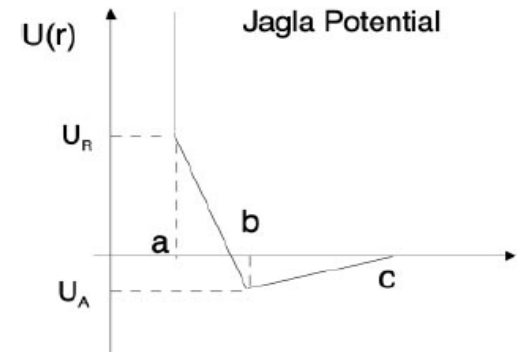


Hypothetical phase diagram of the repulsive-shoulder potential



Spherically symmetric two-scale potentials

E. A. Jagla, J. Chem. Phys. 111, 8980 (1999); E. A. Jagla, Phys. Rev. E 63, 061501 (2001).

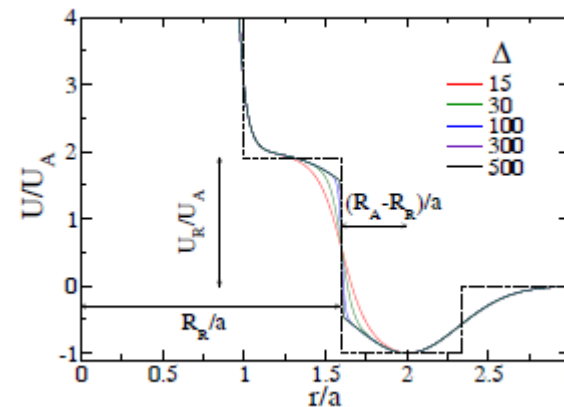
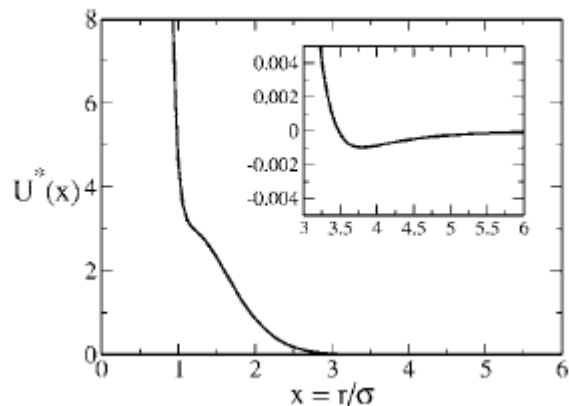


A. B. de Oliveira, P. A. Netz, T. Colla, and M. C. Barbosa, J. Chem. Phys. **124**, 084505 (2006).

G. Franzese, J. Mol. Liq. 136, 267 2007; Pol Vilaseca and Giancarlo Franzese, J. Chem. Phys., 133, 084507 (2010).

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

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



Smooth Repulsive Shoulder Potentials (Yu. D. Fomin, N.V. Gribova, V.N.Ryzhov, S.M. Stishov, and Daan Frenkel, J. Chem. Phys. **129**, 064512 (2008); Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, and E.N. Tsiok, J. Chem. Phys. **134**, 044523 (2011)).

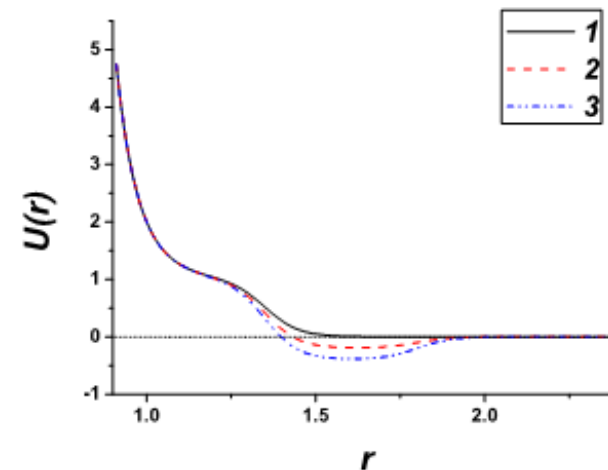
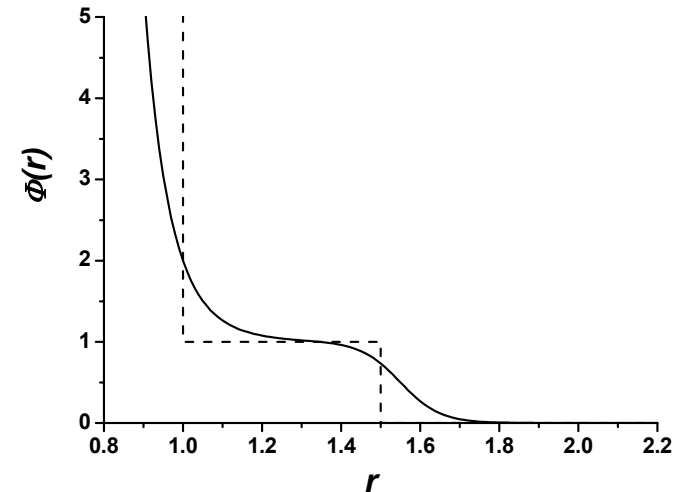
Smooth Repulsive Shoulder System (SRSS)

$$U(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + \frac{1}{2}\varepsilon(1 - \tanh(k_0[r - \sigma_1]))$$

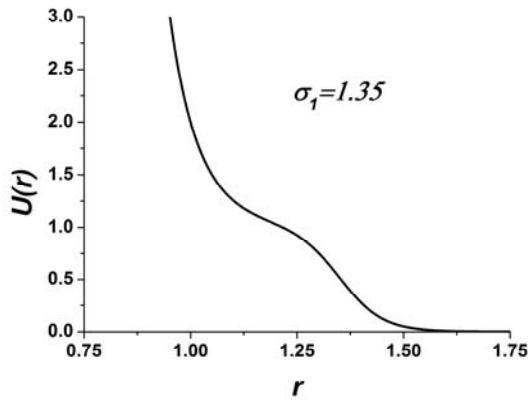
Smooth Repulsive Shoulder System With Attractive Well (SRSS-AW)

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

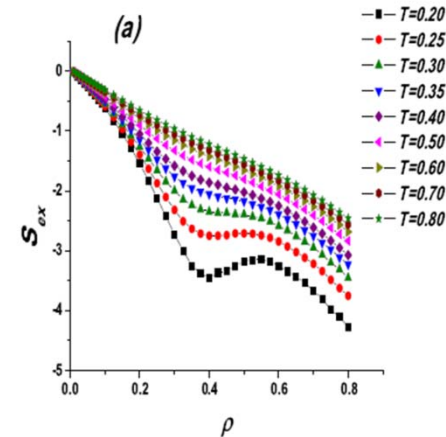
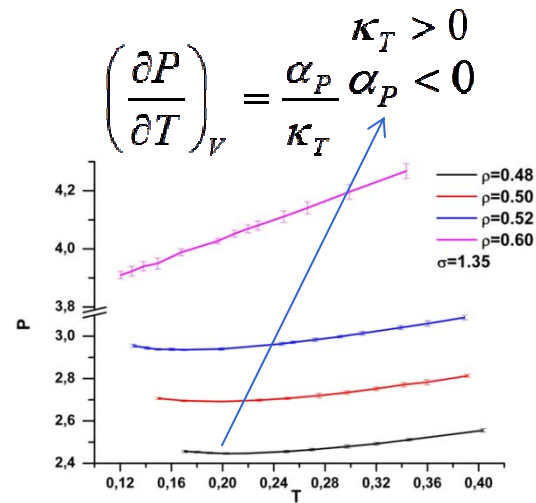
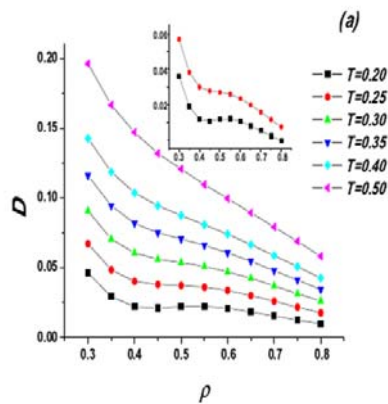
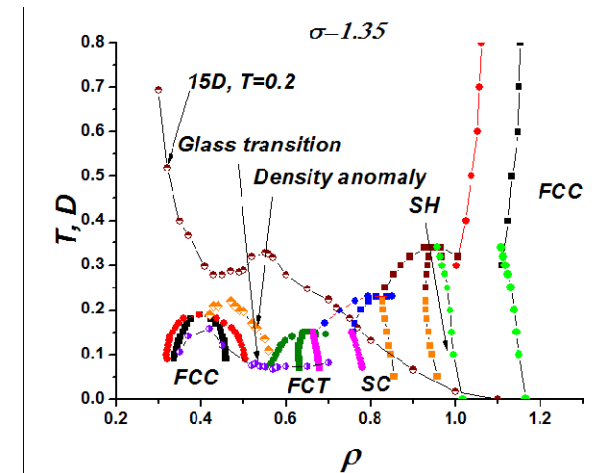
number	σ_1	σ_2	λ_0	λ_1	λ_2	well depth
1	1.35	0	0.5	0.5	0	0
2	1.35	1.80	0.5	0.60	0.10	0.20
3	1.35	1.80	0.5	0.7	0.20	0.4



Phase diagrams and anomalies for SRSS (Yu. D. Fomin, N.V. Gribova, V.N.Ryzhov, S.M. Stishov, and Daan Frenkel, J. Chem. Phys. 129, 064512 (2008); Yu.D. Fomin, V.N. Ryzhov, and E.N. Tsiok, J. Chem. Phys. 134, 044523 (2011); Phys. Rev. E 87, 042122 (2013); R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, and V.N. Ryzhov, Phys. Rev. Lett. 110, 025701 (2013)).

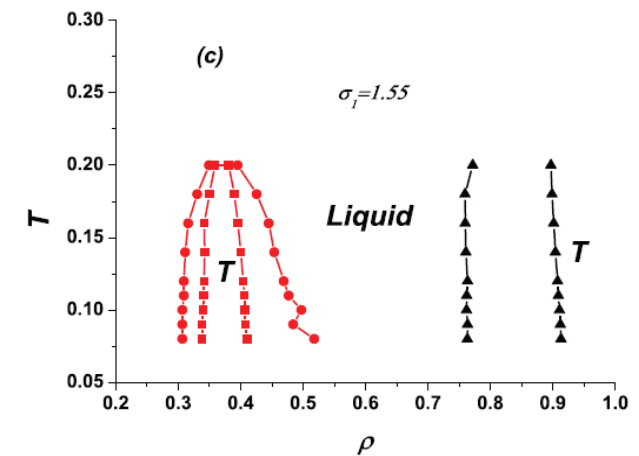
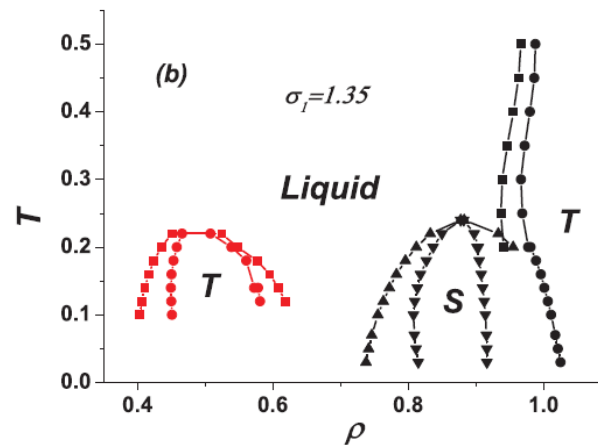
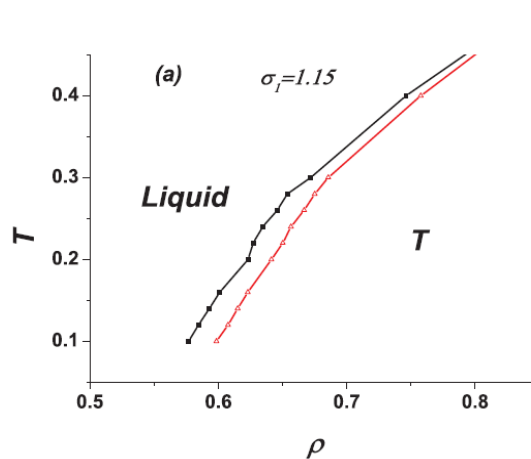
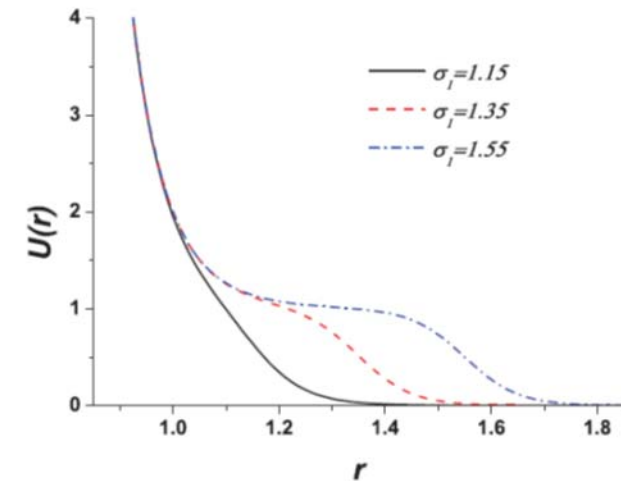


Phase diagram for $\sigma = 1.35$
(with diffusion and density anomalies and glass transition).

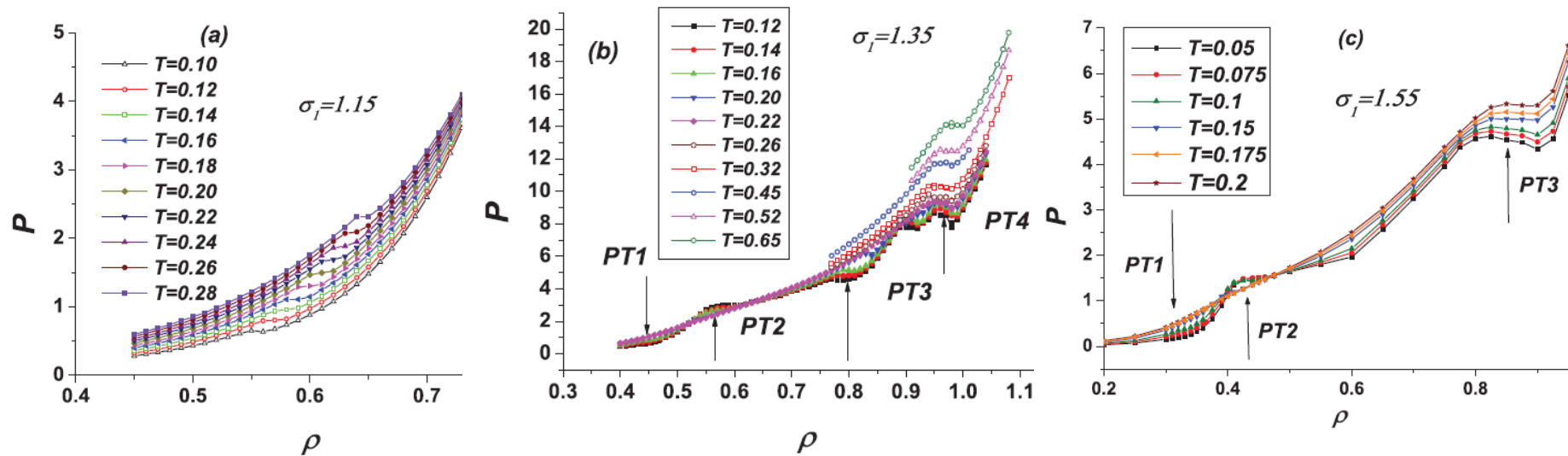


Phase diagram of the 2D core-softened system – effect of the potential softness (D.E. Dudalov, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, and V.N. Ryzhov, Phys. Rev. Lett. 112, 157803 (2014); Soft Matter 10, 4966 (2014); J. Chem. Phys. 141, 18C522 (2014)).

Helmholtz free energy calculations for different phases and a common tangent to them (D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation (Academic, New York, 2002))



Melting transition in core-softened system - effect of the potential softness

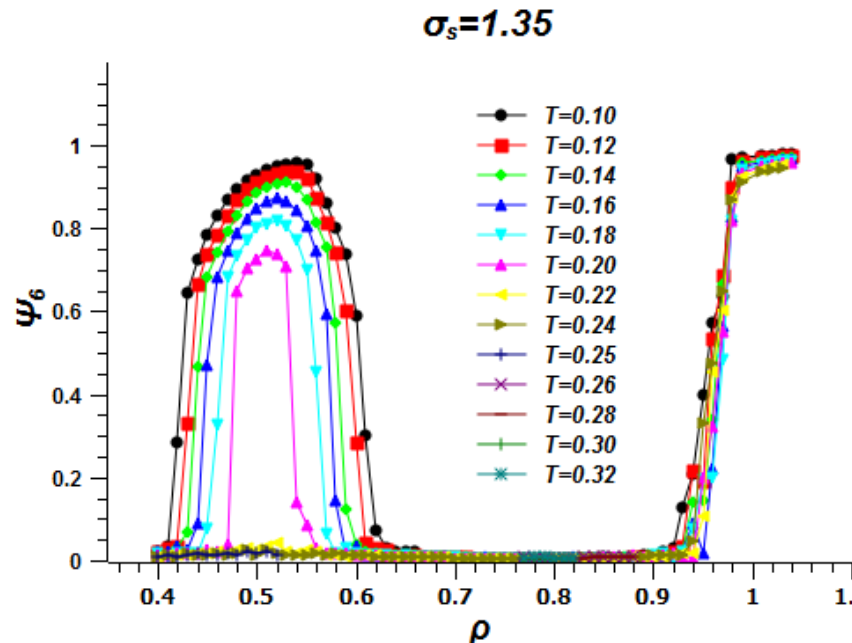


Low temperature isotherms for $\sigma=1.35$ and $\sigma=1.55$ - 2 continuous and first-order transitions

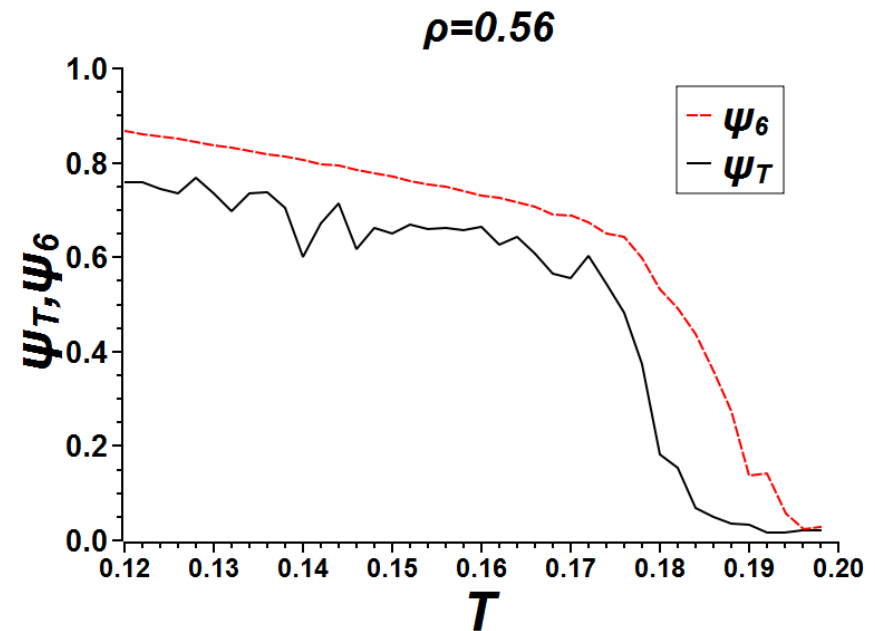
High temperature isotherms –
- liquid-solid first order transition

Melting transition in core-softened system

$$\psi_6 = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \frac{1}{n_c(i)} \sum_{NN(i)} e^{6i\theta_{NN}} \right| \right\rangle \equiv \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \Psi_6(\mathbf{r}_i) \right| \right\rangle \quad \psi_T = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right| \right\rangle$$



Bond orientational order parameter as a function of density –continuous transition at low densities and first-order transition at high densities

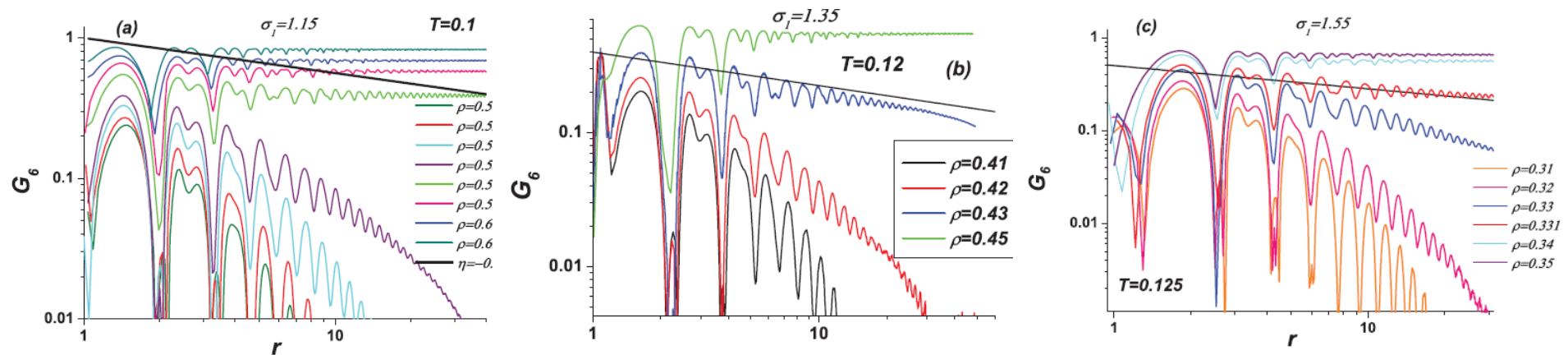


The translational and orientational order parameters as functions of temperature.

Melting transition in core-softened system – orientational and translational order parameters and correlation functions

$$\psi_6 = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \frac{1}{n_c(i)} \sum_{NN(i)} e^{6i\theta_{NN}} \right| \right\rangle \equiv \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i \Psi_6(\mathbf{r}_i) \right| \right\rangle \quad \psi_T = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right| \right\rangle$$

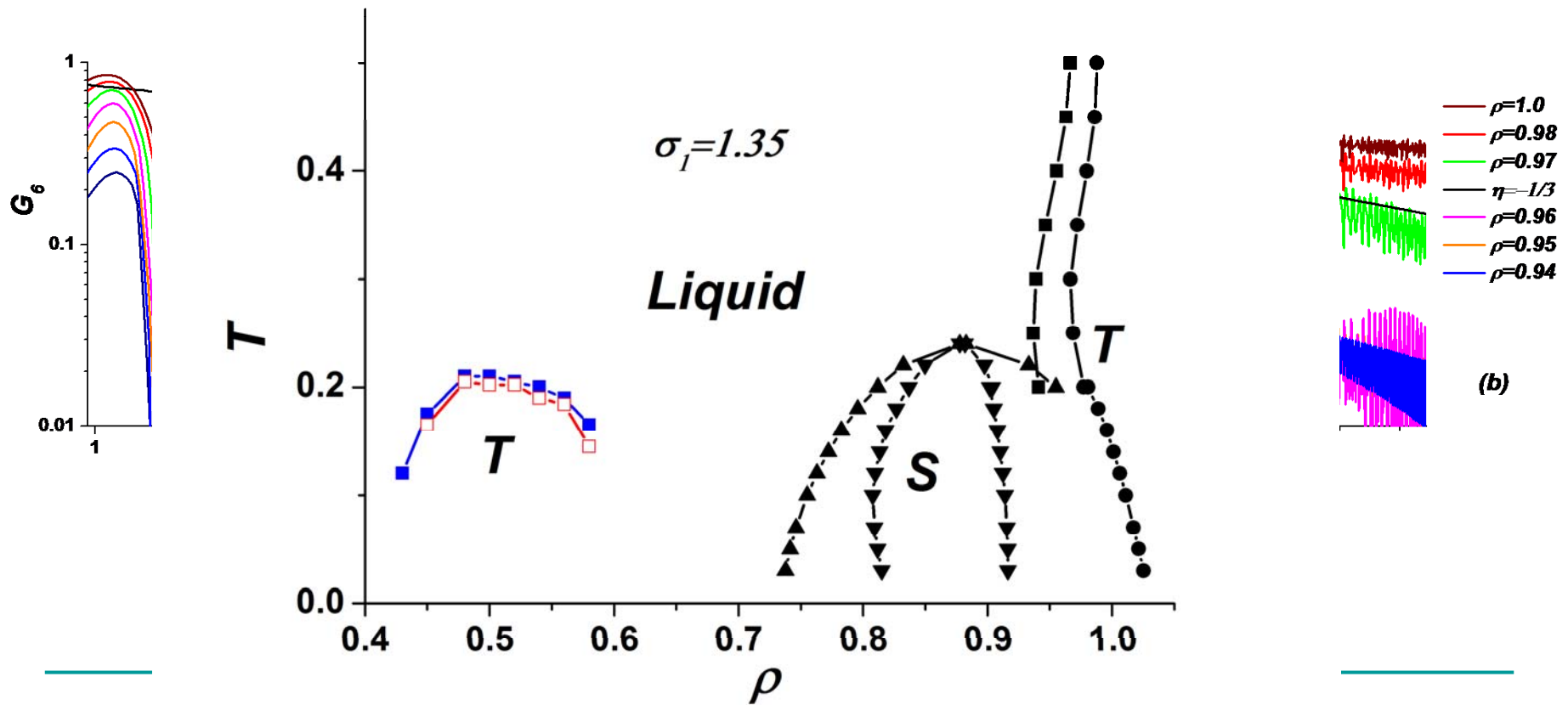
$$G_n(r) = \langle \Psi_n(\mathbf{r}) \Psi_n^*(\mathbf{0}) \rangle \quad n=6, T$$



Orientalional correlation function at selected temperature. For $\sigma=1.35$ and $\sigma=1.55$ upon increasing ρ there is a qualitative change in the long-range behavior from constant (triangular solid) to power-law decay (hexatic), up to exponential decay (isotropic liquid). The decay exponent $\eta < 1/4$.

Low temperatures and densities

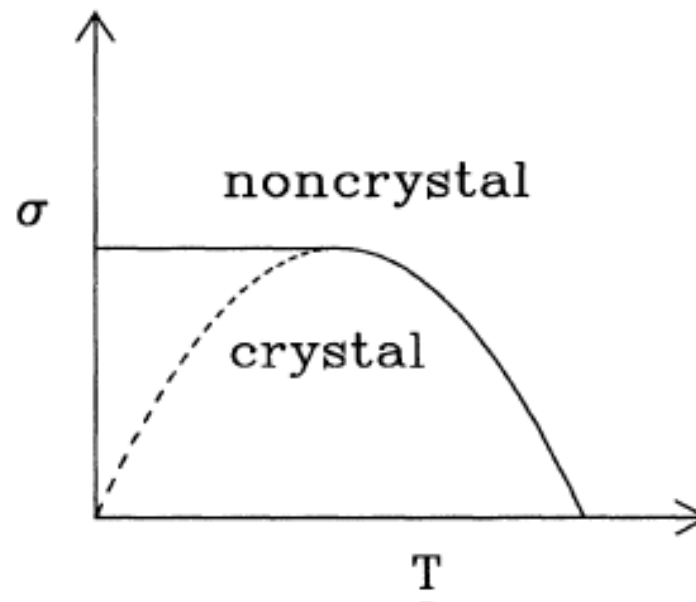
Melting transition in core-softened system – orientational and translational order parameters and correlation functions



Influence of random pinning on the phase diagram of core-softened system

In experiment planar confinement is typically realized by adsorption on an interface, such that crystallization usually occurs on solid substrates which introduce quenched (i.e., frozen-in) disorder due to some roughness.

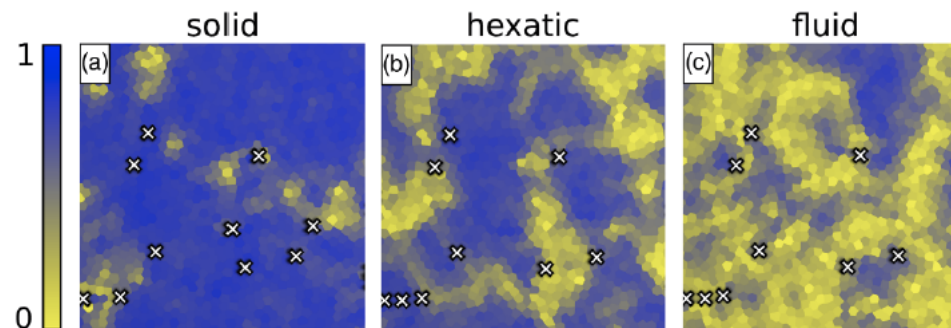
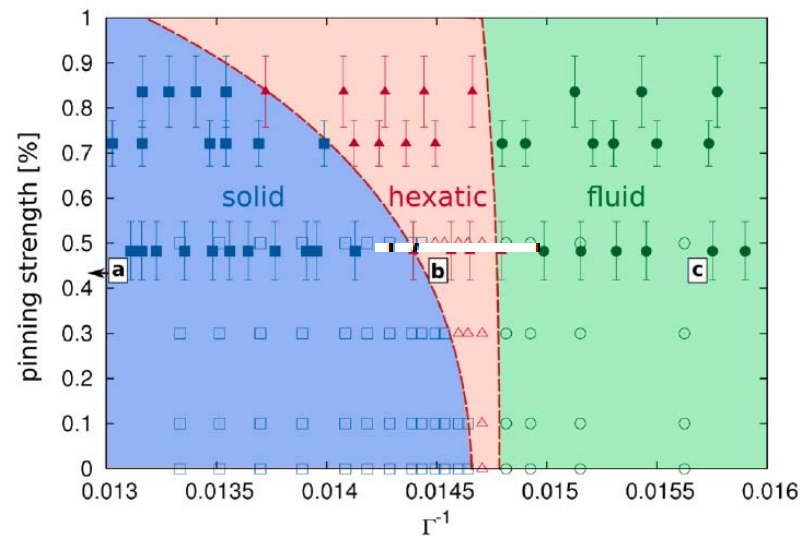
As it was shown by the 1D scenario persists in the hexatic phase predicted to be larger with increasing disorder established.



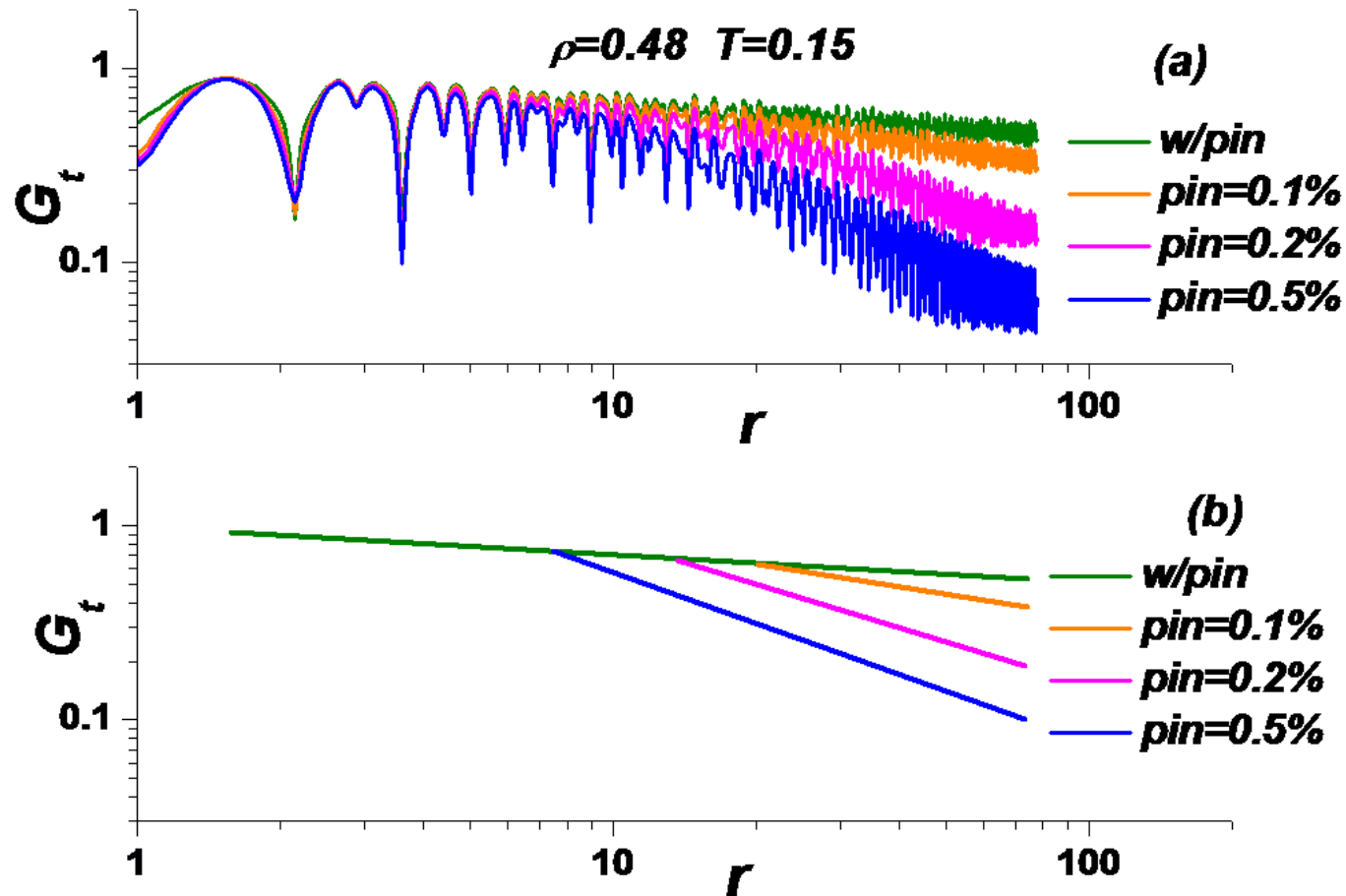
two-stage melting transition (D. R. Nelson, Nelson, J. Phys. Chem. and H. A. Helfand, Phys. Rev. Lett. 40, 155 (1958)). While T_i is decreasing with increasing disorder, the stability range of the crystal phase can be

Теория двумерного плавления Березинского-Костерлица-Таулеса-Хальперина-Нельсона-Янга (БКТННУ)

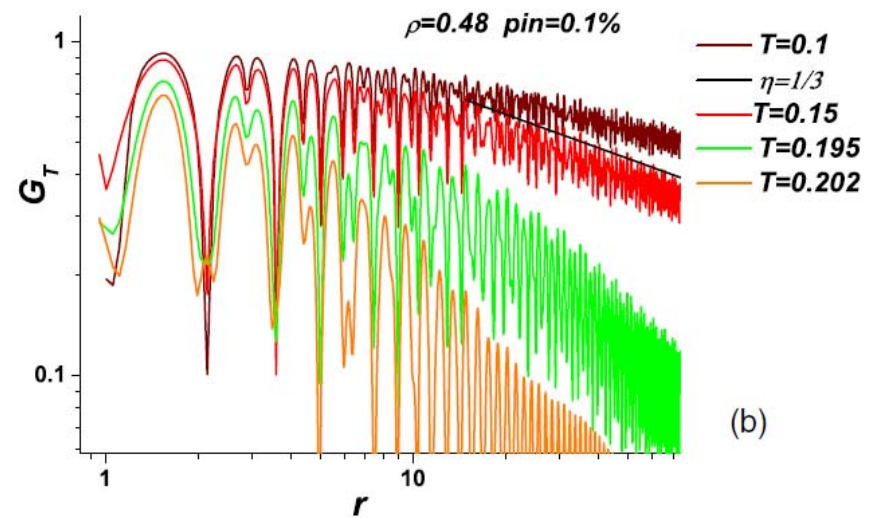
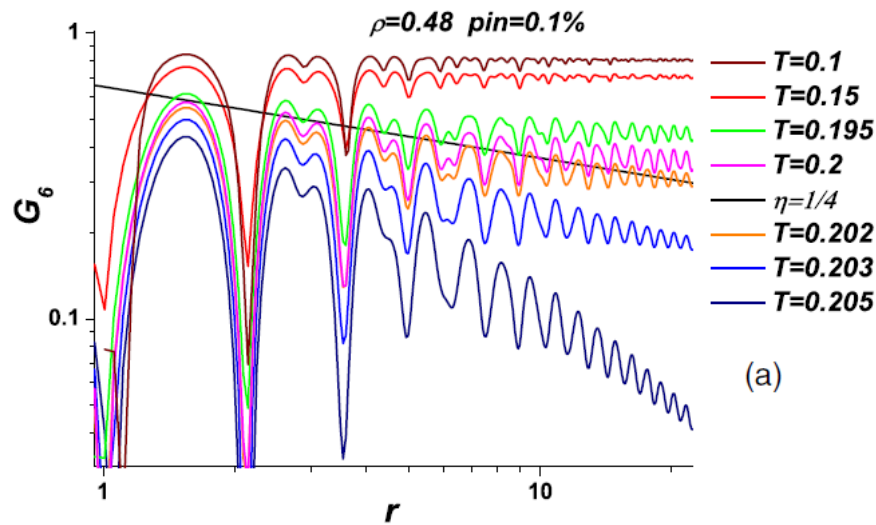
Экспериментальная проверка (влияние беспорядка) (*D. R. Nelson, Phys. Rev. B 27, 2902 (1983), S. Deutschlander, T. Horn, H. Lowen, G. Maret, and P. Keim, Phys. Rev. Lett. 111, 098301 (2013), Phys. Rev. E 88, 062305 (2013)*).



Dependence of translational correlation functions on the random pinning concentrations (E. N. Tsiok, D.E. Dudalov, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov, Phys. Rev. E 92, 032110 (2015)).

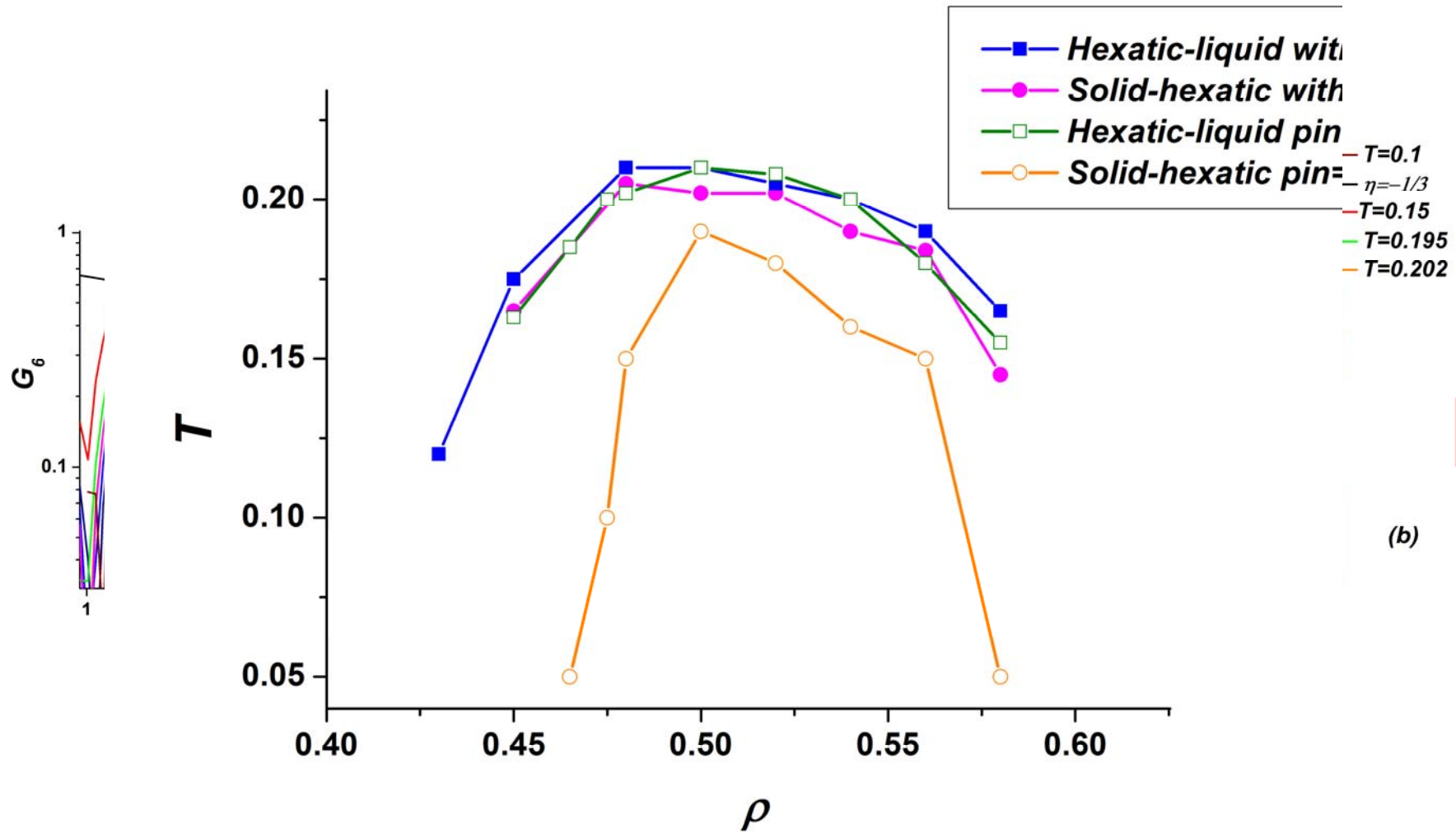


Translational and orientational correlation functions at the random pinning (E. N. Tsiok, D.E. Dudalov, Yu. D. Fomin, and V. N. Ryzhov, Phys. Rev. E 92, 032110 (2015)).



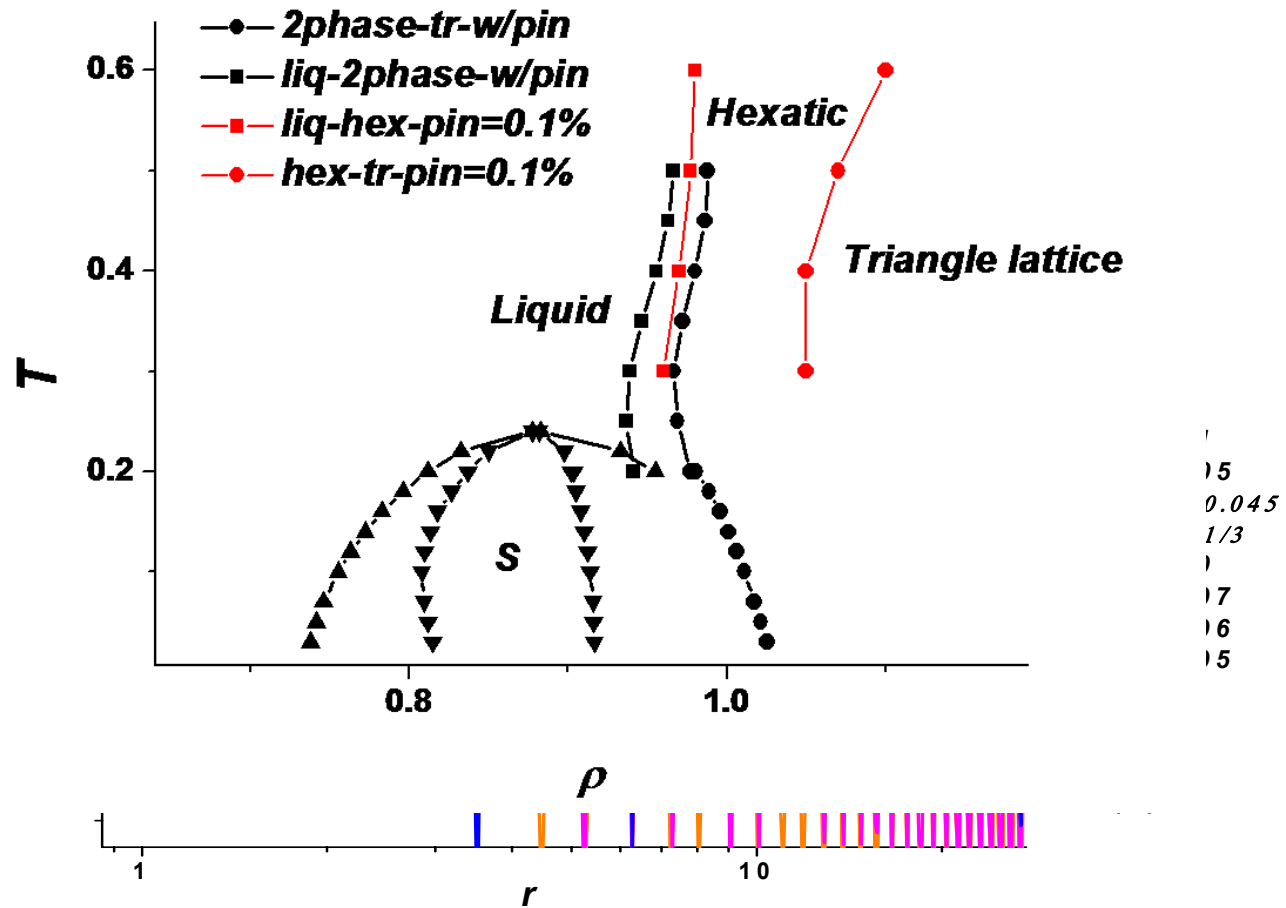
Orientational and translational correlation functions for different temperatures at $\rho = 0.48$ and a 0.1% concentration of pinning centers.

Orientational and translational correlation functions at low densities and low-density phase diagram

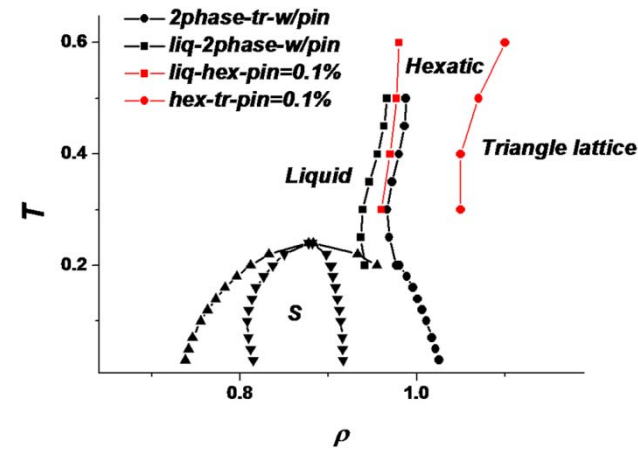
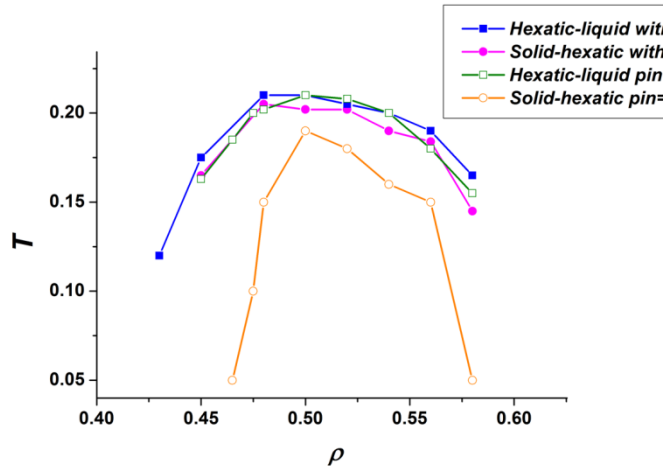
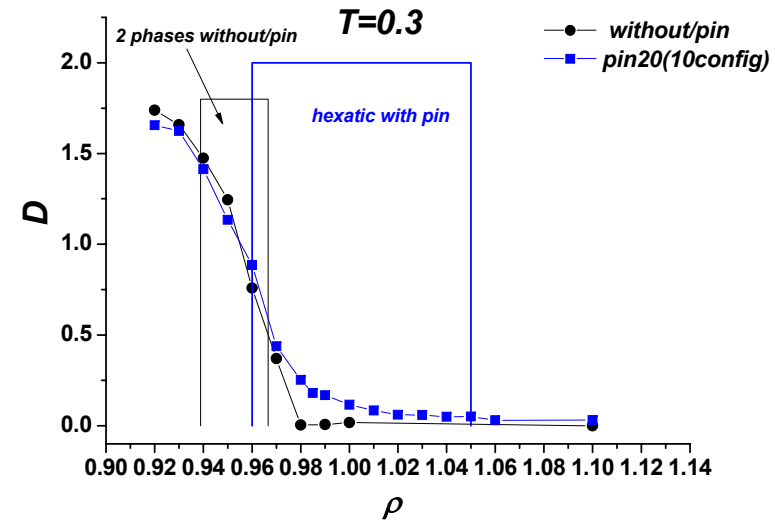
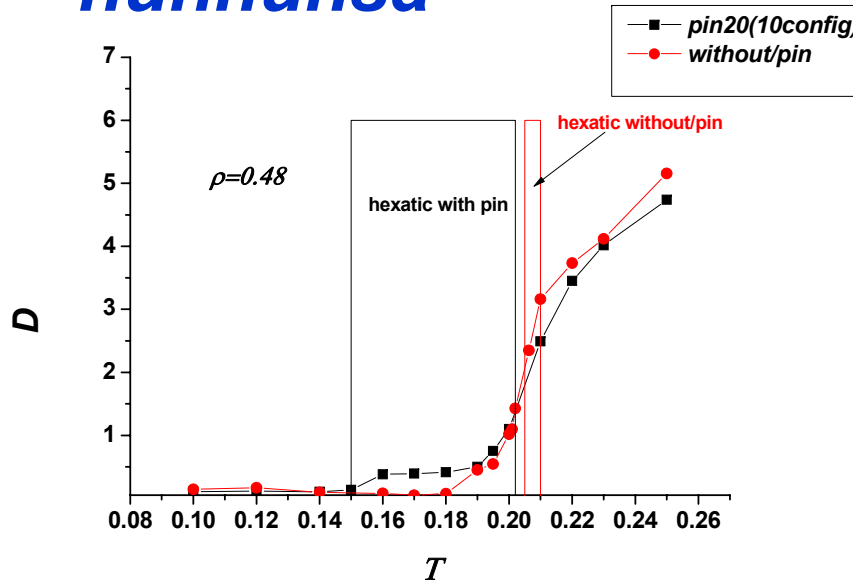


Phase diagram in the presence of pinning – high densities

$T=0.3$ $n_{in}=0.1\%$

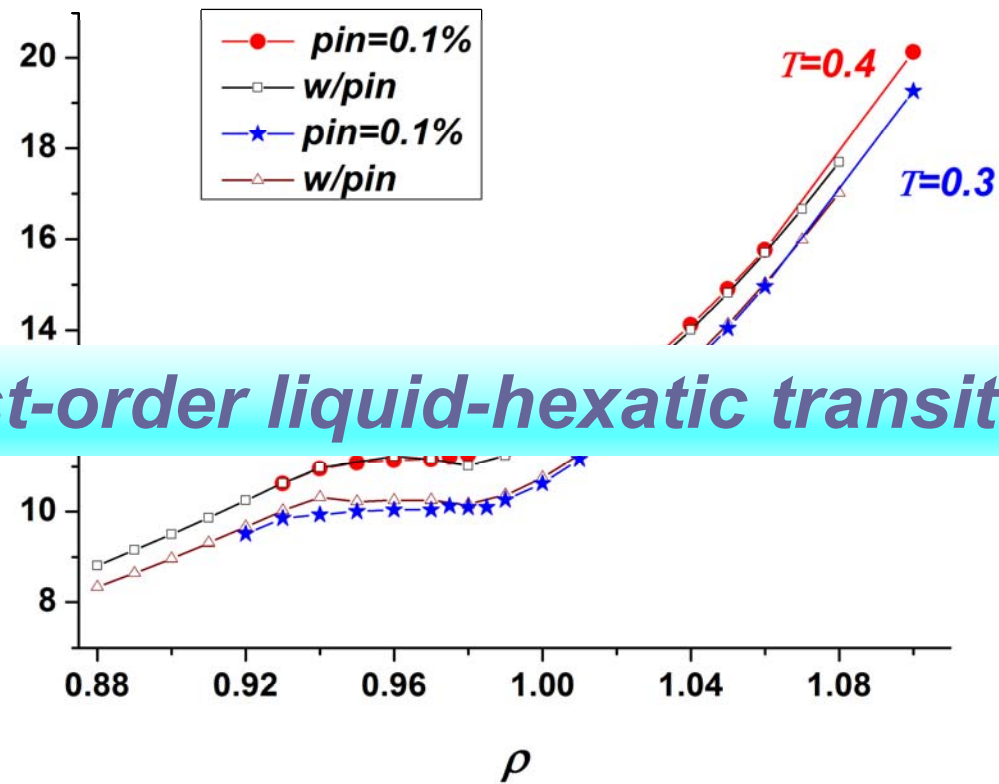


Диффузия в присутствии случайного пиннинга



Influence of random pinning on the phase diagram of core-softened system – equation of state ($\sigma=1.35$)

$N=20000$; concentration of pinning centers=0.1%



Melting scenarios in two-dimensions: Landau and BKT/HNY theories of liquid-hexatic transition

Order parameter $F_2(\mathbf{r}) = g(r)(1 + f(\mathbf{r}_0))$ $f(\mathbf{r}_0) = \sum_m f_m e^{im\theta}$

Mean-field expansion – transition at T_c $\Delta F = a_6(T - T_c)f_6^2 + bf_6^4$

Fluctuations of the order parameter phase in 2D

$$f_m(\mathbf{r}) = f_m^0 e^{i\phi(\mathbf{r})}$$

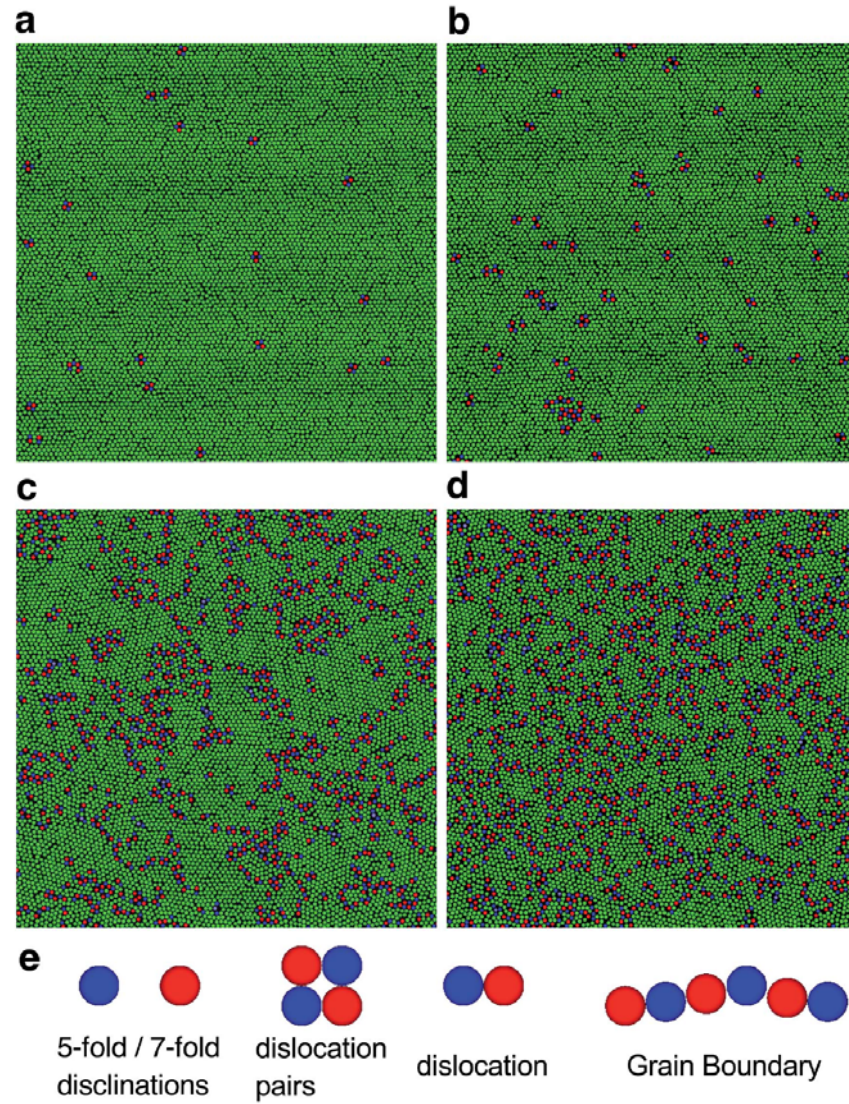
BKT liquid-hexatic transition

$$\Delta F = \int \left(\frac{1}{2} K_A (f_6^0)^2 (\nabla \phi)^2 + a_6 (T - T_c) (f_6^0)^2 + b (f_6^0)^4 \right) d\mathbf{r}$$

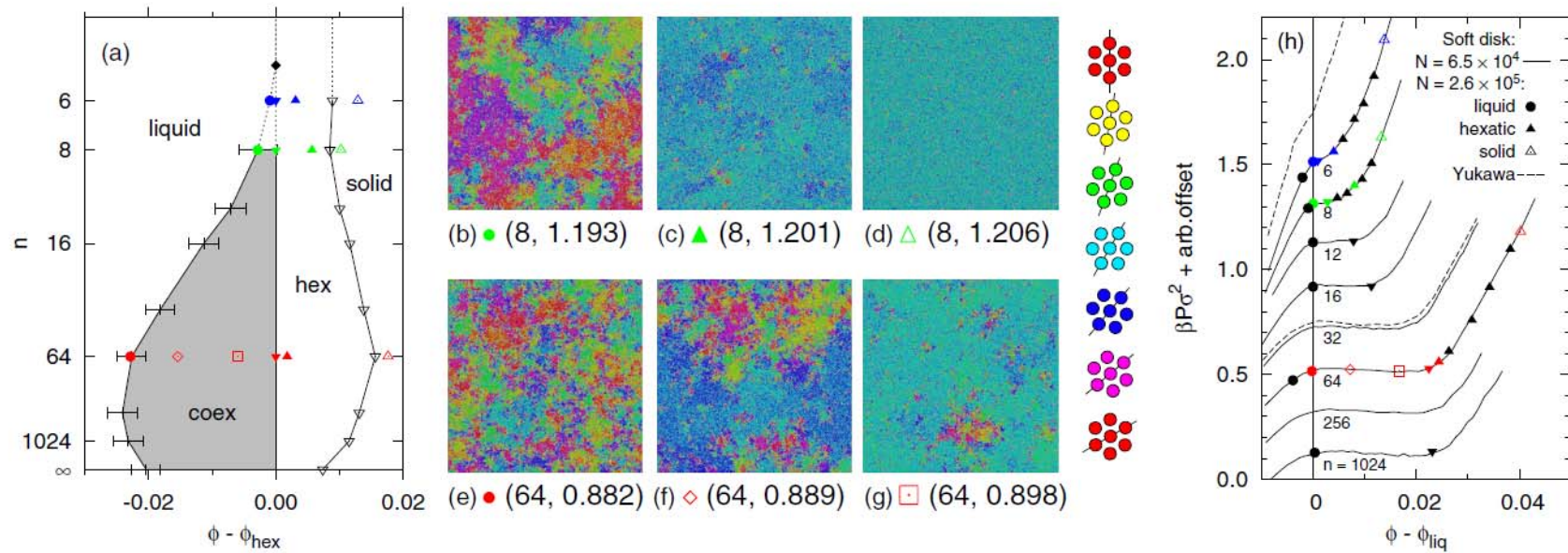
Unbinding of the singular topological defects of the order-parameter phase (disclinations) at T_l - BKT transition. Continuous transition at T_l and at T_c .

What is the mechanism of the first-order liquid-hexatic transition (grain-boundaries like mechanism)?

Возможный механизм – образование границ зерен ?



Плавление системы «мягких сфер» (*S.C. Kapfer and W. Krauth, Phys. Rev. Lett. 114, 035702 (2015)*)



Выводы

- 1). Распределение локальной плотности в плоских нанощелях разбивается на слои, параллельные стенкам. При уменьшении ширины щели число слоев уменьшается.
 - 2). При достаточно высоких плотностях система кристаллизуется, при этом свойства кристаллической фазы зависят от взаимодействия со стенками. Характер перехода в квазидвумерной системе может принципиально отличаться от случая трех измерений.
 - 3). В отличие от трех измерений, где плавление всегда происходит посредством перехода первого рода, в случае двух измерений сценарий плавления зависит от вида потенциала взаимодействия. По-видимому, в случае дальнодействующих взаимодействий (кулоновское, диполь-дипольное) система плавится в соответствии со сценарием ВКТНУ посредством двух непрерывных переходов с промежуточной гексатической фазой.
-

Выводы

- 4). В случае короткодействующих потенциалов (включая потенциал твердых дисков) плавление, вероятно, происходит посредством перехода первого рода. В то же время возможен вариант двухстадийного плавления с непрерывным переходом между кристаллической и гексатической фазой и переходом первого рода между гексатической фазой и изотропной жидкостью, однако этот вопрос требует дополнительного изучения.
 - 5). С помощью компьютерного моделирования нами рассмотрено плавление двумерной системы с водоподобным потенциалом. Показано, что для достаточно большой величины отталкивательной ступеньки система может плавиться в соответствии с двумя различными сценариями – при низких плотностях в соответствии с теорией ВКТНУ, а при высоких – посредством перехода первого рода.
-

Выводы

б). При наличии случайного пиннинга в области двухстадийного плавления гексатическая фаза расширяется за счет понижения температуры перехода гексатик-кристалл. Переход первого рода расщепляется на два перехода с промежуточной гексатической фазой, при этом переход между гексатиком и кристаллом является непрерывным переходом, а переход гексатик – изотропная жидкость происходит посредством перехода первого рода.

Спасибо за внимание

Conclusions

9). In general, the character of the melting transition in quasi 2D confinement depends on the particle-particle interaction, unlike the universal first order character of the melting transition in 3D, which is independent of the particle-particle interaction. When the particle-particle interaction is long-ranged, such as dipole-dipole repulsion, the 2D melting process is well described by the KTHNY theory. In particular, the transitions between the solid and the hexatic phase and the hexatic and the liquid phase are continuous. When the particle-particle interaction is short-ranged, such as hard-core repulsion, the character of the melting process is not yet resolved. Overall, for the case of 2D melting, the current evidence supports the existence of a hexatic phase intermediate between the liquid and ordered solid phases, but whether the liquid-to-hexatic phase transition is continuous or weakly first order is not fully understood.

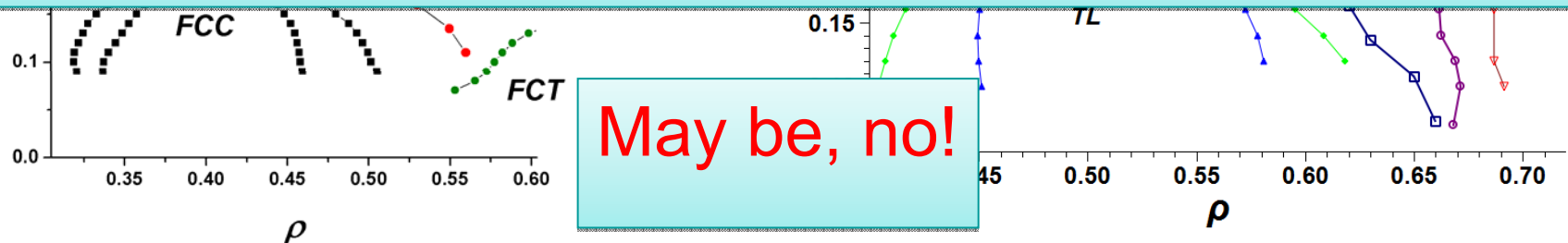
Anomalous behavior of the core-softened system in 2D: sequence of anomalies in core-softened systems

3D (Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, *J. Chem. Phys.* 135, 234502 (2011); Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, *Phys Rev F* 87 042122 (2013))

2D (Inversion of sequence of diffusion and structural anomalies in core-softened systems D.E. Dudalov, Yu.D. Fomin, E.N. Tsiok, and V.N. Ryzhov, *Soft Matter* 10, 4966 (2014))



Is this behavior universal for models of water-like anomalies?



Waterlike sequence of anomalies (J.R. Errington, P.D. Debenedetti, *Nature (London)* 409 (2001) 318)

Silicalike sequence of anomalies (S. Shell, P.G. Debenedetti, and A.Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. E* 66, 011202 (2002); Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, *Phys. Rev. E* 87, 042122 (2013))