

氢集体激发在压力诱导从分子到原子流体转变中的表现

I.-M. Ilenkov¹, T. Bryk^{1,2}

¹*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
1 Svientsitskii Street, UA-79011 Lviv, Ukraine*

²*Lviv Polytechnic National University, UA-79013 Lviv, Ukraine*

(10Dated: 2025 年 6 月 28 日)

摘要

流体氢在等温线 $T=2500$ K 上的集体激发的色散，在分子到原子流体转变区域进行了研究，使用了从头算分子动力学 (AIMD) 模拟。获得的声速（绝热和高频）随密度的变化关系在分子到原子流体转变区域包含了一个平台。我们展示了五变量广义水力学中纯分子 H_2 和纯原子 (H) 流体的热粘弹性模型能够完美地恢复由 AIMD 导出的时间相关函数，并且声速特征值很好地与数值估计的声色散相吻合。在分子到原子流体转变区域应采用化学反应混合物的动力学模型。我们讨论了从 AIMD 轨迹中计算反应混合物中的分子/原子单位的时间相关函数。

arxiv:2506.20791v1 中译本

介绍

热力学性质和氢流体的动力学特别引人注目，因为它们在绿色能源生产中发挥的作用。许多理论、实验和模拟研究都致力于探讨氢流体在常温和高压下的结构与动力学特性 [1–10]。即使处于纯分子状态的氢流体中的集体动力学也远不如简单液体或水的研究多。尚不清楚扩展的流体力学模式在外流体力学范围之外的行为如何。对于分子氢中集体动力学的研究比简单的原子氢流体还要复杂从头算起。分子氢的振动光谱包含高频的内部振动模式，这些模式对所有时间相关函数都有贡献，这些函数是在从头算起模拟中计算得出的。最近，我们应用了一种广义流体力学方法，特别是热-粘弹性 (TVE) 动力学模型，来分析分子 H_2 流体的各种时间相关函数类型 [11]。

众所周知，对氢流体施加压力的增加会导致分子到原子的流体转变，并进一步导致原子氢流体的金属化，这引发了一个问题——这种转变如何反映在集体动力学和氢流体集体激发的色散中？反应液体（如氢的情况下的 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}+\text{H}$ ）的动力学性质，在水动力近似下（当只处理与守恒量波动相对应的动力过程时），已在教科书 [12] 和几个理论研究 [13–16] 中报道。与单组分简单流体的水动力学的主要区别在于出现另一种（除了温度弛豫之外）集体弛豫模式，这是由分子/原子物种浓度波动引起的。这使得反应 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}+\text{H}$ 流体的水动力处理非常类似于二元液体 [17, 18] 的长波长动力学。在非水动力区域（只有寿命 $\sim k^{-2}$ 的水动力模式对时间相关函数有贡献）之外，像应力弛豫、结构弛豫、热流弛豫等非水动力集体模式 [19] 对时间相关函数的形状有所贡献，并反映了原子结构对传输特性和介观尺度上集体激发的影响。然而，到目前为止，我们尚未能找到关于反应性 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}+\text{H}$ 流体在非水动力学区域的集体动力学的理论或结合分析/模拟研究。

因此，我们在这项研究中的目标是估算氢在宽密度范围内纵向集体激发的色散，该范围涵盖了从分子到原子流体的转变，计算声速随密度的变化以及应用广义集体模式 (GCM) [20–22] 方法来分析超出水动力学范围的时间相关函数。本文余下部分的结构如下：下一节将提供我们在宽密度范围内对氢流体进行的从头计算模拟详情，以及我们用于计算声速和 GCM 时间相关函数分析的理论表达式。在第三节中，我们将报告集体激发色散的结果，并提出一种方法来从 AIMD 轨迹中分离分子和原子单元。最后一节将包含本研究的结论。

从头算模拟

我们进行了从头算起次分子氢流体的模拟，温度为 2500 K，密度范围在 284.73 至 960.976 kg/m^3 之间，使用了包含 1000 个粒子且具有周期性边界条件的系统。高温允许我们使用经典运动方程来描述粒子，而电子子系统则通过密度泛函理论 (DFT) 被调整到基态，并采用广义梯度近似 (Perdew-Burke-Ernzerhof 版本) [23] 在从头算起次模拟中，时间步长为 0.2 飞秒。每次密度变化后，在初始平衡阶段经过 2 至 4 皮秒之后，我们进行了至少 28000 个时间步骤的生产运行。

我们利用了由投影增强波 (PAW) 势 [24, 25] 表示的电子-离子相互作用，这些势在 VASP 软件包中实现了这一点。波函数扩展为平面波，默认截止能量采用的是 VASP 势中的值。对于电子密度计算的构建，我们在布里渊区仅使用了 Γ 点。在计算静态和时间相关函数时，采样了六十五个波数 k 。最小的波数是 $k_{min} = 0.3491 \text{\AA}^{-1}$ 对于最低密度， $k_{min} = 0.5236 \text{\AA}^{-1}$ 对于最密集的研究系统，实际上对应高压金属液体 [10]。计算出的依赖于 k 的静态和时间相关函数在具有相同绝对值的所有可能波矢方向上进行了平均。

在生产运行过程中，我们采样了数密度的傅里叶空间分量

$$n(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, \quad (1)$$

纵向 (L) 质量电流密度

$$J^L(k, t) = \frac{m}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}, \quad (2)$$

以及 $J^L(k, t)$ 的第一次时间导数

$$\frac{dJ^L(k, t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{k}\mathbf{F}_j) - im(\mathbf{k}\mathbf{v}_j)^2}{k} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)}, \quad (3)$$

其中 m 是氢原子的质量， $\mathbf{r}_j(t)$ ， $\mathbf{v}_j(t)$ 和 $\mathbf{F}_j(t)$ 分别是作用在第 j 个粒子上的坐标、速度和力。正如在 [26, 27] 中讨论的那样，与使用有效原子间势的经典 MD 模拟相比，在 DFT 中采样能量密度的空间傅里叶分量极其耗时。因此，在与从头算起模拟相关的广义流体力学分析中，我们采用了 Ref.[26] 中建议的一组液体的 GCM 方法。

纵向电流-电流时间相关函数 $F_{JJ}^L(k, t)$ 直接从 AIMD 轨迹和沿轨迹的粒子速度计算得出，然后进行数值傅里叶变换以获得纵向电流谱函数 $C^L(k, \omega)$ 。在每个采样波数 k 处观察到的 $C^L(k, \omega)$ 的最大值位置 ω_{peak} 被收集起来形成所研究氢流体每个密度下的集体激发数值估算色散 $\omega(k)$ 。

集体激发色散的另一种估计方法是通过广义流体力学矩阵 [20, 21] 的复特征值来实现的。GCM 分析的一般方案包括在选定的动力变量基集上估算广义流体力学矩阵 $\mathbf{T}(k)$ ，并计算其矩阵元素 $T_{ij}(k)$ 。然后需要找到构造出的广义流体力学矩阵 $\mathbf{T}(k)$ 的特征值和特征向量。估计出的一对共轭复特征值对应于传播模式，而纯粹实数特征值则对应于非传播弛豫过程。相关的特征向量允许计算所谓的动态本征模在相关时间相关函数或动力学结构因子中的模式强度（权重）。在这项研究中，我们最初应用了广义流体力学的热粘弹性五变量动态模型，在纵向动力学 [20, 28] 情况下，其表述如下：

$$\mathbf{A}^{(TVE)}(k, t) = \left\{ n(k, t), J^L(k, t), \varepsilon(k, t), \dot{J}^L(k, t), \dot{\varepsilon}(k, t) \right\}, \quad (4)$$

其中能量电流的动力学变量是 $\dot{\varepsilon}(k, t)$ 。广义流体动力学矩阵 5×5 的构建 $\mathbf{T}(k)$ 使用动态变量集合 (4) 以如下方式执行 [21, 22]

$$\mathbf{T}(k) = \mathbf{F}(k, t=0) \mathbf{F}^{-1}(k, z=0), \quad (5)$$

其中静态相关函数矩阵 5×5 的大部分矩阵元 $\mathbf{F}(k, t=0)$ 和马尔可夫近似下拉普拉斯变换时间相关函数矩阵 $\mathbf{F}(k, z=0)$ 的矩阵元均直接取自 AIMD。矩阵元素需要了解 $\varepsilon(k, t)$ 和 $\dot{\varepsilon}(k, t)$ ，作为拟合参数来恢复由 AIMD 衍生的时间相关函数的 GCM 理论复制品，正如在 [26] 中所建议的。在原始方案 [26] 中，计算了密度-密度 $F_{nn}(k, t)$ 和纵向电流-电流 $F_{JJ}^L(k, t)$ 时间相关函数的理论 GCM 复制品，并且拟合参数的数量为 6 以恢复这两个由 AIMD 衍生的功能。在这项 AIMD 研究中，如近期在 [11] 中所建议的那样，我们还将考虑另一个时间相关函数 $F_{nJ}(k, t)$ ，在进行时间傅里叶变换后其虚部结果为动态磁化率 $\chi(k, \omega)$ ，这与动态结构因子的关系如下

$$Im\chi(k, \omega) = \frac{m\omega}{k} S(k, \omega).$$

所有理论 GCM 复制的时间相关函数中的动态变量（来自 TVE 集合 4）都通过分离的贡献表示自动态本征模 [21, 29]

$$F_{ij}(k, t) = \sum_{\alpha=1}^{N_v} G_{ij}(k) e^{-z_{\alpha}(k)t}, \quad (6)$$

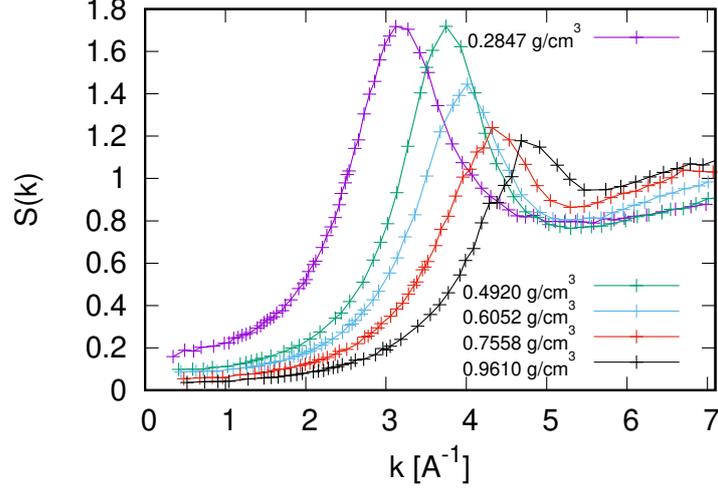


图 1: 氢流体在温度 2500 K 下密度的静态结构因子 $S(k)$ 的演化, 直接由 AIMD 获得为瞬时密度-密度相关性。

其中 $z_\alpha(k)$ 是第 α 个实数 (松弛模式) 或复数 (传播模式) 的本征模, 每个模式贡献的权重系数 $G_{ij}(k)$ 通过相关联的特征向量 [21] 表示。我们将使用表达式 (6) 对 AIMD 派生的时间相关函数与其 GCM 副本进行比较。

对于集体动力学的分析, 需要声速的密度依赖性 c_s 。这个量是宏观流体动力学状态下声音传播的一个特征。另一个量, 高频声速 c_∞ , 反映了声音传播的弹性机制。宏观绝热声速通过在 [30] 中建议的方法计算为

$$c_s = \sqrt{c_\infty^2 - \psi^L(0)/\rho}, \quad (7)$$

, 其中 $\psi^L(0)$ 是应力张量对角分量的静态相关值 $\psi^L(0) = V \langle \bar{\sigma}_{zz} \bar{\sigma}_{zz} \rangle / k_B T$, 其中 $\bar{\sigma}_{zz}(t) = \sigma_{zz}(t) - P$ 是对角分量的应力张量波动部分, P 是压力, V 是模拟系统的体积, 而 k_B 是玻尔兹曼常数。高频声速 c_∞ 在 (7) 中是从波数依赖量 (归一化的电流谱函数的第二个频率矩) 的长波长渐近线估算得出的

$$c_\infty \stackrel{k \rightarrow 0}{=} \frac{1}{k} \left[\frac{\langle \dot{J}^L(-k) \dot{J}^L(k) \rangle}{\langle J^L(-k) J^L(k) \rangle} \right]^{1/2}. \quad (8)$$

结果与讨论

纵向集体激发在氢流体中的分散密度依赖性

静态结构因子 $S(k)$, 在 $T=2500$ K 下的几种氢流体密度通过 AIMD 在采样波数范围内作为瞬时密度-密度相关性获得, 如图 1 所示。主峰的位置为 $S(k)$, 其定义了第一个伪布里渊区 (德拜波数) 作为 $k_D = k_p/2$, 随着密度的增加从最低研究密度下的 $k_p = 3.12 \text{ \AA}^{-1}$ 到最密氢流体的 $k_p = 4.69 \text{ \AA}^{-1}$ 。 $S(k)$ 的主峰振幅随着密度增加而降低, 在最高密度下对应于纯金属单组分 H 流体, 其结构特征不明显, 如 [10] 中通过配对分布函数所报告。

纵向集体激发在四种密度下的色散如图 2 所示。对于纯分子氢流体在 $T=2500$ K 下的色散 $\omega(k)$ 最近有报道见于 [11]。宏观线性色散定律 $\omega_{hyd}(k) = c_s k$ 用一条绿色直线表示, 其中宏观绝热声速 c_s 是从

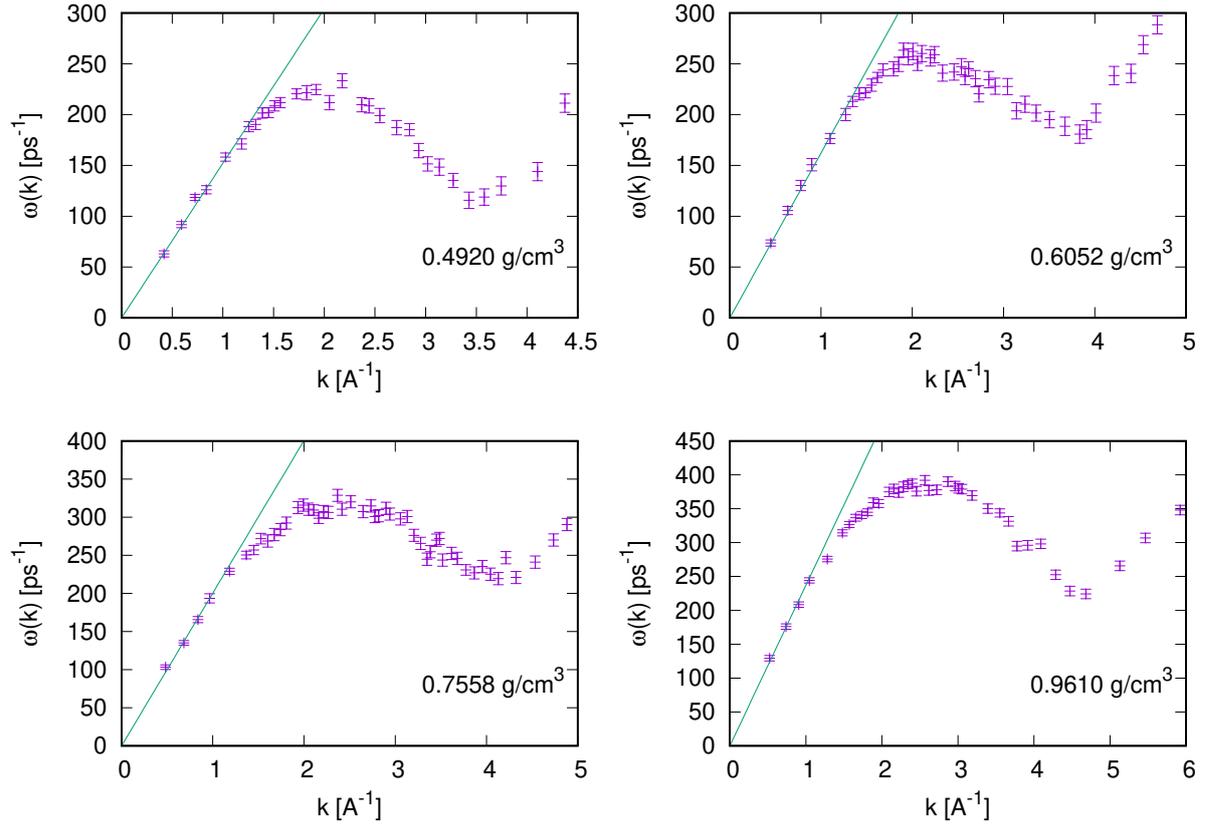


图 2: 氢流体中纵向集体模的展宽, 从纵向电流谱函数 $C^L(k, \omega)$ 的峰位获得, 在温度为 2500K 和不同密度下的结果。直线对应于由公式 7 通过 AIMD 获得的绝热声速 c_s 的水动力展宽定律 $\omega = c_s k$ 。

方程 7 计算得出的。通过与流体力学色散定律进行比较可以估计, 在研究的氢流体中, 典型稠密液体具有的正声波色散实际上不存在。

宏观绝热和高频声速的密度依赖性如图 3 所示。请注意, 绝热和高频声速对应于液体中声波传播的两种不同机制: 一种是由于局部守恒定律产生的宏观效应, 另一种是在介观长度尺度上由微观力作用在粒子上的弹性效应。通常情况下, 绝热声速会随着密度单调增加 [30]。然而, 在液态物质结构转变 (如铷液体 [31] 和钾液体 [32] 中所观察到的) 或金属-非金属转变 (如同在扩展汞 [33, 34] 中一样), c_s 的密度依赖性在过渡区域可能会出现平台甚至最小值。在图 3 中, 可以看到绝热声速的增加和高频率速度 c_∞ 在密度函数中的几乎平坦区域, 在此密度下, 总电荷波动的显著偏差已在 [10] 中报告。

GCM 理论在时依赖相关性分析中的应用

我们在五变量 TVE 动态模型中应用 GCM 方法的应用提供了证据, 表明对于纯分子和纯原子的氢流体, 这种理论方法工作得非常好。在图 4 中, 我们展示了 GCM 表示 (6) 的时间相关函数完美地恢复了 AIMD 派生的密度-密度、密度-电流和电流-电流时间相关函数。

AIMD 导出的时间相关函数的良好恢复应该以相同的精度描述来自不同集体本征模式的部分贡献的相应谱函数。因此, 可以预期 GCM 声学本征模的色散应通过当前谱函数峰值位置以纯粹数值的方

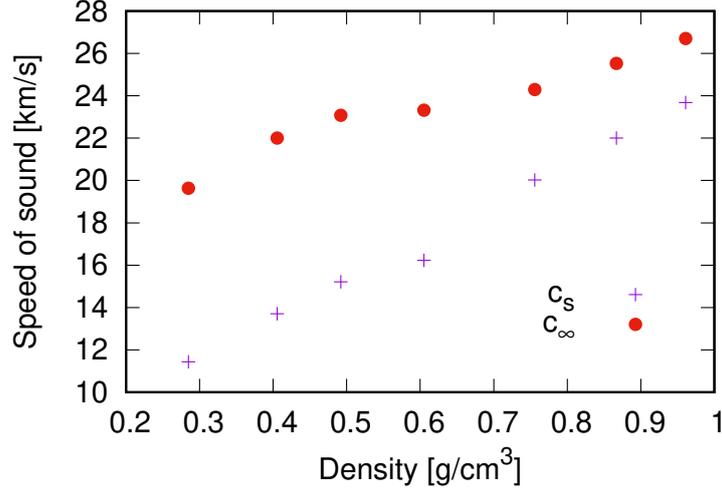


图 3: 宏观绝热 c_s 和高频 c_∞ 声速在 $T=2500$ K 氢流体中的密度依赖性。

式获得的 $\omega(k)$ 色散得到恢复。确实，复共轭的 GCM 声学特征值以形式 [20, 21]

$$z_s(k) = \sigma_s(k) \pm i\omega_s(k),$$

表示，其中实部对应于依赖于 k 的阻尼，虚部则对应于色散定律。我们在图 5 中展示了第一伪布里渊区的声学特征值，并与最高研究密度下的纵向电流谱函数 $C^L(k, \omega)$ 的 AIMD 导出峰值位置进行了比较。此外，在图 5 中，我们展示了分散和阻尼的流体动力学行为，其中后者应遵循 Γk^2 依赖关系，并且在图 5 中可以看到阻尼如何对应于具有阻尼系数 $\Gamma = 24.2 \text{ \AA}^2/\text{ps}$ 的流体动力学定律。对于纯分子氢流体（见参考文献），类似的良好恢复分散 $\omega(k)$ 也是如此。[11]。

然而，在最低（纯粹分子）和最高（纯粹原子）密度之间，五变量 TVE 动态模型无法恢复由 AIMD 导出的时间相关函数。在图 6 中，我们展示了三个由 AIMD 导出的时间相关函数及其 GCM 复制品。这意味着在从分子到原子流体转变的区域存在一些弛豫过程，这些过程不能用 TVE 动态模型来描述。事实上，根据反应流体的水动力学理论 [12, 16]，此类系统具有另一种弛豫模式，这应该反映局部浓度的弛豫（对于我们氢气流体中的 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ 解离情况下的分子和原子单元）。在这种情况下，需要像在二元液体中那样研究时间相关函数。

从反应性氢流体的 AIMD 中分离分子和原子单位

为了使 GCM 描述在流体动力学范围之外反应的 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ 二元液体，必须采样分子和原子组分的部分密度动态变量。这不是一个简单的任务与 AIMD。必须区分简单的分子碰撞和分子分解。在图 7 中，我们展示了两个稳定的 H_2 分子（A-A 和 B-B）如何碰撞，在短时间内（ $\sim 60-70$ 时间步长），不同分子之间的两个氢原子的距离（A-B）与分子内距离相当。因此，为了在 AIMD 的每个时间步骤中分离分子和原子单位，我们检查了所有氢对之间的距离。那些保持在 R_M 距离内的超过连续 70 个时间步长的被认为是分子单元，其余的是原子单元。这种分子/原子单元的选择沿着整个轨迹长度进行。

需要对此方案进行修正以避免分子/原子单位数量的急剧变化。因此我们使用了分子间距离

$$w(r_{12}) = 0.5[1 - \tanh(\frac{r_{12} - R_0}{d})], \quad (9)$$

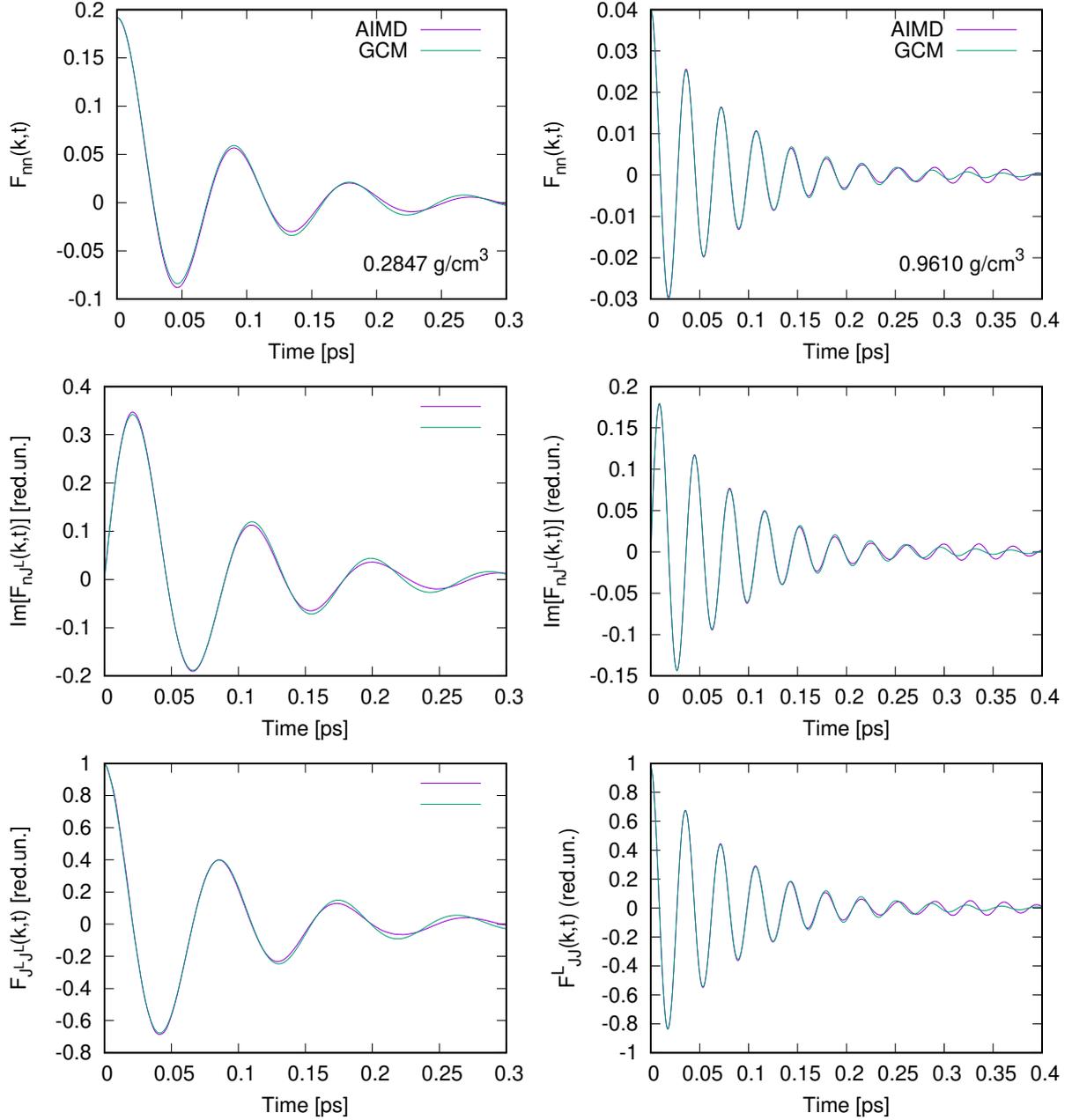


图 4: 良好的 AIMD 衍生时间相关函数恢复通过 5 变量 GCM 理论对于纯分子 H_2 流体 (密度 0.2847 g/cm^3 在 $k = 0.6046 \text{ \AA}^{-1}$) 和纯金属 H 流体 (密度 0.9610 g/cm^3 在 $k = 0.7405 \text{ \AA}^{-1}$)。 $F_{nn}(k, t)$ - 密度-密度相关性, $\text{Im}F_{nJL}(k, t)$ - 时间域中磁化率的虚部, $F_{JLJL}(k, t)$ - 纵向电流-电流相关性。

的模糊阶跃函数, 这使得可以为一对粒子分配分子量 $w(r_{12})$ 和原子量 $1 - w(r_{12})$ 。可以看出, 在图 7 中最大的分子内距离是 $\sim 1.1 \text{ \AA}$, 而在图 9 中的阶跃函数 $w(r_{12})$ 为此粒子对分配的权重几乎等于 1。在分子分解的情况下, 这对粒子的距离 r_{12} 会增加, 导致分子量减少而原子量增加。随着距离的进一步增加, 当 $r_{12} > 1.3 \text{ \AA}$ 这两个粒子完全是原子的。 Hence, the partial density of molecular units is expressed via the sum over all pairs of particles (which were at least 70 consecutive time steps within the distance

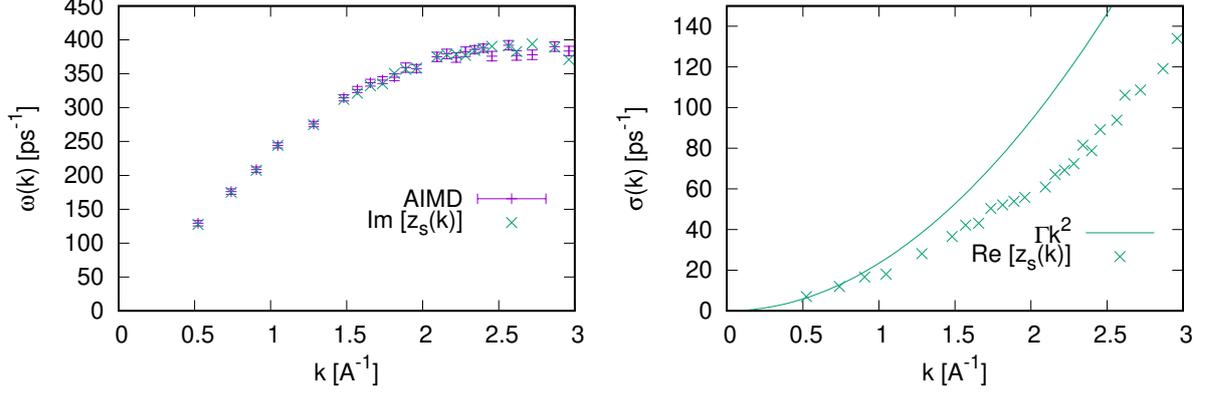


图 5: 对应于原子氢流体中密度为 0.9610 g/cm^3 的传播声模的复本征模式的虚部（色散）和实部（阻尼），这些结果是在五变量 GCM 理论内获得的。

$$R_M = 1.3\text{\AA}$$

$$n_{mol}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{(l,m)} w(r_{lm}) [e^{-ikr_l} + e^{-ikr_m}], \quad (10)$$

while the partial density of atomic units is

$$n_{at}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{(l,m)} [1 - w(r_{lm})] [e^{-ikr_l} + e^{-ikr_m}] + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-ikr_j}. \quad (11)$$

Here, the second term in the right hand side of (11) corresponds to the sum over atomic particles which do not have neighbors within the distance $R_M = 1.3\text{\AA}$. 可以确保总和 $n_{mol}(k, t) + n_{at}(k, t)$ 导致方程 (1) 中所有氢粒子 $n(k, t)$ 的密度相同。我们进行了部分密度-密度和电流-电流时间相关函数的计算，在这种分子/原子部分表示中，并从它们组成总的密度-密度和电流-电流时间相关函数。与基于动态变量 (1) 和 (2) 的密度-密度和电流-电流时间相关函数的比较，如图 9 所示，证明了正确的分解。基于这些分子/原子表示的部分动态变量，可以利用二元液体的八变量 GCM 理论 [27] 进行氢流体在分子到原子流体转变区域特征模式的 GCM 分析。这一 GCM 研究的结果将在其他地方报告。

结论

我们进行了从头算起次分子动力学模拟，针对温度 $T=2500 \text{ K}$ 下的氢流体，并且在覆盖从分子到原子流体转变密度范围的情况下进行。本研究得出的结论如下：

- i. 我们将五变量热黏弹性动态模型成功应用于 AIMD 衍生的时间相关函数分析，并证明了 GCM 特征值正确地恢复了纯分子和纯原子（金属）氢流体中声模的色散；
- ii. 估计出绝热 c_s 和高频 c_∞ 声速随密度的变化，在从分子到原子转变区域呈现出平坦化（且对于 c_∞ 而言几乎为平台）；
- iii. 我们提出了一种计算 AIMD 数据中分子和原子单位部分密度的方法，这使得能够通过 GCM 方法分析二元液体 [27] 的反应流体动力学。

致谢 I.-M.I. 受到乌克兰国家科学院青年团队项目编号 09/01-2024 的支持。计算使用在维也纳大学材料物理研究所开发的从头算总能量和分子动力学程序 VASP（维也纳从头算模拟程序）进行的。[35–37].

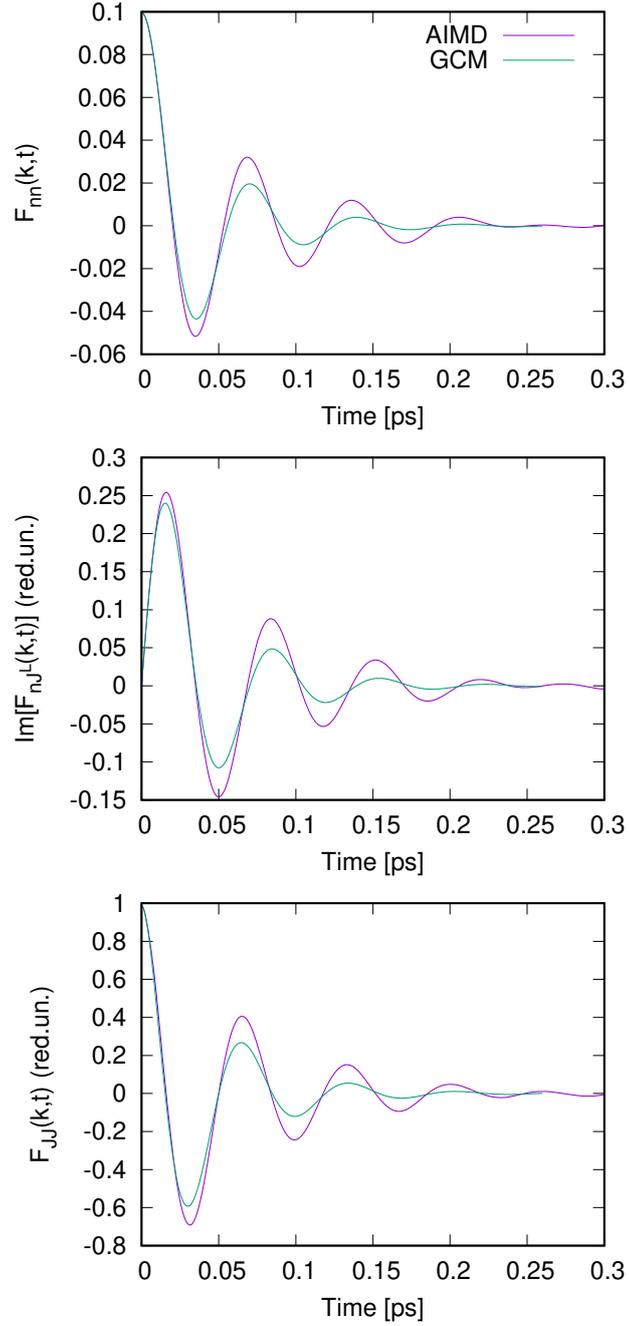


图 6: 氢流体在密度为 0.4920 g/cm^3 (在波数 $k = 0.5924 \text{ \AA}^{-1}$ 处) 从分子到原子流体转变区域中, 由 AIMD 导出的时间相关函数恢复不佳, 通过五变量 GCM 理论。

-
- [1] J.M. McMahon, M.A. Morales, C. Pierleoni, D.M. Ceperley, Rev.Mod.Phys. **84**, 1607 (2012).
 - [2] C. Pierleoni, D.M. Ceperley, B. Bernu, W.R. Magro, Phys. Rev. Lett. **73**, 2145 (1994).
 - [3] W. R. Magro, D. M. Ceperley, C. Pierleoni and B. Bernu. Phys. Rev. Lett. **76**, 1240 (1996).
 - [4] S. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, G. Galli, Nature **431**, 669 (2004).
 - [5] M. Celli, U. Bafle, G.J. Cuello, F. Formisano, E. Guarini, R. Magli, M. Neumann, M. Zoppi, Phys. Rev. B **71**,

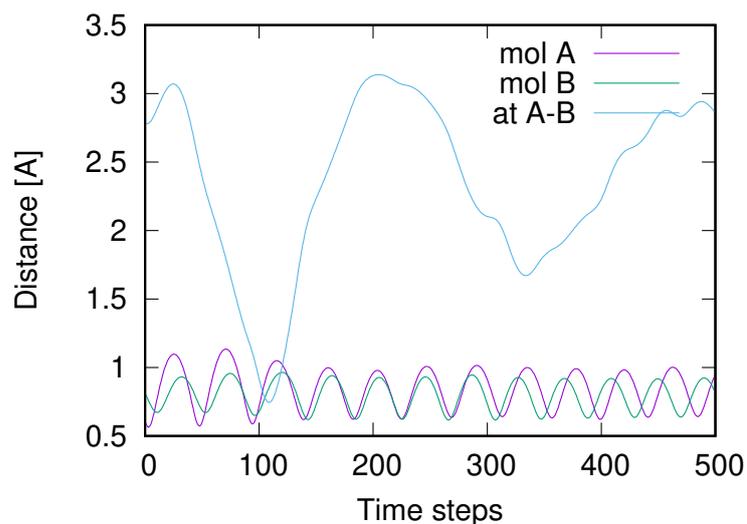


图 7: 相同 (A-A 或 B-B) 和不同 (A-B) 分子间的氢原子运行距离, 显示了两个分子的碰撞。

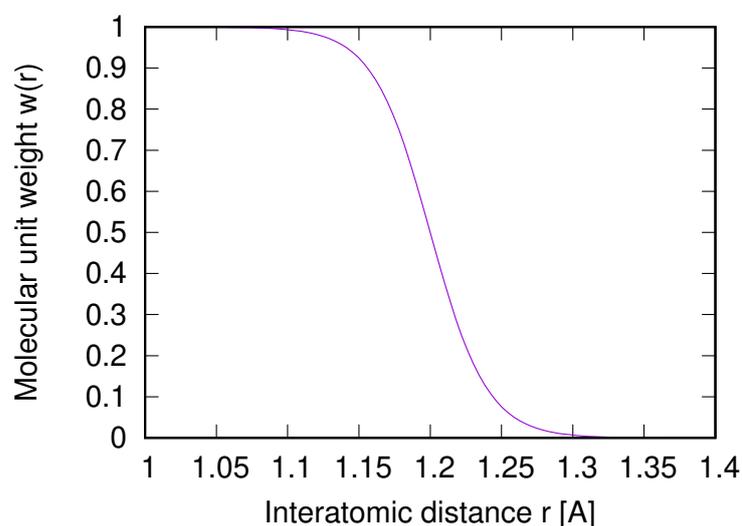


图 8: 权重函数 $w(r)$ 作为分子单元内质子间距离的函数, 方程 9, 参数为 $R_0 = 1.2\text{\AA}$ 和 $d = 0.04\text{\AA}$ 。

014205 (2005)

- [6] M.A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, D.M. Ceperley, PNAS **107**, 12799 (2010).
- [7] J. Chen, X.-Zh. Li, Q. Zhang, M. I. J. Probert, Ch. J. Pickard, R. J. Needs, A. Michaelides, E. Wang, Nature Commun. **4**, 2064 (2013)
- [8] E. Guarini, M. Neumann, U. Bafle, M. Celli, D. Colognesi, E. Farhi, Y. Calzavara, Phys. Rev. B **92**, 104303 (2015)
- [9] S. Bellissima, M. Neumann, U. Bafle, D. Colognesi, F. Barocchi, E. Guarini, J. Chem. Phys. **150**, 074502 (2019).
- [10] T. Bryk, C. Pierleoni, G. Ruocco, A.P. Seitsonen, J. Mol. Liq. **312**, 113274 (2020).
- [11] I.-M. Ilenkov, T. Bryk, J. Phys. Stud. **29**, 2601 (2025).
- [12] B.J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: with applications to chemistry, biology, and physics* (New-York: Dover) (2000).

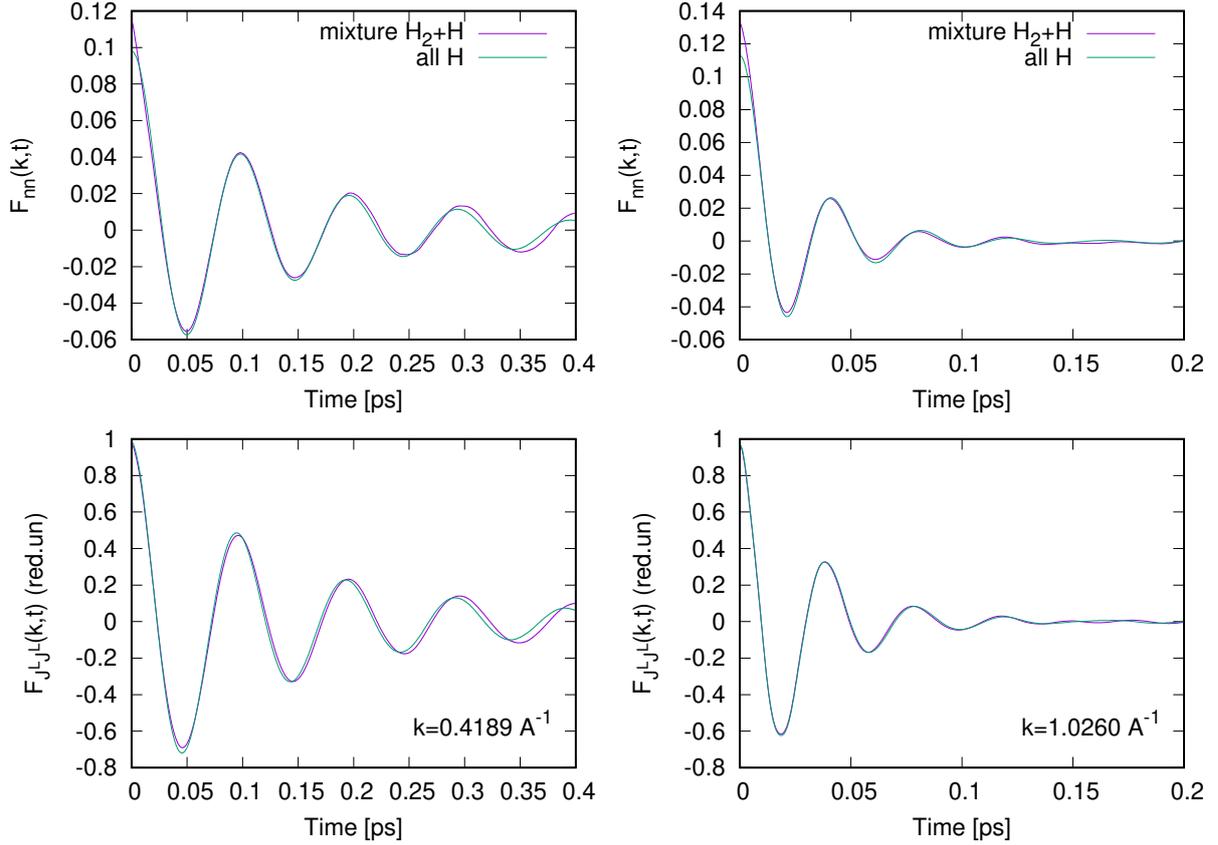


图 9: 分解为分子和原子单元的质量: 密度-密度与纵向电流-电流时间相关函数的比较, 由分子和原子单元的混合物组成 (紫色实线) 以及通过等式 (1) 和 (2) 使用所有氢的标准估计 (绿色线条), 在密度 0.4920 g/cm^3 下及两个波数。

- [13] B.J. Berne, J.M. Deutch, J.T. Hynes, H.L. Frisch. *J. Chem. Phys.* **49**, 2864 (1968).
- [14] H.N.W. Lekkerkerker, W.G. Laidlaw. *Phys. Chem. Liq.* **2**, 225 (1972).
- [15] H.N.W. Lekkerkerker, W.G. Laidlaw. *Phys. Rev. A* **9**, 346 (1974).
- [16] P. Madden, D. Kivelson. *J Stat Phys* **12**, 167 – 204 (1975).
- [17] C. Cohen, J.W.H. Sutherland, J.M. Dautch. *Phys. Chem. Liquids* **2** 213 (1971).
- [18] A.B. Bhatia, D.E. Thornton, N.H. March, *Phys. Chem. Liquids* **4** 97 (1974).
- [19] T. Bryk, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **196**, 65 (2011); **227**, 2689 (2019).
- [20] I.M. deSchepper, E.G.D. Cohen, C. Bruin, J.C. van Rijs, W. Montfrooij, and L.A. de Graaf, *Phys. Rev. A* **38**, 271 (1988).
- [21] I.M. Mryglod, I.P. Omelyan, and M.V. Tokarchuk, *Mol. Phys.* **84**, 235 (1995).
- [22] T. Bryk and I. Mryglod, *Phys. Rev. E* **63**, 051202 (2001).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [25] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [26] T. Bryk and G. Ruocco, *Mol. Phys.* **111**, 3457 (2013).
- [27] T. Bryk, M. Kopcha, G. Ruocco, *J. Mol. Liq.* **387**, 122622 (2023).
- [28] T. Bryk, I. Mryglod, T. Scopigno, G. Ruocco, F. Gorelli, M. Santoro, *J. Chem. Phys.* **133**, 024502 (2010)
- [29] T. Bryk and I. Mryglod, *Phys. Rev. E* **64**, 032202 (2001).
- [30] T. Bryk, G. Ruocco, A.P. Seitsonen, *Sci. Rep.* **13**, 18042 (2023).
- [31] T. Bryk, S. De Panfilis, F.A. Gorelli, E. Gregoryanz, M. Krisch, G. Ruocco, M. Santoro, T. Scopigno, A.P.

- Seitsonen. Phys. Rev. Lett. **111**, 077801 (2013)
- [32] H. Zong, V.N. Robinson, A. Hermann, et al. Nat. Phys. **17**, 955 – 960 (2021).
 - [33] S. Ayrinhac, M. Gauthier, L. E. Bove, M. Morand, G. Le Marchand, F. Bergame, J. Philippe, F. Decremps. J. Chem. Phys. **140**, 244201 (2014).
 - [34] T. Bryk, O. Bakai, A.P. Seitsonen, Condens. Matter Phys. **28**, 23301 (2025).
 - [35] G.Kresse and J.Hafner, Phys. Rev.B **47**, 558 (1993); *ibid.* **49**, 14251 (1994).
 - [36] G.Kresse and J.Furthmüller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
 - [37] G.Kresse and J.Furthmüller, Phys. Rev.B **54**, 11169 (1996).