

УДК 538.953

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ СИСТЕМЫ

© 2007 г. А. Ю. Куксин, Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов

*Московский физико-технический институт (ГУ), г. Долгопрудный
Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Москва*

Поступила в редакцию 04.08.2005 г.

Методом молекулярной динамики рассмотрены метастабильные состояния леннард-джонсовского кристалла и жидкости при различных температурах и давлениях, включая область отрицательных давлений. Проанализирован характер взаимного расположения поверхностей уравнения состояния кристаллической и жидкой фаз в метастабильной области. Определены границы устойчивости метастабильных состояний жидкости и кристалла на фазовой диаграмме. Рассмотрен механизм распада кристалла вблизи границы стабильности. В области вблизи спинодали исследованы стохастические свойства многочастичной системы, рассчитаны время динамической памяти и К-энтропия.

PACS: 64.60.Mу; 64.60.Qb; 64.10.+h

ВВЕДЕНИЕ

Современные экспериментальные методы (воздействие лазерных пучков большой интенсивности на вещество, ударно-волновые эксперименты, наносекундные электровзрывы проволок (подробнее см. в [1–4]) дают возможность изучать твердые тела и жидкости в условиях экстремальных перегревов, сжатий и растяжений. Это стимулирует теоретические исследования, посвященные термодинамике метастабильных состояний вещества [3–6]. Однако объяснение наблюдаемых в экспериментах явлений зачастую затруднительно вследствие их разнообразия и отсутствия простых универсальных модельных представлений для описания конденсированного состояния.

На помощь приходит анализ результатов компьютерного моделирования методами молекулярной динамики (МД) или Монте-Карло (см. [3, 4, 7–28]). Молекулярно-динамический расчет дает возможность получать данные не только о термодинамических свойствах равновесных и неравновесных систем, но и об их структуре, а также изменении свойств в ходе процессов релаксации в метастабильной фазе. Суть метода МД состоит в численном интегрировании классических уравнений движения для многоатомной системы. Выражения для сил межчастичного взаимодействия могут быть выбраны и в простой модельной форме (твердые или мягкие сферы, потенциал Леннарда-Джонса), и в виде полуэмпирических выражений, численные коэффициенты которых подобраны для описания термодинамических свойств конкретных веществ [7, 8].

Метод МД открывает широкие возможности как для анализа общих закономерностей при расчетах с модельными потенциалами [9–11], так и для количественного предсказания термодинамических и кинетических характеристик в областях, с трудом поддающихся прямому измерению [12–14]. Кроме того, для описания отдельных экспериментов (например, плавления металлических фольг под действием лазерного излучения) разрабатываются комбинированные методы, совмещающие атомистический подход молекулярной динамики и континуальное описание распространения электромагнитного поля и релаксации электронной подсистемы [15, 16].

Моделирование леннард-джонсовских систем широко используется при изучении фазовых превращений первого рода, поскольку в системах с таким относительно простым потенциалом взаимодействия воспроизводятся газовая, жидкостная, кристаллическая фазы и наблюдаются фазовые переходы между ними. Кроме того, параметры потенциала могут быть подобраны так, чтобы описывать какое-либо реальное вещество на некотором уровне точности: тогда возможно сопоставление данных, полученных при моделировании с экспериментальными данными. Широкое распространение получило сравнение с аргоном. Оказалось, что компьютерные эксперименты не только качественно, но и количественно достаточно точно описывают свойства простых веществ. Так, леннард-джонсовская система подчиняется законам соответственных состояний для бинадали жидкость–пар простых жидкостей и для линии плавления большинства инертных газов (см., например, [3]).

К настоящему времени получены многочисленные данные по равновесным свойствам отдельных фаз Леннарда-Джонсовской системы: газа, жидкости и кристалла. На их основе вычислены параметры равновесного сосуществования этих фаз. Механизмы фазовых переходов типа плавления и кристаллизации исследуются в разных диапазонах параметров (перегретые, переохлажденные, растянутые состояния) с использованием разных методов: геометрических, флуктуационных и кинетических. Наиболее естественных – геометрических подходов развито много. Таковы, например, непосредственные наблюдения за перестройками структуры в системах с очень большим числом частиц по отдельным ее “снимкам” [17], анализ изменения в укладке атомов с привлечением методов статистической геометрии – по построению многогранников Вороного или тетраэдров Делоне, рассмотрению вида радиальной функции распределения частиц [18]. Развиваются также методы анализа на основе параметра порядка [19, 20]. Флуктуационные подходы основываются на тесной связи флуктуаций плотности в системе с ее устойчивостью по отношению к возмущениям различного вида [21], кинетические – базируются на возможности вычислить при моделировании характерное время жизни системы в определенном макросостоянии и дальнейшем привлечении представлений теории нуклеации [22–25].

В данной статье внимание будет уделено метастабильному продолжению ветвей уравнений состояния кристаллической и жидкой фаз Леннарда-Джонсовской системы за кривые равновесного плавления и кристаллизации, в особенности при отрицательных давлениях. Проанализированы механизмы спонтанного разрушения кристалла вблизи его границы стабильности и выявлены два сценария: плавление и образование пустот в разупорядочивающейся фазе. Обсуждается связь изменения этого механизма с особенностями расположения зоны плавления и границ устойчивости. Анализируются зависимости от числа частиц и радиуса обреза потенциала.

МОДЕЛЬ. МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ДИАГНОСТИКИ

Вопрос о границе устойчивости метастабильных состояний будет рассмотрен на основе моделирования методом молекулярной динамики системы частиц, взаимодействующих друг с другом по потенциалу Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Формула показывает зависимость потенциальной энергии U взаимодействия двух частиц от

расстояния между ними r . В связи с использованием данного потенциала представляется удобным обезразмеривать все величины, выражая их в соответствующих комбинациях параметров потенциала σ , ϵ и массы частиц m в так называемых леннарда-джонсовских единицах. Таким образом, все энергетические величины будут выражаться в единицах ϵ , длины – в σ , давление – в ϵ/σ^3 , а время – в $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$. Численные значения переводных коэффициентов для аргона составляют: $\sigma = 0.3405$ нм, $\epsilon = 119.8$ К, $m = 6.63 \times 10^{-26}$ кг. Соответствующая единица времени в молекулярной динамике $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2} = 2.16$ пс (таков масштаб периодов колебаний атомов в кристалле). Шаг численного интегрирования уравнений Ньютона выбирается при этом в диапазоне 0.0001–0.01 $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$.

Модельная система состоит из N частиц (до 500000). Для каждой из них вычисляются силы, действующие на нее со стороны окружающих частиц и производится пересчет новых скоростей и координат. На каждом шаге по этим значениям вычисляются усредненные по всей системе величины кинетической, потенциальной и полной энергий, средние значения компонент импульса и величина $\sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i, \mathbf{F}_i)$. Здесь \mathbf{F}_i – сила, действующая на i -ю частицу, \mathbf{r}_i – ее координата. Мгновенные значения температуры T находятся как средняя кинетическая энергия, приходящаяся на частицу, а давления p – на основе теоремы вириала

$$T = \frac{2}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}; \quad pV = NkT + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i, \mathbf{F}_i).$$

Полная энергия системы в среднем остается постоянной, компоненты суммарного импульса флуктуируют вблизи нулевых значений.

Основная ячейка, в которой производится расчет, представляет собой куб постоянного объема V с периодическими граничными условиями, предназначенными для снижения поверхностных эффектов, связанных с ограниченным числом частиц, заключенных в ней. Пересекая одну из граней, частица появляется с той же скоростью через противоположную грань. Число частиц в расчетной ячейке постоянно. При наличии в системе периодических граничных условий наряду с частицей рассматриваются также все образы этой частицы в соседних ячейках. Используется метод ближайшего образа: при расчете силы, действующей на i -ю частицу со стороны j -ой, из всех расстояний r_{ij} (между частицами или их образами) выбирается наименьшее. Его и подставляют в формулу для вычисления потенциальной энергии $U(r_{ij})$. Кроме того, на больших расстояниях взаимодействие между частицами становится слабым и с целью ускорения расчета на межчастичных расстояниях r_{ij} , начиная с некоторого так называ-

емого радиуса обрезания R_{cut} , явный учет сил и энергий взаимодействия не ведется. Вместо этого для давления и энергии (на основании упоминавшейся уже теоремы вириала) вводятся постоянные поправки от дальнего окружения, где частицы считаются равномерно распределенными в пространстве (т.е. $g(r) = 1$ при $r > R_{\text{cut}}$, см. также [8]):

$$\Delta p = -\frac{1}{6V} \int_{R_{\text{cut}}}^{\infty} r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \approx -\frac{16\pi\rho^2}{3R_{\text{cut}}^3}.$$

Начальным состоянием при моделировании процесса релаксации кристаллической фазы служит идеальная гранецентрированная кубическая (ГЦК) кристаллическая решетка в растянутом состоянии (постоянная решетки выбирается большей, чем значение, соответствующее нулевому давлению в системе). Начальные скорости частиц задаются в соответствии с распределением, близким к максвелловскому при некоторой температуре. Варьируя начальный запас кинетической энергии, можно при заданной плотности добиться выбранной температуры и нужным образом приблизиться к границе стабильности фазы. Вблизи этой границы время жизни однородного фазового состояния системы мало, она с большой вероятностью будет разрушаться за время молекулярно-динамического расчета, что дает возможность наблюдать процессы, происходящие в ходе спонтанной релаксации вблизи границы устойчивости.

За структурными изменениями в системе удобно следить по изменению параметров, показывающих степень отклонения частиц от своих равновесных положений в узлах идеальной кристаллической решетки. Такими параметрами являются параметр Линдемана $\delta_L = \langle \Delta r^2 \rangle^{1/2} / a$ (отношение среднеквадратичного смещения $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$ частиц из узлов идеальной решетки к постоянной этой решетки a) и отношение четвертого момента смещений частиц к квадрату второго момента $\langle \Delta r^4 \rangle / \langle \Delta r^2 \rangle^2$, которое равно $5/3$ в случае равновесного (гауссового) распределения частиц в пространстве относительно их равновесных положений. На основе этого отношения строят параметр негауссовости

$\alpha_r = \frac{3 \langle \Delta r^4 \rangle}{5 \langle \Delta r^2 \rangle^2} - 1$. Разрушение кристаллической решетки отражается и на виде парной функции распределения частиц $g(r)$.

ИЗОТЕРМЫ И ИЗОХОРЫ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ

Опишем методику продолжения поверхностей уравнения состояния при значительном заходе в метастабильную область и установления положения границ устойчивости твердой и жидкой фаз

на фазовой диаграмме леннард-джонсовской системы. Равновесные макроскопические величины, приписываемые метастабильной фазе, определяются средними значениями на стационарном участке молекулярно-динамической траектории. Метастабильная система может достаточно долго существовать в таком состоянии, сохраняя свою однородность. Усредненные по объему системы величины (кинетическая и потенциальная энергии, давление), рассчитываемые на каждом шаге, флуктуируют при этом около своих стационарных значений. Начальные распределения по скоростям и координатам не являются взаимосогласованными, поэтому стационарному участку при моделировании предшествуют достаточно быстрые релаксационные процессы: установление распределения частиц по скоростям, близкого к максвелловскому с некоторой равновесной температурой, установление корреляции в расположении частиц.

Примеры зависимостей давления от времени для траекторий, соответствующих кристаллическому состоянию с одной и той же температурой $T = 0.5$ на стационарном участке, но разным плотностям, с обозначенными средними значениями приведены на рис. 1а. Видно, что при уменьшении плотности давление сначала быстро снижается, а потом начинает меняться слабее. В нижней части изотермы давление практически не зависит от плотности, изотерма становится пологой, достигая своего минимума. При дальнейшем “растяжении”, увеличении удельного объема для кристаллических систем малого размера могут быть получены точки с несколько возросшим средним значением давления. Однако вдоль таких траекторий мало время жизни системы до нарушения однородности – порядка нескольких леннард-джонсовских единиц времени (кривая б на рис. 1а). Отметим, что это время чрезвычайно быстро уменьшается с ростом удельного объема, тем самым достигается кинетическая граница стабильности.

О границе устойчивости гомогенной фазы можно говорить и с точки зрения термодинамики, где для ее обозначения вводится понятие спинодали. Следуя [3–5], будем понимать ее как границу, на которой обращается в нуль детерминант устойчивости или какая-либо изодинамическая производная:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{C_p} = 0, \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = (\nu \beta_T)^{-1} = 0.$$

Частным случаем этой формулировки и наиболее распространенным критерием определения спинодали служит обращение в ноль производной

давления по плотности на изотерме: $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0$.

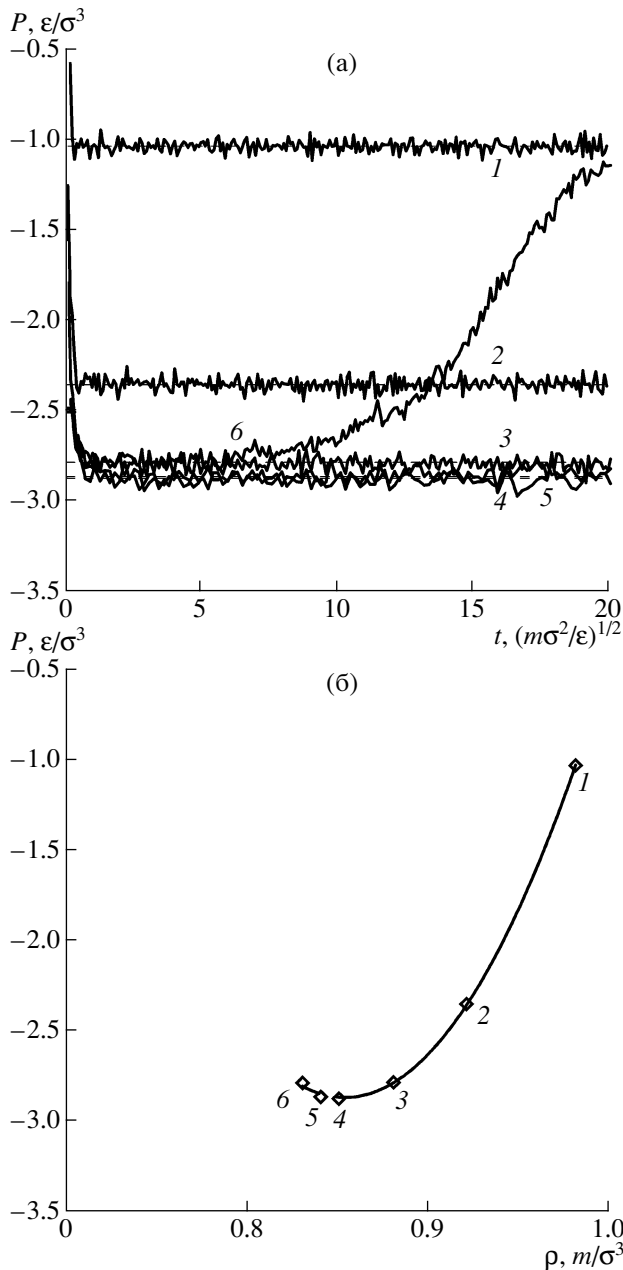


Рис. 1. Пример построения изотермы кристалла по начальным стационарным участкам МД-траекторий для малого числа частиц в расчетной ячейке $N = 4000$ и $R_{cut} = 10$; средняя температура $T = 0.5$; значения плотности: 1 – $\rho = 0.98$, 2 – $\rho = 0.92$, 3 – $\rho = 0.88$, 4 – $\rho = 0.85$, 5 – $\rho = 0.84$, 6 – $\rho = 0.83$; (а) – начальные участки МД траекторий; (б) – зависимость усредненных значений давления от плотности аппроксимирована полиномом.

Точка минимума на изотермах в координатах “давление–плотность” определялась с помощью аппроксимации полиномами второй или третьей степени. Результаты таких построений для обсуждавшейся уже кристаллической изотермы $T = 0.5$ приведены на рис. 1б.

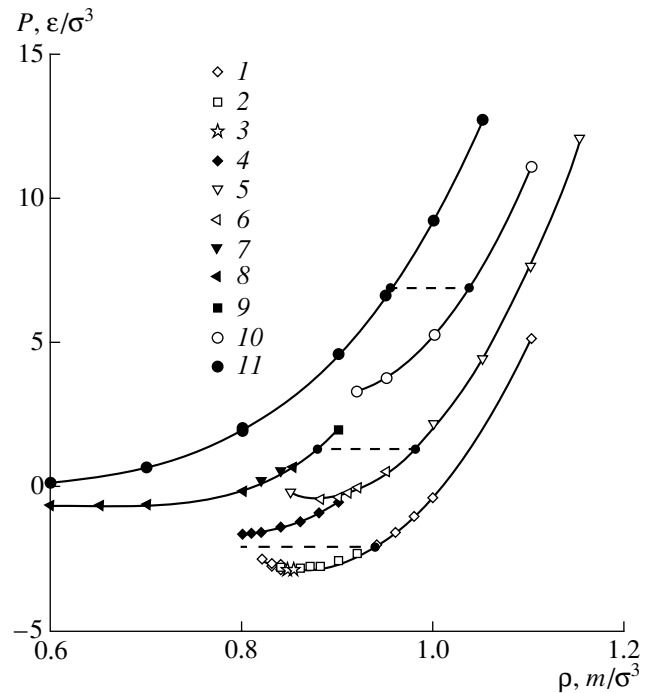


Рис. 2. Взаимное расположение изотерм жидкости и кристалла на фазовой диаграмме p – ρ (сплошные линии). Изотерма $T = 0.5$: 1 – $N = 4000$ (кристалл), 2 – $N = 32000$ (кристалл), 3 – $N = 500000$ (кристалл), 4 – $N = 4096$ (жидкость); изотерма $T = 0.8$: 5 – $N = 4000$ (кристалл), 6 – $N = 32000$ (кристалл), 7 – $N = 4000$ (жидкость), 8 – $N = 32000$ (жидкость), 9 – $N = 27000$ (жидкость); изотерма $T = 1.2$: 10 – $N = 4000$ (кристалл), 11 – $N = 1000$ (жидкость). Штриховые линии – положение равновесия кристалл–жидкость при заданных температурах в соответствии с уравнением Симона.

Аналогичным образом были построены изотермы для жидкости. Различие состояло лишь в выборе начальной конфигурации. Для ее определения проводился предварительный расчет с исходной структурой в виде простой кубической решетки, неустойчивой в случае леннард-джонсовского потенциала. В ходе предварительного расчета она быстро переходила в разупорядоченное состояние, кроме того, необходимая температура достигалась при помощи термостата Берендсена [26]. С полученной таким образом начальной конфигурацией рассчитывается основной стационарный участок МД-траектории, по которому определяются равновесные характеристики метастабильной фазы. На рис. 2 приведены примеры изотерм на фазовой диаграмме p – ρ , полученные описанным выше способом (кривыми показаны аппроксимации полиномами).

Совокупность точек 1, 2 и 3 образует единую изотерму $T = 0.5$ кристалла (при $N = 4000$, 32000 и 500000 соответственно). Таким образом, эти данные демонстрируют независимость средних значений термодинамических величин (в пределах погрешностей их определения) на стационарных

участках траекторий от числа частиц в расчетной ячейке N вплоть до точки спинодали.

Точки 4 принадлежат изотерме $T = 0.5$ жидкости ($N = 4096$). Ряды точек 10 и 11 являются изотермами $T = 1.2$ кристалла ($N = 4000$) и жидкости ($N = 1000$) соответственно. Расчеты во всех случаях проводились с радиусом обрезания $R_{\text{cut}} = 7-10$, так что поправка к давлению в этом диапазоне параметров пренебрежимо мала. Изотерма $T = 0.8$ представлена точками 5-9.

Рассмотрим подробнее, что же все-таки меняется с изменением числа частиц. Точка 9 посчитана при $N = 27000$ для жидкостного начального состояния. Ряды точек 5-8 были посчитаны при начальном состоянии с ГЦК-структурой, но видно, что не все точки “легли” на кристаллическую изотерму. Начиная с некоторой плотности кристаллическая конфигурация полностью спонтанно расплавлялась за первые несколько десятков шагов интегрирования уравнений движения. В результате после усреднения вдоль стационарного участка траектории такие точки (7 и 8) попадали на жидкостную ветвь. Быстрый переход в жидкое состояние для рядов точек 7 и 8 начинается при разных плотностях, что связано с разным числом частиц в расчетной ячейке: $N = 4000$ для набора точек 7 и $N = 32000$ для 8. Действительно, в системе большего размера (набор точек 8) образование зародыша новой фазы критического размера более вероятно и фазовый переход происходит там уже при меньшей степени метастабильности (т.е. при большей плотности, меньшей степени растяжения). Аналогичная картина наблюдается на изотерме $T = 0.5$: точки 2 и 3 (соответственно $N = 32000$ и 500000) не проникают дальше минимума на изотерме, в то время как при малом числе частиц (точка 1) можно наблюдать заход в лабильную область.

Поскольку в системах с малым числом частиц в расчетной ячейке N удается достигнуть минимума и несколько зайти за него, а средние значения макроскопических величин на стационарных участках траекторий с уменьшением N не меняются, величина давления на спинодали определяется достаточно надежно. О точности определения плотности, соответствующей минимуму, можно судить по ширине пологого участка изотермы, где средние величины давления остаются близкими друг к другу вне зависимости от плотности.

Проникновение в область неустойчивых состояний осуществляется для систем с ограниченным числом частиц лишь при существенном заходе в область отрицательных давлений, а значит, и при достаточно низких значениях температуры. Там имеет место замедленная релаксация. Начиная же с температуры $T \approx 0.9$ кристалл даже со сравнительно небольшим числом частиц (порядка нескольких тысяч) распадается (расплавляется)

за очень короткое время при значениях давления и плотности, далеких от минимума на соответствующей изотерме, т.е. еще в метастабильной области. Таким образом, с увеличением температуры точка минимума оказывается недостижимой даже для малых систем, а точность определения положения спинодали существенно ухудшается. Граница стабильности кристалла определяется в этом диапазоне кинетикой процесса нуклеации. Подробнее вопрос об определении границы устойчивости при высоких температурах будет рассмотрен в следующем разделе.

Минимума не удается достигнуть также и на жидкостных изотермах, даже при низкой температуре и значительном отрицательном давлении. По-видимому, скорость релаксации к равновесию в жидкости больше. Сопоставляя взаимное расположение изотерм кристаллической и жидкой фаз, заметим, что существуют области, где они перекрываются. Таким образом, леннард-джонсовское вещество при заданных плотности и температуре может находиться в двух существенно различных метастабильных фазовых состояниях: разупорядоченном и кристаллическом.

Такое перекрытие не имеет места для изотермы Ван-дер-Ваальса в области перехода газ-жидкость. У Френкеля, гипотетически рассматривавшего ван-дер-ваальсовский вариант для плавления, подразумевается, что переход от кристаллической к жидкостной ветви изотермы происходит с приближением к минимуму. Ему соответствует “бесконечно большая сжимаемость тела, которая должна выражаться в бесконечно больших флуктуациях плотности и сопровождаться исчезновением правильного расположения атомов, т.е. аморфизацией структуры тела” (см. [29], с. 150). В молекулярно-динамическом моделировании оказывается, что еще до достижения этой границы устойчивости однородного тела вещество кристаллического и аморфного строения имеет разные термодинамические свойства, корректно описываемые двумя поверхностями уравнения состояния для каждой из гомогенных фаз. Кроме того, тенденция приближения к экстремуму для изотермы жидкости со стороны области сжатия вообще не проявляется. Обсуждаемая картина с невандерваальсовским положением изотерм при фазовом переходе типа плавления имеет достаточно общий характер. Например, в работе [27] такая же ситуация выявляется в системе с потенциалом мягких сфер (данный потенциал соответствует степенному закону отталкивания при отсутствии притяжения).

Естественно, в таком случае уже нельзя говорить об однозначном уравнении состояния простого вещества, охватывающем все три фазы. Соответственно, для фазового перехода кристалл-жидкость нет смысла говорить о построениях Максвелла, а линия равновесного сосуществова-

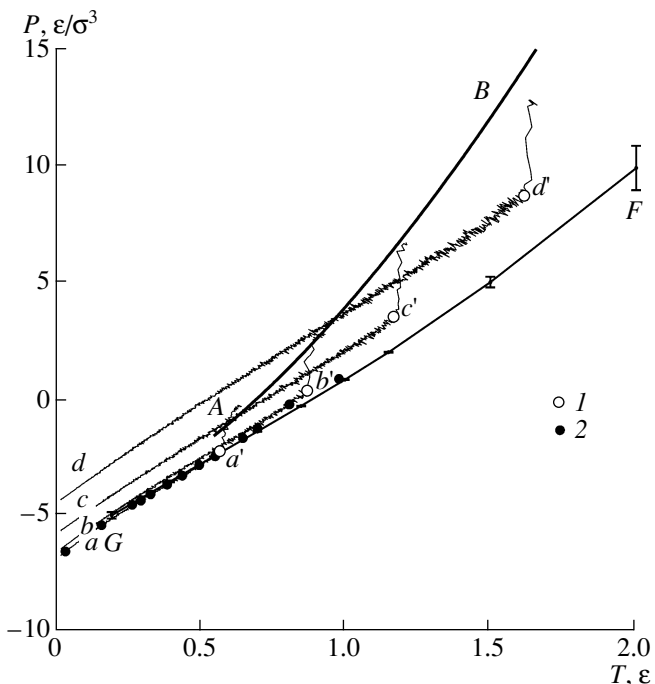


Рис. 3. Определение границ стабильности леннард-джонсовского кристалла по предельным точкам при изохорическом нагреве. Изохоры: aa' – $\rho = 0.85$, bb' – $\rho = 0.90$, cc' – $\rho = 0.95$, dd' – $\rho = 1.00$; точки – граница стабильности кристалла: 1 – предельные точки на изохорах, 2 – на основе экстраполяции изотерм до минимума (данная работа); FG – спинопаль кристалла [9, 10], полученная по экстраполяции изотерм до минимума; AB – кривая равновесного сосуществования кристалл–жидкость по уравнению Симона.

ния этих фаз находится просто из условия равенства химических потенциалов. В данной работе положение фазового равновесия (штриховые линии и соответствующие точки на рис. 2, сплошные кривые AB на рис. 3, 4) определялось на основе уравнения Симона для линии плавления

$$\frac{p}{p_*} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^c - 1. \quad (1)$$

Эмпирические параметры $p_* = 5.08$ (так называемый полюс давления), $c = 1.593$, $T_0 = 0.70$ (температура плавления при $p = 0$) взяты для аргона (они в свою очередь определяются на основе аппроксимации экспериментальных данных (см. [3] и ссылки в этой работе)) и переведены в масштаб леннард-джонсовских единиц.

Отметим интересную особенность изотермы $T = 0.5$, приведенной на рис. 2: пунктирная линия равновесного плавления, начинаясь на кристаллической ветви, проходит ниже границы стабильности жидкости. Таким образом, равновесие кристалл–жидкость не достигается, кривую равновесного плавления необходимо оборвать. Перенесем обсуждение данного вопроса в следующий раз-

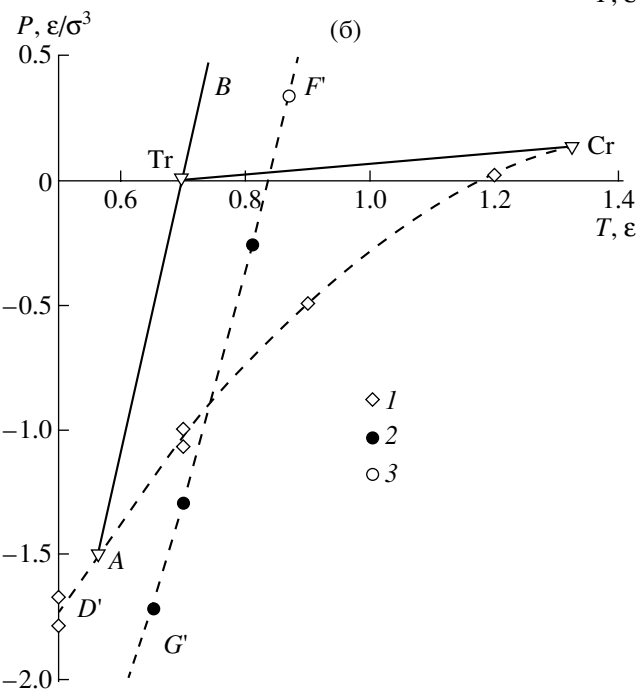
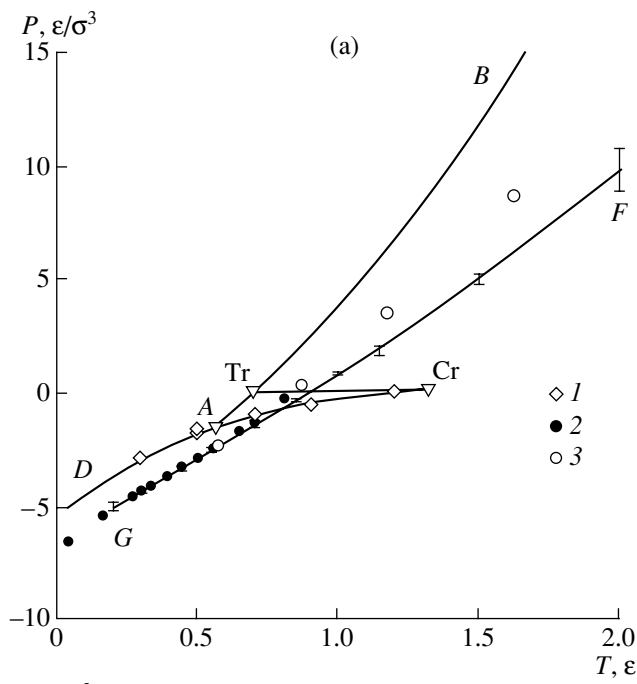


Рис. 4. Положение границ стабильности леннард-джонсовской системы на фазовой диаграмме p – T , оценка разными способами; данная работа: граница стабильности жидкости – 1, граница стабильности кристалла на основе экстраполяции изотерм до минимума – 2 и как предельные точки при изохорическом нагреве – 3; Cr и Tr – соответственно критическая и тройная точки; кривые равновесного сосуществования: AB – кристалл–жидкость (по уравнению Симона), $TrCr$ – жидкость–пар; (а) – спинопали, полученные в [9, 10] по экстраполяции изотерм до минимума: CrD – жидкости, FG – кристалла; (б) – штриховые кривые – аппроксимация точек границ стабильности, полученных в данной работе: CrD' – жидкости, $F'G'$ – кристалла; A – точка встречи кривой равновесия кристалл–жидкость со спинопалью жидкости.

дел, где будет рассмотрено положение границ устойчивости фаз.

**ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ.
ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА**

Вопрос определения границы устойчивости кристалла рассматривался и на основе другого метода [24], в котором потеря устойчивости однородной фазы достигалась в ходе одного молекулярно-динамического эксперимента при изохорическом нагреве такой же системы частиц. При этом температура менялась с заданной скоростью по линейному закону. Начальное состояние в таком случае представляет собой равновесный кристалл. Исследования проводились при достаточно высоких значениях плотности, и при достижении некоторой температуры кристалл расплавлялся. Как в ходе уже обсуждавшихся ранее превращений (спонтанных, при постоянной температуре), так и в данных расчетах усредняемые по всем частицам системы макропараметры резко изменялись в момент фазового перехода. Предельные квазиравновесные параметры, достигнутые в однородной фазе до момента фазового перехода, дают кинетическую оценку положения искомой границы стабильности. Несколько квазиравновесных изохор aa', bb', cc', dd' (плотности $\rho = 0.85, 0.90, 0.95, 1.00$ соответственно) с отмеченными на них предельными точками l приведены на рис. 3. Разброс мгновенных значений температуры и давления отражает масштаб возрастающих при нагревании флуктуаций в системе. Отметим, что полученные изохоры на плоскости p - T близки к прямым линиям.

Для удобства сопоставления разных оценок положения границы стабильности они нанесены на фазовую диаграмму давление-температура (рис. 4). Точки – данные авторов: граница стабильности жидкости и два варианта оценки границы стабильности кристалла. На рис. 4а показано положение спинодалей, полученных в [9, 10] по экстраполяции изотерм до минимума. Данные разных расчетов хорошо согласуются друг с другом в области низких температур как для кристаллической, так и жидкой фаз.

Полученные авторами данные по пределу, достижимому на изохорах (точки 3), начинают расходиться с данными [9, 10] по экстраполяции производной $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T$ к нулю (линия FG) только для кристалла при положительных давлениях и больших температурах. В этой области минимум на изотермах не достигается и граница устойчивости определяется кинетическим критерием. Физически это может означать неустойчивость кристалла по отношению к сдвигу: обращение в ноль модуля сдвига, а не модуля всестороннего сжатия,

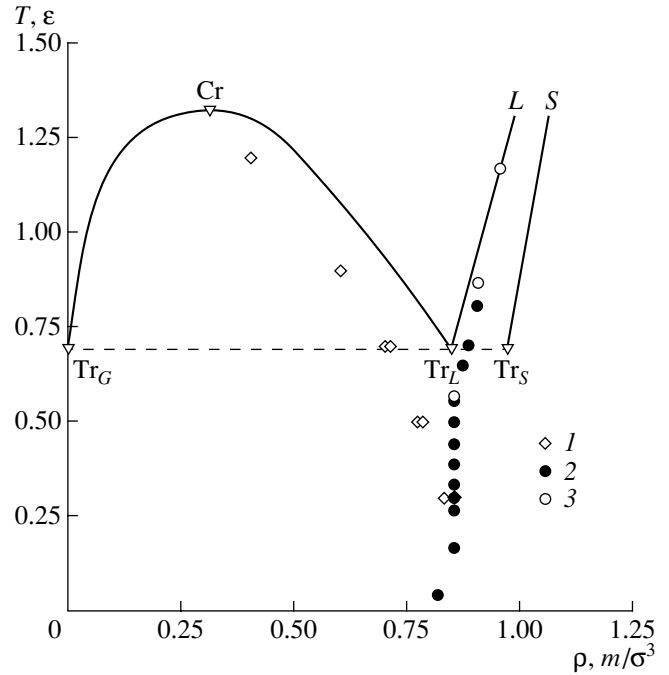


Рис. 5. Фазовая диаграмма T - ρ леннард-джонсовской системы. Оценки положения границ стабильности из данной работы: 1 – жидкости (на основе экстраполяции изотерм до минимума), 2 – кристалла (на основе экстраполяции изотерм до минимума), 3 – кристалла (предельные точки при изохорическом нагреве); Cr и Tr_G, Tr_L, Tr_S – соответственно критическая и тройная точки; кривые равновесного сосуществования: Tr_GCrTr_L – бинадаль пар-жидкость, Tr_L – линия кристаллизации, Tr_S – линия плавления.

имеющее место при низких температурах. Дополнительным фактом, подтверждающим недостижимость спинодали в смысле $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$, служат взаимное расположение и вид изохор и границы устойчивости. Известно, что спинодаль, определяемая условием $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$, является одновременно огибающей системы изохор (спинодаль и изохоры, приближающиеся к ней, должны в общих точках иметь одновременно еще и общую касательную, см. [4]). На рис. 3 видно, что ситуация близка к таковой для изохоры aa' ($\rho = 0.85$). Изохоры кристалла при больших плотностях лежат существенно дальше от предполагаемой спинодали, так что говорить о равенстве их наклонов затруднительно.

На рис. 4б приведена увеличенная центральная часть рис. 4а. Штриховые кривые – аппроксимация границ стабильности, полученных в данной работе для жидкости и кристалла. В координатах p - T видно, что спинодали кристалла и жидкости пересекаются при $T \approx 0.75$. На плоскости T - ρ они

также пересекаются (серии точек 1 и 2, 3 на рис. 5, сплошные линии показывают здесь положение бинодали пар-жидкость $Tr_G Cr Tr_L$, линий кристаллизации $Tr_L L$ и плавления $Tr_S S$), но уже при другой температуре $T \approx 0.3$. Кажущееся противоречие легко объясняется свойством кристалла и жидкости описываться двумя различными поверхностями в пространстве $T-p$. Действительно, в точке на рис. 4 температуры и давления вещества на границе стабильности фаз совпадают, в то время как плотности этих фаз различны (см. положение границ устойчивости при $T \approx 0.75$ на рис. 5). Таким образом, границы стабильности кристаллической и жидкой фаз представляют собой непересекающиеся линии в трехмерной картине в координатах $T-p$, а пересекаются лишь их проекции на разные плоскости. Сами поверхности уравнений состояния также не пересекаются, однако происходит их сближение по плотности с понижением температуры. Обращаясь еще раз к рис. 5, можно отметить, что граница устойчивости кристалла при растяжении в широком диапазоне низких температур лежит в районе $p \approx 0.85$.

Накопленные данные свидетельствуют об обрыве линии равновесного плавления в низкотемпературном пределе. Речь, однако, идет не об особенностях типа критической точки, в которой совмещаются спинодали и линии равновесия двух фаз, а о достижении границы устойчивости одной из них непосредственно в точке равновесия. Иными словами, ниже (например, по давлению) на линии равновесного плавления одной из фаз уже не с чем сосуществовать (см. $T = 0.5$ на рис. 2), а значит, само понятие фазового равновесия утрачивает в этом случае свой смысл. На обсуждаемых фазовых диаграммах леннард-джонсовской системы такая ситуация имеет место при пересечении линии плавления и границы устойчивости жидкой фазы (см. рис. 4, 5) при температуре $T \approx 0.6$ (точка А на рис. 4). При более низкой температуре метастабильность кристалла нужно понимать уже только относительно потери сплошности. Этот любопытный сценарий поведения линии фазового равновесия при $T \rightarrow 0$ обсуждался ранее для разных систем, например в работах [30, 31], и получил название спинодального распада зоны плавления [30].

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КРИСТАЛЛА И ЖИДКОСТИ

Имея в виду сказанное выше о взаимном расположении области плавления и границ устойчивости, можно рассматривать два сценария распада кристалла вблизи границы его устойчивости. Первый сценарий – расплавление (образование областей жидкой фазы) реализуется при больших температурах, причем как при положительных, так и при отрицательных давлениях (см., напри-

мер, изотерму $T = 0.8$ на рис. 2, где наблюдается переход кристаллической системы на жидкостную ветвь при $p < 0$). Второй же проявляется при переходе через упомянутую выше точку встречи линии равновесного плавления со спинодалью жидкости, следовательно, при отрицательных давлениях, т.е. растяжении. Поскольку жидкостная фаза оказывается в этом случае нестабильной, метастабильность кристалла проявляется в потере сплошности: со временем в разупорядочивающейся фазе происходит образование полости.

Спонтанная релаксация в кристалле наступает не сразу. Начальный стационарный участок традиционно интерпретируется как время ожидания появления зародыша критического размера. Далее зародыш жидкой фазы быстро растет, снимая внутренние напряжения в кристалле, давление при этом резко увеличивается, температура уменьшается. Действительно, в жидкости по сравнению с кристаллом той же плотности большее число частиц находится на близких расстояниях друг от друга, а именно близкие пары частиц дают основной вклад в потенциальную энергию, следовательно, средняя потенциальная энергия возрастает, а кинетическая убывает, если полная средняя энергия сохраняется.

При малой исходной степени метастабильности (растяжения) система может плавиться не целиком. В результате в ячейке получают сосуществующие кристалл и жидкость, соотношение объемов которых меняется с изменением начальной плотности. Тенденция к разупорядочению, расплавлению части кристалла на начальном этапе его спонтанной релаксации наблюдалась авторами при всех температурах. Это фиксируется как визуально по расположению частиц, так и по изменению парной функции распределения $g(r)$ (интенсивность дальних пиков уменьшается, сами они несколько уширяются).

Отличие релаксации растянутого кристалла при втором сценарии от простого расплавления состоит в том, что при пониженных температурах в разупорядочившемся зародыше появляется и стремительно разрастается несплошность. С образованием полости осязаемое число частиц, находившихся близко, оказывается на больших расстояниях друг от друга, что приводит к уменьшению средней потенциальной энергии и росту кинетической. Следовательно, не только давление, но и температура при образовании внутренних пустот растут. В системе большого размера до момента снятия напряжения успевают появиться несколько полостей. После релаксации вещество представляет собой гетерогенную систему с остатками кристаллической фазы, расплавом и полостями. Соотношение их размеров существенно зависит от степени метастабильности исходного кристалла. С уменьшением температуры объем образующе-

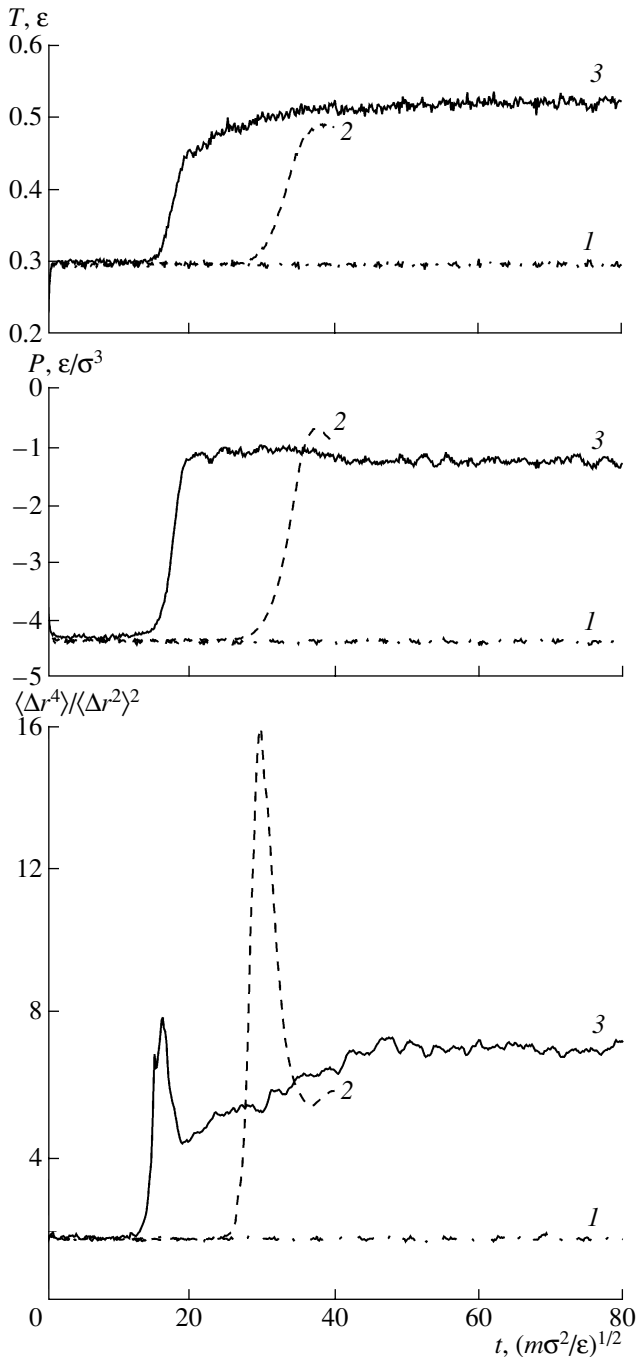


Рис. 6. Изменение усредненных по объему ячейки температуры, давления и структурного параметра (степени отклонения от равновесного гауссова распределения по смещениям частиц из узлов идеальной решетки) при построении изотермы кристалла $T = 0.3$: 1 – $\rho = 0.83$, $N = 4000$; 2 – $\rho = 0.83$, $N = 32000$; 3 – $\rho = 0.82$, $N = 4000$.

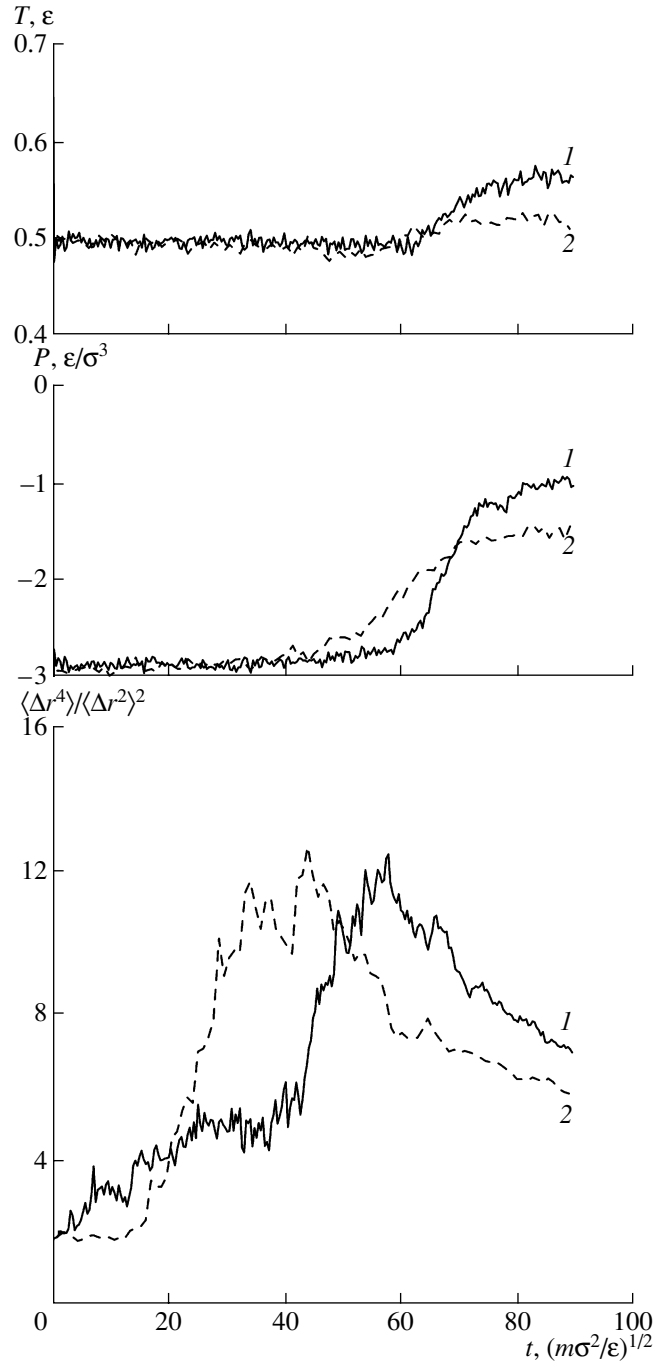


Рис. 7. Изменение усредненных по объему ячейки температуры, давления и структурного параметра (степени отклонения от равновесного гауссова распределения по смещениям частиц из узлов идеальной решетки) при построении изотермы кристалла $T = 0.5$: 1 – $\rho = 0.84$, $N = 4000$, $R_{cut} = 10$; 2 – $\rho = 0.84$, $N = 4000$, $R_{cut} = 2.5$.

гося в ходе релаксации вещества с аморфной структурой заметно уменьшается.

Обращаясь к вопросу о распаде кристалла непосредственно на границе его стабильности или даже за ней (устоявшийся термин “спинодальный распад” обозначает совокупность процессов, про-

исходящих именно в таких системах), рассмотрим подробно, что же представляют собой псевдостационарные участки соответствующих молекулярно-динамических траекторий.

Проанализируем примеры на рис. 6 и 7 (температуры $T = 0.3$ и $T = 0.5$ соответственно). На кри-

вых 1 и 2 достигаются минимальные значения давления для каждой из этих изотерм, а кривые 3 на рис. 6 демонстрируют пример несколько большего давления при увеличившемся растяжении (плотность системы в данном случае меньше, чем для 1 и 2). Кривые 1 и 2 рис. 6 получены для систем с одинаковой плотностью, но разным числом частиц в расчетной ячейке. Как уже упоминалось, изменение числа частиц N в расчете не приводит к существенному изменению средних значений энергий и давления на начальном участке, где система однородна. Но при увеличении размера системы уменьшается время до начала структурных изменений – фазового превращения. В системе с большим числом частиц за время расчета фазовое превращение уже происходит, а в меньшей системе еще не успевает наступить. Таким образом, использование малого числа частиц дает возможность “заглянуть” в область лабильных состояний. Результаты расчетов свидетельствуют, что при увеличении размеров системы приближение к спинодали и проникновение за нее становятся невозможными.

Аналогичным образом проявляется и изменение радиуса обрезания потенциала R_{cut} , что видно из рис. 7. Кривые 1 и 2 представляют результаты расчетов для систем с одинаковыми плотностями, но при разных значениях радиуса обрезания: $R_{\text{cut}} = 10$ и 2.5 соответственно. Различие проявляется во времени начала структурных изменений: отношение четвертого момента к квадрату второго момента распределений смещений частиц из узлов идеальной кристаллической решетки в одном случае начинает сильно меняться сразу с началом расчета, в другом – несколько позже.

Изменения эти осуществляются ступенчато: структурный параметр на начальном этапе переходит от одного квазистационарного значения к другому. Небольшое число частиц при этом уходит из своих равновесных положений к соседним узлам кристаллической решетки. Однако на средних значениях температуры и давления до какого-то момента такие явления не сказываются. Со временем наступает нестационарный режим: значительное число частиц покидает узлы решетки, в одном или нескольких местах развиваются зародыши неупорядоченной фазы, внутри которых и появляются полости. Такие же изменения в структуре системы наблюдались ранее и в случае моделирования спонтанного расплавления кристалла при положительных давлениях и, соответственно, при более высоких температурах, когда значительные отклонения от равновесного распределения частиц в пространстве могли начинаться намного раньше изменения макропараметров. При низкой температуре времена начала изменений различных величин, наоборот, близки, что видно из рис. 6.

Вышесказанное, а также обсуждавшийся уже факт о возможности проникновения за спинодали только для кристаллической фазы (причем тем больше, чем меньше температура и внутреннее давление) указывают на то, что в кристалле фазовое превращение оказывается “замороженным” в отличие от более текучей жидкости. Медленность спиноподобного распада кристаллической фазы в области отрицательных давлений может быть обусловлена скоростью занятия системой фазового объема (подробнее см. следующий раздел). С точки зрения происходящих в объеме кристалла структурных изменений до и после пересечения спиноподобной границы принципиального различия обнаружено не было. Представляется разумным следующий сценарий релаксации всесторонне растянутой однородной кристаллической системы вблизи ее спиноподобной границы. В метастабильном кристалле происходит флуктуационное появление зародышей жидкой фазы. Достигнув некоторой критической величины, они необратимо охватывают все больший объем системы. Кристалл разупорядочивается, переходит в жидкость соответствующей плотности, по крайней мере, частично. А если для образовавшейся жидкости достигается граница устойчивости, то жидкость быстро релаксирует (поскольку скорость релаксации в жидкой фазе выше, чем в кристаллической) из сильно растянутого состояния с большими флуктуациями плотности. В результате в ней образуются полости, а дальнейшая релаксация идет через промежуточные состояния – гетерогенные структуры.

СТОХАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА И ЖИДКОСТИ

Система уравнений Ньютона экспоненциально неустойчива для системы, состоящей более чем из двух частиц (см., например, [32]). Иначе говоря, траектории такой системы $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t)\}$ для различных начальных условий со временем расходятся в фазовом пространстве. При численном интегрировании указанных уравнений в случае моделирования методом молекулярной динамики расхождение расчетной и истинной траекторий за счет неизбежно возникающих при этом погрешностей численного счета также происходит экспоненциально быстро. Параметром, определяющим степень неустойчивости (скорость разбегания первоначально близких фазовых траекторий), является К-энтропия (энтропия Крылова–Колмогорова, усредненный по фазовому пространству максимальный показатель Ляпунова). В рамках метода молекулярной динамики ее определяют по изменению во времени, например, следующей величины:

$$\langle \Delta V^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i^{(1)}(t) - \mathbf{v}_i^{(2)}(t))^2,$$

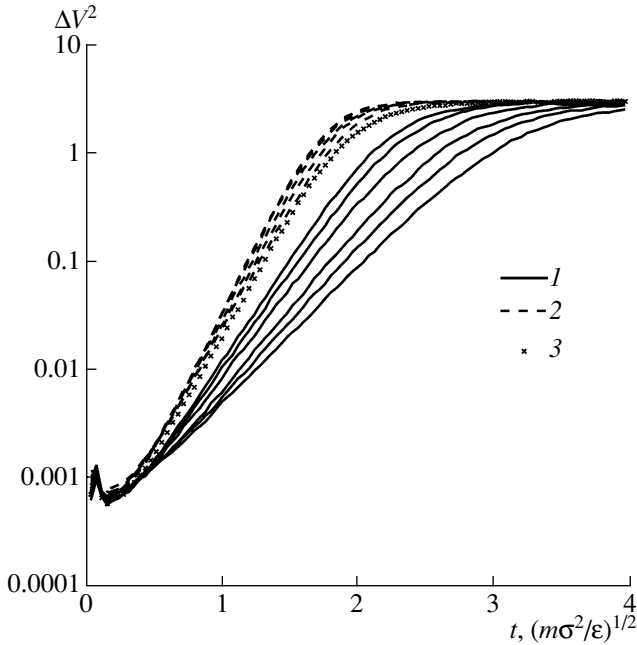


Рис. 8. Усредненные по системе ($N = 4000, R_{\text{cut}} = 10, T = 0.5$) различия скоростей частиц в совпадающие моменты времени, рассчитанные при одинаковых начальных условиях с разными шагами численного интегрирования: 1 – равновесный кристалл, $\rho = 0.84 - 0.94$; 2 – равновесная жидкость, $\rho = 0.81 - 0.90$; 3 – неравновесный кристалл, $\rho = 0.82$ (в процессе расчета происходит релаксация).

т.е. усреднением по системе N частиц квадрата разницы скоростей в совпадающие моменты времени, рассчитанных из одинаковых начальных условий с разными шагами численного интегрирования. До выхода на уровень насыщения $2\langle v^2 \rangle$ во временной эволюции присутствует экспоненциальный участок (см. рис. 8), откуда и вычисляется значение К-энтропии

$$\langle \Delta V^2(t) \rangle \propto \exp(Kt).$$

Помимо этого, время выхода данной величины на насыщение характеризует время “забывания” начальных условий, для которого вводят понятие времени динамической памяти t_m (более подробно см. в [28]).

На рис. 9 представлены зависимости К-энтропии системы от плотности при различных фазовых состояниях и температурах, рассчитанные на равновесных участках кристаллической (1, 2, 3) и жидкой (4, 5, 6) фаз. Время динамической памяти оказывается существенно меньшим в жидкости, а К-энтропия, наоборот, меньше для кристалла. На рис. 8 наклоны “жидкостных” линий меньше отличаются друг от друга, чем наклоны “кристаллических”, К-энтропия в жидкости меняется слабо. Рис. 9 демонстрирует изменение К-энтропии системы в зависимости от близости ее к границе

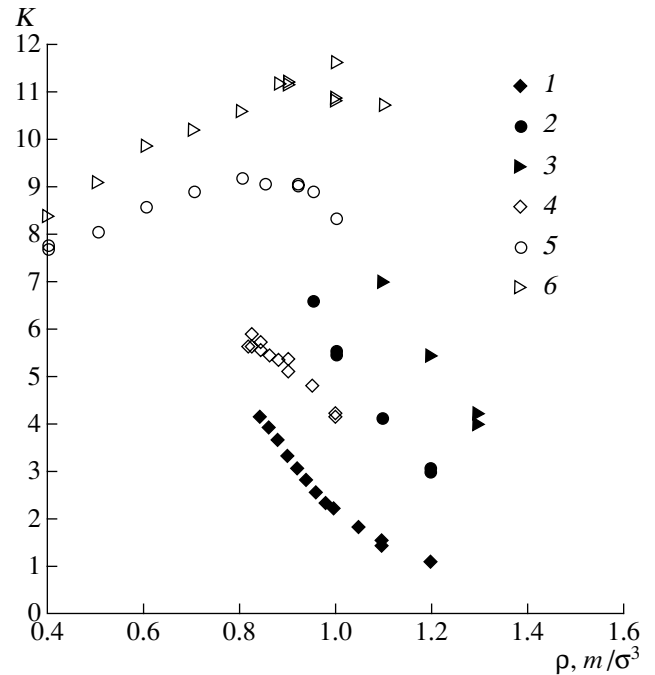


Рис. 9. Зависимость К-энтропии от плотности ρ при различных температурах. Кристалл: 1 – $T = 0.5$, 2 – $T = 1.2$, 3 – $T = 2.0$; жидкость: 4 – $T = 0.5$, 5 – $T = 1.2$, 6 – $T = 2.0$.

стабильности, в данном случае от плотности. Спинодали как жидкости, так и кристалла проходят со стороны малой плотности и “обрывают” соответствующие кривые $K-\rho$. В случае кристалла К-энтропия меняется монотонно и возрастает с приближением к спинодали. Для жидкости рассматриваемая зависимость оказывается немонотонной: при достаточно высоких температурах К проходит через максимум.

Время жизни системы до ее разрушения (появления зародыша критического размера) может быть очень большим (десятки и сотни тысяч шагов интегрирования) и чаще всего превышает время динамической памяти системы. Тогда и проявляется свойство систем многих частиц к разбеганию траекторий при незначительном изменении начальных условий. Поэтому время жизни на отдельно взятой МД-траектории, конечно же, случайно и меняется с изменением начального микросостояния, шага численного интегрирования, численной схемы. Более того, процесс разрушения кристалла на столь больших временах можно считать случайным Пуассоновским процессом, вероятность появления зародыша сверхкритических размеров пропорциональна отрезку времени наблюдения за системой. Поэтому для каждой области фазового пространства можно, варьируя шаг или незначительно меняя начальные условия, набрать статистику по временам распада и определить характерное время жизни гомогенной фазы, связанное с близостью этой области к

границе устойчивости системы. На этом и базируются кинетические методы исследования стабильности систем. Такой метод в применении к перегретому кристаллу подробно изложен в [23, 24].

Привлекая интерпретацию К-энтропии как скорости заполнения фазового пространства в результате перемешивания траекторий системы, можно объяснить упоминавшуюся замороженность распада кристаллического состояния в области значительных отрицательных давлений и низких температур. Значения К-энтропии кристалла малы именно в этой области (см. рис. 9), следовательно, занятие фазового пространства происходит там медленно. Время ожидания критической флуктуации, ведущей к росту новой фазы, оказывается в этом диапазоне температур большим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метастабильные продолжения T - p -поверхностей уравнения состояния леннард-джонсовского кристалла и жидкости имеют вид, соответствующий тому, что вещество при заданных плотности и температуре может находиться как в кристаллическом, так и жидком состояниях.

Результаты работы показывают, что в области высоких давлений спинодаль леннард-джонсовского кристалла определяется потерей устойчивости по отношению к сдвигу, а при отрицательных давлениях – условием обращения в ноль модуля всестороннего сжатия.

Проанализированы микроскопические механизмы распада метастабильных и лабильных состояний кристалла. Выделено два сценария разрушения: (а) – плавление в области высоких температур, (б) – аморфизация с одновременным образованием пустот в разупорядочивающейся фазе при более низкой температуре и значительном отрицательном давлении. Смена механизма, по-видимому, обусловлена достижением зоной плавления области неустойчивости жидкости.

С использованием различных методов диагностики показана псевдостационарность лабильных состояний кристалла при низких температурах и отрицательных давлениях. Имеет место медленная релаксация, не изменяющая сразу значений макроскопических величин, но выявляющаяся на микроскопическом уровне. Поскольку с ростом размеров системы вероятность возникновения критической флуктуации возрастает, с увеличением числа частиц в объеме вещества проникновение в область лабильных состояний становится невозможным.

Рассчитана зависимость К-энтропии кристалла и жидкости вблизи границы устойчивости.

Достоверность результатов проверяется по отсутствию зависимости от числа частиц и радиуса обрезания потенциала.

Авторы выражают признательность В.Г. Байдакову и С.П. Проценко за полезные обсуждения и интерес к данной работе. Расчеты выполнены на вычислительном кластере ФМБФ МФТИ, предоставленном Немецкой службой академических обменов (DAAD). Авторы благодарят за поддержку Фонд некоммерческих программ “Династия”. Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17065-а, программе фундаментальных исследований РАН № 14 “Исследования вещества в экстремальных условиях” (раздел 1) и Межсекционной программе ОЭММПУ РАН “Интегрированные модели физической механики”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kanel G.I., Razorenov S.V., and Fortov V.E.* Shock-wave Compression and Tension of Solids at Elevated Temperatures: Superheated Crystal States, Pre-melting, and Anomalous Growth of the Yield Strength // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V. 16. № 14. P. S1007.
2. *Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 407 с.
3. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
4. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
5. *Новиков И.И.* Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. 165 с.
6. *Новиков И.И.* Уравнение Гиббса для критических фаз как основа общей теории критических явлений // *ТВТ*. 2003. Т. 41. № 4. С. 511.
7. *Белащенко В.К.* Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) // *УФН*. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
8. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
9. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* Спинодаль и линия плавления леннард-джонсовского кристалла при отрицательном давлении // *ДАН*. 2005. Т. 402. 6. С. 754.
10. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* Singular Point of a System of Lennard-Jones Particles at Negative Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95(1). P. 015701.
11. *Жуховицкий Д.И.* Поверхностное натяжение границы раздела пар–жидкость с конечной кривизной // *Коллоидный журнал*. 2003. Т. 65. С. 480.
12. *McBride C., Vega C., Sanz E., Abascal J.L.F.* Formation of High Density Amorphous Ice by Decompression of Ice VII and Ice VIII at 135 K // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 23. P. 11907.

13. *McBride C., Vega C., Sanz E. et al.* The Range of Meta Stability of Ice-water Melting for Two Simple Models of Water // *Molecular physics*. 2005. V. 103. № 1. P. 1.
14. *Zubov V.I., Caparica A.A.* A Statistical Mechanical Study of Thermodynamic Properties of Solid Sodium under Pressure Based on an Effective Interionic Potential // *International Journal of Modern Physics B*. 2004. V. 18. № 15. P. 2185.
15. *Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А. и др.* Разрушение твердой пленки в результате действия ультракороткого лазерного импульса // *Письма в ЖЭТФ*. 2003. Т. 77. С. 731.
16. *Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* Combined Atomistic-continuum Modeling of Short-pulse Laser Melting and Disintegration of Metal Films // *Phys. Rev. B* 2003. V. 68. № 15. P. 064114.
17. *Belak J.* On the Nucleation and Growth of Voids at High Strain-rates // *J. of Computer-Aided Materials Design*. 1998. V. 5. P. 193.
18. *Voloshin V., Naberukhin Yu.* Homogeneity Loss Phase Transition in Packing of Lennard-Jones Atoms under Density Decreasing // *J. Mol. Liq.* 1999. 82. P. 19.
19. *Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S.* Quantification of Order in the Lennard-Jones System // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 5. P. 2256.
20. *Lynden-Bell R.M.* A simulation of Induced Disorder, Failure and Fracture of Perfect Metal Crystals under Uniaxial Tension // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. V. 7. P. 4603.
21. *Байдаков В.Г.* О механизме формирования зародышей новой фазы в области сильной метастабильности // *ДАН*. 2004. Т. 394. № 2. С. 179.
22. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* Компьютерное моделирование нуклеации в растянутой жидкости // *ДАН*. 2004. Т. 394. № 6. С. 752.
23. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Гомогенная нуклеация в перегретом кристалле. Молекулярно-динамический расчет // *ДАН*. 2002. Т. 386. № 3. С. 1.
24. *Norman G.E., Stegailov V.V.* Simulation of Ideal Crystal Superheating and Decay // *Molecular Simulation*. 2004. V. 30. P. 397.
25. *Бажиров Т.Т., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Кавитация и область устойчивости жидкого свинца при отрицательных давлениях. Исследование методом молекулярной динамики // *ДАН*. 2005. Т. 405. № 3. С. 325.
26. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
27. *Кривогуз М.Н., Норман Г.Э.* Спинодаль перегретого твердого металла // *ДАН*. 2001. Т. 379. № 2. С. 177.
28. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Стохастические свойства молекулярно-динамической леннарджонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // *ЖЭТФ*. 2001. Т. 119. С. 1011.
29. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
30. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.* Спинодальный распад зоны метастабильного плавления в пределе нулевой температуры // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. 2003. 3. С. 20. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/003.pdf>.
31. *Понятовский Е.Г.* Псевдокритическая точка на кривой плавления метастабильной фазы // *Письма в ЖЭТФ*. 1997. Т. 66. Вып. 4. С. 260.
32. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984.