

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В. В. Жаховский*, С. И. Анисимов

*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 26 сентября 1996 г.

Методом молекулярной динамики исследуется высокотемпературное испарение простой жидкости. Взаимодействие атомов описывается потенциалом Ленарда-Джонса (6–12). Проведенное моделирование показывает, что в испарении важную роль играют флуктуации энергии связи в поверхностном слое, благодаря которым значительный вклад в испаренный поток вносят атомы, кинетическая энергия которых одного порядка со средней тепловой. Такой механизм испарения существенно отличается от традиционного [1], основанного на предположении, что испаряются только частицы с энергиями порядка энергии связи, т. е. много большими средней тепловой. Исследована структура переходного слоя между объемными газовой и жидкой фазами, вычислены флуктуации потенциальной энергии и парные корреляционные функции в объемных фазах и переходном слое. Найдена функция распределения атомов по скоростям при испарении в вакуум.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема испарения конденсированного вещества относится к числу классических. Она представляет принципиальный интерес и важна для многих приложений в научных исследованиях и технике. Интенсивному исследованию этой проблемы в последние годы способствовала разработка эффективных методов генерации высоких плотностей энергии, основанных на использовании лазерного излучения и мощных пучков частиц. Полученный таким образом обширный экспериментальный материал обычно интерпретируется на основе весьма упрощенных теоретических моделей (см., например, [1–3]). При этом процессы, происходящие в газовой фазе, где важную роль играют кинетические эффекты [4–6], изучены гораздо более основательно, чем процессы в конденсированной фазе и межфазном переходном слое. Вместо анализа последних в большинстве работ используется простейшая одночастичная модель, рассматривающая испарение как выход наиболее быстрых атомов из потенциальной ямы, глубина которой равна средней энергии связи U_0 . Чтобы вычислить поток испаренного вещества, нормальная к границе фаз компонента скорости v_z интегрируется по «хвосту» максвелловского распределения с $v_z > \sqrt{2U_0/m}$. Такая модель является, очевидно, слишком упрощенной. В действительности для атомов, находящихся в поверхностном слое и вносящих основной вклад в испаренный поток, энергия связи U не является фиксированной величиной, а зависит от ближайшего окружения данного атома. Она равна U_0 только по порядку величины. Существенно также следующее обстоятельство. Поверхностный атом с энергией связи U до перехода в газовую фазу совершает в среднем

*e-mail: zvv@hedric.msk.su

$\exp(U/kT)$ колебаний, т. е. остается в связанном состоянии в течение времени порядка $\tau \exp(U/kT)$, где τ по порядку величины равно обратной дебаевской частоте. При температурах $kT \ll U$ это время много больше характерного времени изменения энергии связи атома U (т. е. времени порядка τ , за которое происходит заметная перестройка ближайшего окружения поверхностного атома). Таким образом, процесс испарения должен рассматриваться как коллективный. Вследствие флуктуаций энергии связи в поверхностном слое образуются атомы или группы атомов, для отрыва которых необходима энергия на частицу, значительно меньшая, чем U_0 , и время жизни которых в связанном состоянии в поверхностном слое оказывается порядка τ . Эти атомы с кинетической энергией порядка средней тепловой вносят существенный вклад в поток испаренного вещества. Здесь можно сделать следующее замечание. Если предположить, что основной вклад в испаренный поток вносят частицы, принадлежащие «хвосту» максвелловского распределения, то можно было бы ожидать, что испарение будет приводить к обеднению поверхностного слоя конденсированной фазы быстрыми частицами. В таком случае возникает сложный вопрос о механизме заполнения «хвоста» быстрыми частицами. Вопрос этот обсуждался в ряде работ, но не получил удовлетворительного решения. Обсуждаемый здесь флуктуационный механизм испарения свободен от этой трудности.

При температурах, меньших критической, граница между жидкой и газовой фазами хорошо определена: изменение плотности в направлении максимального ее градиента происходит на длине порядка межатомного расстояния в жидкости. Эта граница имеет сложную форму, изменяющуюся со временем. Длинноволновые возмущения границы представляют собой известные капиллярные волны с законом дисперсии $\omega^2 = \gamma k^3 / \rho$, где γ — поверхностное натяжение и ρ — плотность жидкости [12]. Искривление границы фаз при распространении волны приводит к изменению энергии связи атомов на величину порядка $\gamma k n^{-1/3}$, где n — плотность числа частиц в жидкости. Эта величина становится сравнимой со средней энергией связи U_0 при длинах волн порядка межатомного расстояния. Численные расчеты [11] показывают, что при достаточно высоких температурах заметную амплитуду имеют возмущения межфазной границы с длиной волны порядка $(5-8)d$, где d — среднее межатомное расстояние. Эта длина волны в несколько раз превышает толщину самой границы. Возмущения границы увеличивают усредненную по поверхности толщину переходного слоя, которая тоже оказывается много больше толщины границы. Возбуждение коротковолновых поверхностных мод внутри переходного слоя приводят к образованию на фазовой границе участков с большой локальной кривизной, которые вносят значительный вклад в поток испаренных атомов. Заметим, что при длинах волн, в несколько раз превышающих межатомные расстояния, движения нескольких соседних атомов коррелированы между собой, поэтому наряду с испарением отдельных атомов можно ожидать отрыва от поверхности небольших кластеров. Такие кластеры наблюдались в молекулярно-динамических расчетах [11].

Реальная структура поверхностного слоя испаряющейся жидкости должна оказывать существенное влияние на взаимодействие атомов пара с поверхностью жидкости. В исследованиях поверхностных явлений на границе раздела между конденсированным веществом и газом значительное место традиционно занимают расчеты таких величин, как коэффициенты аккомодации и коэффициенты отражения атомов. Обычно такие расчеты носят модельный характер и проводятся для плоской стационарной границы раздела. Ввиду сложности, зависящей от времени структуры переходного слоя между

жидкостью и паром применимость результатов такого рода исследований к реальной границе жидкость-пар вызывает сомнения. Процессы в переходном слое определяют характер распределения испаренных атомов по скоростям, от которого, в свою очередь, зависят скачки газодинамических величин в кнудсеновском слое вблизи границы фаз. При решении уравнения Больцмана для кнудсеновского слоя функция распределения атомов, испускаемых поверхностью, обычно предполагается максвелловской (с температурой равной температуре жидкости и плотностью числа частиц равной плотности насыщенного пара при этой температуре) для $v_z < 0$ (ось z направлена от жидкости к газу) [4–10]. Это граничное условие строгим образом не выводилось. Оно представляется правдоподобным в случае плоской границы фаз, но не очевидно в общем случае. Молекулярно-динамическое моделирование дает некоторое представление о том, насколько оно близко к действительности для реальной границы.

В настоящей работе выполнено численное моделирование испарения жидкости методом молекулярной динамики и сделана попытка рассмотреть отмеченные выше вопросы о механизме интенсивного испарения, структуре переходного слоя между жидкостью и ее паром, распределении испаренных атомов по скоростям. Статья построена следующим образом. В разд. 2 описана модель и изложены некоторые методические вопросы. Разд. 3 посвящен моделированию равновесия между жидкостью и паром в замкнутом объеме, а разд. 4 — неравновесному испарению в вакуум.

2. МОДЕЛЬ

Будем рассматривать систему из N частиц, помещенных в параллелепипед с размерами $L \times L \times 2L$, называемой далее молекулярно-динамической ячейкой. Взаимодействие между i -ой и j -ой частицами будем описывать потенциалом Ленарда-Джонса:

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 \right], \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между частицами, а ϵ и σ — параметры потенциала. Чтобы разделить систему на жидкую и газовую фазы по оси z , введем дополнительный потенциал, действующий на систему со стороны одной из граней параллелепипеда — дна молекулярно-динамической ячейки $z = -L$:

$$u_b(z_i) = 4\epsilon_b \left[(\sigma/(L + z_i))^{12} - (\sigma/(L + z_i))^6 \right]. \quad (2)$$

Для моделирования испарения в вакуум и в замкнутый объем на противоположной грани ячейки $z = L$ вводится отталкивательный потенциал, играющий роль крышки молекулярно-динамической ячейки

$$u_c(z_i) = 4\epsilon_c \left[\sigma/(L - z_i) \right]^{12}. \quad (3)$$

При закрытой крышке $\epsilon_c = \epsilon$, при открытой — $\epsilon_c = 0$. В плоскости xy на систему налагаются условия периодичности с периодом L . Тем самым для каждой частицы с радиусом-вектором \mathbf{r}_i , находящейся в основной ячейке, вводится бесконечное число образов с радиусами-векторами $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$, где \mathbf{n} — целочисленный вектор в плоскости xy : $\mathbf{n} = \{l, m, 0\}$. Расстояние между i -ой и j -ой частицами определяется при этом по правилу

$$r_{ij} = \min (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|),$$

где минимум берется по всем векторам \mathbf{p} .

Моделирование системы методом молекулярной динамики основывается на решении уравнений движения частиц, составляющих систему. В качестве уравнений движения удобно выбрать $3N$ уравнений Ньютона, которые не содержат первых производных по времени:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где силы \mathbf{f}_i определяются дифференцированием потенциалов (1)–(3).

Для решения таких уравнений были разработаны (в основном, в связи с задачами небесной механики) специальные численные методы [13]. В настоящей работе для интегрирования уравнений движения (4) был применен (по-видимому, впервые в практике молекулярно-динамических расчетов) явный метод Штермера восьмого порядка. Выбор этого метода вместо более простых схем, традиционно используемых в молекулярно-динамическом моделировании [14], обусловлен необходимостью расчета траектории системы в течение длительного промежутка времени, поскольку установление термодинамического равновесия в двухфазной системе происходит гораздо медленнее, чем в однофазной. Применение метода высокого порядка позволяет, при сохранении заданной точности, использовать в несколько раз больший шаг по времени и тем самым ускорить расчет и уменьшить накопление ошибок. Отметим, что это утверждение справедливо для достаточно плотных систем, когда число принимаемых в расчет частиц-соседей велико и основная доля времени ($> 90\%$) тратится на расчет межчастичных расстояний и сил. Поэтому повышение порядка используемого явного метода интегрирования незначительно увеличивает компьютерное время, затрачиваемое на один шаг интегрирования (не более чем на 10% в нашем случае), но позволяет существенно увеличить размер самого шага интегрирования по времени (примерно в 4 раза). Таким образом, в случае большого числа учитываемых соседей (плотные системы, дальнедействующие потенциалы) применение явного метода Штермера восьмого порядка дает ускорение расчета по сравнению с обычными методами примерно в 3–4 раза. Значительное увеличение объема используемой при этом оперативной памяти компьютера в настоящее время не является актуальной проблемой. Расчетная формула, используемая при интегрировании уравнений движения, не зависит от скорости частиц и имеет вид

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + \frac{h^2}{60480} \sum_{j=0}^7 a_j \ddot{x}_{n-j}. \quad (5)$$

Здесь n — номер временного шага, h — длина шага интегрирования по времени, а величины a_j приведены ниже.

j	0	1	2	3	4	5	6	7
a_j	88324	-121797	245598	-300227	236568	-117051	33190	-4125

Чтобы упростить написание, в формуле (5) выписаны только x -компоненты вектора \mathbf{r} . Форма (5) сохраняется для y - и z -компонент. Очевидно, что для молекулярно-динамических экспериментов одной формулы (5) недостаточно, поскольку требуется также знание скоростей $\dot{\mathbf{r}}_i$ всех частиц на каждом шаге времени для вычисления

физических величин, которые зависят от скоростей частиц. Нами была выведена и использована следующая формула:

$$-\dot{x}_{n+1} = \frac{1}{2h}(x_{n+1} - x_{n-1}) + \frac{h}{3}(\ddot{x}_{n+1} + 2\ddot{x}_n). \quad (6)$$

Основное отличие (6) от обычных конечно-разностных оценок первой производной заключается в использовании для повышения точности вторых производных. Этот подход представляется естественным, поскольку используются значения уже вычисленных для (5) ускорений. Следует подчеркнуть, что формула (6) не используется в процессе интегрирования уравнений движения (4) по методу (5). Поэтому ошибка оценки (6) влияет только на значения зависящих от скоростей физических величин (типа кинетической энергии), вычисленных на n -ом шаге.

При выполнении расчетов удобно использовать безразмерные переменные. Общепринятым является выбор σ в качестве единицы длины, ε в качестве единицы энергии и величины $\tau = \sigma \sqrt{m/48\varepsilon}$ в качестве единицы времени. В дальнейшем, если не указаны явно размерности, будут использоваться эти единицы. Например, температура в безразмерных единицах будет выражаться формулой

$$T = \frac{16}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = 16 \langle v^2 \rangle.$$

Для перехода к размерным величинам надо воспользоваться параметрами потенциала Ленарда-Джонса конкретного вещества. Например, для аргона можно использовать $\sigma = 3.405 \cdot 10^{-8}$ см, $\varepsilon = 1.653 \cdot 10^{-14}$ эрг = 119.8 К, тогда единица времени $\tau = 3.114 \cdot 10^{-13}$ с.

Чтобы начать интегрирование уравнений (4), необходимо задать начальные координаты и скорости всех частиц. Для этого частицы располагались в узлах простой кубической решетки внутри куба $L \times L \times L$ у дна молекулярно-динамической ячейки. Скорости частиц выбирались равными по модулю $v = \sqrt{T/16}$ и случайно распределенными по направлениям. Заметим, что результаты расчета не зависят от способа задания начальных условий. Как показали проведенные молекулярно-динамические эксперименты, максвелловское распределение в двухфазной системе устанавливается гораздо быстрее, чем достигается равновесие между фазами. Чтобы привести систему в равновесное состояние с заданной температурой, на начальном этапе моделирования приходится применять масштабирование скоростей и демпфирование колебаний центра масс вдоль оси z . После этого начального этапа следует более короткий промежуточный этап, на котором система не подвергается внешним воздействиям и переходит в стационарное состояние. При этом происходит небольшое изменение температуры. Критерием завершения обоих этапов служит постоянство температуры вдоль оси z и малость флуктуаций центров масс всей системы и газовой и жидкой фаз в отдельности. Отметим, что z -компонента полного импульса системы не сохраняется, поэтому флуктуации положения центра масс всей системы неизбежны и отражают флуктуации плотности частиц.

Основная трудность молекулярно-динамического моделирования связана, как известно, с тем, что для расчета сил, действующих на частицы, необходимо на каждом шаге по времени вычислять все расстояния между частицами. Число таких расстояний равно $N(N-1)/2$, поэтому объем вычислений растет пропорционально N^2 . Наиболее удачный способ избежать квадратичного роста времени счета с увеличением числа

частиц был предложен Верле [15]. Он состоит в определении матрицы ближайших соседей, которые только и учитываются при вычислении межчастичных расстояний. С этой целью вводятся радиус обрезания взаимодействия r_c и радиус горизонта r_g . Частицы, находящиеся от данной на расстоянии, не превышающем r_g , считаются ее ближайшими соседями. Во взаимодействии участвуют только частицы из сферы взаимодействия $r_{ij} < r_c$. Частицы, расположенные между сферами с радиусами r_c и r_g , образуют буфер, между которым и сферой взаимодействия происходит обмен частицами. Матрица соседей обновляется через каждые k шагов по времени. Чтобы даже быстрые частицы не могли преодолеть буфер за время kh , где h — шаг по времени, в [15] было предложено выбрать радиус горизонта равным

$$r_g = r_c + sk\langle v \rangle h, \quad (7)$$

где $\langle v \rangle$ — среднеквадратичная скорость частиц и параметр $s \approx 5.3$. В описанный классический алгоритм в данной работе были введены два новых элемента. Во-первых, частицы j , выходящие в течение времени kh за радиус горизонта i -й частицы, исключались из числа ее ближайших соседей до следующего обновления матрицы соседей. Эта процедура позволила ускорить работу программы примерно на 10% и дала возможность использовать формулу (8). Во-вторых, мы полагали, что r_g не является постоянной величиной, как это считалось в [15], а зависит от скорости частицы и структуры ее ближайшего окружения. Мы полагали, что $r_g(i)$ увеличивается с ростом скорости частицы v_i , уменьшается с увеличением числа частиц N_i внутри радиуса обрезания i -ой частицы и уменьшается по мере приближения к моменту обновления матрицы соседей. Указанным условиям удовлетворяет эмпирически подобранная зависимость

$$r_g(i, m) = r_c + (k - m)\langle v \rangle h \left(3 + \frac{v_i^2}{\langle v^2 \rangle} \right) \frac{4}{1 + CN_i/r_c^3}, \quad (8)$$

где $m = 0, \dots, k - 1$ — число шагов по времени прошедших с момента последнего обновления матрицы соседей, $(k - m)$ — число шагов по времени до обновления матрицы соседей, v_i — модуль скорости i -ой частицы, C — эмпирическая постоянная. Путем предварительных расчетов подбиралось максимальное значение постоянной C , при котором не наблюдалось случаев пробивания буфера внешними частицами. В наших расчетах было принято значение $C = 0.88$. Если использовать параметры нашей модели $N_i \approx 100$, $r_c = 3.2$, то при $m = k/2$, $v_i = \langle v \rangle$ получается значение параметра $s \approx 2.2$. Это приводит к уменьшению числа соседей (при $k = 16$, $\langle v \rangle = 1/4$, $h = 1/32$) по сравнению с (7) примерно в 1.5 раза. Эта оценка позволяет заключить, что определение радиуса горизонта по формуле (8) существенно повышает эффективность алгоритма по сравнению с исходным определением [15]. Более того, вследствие своей чувствительности к локальному значению плотности числа частиц формула (8) дает определенные преимущества при моделировании двухфазных систем. Следует отметить, что формула (8) не является оптимальной с точки зрения минимизации числа ближайших соседей. Этот вопрос требует специального исследования, и мы не будем его касаться в данной статье.

3. РАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

В этом разделе мы приведем результаты молекулярно-динамического моделирования равновесной двухфазной ленард-джонсовской системы. Система приводилась в

Таблица 1

Параметры закрытых двухфазных систем

T	0.7250 ± 0.0058	0.7952 ± 0.0063	0.897 ± 0.007	0.991 ± 0.008
n_l	0.8060	0.7722	0.7164	0.6582
n_g	0.004886	0.009655	0.02367	0.04687
u_l	-5.423 ± 0.5796	-5.146 ± 0.6070	-4.713 ± 0.6463	-4.285 ± 0.6845
u_g	-0.05292 ± 0.1364	-0.09212 ± 0.1741	-0.2282 ± 0.2851	-0.4263 ± 0.4013
ϵ_l	1.087 ± 0.8874	1.190 ± 0.9721	1.346 ± 1.099	1.486 ± 1.214
ϵ_g	1.107 ± 0.8991	1.232 ± 1.002	1.329 ± 1.077	1.474 ± 1.200

равновесное состояние с заданной температурой, затем ее физические характеристики вычислялись путем усреднения вдоль фазовой траектории на поверхности постоянной энергии, т.е. моделировался микроканонический ансамбль. Как уже отмечалось, мы будем пользоваться молекулярно-динамическими единицами. Во всех случаях число частиц в основной ячейке равнялось $N = 8000$, ячейка имела размеры $L \times L \times 2L$ с $L = 25.1984$. Шаг интегрирования составлял $h = 0.03125$, радиус обрезания $r_c = 3.2$. Укажем для справок размерные значения молекулярно-динамических единиц в случае аргона (атомная масса 40): единица скорости $v_0 = 1093.3$ м/с, единица плотности числа частиц $= 1.6825$ г/см³. Единицы длины, времени и энергии были приведены выше. Некоторые результаты расчетов суммированы в табл. 1. Для жидкой и газовой фаз (индексы l и g соответственно) приведены значения плотности n_l и n_g , средней потенциальной энергии на частицу u_l и u_g , средней кинетической энергии ϵ_l и ϵ_g при различных температурах (после знака \pm даны значения средней квадратичной флуктуации). Как легко видеть, для флуктуаций кинетической энергии с высокой точностью выполняется равенство

$$\langle (\langle \epsilon \rangle^2 - \epsilon^2) \rangle = \frac{2}{3} \langle \epsilon \rangle^2,$$

что свидетельствует о термодинамическом равновесии в системе. Можно также отметить малую величину флуктуаций температуры ($\approx 0.8\%$) вследствие большого числа частиц. Это оправдывает принятую постановку задачи, основанную на использовании NVE -ансамбля без искусственных процедур поддержания постоянной температуры. Зависимость от времени «мгновенной» температуры, определяемой соотношением (7), показана на рис. 1.

Чтобы определить зависимость среднего значения некоторой физической величины f от координаты z , молекулярно-динамическая ячейка разбивалась на 512 слоев толщиной $\delta z = 2L/512$ и суммировались значения величины f (которая зависит от координат и скоростей частиц) по всем частицам, попадающим в данный слой. Результат затем делился на полное число частиц, попавших в слой. Рассчитанные таким способом профили плотности числа частиц при разных температурах показаны на рис. 2. Как было описано в предыдущем разделе, вблизи дна ячейки на систему действует сила с потенциалом (2). При $T = 0.725$ постоянная ϵ_b полагалась равной 0.5, при более высоких температурах $\epsilon_b = 1$. Действие этого потенциала влияет на профиль плотности только вблизи дна ячейки и не сказывается на объемных свойствах фаз. Заметим, что в переходном слое между жидкостью и газом профиль плотности оказывается монотон-

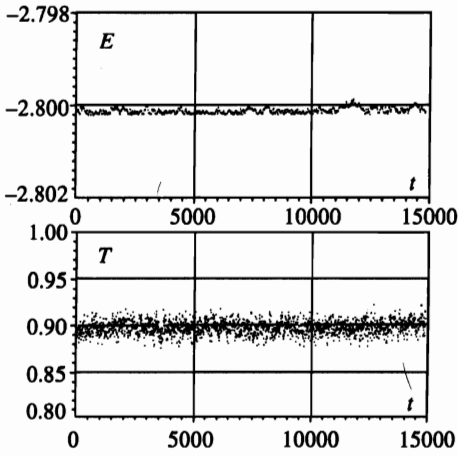


Рис. 1. Зависимость от времени полной энергии и мгновенной температуры в замкнутой системе с $T = 0.897$

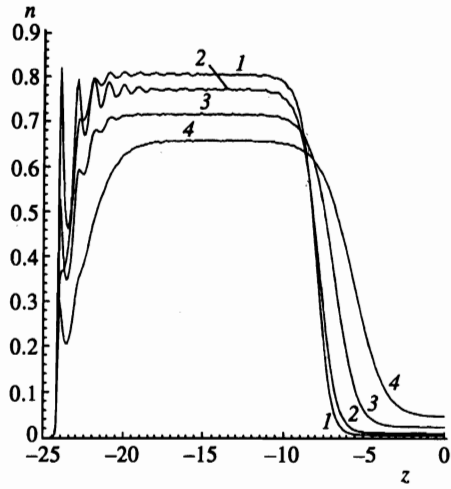


Рис. 2. Пространственные профили плотности числа частиц в замкнутой системе при разных температурах. $T = 0.725$ (1), 0.795 (2), 0.897 (3), 0.991 (4)

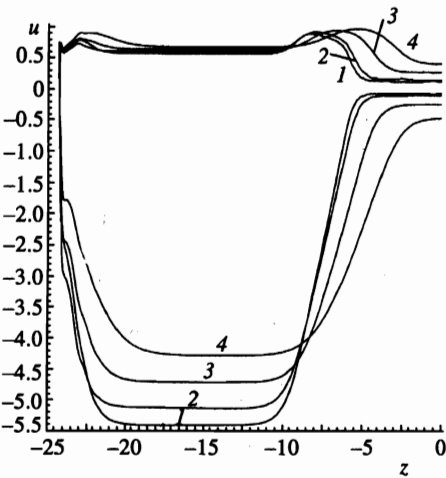


Рис. 3. Пространственные профили средней потенциальной энергии на одну частицу \bar{u} и ее квадратичной флуктуации δu в замкнутой системе при разных температурах. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

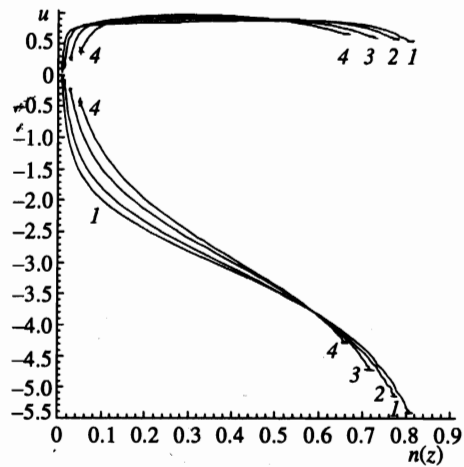


Рис. 4. Средняя потенциальная энергия на одну частицу \bar{u} и ее флуктуация δu как функции плотности при разных температурах. Обозначения кривых те же, что на рис. 2

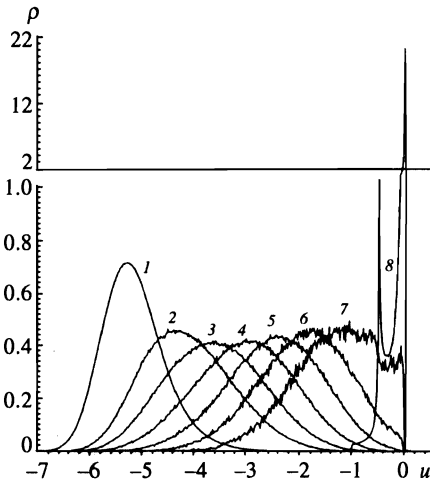


Рис. 5. Нормированные распределения потенциальной энергии $\rho(u)$ для равновесной системы с $T = 0.795$, рассчитанные для различных слоев при переходе от жидкости (кривая 1) к газу (кривая 8). Координаты слоев: 1 — слой $-17.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-9.0 < z < -8.8$, 3 — слой $-8.5 < z < -8.3$, 4 — слой $-8.0 < z < -7.8$, 5 — слой $-7.5 < z < -7.3$, 6 — слой $-7.0 < z < -6.8$, 7 — слой $-6.5 < z < -6.3$, 8 — слой $-1.0 < z < 18.0$

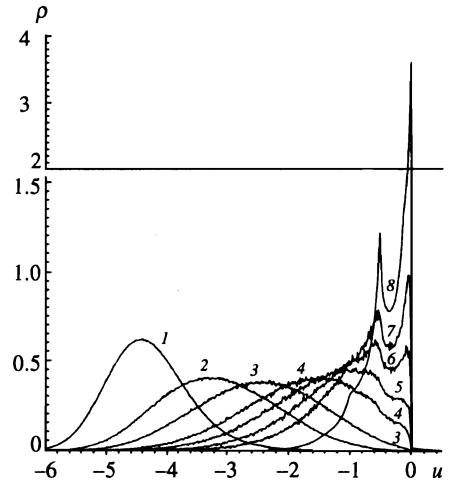


Рис. 6. Нормированные распределения потенциальной энергии $\rho(u)$ для равновесной системы с $T = 0.991$, рассчитанные для различных слоев при переходе от жидкости (кривая 1) к газу (кривая 8). Координаты слоев: 1 — слой $-15.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-6.5 < z < -6.3$, 3 — слой $-5.5 < z < -5.3$, 4 — слой $-4.5 < z < -4.3$, 5 — слой $-4.0 < z < -3.8$, 6 — слой $-3.5 < z < -3.2$, 7 — слой $-3.0 < z < -2.8$, 8 — слой $3.0 < z < 18.0$

ным. Таким образом, наш расчет не подтверждает высказывавшуюся ранее (см. [16]) гипотезу о существовании осцилляций плотности в переходном слое.

На рис. 3 показана зависимость средней потенциальной энергии на одну частицу и средней квадратичной флуктуации этой величины от координаты z . При расчете этих величин использовался стандартный рецепт: каждой из пары взаимодействующих частиц приписывалась половина энергии взаимодействия. Расчет проводился по описанной выше схеме. Обращает на себя внимание заметный рост флуктуаций потенциальной энергии (энергии связи) в межфазной области. Именно эти флуктуации, как отмечалось во Введении, приводят к росту вероятности перехода частиц из жидкости в газ. На рис. 4 средняя потенциальная энергия и ее флуктуация приведены как функции плотности числа частиц. Кривые, соответствующие разным температурам, мало различаются в области плотностей, соответствующей переходному слою. Поэтому для грубой оценки можно считать, что потенциальная энергия в переходном слое есть функция локальной плотности. Более детальную информацию об энергии связи атомов в жидкости, газе и переходном слое можно получить, рассчитывая по данным молекулярно-динамического моделирования функцию распределения потенциальной энергии. Примеры таких расчетов при различных температурах представлены на рис. 5 ($T = 0.795$) и 6 ($T = 0.991$). Рисунки показывают нормированные на единицу функции распределения вероятности потенциальной энергии для равновесной системы, относящиеся к нескольким сечениям молекулярно-динамической ячейки. Энергия усреднялась по слоям

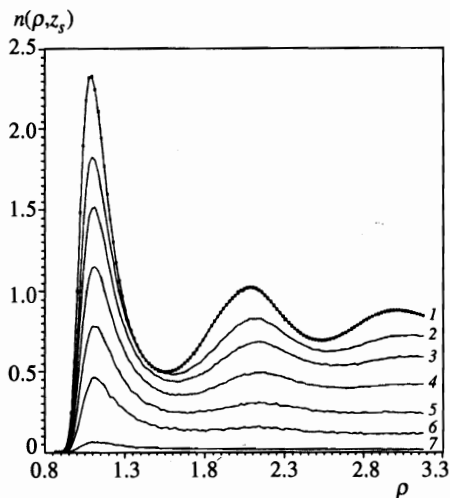


Рис. 7. Парные радиальные распределения в равновесной системе при $T = 0.725$ в зависимости от положения слоя z_s , при переходе от жидкости (кривая 1) к газу (кривая 7): 1 — слой $-17.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-9.0 < z < -8.8$, 3 — слой $-8.5 < z < -8.3$, 4 — слой $-8.0 < z < -7.8$, 5 — слой $-7.5 < z < -7.3$, 6 — слой $-7.0 < z < -6.8$, 7 — слой $-1.0 < z < 18.0$

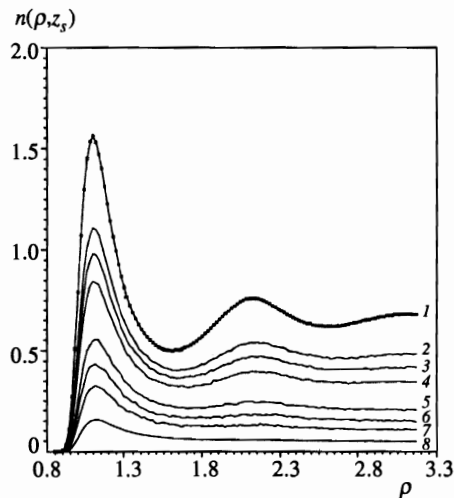


Рис. 8. Парные радиальные распределения в равновесной системе при $T = 0.991$ в зависимости от положения слоя z_s , при переходе от жидкости (кривая 1) к газу (кривая 8): 1 — слой $-15.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-6.5 < z < -6.3$, 3 — слой $-6.0 < z < -5.8$, 4 — слой $-5.5 < z < -5.3$, 5 — слой $-4.5 < z < -4.3$, 6 — слой $-4.0 < z < -3.8$, 7 — слой $-3.5 < z < -3.2$, 8 — слой $3.0 < z < 18.0$

толщиной 0.2, параллельным плоскости xy . Координата z каждого из слоев указана в подписи к рисунку. Кривые 1 на обоих рисунках относятся к однородной жидкости, кривые 8 — к газу, остальные кривые — к переходному слою. Для всех сечений функция распределения потенциальной энергии отлична от нуля при отрицательных энергиях. В газовой фазе она обнаруживает характерные особенности, связанные с образованием двухатомных и более крупных кластеров. В случае высоких температур аналогичные особенности имеют распределения потенциальной энергии в сечениях, близких к «газовому» краю переходного слоя (см. кривые 5–7 на рис. 6). Их можно интерпретировать как указание на зарождение кластеров внутри переходного слоя. Средняя потенциальная энергия на атом в газовой фазе отрицательна (что видно также из рис. 3 и 4). В переходном слое распределение заметно уширяется, что соответствует росту амплитуды флуктуаций энергии связи. Форма функции распределения в переходном слое и газовой фазе существенно отличается от гауссовой. Здесь необходимо отметить, что в нашей работе [11] на рисунках ошибочно использовано значение $u/2$ вместо u .

Важным источником информации о структуре переходного слоя служит двухчастичная функция распределения $n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Очевидно, что в однородной фазе она зависит только от межчастичного расстояния $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. В нашем случае, когда система неоднородна в направлении оси z , $n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ является функцией трех переменных, в качестве которых удобно выбрать z -координаты двух частиц z_i, z_j и радиальное расстояние $\rho_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2$ между их проекциями на плоскость xy . Двухчастичные

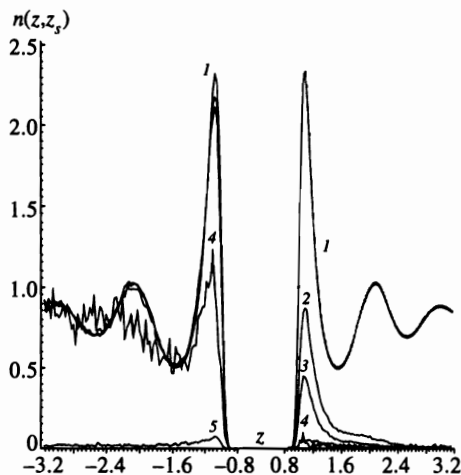


Рис. 9. Парные аксиальные распределения в равновесной системе при $\rho_{ij} < 0.2$ в зависимости от положения слоя z_s ($z = z_j - z_i$) при $T = 0.725$. Квадраты на кривой 1 соответствуют радиальному распределению в жидкости: 1 — слой $-17.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-9.0 < z < -8.8$, 3 — слой $-8.5 < z < -8.3$, 4 — слой $-6.5 < z < -6.3$, 5 — слой $-1.0 < z < 18.0$

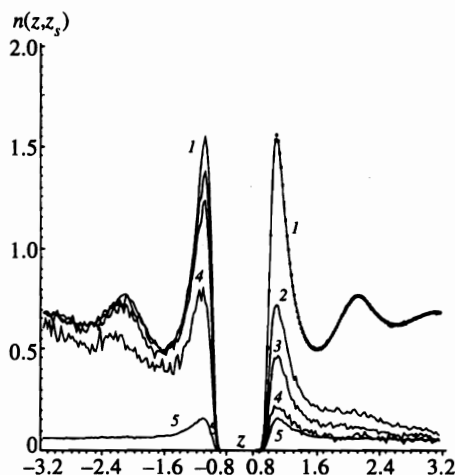


Рис. 10. Парные аксиальные распределения в равновесной системе при $\rho_{ij} < 0.2$ в зависимости от положения слоя z_s ($z = z_j - z_i$) при $T = 0.991$. Квадраты на кривой 1 соответствуют радиальному распределению в жидкости: 1 — слой $-15.0 < z < -14.0$, 2 — слой $-6.5 < z < -6.3$, 3 — слой $-5.5 < z < -5.3$, 4 — слой $-4.0 < z < -3.8$, 5 — слой $3.0 < z < 18.0$

функции распределения в указанных переменных были рассчитаны с использованием результатов молекулярно-динамического моделирования. Чтобы составить представление о том, как меняется функция $n(\rho_{ij}, z_i, z_j)$ при переходе от жидкой фазы к газовой, переходная область делилась плоскостями, параллельными плоскости xy , на ряд слоев z_s толщиной 0.2, и координата z_i выбиралась внутри одного из этих слоев. Были исследованы распределения двух типов: первые — радиальные, зависящие от переменной ρ_{ij} и рассчитанные при условии $|z_i - z_j| < 0.2$, и вторые — аксиальные, зависящие от переменной $(z_j - z_i)$ и рассчитанные при условии $\rho_{ij} < 0.2$. Распределения обоих типов были построены также для объемных фаз. Расчеты проводились при различных температурах от $T = 0.725$ до $T = 0.991$. На рис. 7 и 8 показаны радиальные распределения в различных слоях z_s , рассчитанные для крайних значений температуры. Координаты слоев указаны в подписях к рисункам. Видно, что при переходе от жидкой фазы к газовой в первую очередь разрушаются дальние координационные сферы. При этом положение максимумов практически не меняется. Это означает, что наиболее вероятное расстояние между некоторой выделенной частицей и частицами n -ой координационной сферы стремится остаться неизменным в равновесной двухфазной системе. Таким образом, при переходе от жидкости к газу проявляется тенденция сохранения ближнего порядка.

Примеры аксиальных распределений показаны на рис. 9 и 10. Хотя из-за недостаточной статистики уровень флуктуаций в аксиальных распределениях выше, чем в радиальных, основные особенности перехода от жидкости к газу сохраняются и в этом

случае. Кривые с номером l на всех рисунках соответствуют однородной жидкой фазе, для которой радиальные и аксиальные распределения, очевидно, должны совпадать. Расчет действительно демонстрирует полное совпадение двух распределений. Это видно из рис. 9, 10, на которых квадратами показаны радиальные распределения для жидкой фазы. На основе изучения парных корреляционных функций в переходной области между жидкостью и паром можно сделать следующее заключение о структуре поверхностного слоя жидкости. Вследствие сохранения ближнего порядка локальная плотность (определенная на масштабе 2–3 единиц длины) в межфазной области принимает только два значения, соответствующие плотностям объемных фаз — жидкости или газа. Это означает, что существует хорошо определенная граница раздела между жидкостью и газом, толщина которой равна примерно 1–2 молекулярно-динамическим единицам. Амплитуда флуктуаций положения этой границы определяет средний профиль плотности по оси z и среднюю толщину межфазной области, которая увеличивается с ростом температуры и достигает примерно 8 молекулярно-динамического единиц при $T \approx 0.9$.

Мы сделали попытку применить для исследования флуктуаций плотности в переходном слое формализм временных корреляционных функций. С этой целью в молекулярно-динамическом ячейке были выделены три области, соответствующие объемным жидкой и газовой фазам и переходному слою. Для каждой из областей был проведен анализ флуктуаций плотности с волновыми векторами $\mathbf{q}_{l,m} = (2\pi/L)(l, m, 0)$ ($l = 0, 1, 2, 3, m = 0, 1, 2, 3$), лежащими в плоскости xy , и вычислен динамический структурный фактор. В момент времени t для каждой области вычислялся пространственный фурье-образ оператора плотности:

$$n(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_t} \sum_{j=1}^{N_t} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j(t)),$$

где N_t — число частиц, замеченных в области в момент времени t , а индекс j нумерует эти частицы. Временной ряд $n(\mathbf{q}, t)$ записывался на постоянное запоминающее устройство. После окончания расчета с помощью быстрого преобразования Фурье проводилась оценка функции спектральной плотности стационарного процесса $n(\mathbf{q}, t)$, которая является искомым динамическим структурным фактором:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int dt \langle n^*(\mathbf{q}, 0)n(\mathbf{q}, t) \rangle \exp(-i\omega t), \quad (9)$$

где $F(\mathbf{q}, t) = N \langle n^*(\mathbf{q}, 0)n(\mathbf{q}, t) \rangle$ — автокорреляционная функция флуктуаций плотности. Используя конечное преобразование Фурье, это выражение можно переписать в виде

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N}{2\pi T} \left| \int_0^T dt n(\mathbf{q}, t) \exp(-i\omega t) \right|^2. \quad (10)$$

Здесь N — среднее число атомов в области. Вследствие статистической несостоятельности оценки спектральной плотности по единичной реализации случайного процесса [17] нам пришлось разбить полный временной интервал на N_d отрезков, с тем чтобы уменьшить ошибку оценки, пропорциональную $1/\sqrt{N_d}$. При этом нами не использовались спектральные окна. Детали применяемой методики можно найти в [18].

Пример рассчитанного по описанной методике динамического структурного фактора показан на рис. 11, 12. При наибольших длинах волн и низких температурах (0.725,

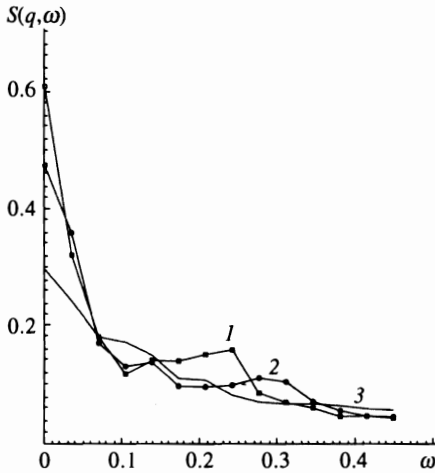


Рис. 11. Динамический структурный фактор $S(q, \omega)$ жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром, при $T = 0.725$ в зависимости от ω при разных q ($N_d = 81$): $q = 0.2493$ (1), 0.3526 (2), 0.7480 (3)

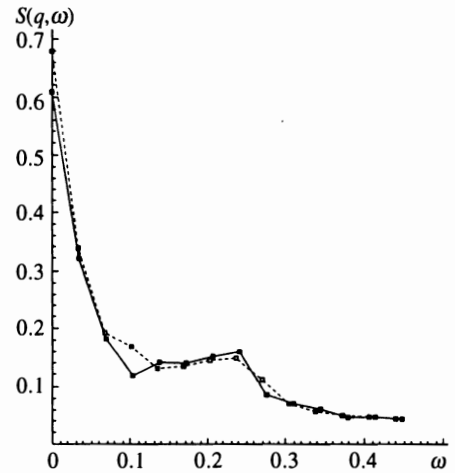


Рис. 12. Динамический структурный фактор $S(q, \omega)$ жидкости при $T = 0.725$ в зависимости от ω при $q = 0.2493$ ($N_d = 81$): сплошная кривая — равновесная система, штриховая — испарение в вакуум

0.897) наблюдаются коллективные возбуждения, скорость которых оказывается близкой к скорости звука в аргоне ≈ 1 (1000 м/с) вблизи тройной точки.

Из-за непостоянства средней плотности $n(z)$ в переходной области трудно интерпретировать $S(q, \omega)$ как динамический структурный фактор межфазной области. Однако, если использовать отмеченный выше факт существования хорошо определенной границы между жидкостью и паром, то можно попытаться связать функцию $S(q, \omega)$ со спектром флуктуаций этой границы. Подобный анализ был проведен в статическом случае в работе [19], где изучалось влияние флуктуаций плотности в переходном слое на флуктуации разделяющей поверхности Гиббса и поверхностное натяжение. Полученная в [19] формула связывает фурье-компоненту высоты поверхности Гиббса с фурье-компонентами флуктуаций локальной плотности $n(\mathbf{q}, z)$:

$$z_0(\mathbf{q}) = \int dz n(\mathbf{q}, z)/(n_l - n_g), \tag{11}$$

где вектор \mathbf{q} лежит в плоскости xy . Развитый в [19] формализм допускает обобщение на динамический случай. Можно показать, что при зависящих от времени флуктуациях плотности фурье-компонента высоты разделяющей поверхности Гиббса связана с фурье-компонентой флуктуаций плотности соотношением, подобным (11):

$$z_0(\mathbf{q}, t) = \int dz n(\mathbf{q}, z, t)/(n_l - n_g). \tag{12}$$

Если теперь подставить (12) в (10), то получим

$$S(q, \omega) = (n_l - n_g) \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi NT} \left| \int_0^T dt z_0(\mathbf{q}, t) \exp(-i\omega t) \right|^2.$$

Таким образом, рассчитанный нами для переходного слоя динамический структурный фактор совпадает со спектром мощности флуктуаций разделяющей поверхности Гиббса. Для волновых векторов, лежащих в интервале $0.2493 \leq |k| \leq 0.899$, этот спектр представляет собой мощный низкочастотный шум. Исследование динамики разделяющей поверхности описанным выше методом требует расширения интервала волновых векторов.

4. ИСПАРЕНИЕ В ВАКУУМ

Чтобы моделировать испарение жидкости в вакуум, потенциал на верхней грани молекулярно-динамической ячейки полагается равным нулю («открытая крышка»). В этом случае атомы могут свободно покидать ячейку и равновесные состояния не достигаются. Можно, однако, привести систему в стационарное неравновесное состояние с заданной постоянной температурой T_s на краю жидкой фазы. Это достигается переносом покинувших молекулярно-динамическую ячейку частиц в придонную область ячейки с новыми скоростями, выбранными так, чтобы сохранить полную кинетическую энергию системы и оставить равными нулю x - и y -компоненты полного импульса. В таком стационарном состоянии можно усреднять характеристики системы по времени и сравнивать результаты с характеристиками равновесной системы с $T = T_s$.

Максимальная плотность потока атомов, испаряющихся с поверхности конденсированного тела, дается формулой Герца [20]

$$j_m = n_s \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}},$$

где n_s – плотность пара, находящегося в равновесии с жидкостью при температуре T . Отношение реальной плотности потока испаренных атомов j к ее максимальному значению j_m называется коэффициентом испарения. В табл. 2 приведены результаты расчетов потоков j_m , j и коэффициента испарения $\alpha = j/j_{max}$ при различных температурах поверхности жидкости.

Таблица 2

T_s	j_{max}	j	α
0.725	0.00023956	0.0001908	0.79646
0.795	0.00049577	0.0003932	0.79311
0.897	0.00129090	0.0010280	0.79636

Обращает на себя внимание независимость α от температуры. Возможно, что значение $\alpha \simeq 0.8$ является универсальным для простых жидкостей.

При моделировании испарения в вакуум наблюдается значительное изменение пространственных профилей плотности. Во-первых, средняя плотность пара уменьшается в несколько раз по сравнению с равновесной. Во-вторых, плотность объемных газовой и жидкой фаз становится неоднородной. Рисунок 13 показывает, что плотность жидкости возрастает по линейному закону с ростом z . Из рис. 14 видно, что плотность

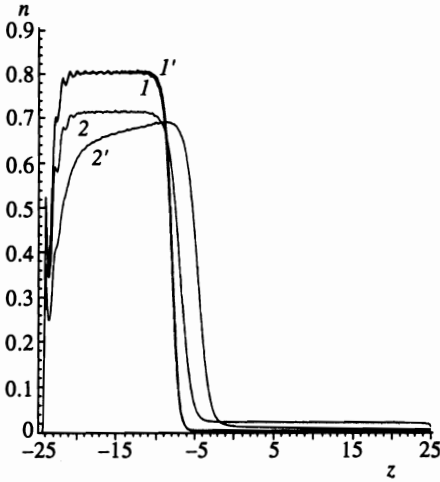


Рис. 13. Плотность числа частиц при разных температурах в зависимости от z : 1 — $T = 0.725$ (равновесная система), 1' — $T_s \approx 0.725$ (испарение в вакуум), 2 — $T = 0.897$ (равновесная система), 2' — $T_s \approx 0.9$ (испарение в вакуум)

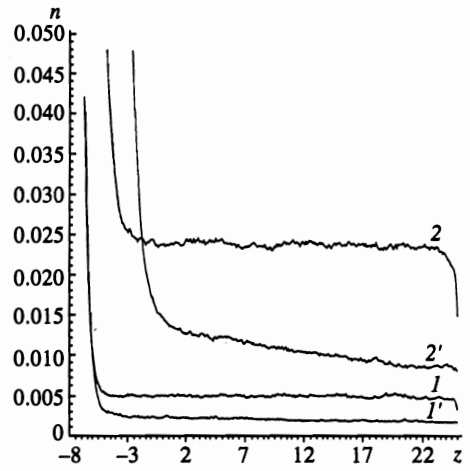


Рис. 14. Плотность числа частиц в паре при разных температурах в зависимости от z : 1 — $T = 0.725$ (равновесная система), 1' — $T_s \approx 0.725$ (испарение в вакуум), 2 — $T = 0.897$ (равновесная система), 2' — $T_s \approx 0.9$ (испарение в вакуум)

Таблица 3

Параметры открытых двухфазных систем

T_s	dn_l/dz	dn_g/dz	$d\bar{u}_l/dz$	$d\bar{\epsilon}_l/dz$
0.725	+0.00058	-0.000030	-0.005	-0.0020
0.795	+0.00150	-0.000057	-0.010	-0.0038
0.897	+0.00440	-0.000210	-0.034	-0.0110

пара уменьшается с ростом z также по линейному закону. В табл. 3 приведены значения градиентов плотности жидкой и газовой фаз при различных температурах, а также градиентов средней кинетической и потенциальной энергии на частицу в жидкости.

Заметим, что, зная градиенты термодинамических величин и соответствующие потоки, легко найти коэффициенты переноса. Для жидкой фазы эта задача весьма актуальна; однако в данной статье она не рассматривалась.

Аналогично тому, как это сделано в равновесном состоянии, для случая испарения в вакуум по данным молекулярно-динамического моделирования были рассчитаны пространственные профили средней потенциальной энергии на частицу и ее среднеквадратичной флуктуации. Были определены также функции распределения потенциальной энергии для объемных фаз и различных сечений в переходном слое. Сравнение с равновесным случаем показывает, что различия невелики и проявляются в основном в газовой фазе. В первом приближении можно считать, что в переходном слое при заданной температуре потенциальная энергия есть функция локальной плотности. К этому

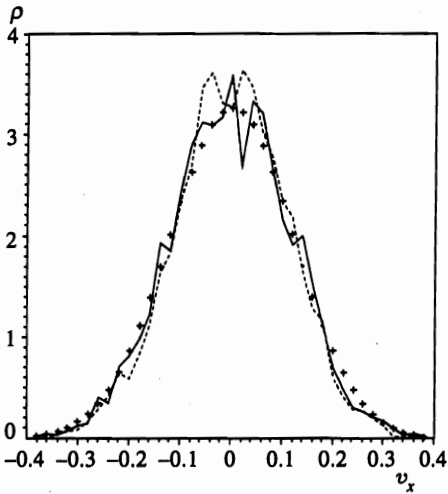


Рис. 15. Распределения частиц по скоростям $\rho(v_x)$ внутри слоев z_s при $T_s = 0.725$: + — жидкий слой $-13 < z < -11$, сплошная кривая — переходный слой $-5 < z < -3$, штриховая кривая — газовый слой $23 < z < 25$

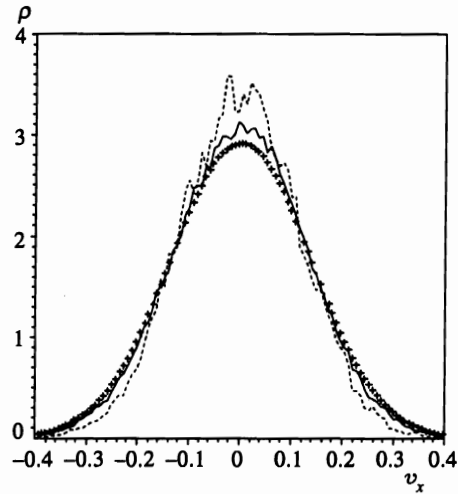


Рис. 16. Распределения частиц по скоростям $\rho(v_x)$ внутри слоев z_s при $T_s = 0.897$: + — переходный слой $-6 < z < -2$, сплошная кривая — переходный слой $-2 < z < 0$, штриховая кривая — газовый слой $22 < z < 24$

же выводу приводит изучение двухчастичных функций распределения в неравновесной системе, из которых следует, что испарение в вакуум незначительно влияет на парные функции распределения при одинаковых плотностях $n(z_s)$.

Молекулярно-динамическое моделирование испарения в вакуум позволяет определить важнейшую характеристику процесса испарения — функцию распределения испаренных частиц по скоростям вблизи границы фаз. Эта функция, служащая граничным условием для газокINETических расчетов [21] обычно считается максвелловской для частиц, удаляющихся от поверхности ($v_z > 0$), и равной нулю для движущихся к поверхности ($v_z < 0$) частиц. Сколько-нибудь серьезный теоретический вывод такого граничного условия нам не известен. На рис. 15, 16 приведены результаты расчета функций распределения частиц по поперечной скорости v_x в объемных фазах и в переходном слое для различных температур. Все функции распределения достаточно близки к максвелловским с нулевой средней скоростью и температурой, несколько снижающейся при переходе от жидкости к газу. Пространственные профили массовых скоростей и температур показаны на рис. 17, 18. Распределение частиц по продольной компоненте скорости v_z носит более сложный характер. Как видно из рис. 19, 20, внутри жидкости распределение максвелловское. Рисунок 21 показывает, что в переходном и газовом слоях почти монотонно уменьшается число частиц с отрицательными скоростями. Однако даже у верхней границы молекулярно-динамической ячейки доля частиц с отрицательными скоростями составляет около 8.1% для $T_s = 0.725$ и около 10.7% для $T_s = 0.897$.

Можно предположить существование двух механизмов образования частиц с отрицательными скоростями в испаряющемся потоке.

1. Вследствие малой плотности частиц в газе они находятся почти всегда в области

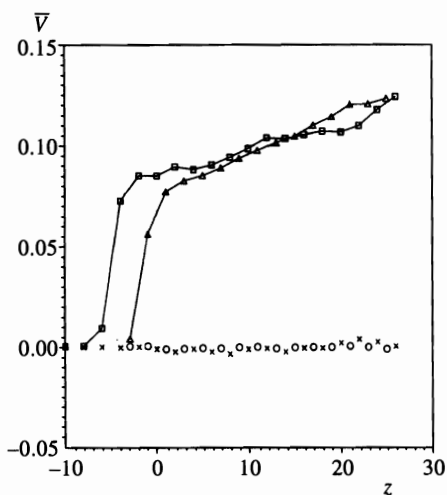


Рис. 17. Средние скорости частиц \bar{V} внутри слоев z_s при $T_s = 0.725$: $\square - \bar{V}_z$, $\times - \bar{V}_x + \bar{V}_y$; при $T_s = 0.897$: $\triangle - \bar{V}_z$, $\circ - \bar{V}_x + \bar{V}_y$

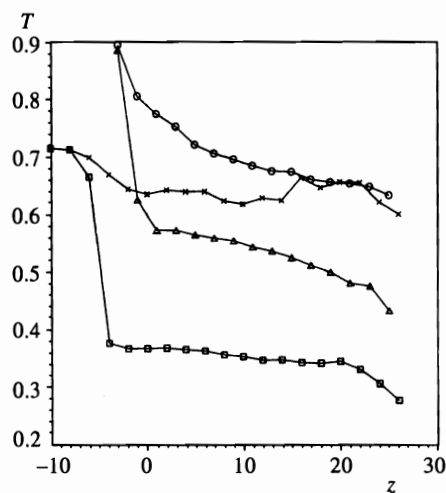


Рис. 18. Температуры внутри слоев z_s при $T_s = 0.725$: $\square - T_{v_z - \bar{V}_z}$, $\times - T_{v_x, y}$; при $T_s = 0.897$: $\triangle - T_{v_z - \bar{V}_z}$, $\circ - T_{v_x, y}$

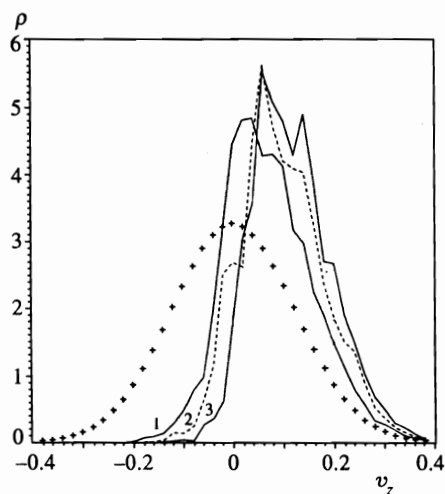


Рис. 19. Распределения частиц по скоростям $\rho(v_z)$ в зависимости от слоя z_s при $T_s = 0.725$: + — жидкий слой $-13 < z < -11$; 1 — переходный слой $-5 < z < -3$; 2 — газовый слой $9 < z < 11$; 3 — газовый слой $23 < z < 25$

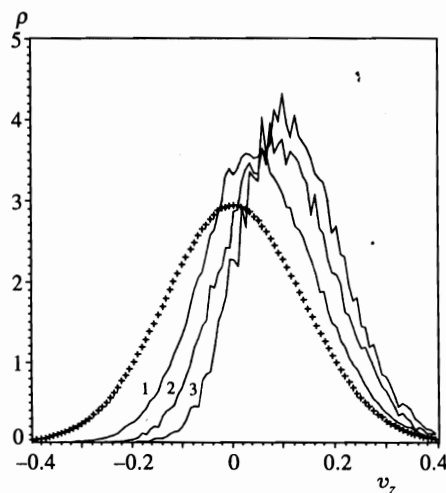


Рис. 20. Распределения частиц по скоростям $\rho(v_z)$ в зависимости от слоя z_s при $T_s = 0.897$: + — переходный слой $-6 < z < -2$; 1 — переходный слой $-2 < z < 0$; 2 — газовый слой $8 < z < 10$; 3 — газовый слой $22 < z < 24$

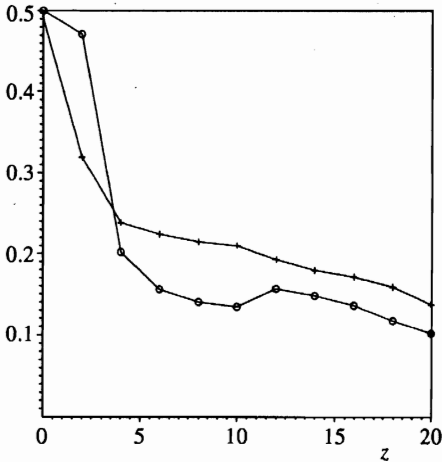


Рис. 21. Доля частиц с отрицательной скоростью внутри слоев z_s по мере удаления от границы жидкости: \circ — $T_s = 0.725$,
 $+$ — $T_s = 0.897$

действия дальнедействующего притягивающего поля окружающих частиц. Поскольку наблюдается уменьшение плотности пара по мере удаления от поверхности жидкости, среднее поле, в котором движется частица, должно порождать направленную к жидкости среднюю силу. Очевидно, что этот механизм может работать вдали от межфазной границы и при отсутствии столкновений.

2. Поскольку испарение происходит с возмущенной поверхностью волнами межфазной границы, отдельные участки которой могут составлять большие углы с плоскостью xy , взаимодействие испаряющихся частиц с этими флуктуациями может привести к образованию «хвоста» частиц с отрицательными скоростями. Ясно, что этот механизм может привести к появлению значительной возвращающей силы, но только вблизи межфазной границы на расстояниях порядка 1–2 толщины переходного слоя.

На рис. 21 ясно различимы две пространственные области, по-видимому, соответствующие этим двум механизмам образования отрицательного «хвоста» в распределении частиц по скоростям.

Из рис. 17, 18 (на которых представлены первый и второй моменты распределений 15, 16 и 19, 20 — профили массовой скорости и эффективной температуры соответственно) видно, что внутри молекулярно-динамической ячейки «температуры» распределения по v_x и по v_z заметно различаются. Строго говоря, их даже нельзя сравнивать, поскольку функция распределения по v_z существенно отличается от максвелловской. «Поперечная температура», соответствующая близким к максвелловскому распределениям по компонентам скорости v_x, v_y , достаточно плавно меняется в переходном слое и газовой фазе. «Продольная температура», соответствующая распределению по v_z и имеющая смысл ширины распределения, резко уменьшается в переходном слое (на масштабе 5–8 молекулярно-динамических единиц), а затем плавно меняется в газовой фазе, оставаясь в 1.5–2 раза меньше «поперечной температуры». Одновременно с резким изменением «продольной температуры» на том же масштабе толщины переходного слоя возникает конечная z -компонента массовой скорости. Понятно, что уменьшение ширины распределения по компоненте v_z и одновременное появление z -компоненты массовой скорости являются результатом преобразования исходного максвелловского распределения в несимметричное распределение, в котором резко уменьшена доля час-

тиц с $v_z < 0$. Это преобразование происходит на масштабе переходного слоя. Доля частиц с отрицательной z -компонентой скорости убывает с удалением от поверхности жидкости и должна стать пренебрежимо малой на расстояниях, много больших толщины переходного слоя. Таким образом, в случае малой плотности пара использование «полумаксвелловского» распределения в качестве граничного условия при решении газокинетических задач представляется разумным приближением.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-2-4535а).

Литература

1. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
2. О. Кнаке, И. Н. Странский, УФН **68**, 261 (1959).
3. Д. Хирс, Г. Паунд, *Испарение и конденсация*, Металлургия, Москва (1966).
4. С. И. Анисимов, ЖЭТФ **54**, 338 (1968).
5. M. N. Kogan, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **5**, 383 (1973).
6. С. И. Анисимов, А. Х. Рахматулина, ЖЭТФ **64**, 869 (1973).
7. В. И. Жук. Изв. АН СССР, МЖГ, № 2, 97 (1976).
8. T. Ytrehus, in: *Rarefied Gas Dynamics*, ed. by J. L. Potter, NY, AIAA (1977).
9. C. Cercignani, in: *Rarefied Gas Dynamics*, ed. by P. Camparque, Paris, CEA (1979), v. 1, p. 141.
10. C. Cercignani, *The Boltzmann Equation and its Applications*, NY, Springer (1988).
11. С. И. Анисимов, В. В. Жаховский, Письма в ЖЭТФ **57**, 91 (1993).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).
13. Э. Хайрер, С. Нёрсетт, Г. Ваннер, *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи*, Мир, Москва (1990).
14. Д. В. Хеерман, *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике*, Наука, Москва (1990).
15. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
16. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей*, Физматгиз, Москва (1961).
17. А. Н. Ширяев, *Вероятность*, Наука, Москва (1989).
18. Дж. Бендат, А. Пирсол, *Прикладной анализ случайных данных*, Мир, Москва (1989).
19. D. G. Triezenberg and R. Zwanzig, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1183 (1972).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть I*, Наука, Москва (1976).
21. *Физическая кинетика и процессы переноса при фазовых превращениях*, под ред. С. И. Анисимова, Наука и техника, Минск (1980).