

# МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПРОДОЛЖЕНИЯ ЛИНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ОСОБЫЕ ТОЧКИ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

*В. Г. Байдаков\*, С. П. Проценко*

*Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 5 июля 2006 г.

В молекулярно-динамической модели 2048 леннард-джонсовских частиц определены термодинамические свойства кристалла, жидкости, газа в стабильных и метастабильных состояниях. Аппроксимированы спинодали перегретого кристалла, перегретой жидкости и пересыщенного пара; показано отсутствие спинодали у переохлажденной жидкости. Рассчитаны линии фазовых равновесий жидкость — газ, жидкость — кристалл, кристалл — газ и их метастабильные продолжения за тройную точку. Показано, что в отличие от метастабильного продолжения линии насыщения, которое заканчивается на нулевой изотерме, линии метастабильного плавления и сублимации упираются соответственно в спинодали растянутой жидкости и перегретого кристалла. Рассматриваются свойства конечных критических точек метастабильного равновесия протяженных фаз.

PACS: 64.60.Mu

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы первого рода предполагают существование метастабильных состояний [1]. В простой однокомпонентной системе число равновесно сосуществующих фаз не превышает трех. Каждая из фаз — кристалл, жидкость и газ могут находиться в метастабильном состоянии. Метастабильные фазовые состояния — это состояния частичного равновесия термодинамической системы. Неустойчивость имеет место относительно крупномасштабных возмущений, которые приводят к образованию жизнеспособных зародышей конкурирующих фаз. Перегретый (растянутый) кристалл неустойчив относительно зарождения в нем жидкой фазы или разрыва сплошности, пересыщение паровой фазы снимается путем нуклеации и роста зародышей жидкости или кристалла, перегретая (растянутая) жидкость проявляет неустойчивость при появлении в ней закритических образований паровой, а переохлажденная (пересжатая) — кристаллической фазы. Спонтанное образование достаточно большой массы новой фазы имеет ничтожно малую вероятность, поэтому метастабильная система при отсутствии готовых цен-

тров зародышеобразования и внешних инициирующих нуклеацию воздействий, способна к длительному существованию.

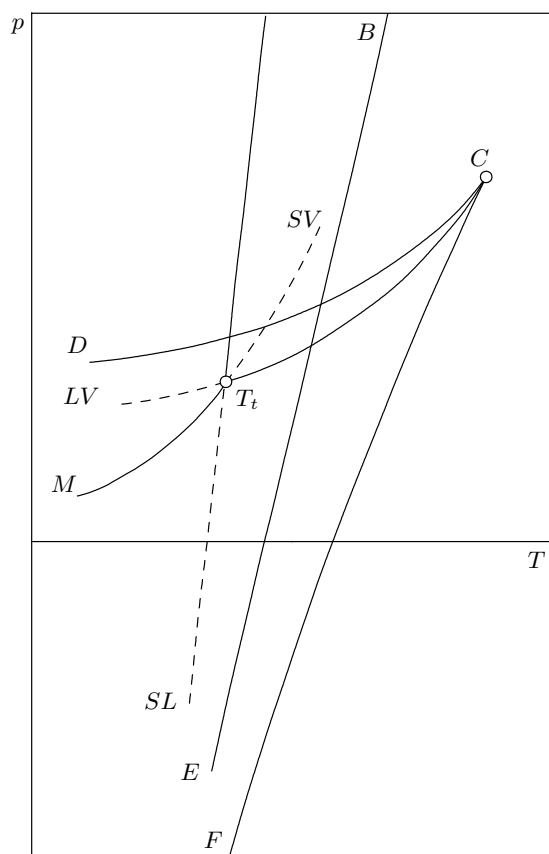
Проявляя неустойчивость относительно процесса зародышеобразования, метастабильная система сохраняет восстановительную реакцию на бесконечно малые (непрерывные) изменения параметров состояния. Граница существенной неустойчивости (спинодаль) в этом случае определяется условиями [2]

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

Здесь  $p$ ,  $v = 1/\rho$ ,  $T$ ,  $s$  — давление, удельный объем, температура, энтропия,  $\beta_T$  — изотермическая сжимаемость,  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении. Термодинамическая граница устойчивости (1) соответствует длинноволновому пределу спектра возмущений.

В большинстве случаев заход в метастабильную область сопровождается понижением термодинамической устойчивости фазы. Однако из этого факта еще не следует наличие спинодали для любой фазы. Как показано в [3], для переохлажденной однокомпонентной жидкости спинодаль, определяемая условиями (1), отсутствует. Это свойство принципиально

\*E-mail: bai@itp.uran.ru



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма простого вещества:  $SV$ ,  $LV$ ,  $SL$  — линии плавления, насыщения, сублимации и их метастабильные продолжения (штриховые линии);  $CF$  — спинопаль растянутой жидкости;  $CD$  — спинопаль пересыщенного пара;  $BE$  — спинопаль перегретого кристалла;  $C$  — критическая точка,  $T_t$  — тройная точка

отличает фазовый переход жидкость–кристалл от перехода жидкость–газ и может быть связано с той же фундаментальной причиной, которая обуславливает отсутствие критической точки фазового равновесия жидкость–кристалл и невозможность непрерывного перехода между ними [4]. Таким образом, в простой однокомпонентной системе каждая из фаз имеет спинопаль только с одной стороны: для жидкости и кристалла спинопаль достигается нагреванием или растяжением, для пара — охлаждением или сжатием.

Две фазы ( $\alpha$  и  $\beta$ ), метастабильные по отношению к третьей фазе ( $\gamma$ ), могут сосуществовать, находясь конечное время в равновесии друг с другом [5]. При этом выполняются обычные условия равновесия — равенство химических потенциалов при равенстве температуры и давления:

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T). \quad (2)$$

Отсюда следует, что линии фазовых равновесий жидкость–газ ( $LV$ ), жидкость–кристалл ( $LS$ ) и кристалл–газ ( $SV$ ) могут быть продолжены за тройную точку в область метастабильных состояний (рис. 1). Наклоны этих линий определяются уравнением Клапейрона–Клаузиуса и для нормально плавящихся веществ ( $\Delta v_{SL} = v_L - v_S > 0$ ) около тройной точки имеем

$$\frac{dp}{dT_{SL}} > \frac{dp}{dT_{SV}} > \frac{dp}{dT_{LV}}. \quad (3)$$

Чтобы определить свойства метастабильной фазы, нужно устранить проявления в системе гетерогенного и инициированного зародышеобразования, а также избежать неравновесности системы по другим признакам. Все релаксационные процессы в метастабильной системе должны протекать гораздо быстрее по сравнению с процессами, подготавливающими фазовый переход. При выполнении последнего условия даже при наличии в системе готовых центров зародышеобразования можно делать ставку на их «обгон» гомогенными центрами зародышеобразования в ударном режиме фазового превращения [2].

На опыте метастабильное продолжение линии плавления льда прослежено до давления  $-24$  МПа [6], что существенно ниже давления тройной точки ( $p_t = 6.1 \cdot 10^{-4}$  МПа). В работе [7] при больших удалениях от тройной точки измерено поверхностное натяжение на границе переохлажденная жидкость–пересыщенный пар. Менее ясно метастабильное состояние равновесия кристалл–газ, когда обе фазы метастабильны по отношению к жидкости. В связи с полным смачиванием кристалла собственным расплавом [5] переход линии равновесия кристалл–газ на значительное расстояние за тройную точку, по-видимому, будет затруднен.

Появление в метастабильной системе «канала роста» для докритических зародышей и конечное время жизни метастабильного состояния могут приводить к некоторой неопределенности в продолжении свойств за линии фазовых равновесий [8, 9]. Однако оценки показывают [10], что неопределенность физической величины, обусловленная метастабильностью фазы, даже в области больших пересыщений, мала. Данная неопределенность начинает проявляться при подходе к спинопали. Нельзя, оставаясь в рамках только термодинамики, точно построить эту линию на фазовой диаграмме. Обычно граница устойчивости определяется асимптотически по данным, полученным для слабometастабильных участков фазовой диаграммы. Если указаны

способ выявления асимптотики и базовая область на фазовой диаграмме, то этим вполне определено приближение, в котором получена спинопаль.

Как и в случае однородных метастабильных состояний, естественным является вопрос о границе существования метастабильных фазовых равновесий. Один из подходов к решению этой задачи — компьютерный эксперимент (методы Монте-Карло и молекулярной динамики). Малые размеры компьютерных моделей позволяют реализовать большие пересыщения однородных фаз и получить информацию о свойствах модельного вещества в тех областях параметров состояния, которые пока недоступны обычному эксперименту. Это делает возможным одновременное решение задач, как по определению границ существенной неустойчивости, так и параметров фазового равновесия метастабильных фаз.

В данной работе указанные задачи решаются методом молекулярной динамики в рамках модели Леннард-Джонса, которая качественно правильно передает свойства всех агрегатных состояний простого вещества типа аргона. В разд. 2 представлены основные параметры модели и результаты расчета термодинамических свойств трех агрегатных состояний исследуемого вещества. В разд. 3 описаны процедуры определения параметров фазовых равновесий и спинопалей. В разд. 4 рассматриваются границы существования фазовых равновесий кристалл–газ, кристалл–жидкость, жидкость–газ. Выводы формулируются в Заключение работы.

## 2. МОДЕЛИ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты проводились с использованием двух молекулярных моделей: однофазной, содержащей  $N = 2048$  частиц (модель А), и двухфазной, содержащей  $N = 4096$  частиц (модель Б). Парные межчастичные взаимодействия описывались обрезанным при  $r = r_c$  потенциалом Леннард-Джонса:

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], & r < r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\sigma = 0.3405$  нм,  $\varepsilon/k_B = 119.8$  К — параметры аргона,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Масса частицы  $m = 6.6336 \cdot 10^{-26}$  кг. В дальнейшем значения  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $m$ ,  $k_B$  используются в качестве параметров приведения термодинамических величин. Приведенные (безразмерные) величины отмечаются знаком \*. Однофазная модель использовалась для расчета термодинамических свойств жидкости, газа, кристалла, аппроксимации спинопали и определения по получен-

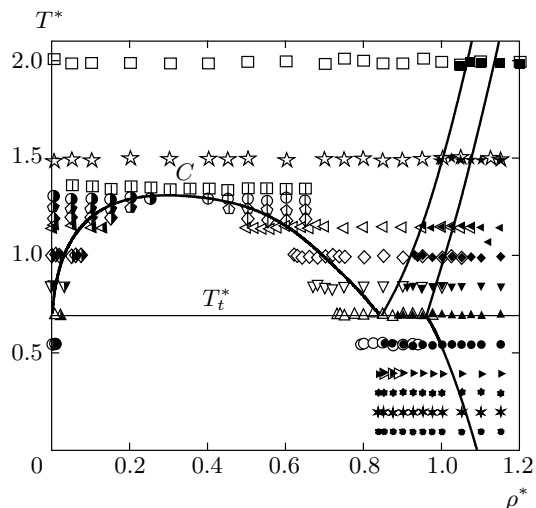


Рис. 2. Фазовая диаграмма леннард-джонсовской системы в координатах  $T^*$ ,  $\rho^*$ . Точки — исследованные состояния. Черные точки относятся к кристаллической фазе, светлые — к жидкой и за критической, светло-черные — газовая фаза,  $C$  — критическая точка,  $T_t$  — температура тройной точки

ным данным линий фазового равновесия метастабильных систем, двухфазная модель — для прямого моделирования состояний фазового равновесия в районе тройной точки.

В случае однофазной модели частицы помещались в кубическую ячейку, на границы которой налагались периодические граничные условия. Интегрирование классических уравнений движения частиц осуществлялось с помощью алгоритма Бимона [11]. Шаг интегрирования по времени составлял 0.01 пс в случае жидкости и газа и 0.005 пс — для кристалла. Потенциал межчастичного взаимодействия обрезался на расстоянии  $r_c^* = r_c/\sigma = 6.78$  при плотностях  $\rho^* = \rho\sigma^3 \leq 0.82$  и принимался равным половине ребра ячейки, если  $\rho^* > 0.82$ .

Расчеты проводились в ансамбле  $N, V, E$ . Основными рассчитываемыми параметрами были температура, давление, потенциальная и кинетическая энергии. Процедуры расчета термодинамических величин и введения поправок на радиус обрезания потенциала описаны в работах [12, 13].

Вычисления всегда начинались из стабильных областей. В качестве исходной конфигурации частиц в ячейке при моделировании жидкости и газа выбиралась случайная упаковка, кристалла — гранцентрированная кубическая решетка. В состояние равновесия система приходила за время 1–4 нс в зависимости от плотности частиц. Контроль за дос-

тижением состояния равновесия велся по средним значениям энергии и распределению частиц по скоростям. Термодинамические параметры рассчитывались путем усреднения на интервалах 10–40 нс. Расчеты проводились по линиям, близким к изотермам. Исследуемые параметры состояний жидкой, газообразной и кристаллической фаз показаны на рис. 2. Численные данные по всему массиву термодинамических свойств, полученных в ходе компьютерного эксперимента, представлены в [14].

Изотермический заход в область метастабильных (пересжатых) состояний жидкости и газа осуществлялся путем повышения плотности частиц в ячейке, а растянутых состояний кристалла и жидкости — путем понижения плотности. Для этого координаты всех частиц и линейные размеры ячейки подвергались масштабированию. За исходную конфигурацию частиц в ячейке при расчете каждой новой точки бралась конечная конфигурация предыдущей точки на изотерме. Величина шага по плотности зависела от агрегатного состояния и глубины захода в метастабильную область. Если на стадии уравнивания происходило нарушение однородности системы, т. е. появлялась конфигурация частиц с вкраплениями конкурирующей фазы, что фиксировалось по броскам в значениях давления, внутренней энергии, то шаг по плотности уменьшался, и расчеты повторялись с конфигурации частиц предшествующего уравниваемого состояния. На рис. 2 каждая из конечных точек на изотермах в метастабильной области отвечает состоянию, которое являлось однородным, локально равновесным в течение всего времени компьютерного эксперимента ( $\tau_l = 30$  нс). Существенное увеличение времени моделирования ( $(2-3)\tau_l$ ), как и дальнейшее продвижение в метастабильную область, приводило к распаду однородного состояния.

Полученные данные позволяют оценить частоту нуклеации  $J$  на границах предельного пересыщения жидкой, газообразной и паровой фаз. В стационарных условиях при фиксированных параметрах состояния  $J = (V\bar{\tau})^{-1}$ , где  $V$  — объем системы,  $\bar{\tau}$  — среднее время ожидания появления в системе первого жизнеспособного зародыша. Принимая  $\bar{\tau} \approx \tau_l$ , для пересыщенного газа имеем  $J \approx (7-300) \cdot 10^{24} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , для перегретой жидкости  $J \approx (5-10) \cdot 10^{26} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , для переохлажденной жидкости и перегретого кристалла  $J \approx (1-3) \cdot 10^{27} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Ряд изотерм жидкости ( $T^* = k_B T / \varepsilon < 0.7$ ) относится только к метастабильным состояниям и лежит в области отрицательных давлений. Состояния на

этих изотермах рассчитывались по отличной от описанной выше методике, а именно, начальные конфигурации частиц здесь получены путем изохорического охлаждения равновесной стабильной конфигурации, отвечающей температуре  $T^* = 0.85$  и плотности  $\rho^* = 0.85$ . После уравнивания данной конфигурации частиц на изотермах  $T^* = 0.7; 0.55; 0.4$  путем масштабирования межчастичных расстояний осуществлялся переход к состояниям с большей и меньшей плотностью. Самая низкая температура, при которой удалось привести к состоянию равновесия начальную неупорядоченную конфигурацию частиц с сохранением однородного состояния в ячейке, составила  $T^* = 0.3$ . Однако ввиду очень малого времени жизни метастабильного состояния при данной температуре значения термодинамических функций здесь получены не были.

Результаты расчета давления по изотермам в области фазового перехода жидкость–газ представлены на рис. 3. С целью более точной локализации положения критической точки и спинодали газовой фазы на термодинамической поверхности состояний леннард-джонсовского флюида ( $p, \rho, T$ )-свойства и внутренняя энергия в их окрестности определялись с шагом по температуре  $\Delta T^* = 0.05$  (на рис. 3 представлена только часть этих данных). В рамках исследуемой нами модели  $T_C^* = 1.3316$ ,  $\rho_C^* = 0.3111$ ,  $p_C^* = p\sigma^3/\varepsilon = 0.1371$ ,  $u_C^* = u_C/\varepsilon = -0.2727$ . Эти значения близки к полученным Меке и др. [15] в модели  $N = 1372$  леннард-джонсовских частиц ( $T_C^* = 1.328$ ,  $\rho_C^* = 0.3107$ ).

По мере повышения плотности газа и уменьшения плотности жидкости ( $T^* = \text{const}$ ) их термодинамическая устойчивость понижается, о чем свидетельствует рост изотермической сжимаемости (см. рис. 3). Качественно отлично ведет себя пересжатая жидкость (рис. 4а). Рост плотности жидкой фазы сопровождается повышением ее изотермической упругости (снижением сжимаемости). Такое поведение упругости свидетельствует о росте термодинамической устойчивости нерегулярной структуры по отношению к непрерывным длинноволновым возмущениям плотности. Так, на изотерме  $T^* = 2.0$  пересжатая (переохлажденная) жидкость сохраняет свою устойчивость относительно бесконечно малых возмущений плотности при давлении, более чем в полтора раза превышающем давление фазового равновесия жидкость–кристалл. Дальнейшее сжатие нерегулярной структуры приводит к потере ее устойчивости относительно конечных возмущений, и в ячейке посредством зарождения и роста формируется кристаллическая фаза. Качественный характер

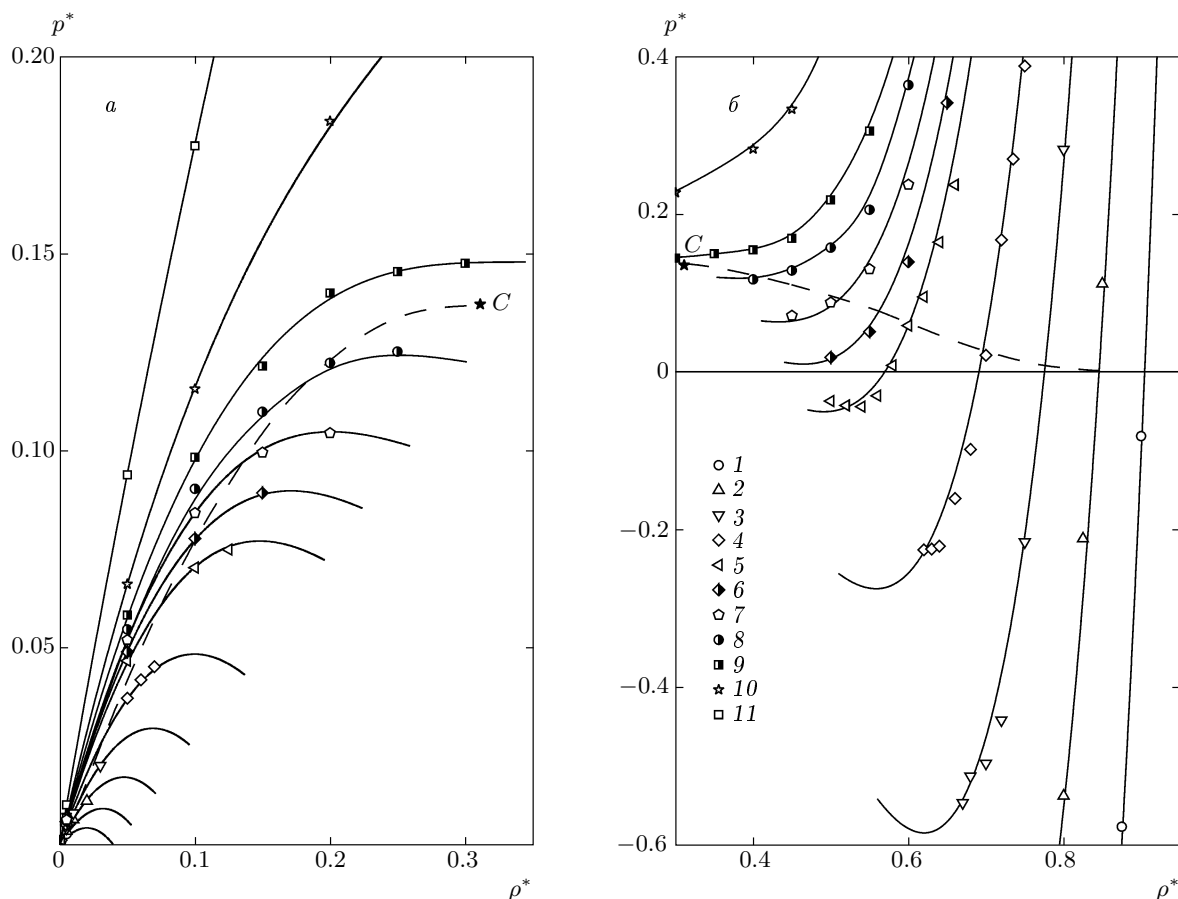


Рис. 3. Изотермы газа (а) и жидкости (б): 1 —  $T^* = 0.55$ , 2 — 0.7, 3 — 0.85, 4 — 1.0, 5 — 1.15, 6 — 1.2, 7 — 1.25, 8 — 1.3, 9 — 1.35, 10 — 1.5, 11 — 2.0. Штриховая линия — линия фазового равновесия жидкость–газ;  $C$  — критическая точка. Сплошные линии — расчет по уравнению состояния (5)

поведения устойчивости пересжатой (переохлажденной) жидкости не зависит от температуры.

На рис. 4б представлены изотермы леннард-джонсовского кристалла. По мере понижения плотности изотермическая сжимаемость кристаллической фазы растет. Причем величина сжимаемости в конечных точках метастабильных участков изотерм существенно зависит от температуры. При  $T^* < 0.4$  достигнутые в компьютерном эксперименте предельные растяжения кристаллической фазы близки к спиновальным, изотермическая упругость здесь близка к нулю.

Представленные выше результаты по термодинамическим свойствам леннард-джонсовской системы получены в рамках классических представлений без учета квантовых эффектов. Таким образом, эти данные можно переносить на реальные системы только до некоторой граничной температуры  $T_D^*$ , ниже которой поведение термодинамических свойств

начинают определять квантовые законы. Учет слабых (дифракционных) квантовых эффектов в рамках квазиклассического разложения [1] показал, что первая квантовая поправка к давлению и внутренней энергии кристалла при температуре  $T^* > 0.4$  вблизи границы достижимых растяжений мала (в пределах погрешности расчета свойств). Для жидкой и газовой фаз это влияние будет еще меньше.

Модель Б использовалась при расчетах линий фазового равновесия в окрестности тройной точки. Базовая ячейка этой модели представляла собой параллелепипед  $L_x^* \times L_y^* \times L_z^* = 13.56 \times 13.56 \times 58$ . Двухфазные системы жидкость–пар, жидкость–кристалл или кристалл–газ задавались в форме пленки более плотной фазы, расположенной в центре ячейки так, что границы раздела фаз были параллельны плоскости  $xy$ . При всех рассчитываемых параметрах состояния толщина пленки гарантировала выделение в ней объемной фазы. Для расчета распределения

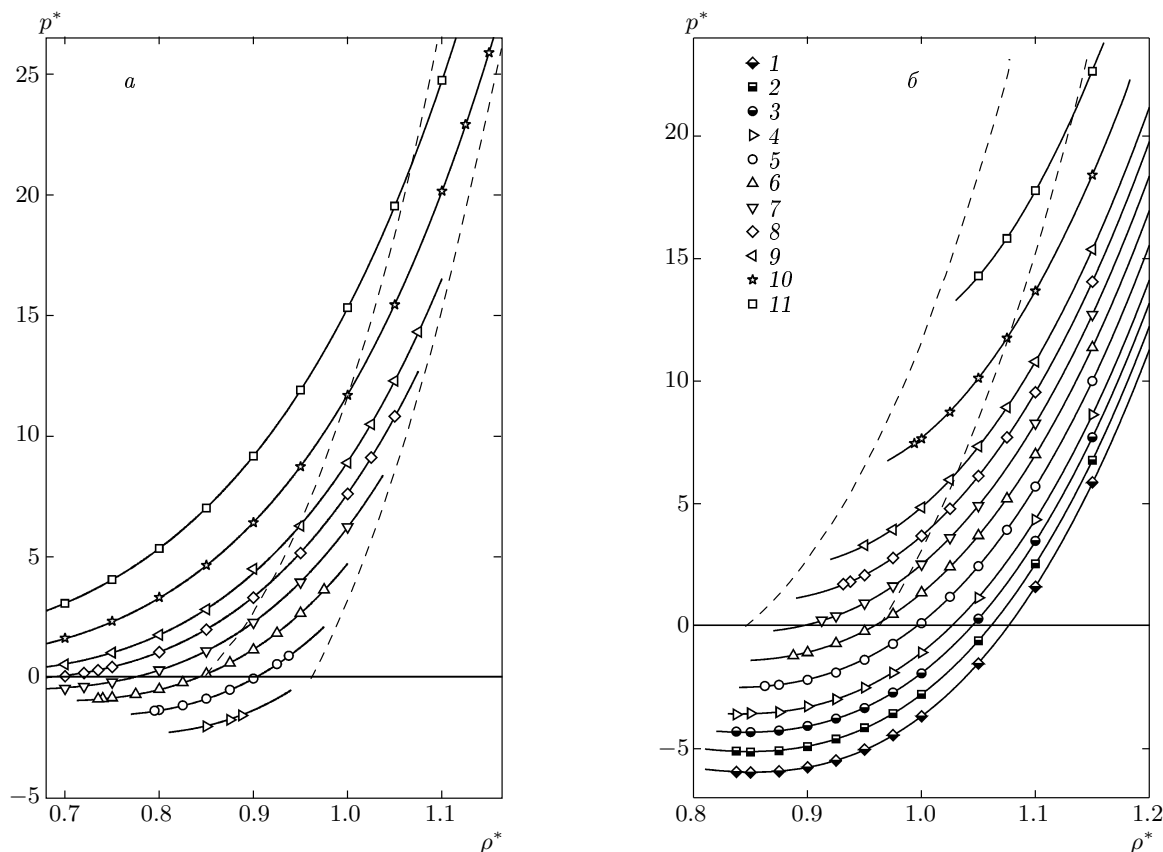


Рис. 4. Изотермы жидкости (а) и кристалла (б): 1 –  $T^* = 0.1$ , 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.4, 5 – 0.55, 6 – 0.7, 7 – 0.85, 8 – 1.0, 9 – 1.15, 10 – 1.5, 11 – 2.0. Штриховые линии – линии фазового равновесия жидкость–кристалл

плотности  $\rho^*(z)$  и нормальной компоненты тензора давления  $p_N(z)$  ячейка разбивалась на 1160 слоев, параллельных плоскости  $xy$ . Как и в случае модели А, поверхностные эффекты на границе базовой ячейки устранялись периодическими граничными условиями.

Расчеты всегда начинались в областях, отвечающих состояниям стабильного равновесия. Затем последовательным понижением температуры в случае состояний равновесия жидкость–газ, жидкость–кристалл и ее повышением при состоянии равновесия кристалл–газ двухфазные системы приводились к температуре, отвечающей тройной точке, и далее к температуре метастабильного равновесия. Критериями достижения тройной точки являлось равенство давлений во всех трех фазах на некоторой выделенной температуре (температура тройной точки  $T_t^*$ ), а также равенство плотностей жидкости и кристалла соответственно в точках пересечения ветвей линий насыщения–плавления и плавления–сублимации. Получены следующие значения термодинамических параметров тройной точ-

ки:  $T_t^* = 0.692$ ,  $p_t^* = 0.0012$ ,  $\rho_{t,l}^* = 0.847$ ,  $\rho_{t,cr}^* = 0.962$ ,  $\rho_{t,g}^* = 0.0018$ .

При моделировании фазового равновесия жидкость–газ метастабильное продолжение линии насыщения прослежено до температуры  $T^* = 0.5$ . Для кривых плавления и сублимации метастабильные продолжения за тройную точку были существенно ниже. Последнее связано со спецификой исследуемой модели и используемого алгоритма расчета. В исходной конфигурации жестко фиксируется положение решетки кристаллической фазы в ячейке и ее ориентация относительно неупорядоченной фазы. При этом решетка не имеет возможности на этапе уравнивания начальной конфигурации деформироваться в направлениях  $x$  и  $y$ . Относительная свобода частиц кристаллической фазы в направлении оси  $z$  приводит к возникновению растягивающих (сжимающих) напряжений, которые снимают фазовую метастабильность и не позволяют продвигаться такой двухфазной системе далеко за тройную точку [16].

### 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ, СПИНОДАЛЬ, ЛИНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

При максимальной простоте качественно верную картину поведения вещества в районе фазового перехода жидкость–газ со спинодалью и критической точкой дает уравнение состояния Ван дер Ваальса. Дополненное правилом Максвелла уравнение Ван дер Ваальса описывает фазовое равновесие жидкость–газ. Отсутствие критической точки равновесия кристалл–жидкость, спинодали у переохлажденной жидкости указывает на невозможность непрерывного перехода между ними. Это означает, что не существует непрерывного уравнения состояния, охватывающего три агрегатных состояния вещества: газ, жидкость, кристалл. Кристалл описывается отдельным уравнением состояния, а линии плавления и сублимации должны находиться непосредственно из условия (2).

Результаты молекулярно-динамических экспериментов свидетельствуют, что во всем исследованном диапазоне параметров состояния изохоры давления газовой, жидкой и кристаллической фаз близки к линейным функциям температуры. Для аппроксимации спинодали, которая в координатах  $p, T$  является огибающей изохор [2], и определения параметров фазового равновесия построены локальные уравнения состояния вида

$$p^* = \sum_{j=0}^n \sum_{i=0}^m a_{ij} \rho^{*j} T^{*i}. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнений (5), а также максимальные значения показателей степени  $n$  и  $m$  определены методом регрессионного анализа. Их значения для трех фаз представлены в таблице.

Рисунки 3, 4 иллюстрируют результаты аппроксимации ( $p, \rho, T$ )-свойств жидкости, газа и кристалла уравнениями состояния (5). Описывая наряду со стабильными и метастабильные фазовые состояния, уравнения (5) позволяют, согласно условиям (1), локализовать границы существенной неустойчивости (спинодали).

В области фазового перехода жидкость–газ спинодаль состоит из двух ветвей, сливающихся в критической точке, причем в координатах  $p, T$  ветви спинодали имеют общую касательную — критическую изохору (рис. 5а). Одна ветвь спинодали относится к перегретой жидкости, другая — к переохлажденному (пересыщенному) пару. При  $T^* < 1.18$  спинодаль жидкости лежит в области отрицательных давлений, т. е. относится к растянутым состо-

Коэффициенты уравнения состояния (5)

Газ		
$a_{02} = -13.9024$	$a_{03} = -91.6712$	$a_{04} = 525.696$
$a_{05} = -255.649$	$a_{11} = 0.994318$	$a_{12} = 16.0688$
$a_{13} = 151.379$	$a_{14} = -854.9177$	$a_{15} = 291.499$
$a_{21} = 0.005776$	$a_{22} = -9.29945$	$a_{23} = -77.51445$
$a_{24} = 456.0157$	$a_{25} = -77.5879$	$a_{32} = 2.00299$
$a_{33} = 13.21749$	$a_{34} = -81.1519$	
Жидкость		
$a_{01} = 12.727$	$a_{02} = -31.7465$	$a_{05} = 14.9614$
$a_{12} = -18.1082$	$a_{13} = 75.0892$	$a_{14} = -61.2481$
$a_{15} = 19.1732$	$a_{21} = 1.80406$	$a_{22} = -5.71191$
$a_{32} = 0.64104$		
Кристалл		
$a_{00} = -69.8834$	$a_{01} = 286.813$	$a_{02} = -412.723$
$a_{03} = 191.151$	$a_{10} = 9.4696$	$a_{20} = -31.8944$
$a_{21} = 47.2784$	$a_{22} = -17.2507$	$a_{30} = 71.9482$
$a_{31} = -170.891$	$a_{32} = 135.637$	$a_{33} = -36.0205$

яниям. Экстраполяция спинодали растянутой жидкости в классическом приближении к  $T^* = 0$  дает  $\rho_{sp,l}^*|_{T^*=0} \approx 0.85$ ,  $p_{sp,l}^*|_{T^*=0} \approx -5.5$ . В координатах  $T^*, \rho^*$  (рис. 5б) для спинодалей жидкости и газа в первом приближении выполняется правило прямолинейного диаметра: полусумма плотностей жидкости и пара для изотермических состояний на спинодали — линейная функция температуры.

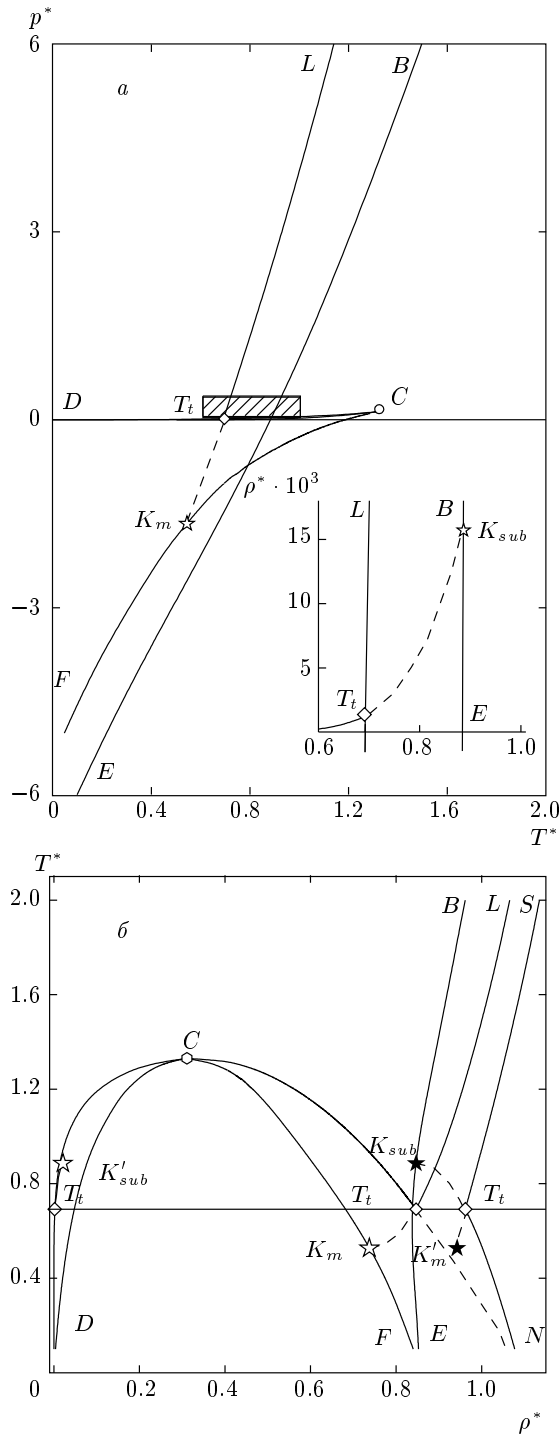
Устойчивость состояния молекулярной системы определяется ее реакцией на внешние возмущения, которая, согласно флуктуационно-диссипационной теореме, связана со спектром флуктуаций плотности [1]. В статическом случае условие механической устойчивости изотропной системы по отношению к возмущениям произвольной длины волны  $\lambda = 2\pi/k$ , где  $k$  — волновое число, можно представить в виде [17]

$$\beta_T^{-1}(k) = \frac{\rho k_B T}{S(k)} > 0, \quad (6)$$

где  $\beta_T(k)$  — функция отклика.

Статический структурный фактор достаточно просто может быть рассчитан в компьютерном эксперименте согласно его определению [18]

$$S(k) = N^{-1} \left\langle \sum_{ij} \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle. \quad (7)$$



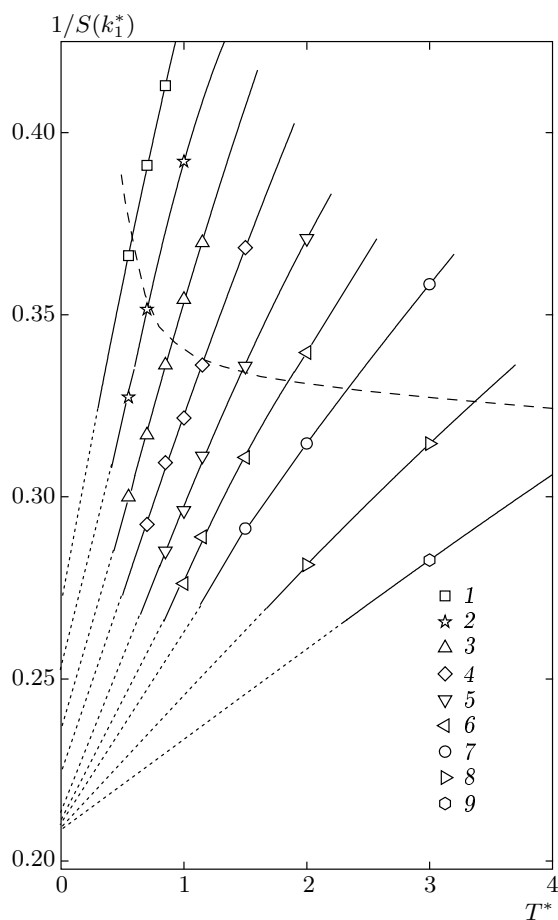
**Рис. 5.**  $P^*, T^*$  (а) и  $T^*, \rho^*$  (б) — проекции линий фазовых равновесий и их метастабильных продолжений (штриховые линии), спинодали перегретого кристалла  $BE$ , растянутой жидкости  $CF$  и пересыщенного пара  $CD$ ,  $C$  — критическая точка,  $K_m$  — конечная точка метастабильного продолжения кривой плавления,  $K_{sub}$  — конечная точка метастабильного продолжения кривой сублимации,  $T_t$  — тройная точка

Знак  $\langle \rangle$  означает усреднение по времени и различным ориентациям вектора  $\mathbf{k}$ . Минимальное значение волнового числа зависит от размера системы, а именно  $k_{min} = 2\pi/L$ . Для  $N = 2048$  в исследованном интервале плотностей  $\rho^* = 0.7-1.3$  величина  $k_{min}^* \approx 0.45-0.54$ . Понижение температуры приводит к росту первого пика в структурном факторе  $S(k = k_1)$ , что отражает рост интенсивности флуктуаций в системе с длиной волны порядка межчастичных расстояний (рис. 6). Таким образом, в отличие от термодинамической (длинноволновой) упругости жидкости  $\beta_T^{-1}(0)$ , которая растет по мере приближения к кривой плавления и с заходом в область переохлажденных (пересыщенных) состояний (см. рис. 4а), коротковолновая упругость  $\beta_T^{-1}(k_1)$  при этом понижается (см. рис. 6). Повышение механической устойчивости нерегулярной структуры по отношению к длинноволновым возмущениям (при сохранении восстановительной реакции на коротковолновые возмущения) по мере углубления в область метастабильных (переохлажденных) состояний и выполнение условия термической устойчивости  $T/c_p > 0$  указывают на отсутствие спинодали у переохлажденной однокомпонентной жидкости.

Для кристаллической фазы уравнение состояния (5) дает изотермы с характерными точками минимума (рис. 4б). Понижение температуры до  $T^* \approx 0.7$  приводит к снижению плотности на спинодали, после чего  $\rho_{sp}^*$  перестает зависеть от температуры. При  $T^* \leq 0.4$  точки спинодали близки к точкам начала разрушения однородного кристаллического состояния. Спинодаль кристалла пересекает нулевую изобару при  $T_{sp,cr}^*|_{p^*=0} \approx 0.885$  и продолжается в область отрицательных давлений. На плоскости  $p, T$  имеется точка, в которой условие  $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$  выполняется для обеих конденсированных фаз (см. рис. 5а). Это состояние отвечает точке пересечения границ термодинамической устойчивости жидкости и кристалла. Такого пересечения, естественно, нет на других проекциях спинодалей. При  $T \rightarrow 0$  значение  $p_{sp,cr}^*|_{T^*=0} \approx -6.0$ . Таким образом, вблизи абсолютного нуля температуры спинодаль лэннард-джонсовского кристалла в координатах  $p, T$  лежит несколько ниже, чем спинодаль жидкости, хотя эти различия не столь кардинальны. В спинодальных состояниях при  $T^* = 0$  также близки значения плотностей жидкой и кристаллической фаз (рис. 5б).

Метод молекулярной динамики не позволяет провести прямые расчеты химического потенциала  $\mu$  и свободной энергии  $f$ . Однако в рамках данного метода достаточно просто определяются значения вну-





**Рис. 6.** Температурная зависимость обратного значения первого пика статического структурного фактора по изохорам: 1 –  $\rho^* = 0.8$ , 2 – 0.85, 3 – 0.9, 4 – 0.95, 5 – 1.0, 6 – 1.05, 7 – 1.1, 8 – 1.2, 9 – 1.3. Штриховая линия – линия фазового равновесия жидкость–кристалл

тренней энергии  $u$ . Внутренняя энергия связана с термическим уравнением состояния (5) соотношением

$$\rho^2 \left( \frac{\partial u}{\partial \rho} \right)_T = p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \quad (8)$$

Переходя в уравнении (8) к новой переменной  $\beta = 1/T$  и интегрируя его по плотности, с учетом (5) получаем значения  $u$  с точностью до некоторой функции температуры  $u_0(T)$ . Зависимость  $u_0(T)$  определялась по результатам молекулярно-динамических расчетов внутренней энергии и аппроксимировалась полиномиальными функциями.

Интегрируя уравнение Гиббса – Гельмгольца

$$\left( \frac{\partial(\beta f)}{\partial \beta} \right)_\rho = u \quad (9)$$

с использованием полученного calorического уравнения состояния  $u(\rho, T)$ , находим свободные энергии газовой, жидкой и кристаллической фаз с точностью до некоторой константы  $f_0$ . Величина  $f_0$  рассчитывалась из данных о параметрах тройной точки, методика определения которой была изложена выше.

Результаты расчета линий фазовых равновесий жидкость–кристалл, кристалл–газ, жидкость–газ в стабильных и метастабильных областях представлены на рис. 5а,б.

Как следует из рис. 5, линия плавления в области отрицательных давлений «упирается» в спиноподаль растянутой жидкости. Метастабильное продолжение кривой сублимации заканчивается на спиноподали перегретого кристалла. Это хорошо видно на рис. 5б. В проекции  $p, T$  точка встречи кривой сублимации и спиноподали лежит в области достаточно низких давлений и не видна в масштабе рис. 5а. На вставке данного рисунка эта часть фазовой диаграммы показана в более крупном масштабе.

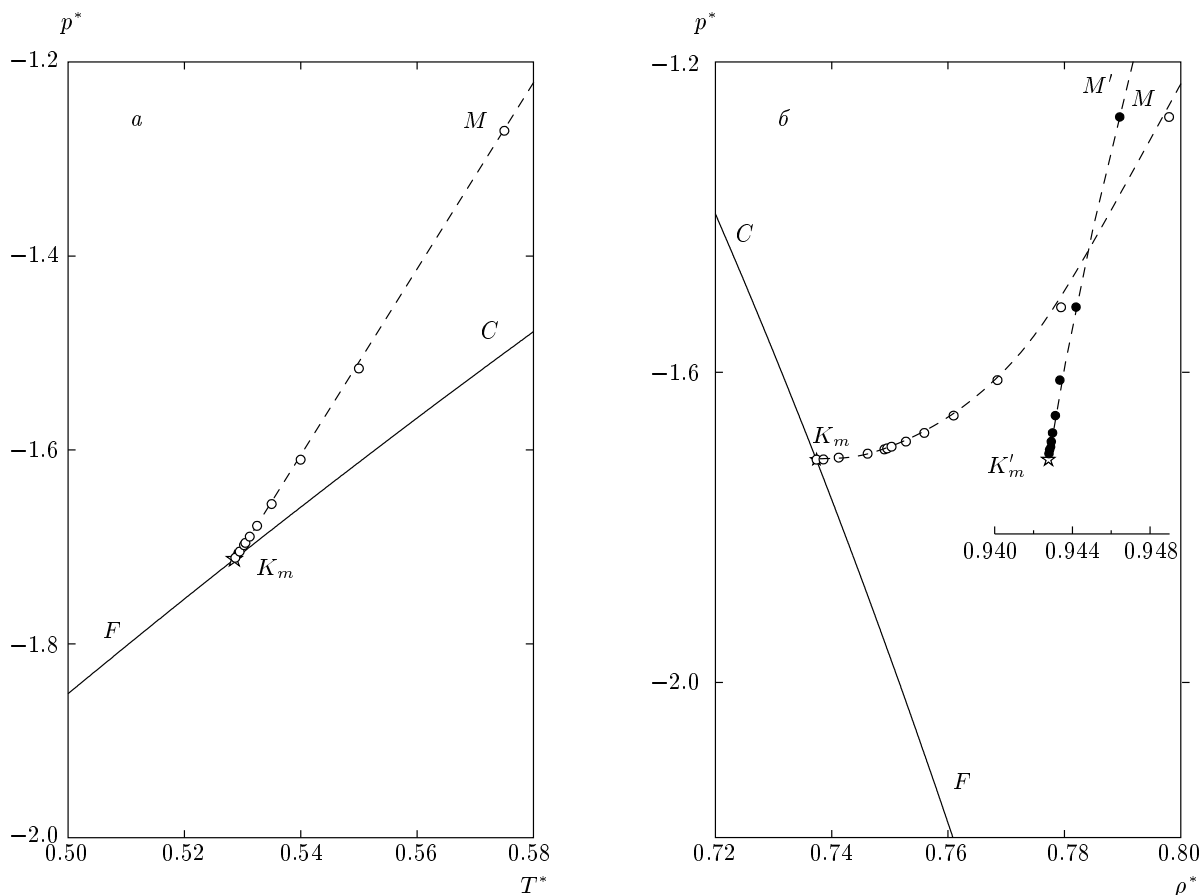
Качественно отлично низкотемпературное поведение линии фазового равновесия жидкость–газ. Ввиду отсутствия спиноподали у переохлажденной жидкости метастабильное продолжение линии насыщения должно заканчиваться на нулевой изотерме.

#### 4. КОНЕЧНЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ ЛИНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ

Спиноподаль является выделенной линией на термодинамической поверхности состояний, поэтому выделенной должна быть и точка встречи линии фазового равновесия со спиноподалью (точки  $K$ , рис. 5а,б). Так как в точке  $K$  производная  $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_T \neq 0$  и, по-видимому, конечны адиабатическая сжимаемость и изохорная теплоемкость, особенность этой точки менее сильная, чем критической точки жидкость–пар.

Рассматривая давление как функцию температуры и удельного объема  $v = 1/\rho$ , для линий ( $n$ ) спиноподали и фазового равновесия можно записать

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_n = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left. \frac{dv}{dT} \right|_n \quad (10)$$



**Рис. 7.** Окрестность точки встречи метастабильного продолжения кривой плавления ( $MK_m, M'K'_m$ ) и спинодали растянутой жидкости  $FC$  в координатах  $p^*, T^*$  (а) и  $p^*, \rho^*$  (б),  $MK_m$  — жидкостная ветвь,  $M'K'_m$  — кристаллическая ветвь

Во всех точках спинодали, включая критическую точку, второе слагаемое  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}\Big|_n$  в правой части (10) равно нулю (см. уравнение (1)), поэтому

$$\frac{dp}{dT}\Big|_{sp} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{11}$$

Аналогичное (11) соотношение можно записать и для линии фазового равновесия в точке ее встречи со спинодалью, если только равно нулю второе слагаемое в (10). Это имеет место в критической точке жидкость–пар [2], где

$$\frac{dp}{dT}\Big|_{sp,C} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\Big|_C = \frac{dp}{dT}\Big|_{b,C}. \tag{12}$$

Соотношение (12) означает, что критическая точка есть точка касания спинодали, критической изохоры и бинодали — линии фазового равновесия

(б). Как следует из данных компьютерного эксперимента, точки встречи кривых плавления и сублимации со спинодалями жидкости и кристалла, соответственно, таким свойством не обладают. При  $(\partial p/\partial v)_T|_K = 0$  и  $dT/dv|_{b,K} = 0$  второе слагаемое в правой части (10) не равно нулю [19, 20].

В точке встречи линии плавления леннард-джонсовской системы со спинодалью растянутой жидкости:  $T_{m,K}^* = 0.5286$ ,  $\rho_{m,K}^* = -1.7128$ ,  $\rho_{m,l,K}^* = 0.7374$ ,  $\rho_{m,cr,K}^* = 0.9423$ , а  $dp^*/dT^*|_{sp,K} = 4.748$ ,  $dp^*/dT^*|_{m,K} = 8.480$  (рис. 7). Для кривой сублимации  $T_{sub,K}^* = 0.8874$ ,  $p_{sub,K}^* = 0.01624$ ,  $\rho_{sub,cr,K}^* = 0.8469$ ,  $\rho_{sub,g,K}^* = 0.02125$ . Производные  $dp^*/dT^*|_{sp,K} = 8.1771$ ,  $dp^*/dT^*|_{sub,K} = 0.1661$  (рис. 8). Таким образом, точка  $K$  на плоскостях  $T, v$  и  $p, v$  есть точка минимума жидкостной ветви линии фазового равновесия кристалл–жидкость и максимума кристаллической ветви линии фазового равновесия кристалл–газ (рис. 7б, 8б).

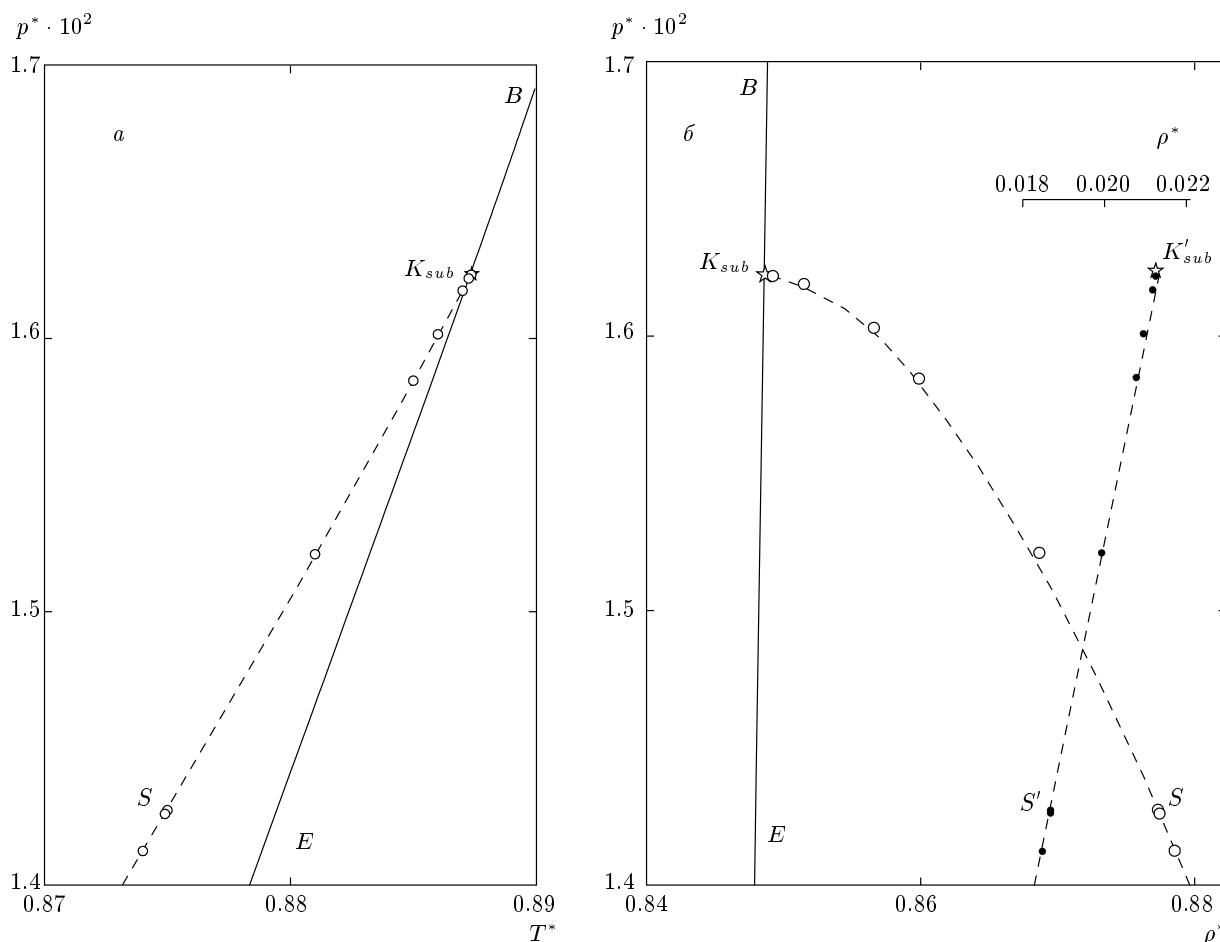


Рис. 8. Окрестность точки встречи метастабильного продолжения кривой сублимации ( $SK_{sub}, S'K'_{sub}$ ) и спинодали перегретого кристалла  $EB$  в координатах  $p^*, T^*$  (а) и  $p^*, \rho^*$  (б),  $SK_{sub}$  — кристаллическая ветвь,  $S'K'_{sub}$  — газовая ветвь

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тройная точка однокомпонентной системы ничем не выделена на поверхностях состояний однородных фаз и их линиях сосуществования. Все три линии — насыщения, плавления и сублимации имеют продолжения за тройной точкой, где они отвечают равновесию двух макроскопических фаз, каждая из которых метастабильна по отношению к третьей фазе.

Проведенные молекулярно-динамические исследования показали, что в леннард-джонсовской системе все линии фазового равновесия имеют особую точку прекращения двухфазного равновесия. Для изотропных сосуществующих фаз (жидкость–газ) такая точка находится в области стабильных состояний и является точкой наступления тождественности двух фаз. На каждой из ветвей кривой фазово-

го равновесия в критической точке равны плотности сосуществующих фаз, нулевое значение принимает производная  $(dp/d\rho)_{b,C}$ . Здесь сходятся спинодали жидкости и пара, что приводит к равенствам  $(dp/dT)_{b,C} = (dp/dT)_{sp,C}$  и  $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_T = 0$ . Это делает возможным сингулярное поведение в критической точке изохорной теплоемкости  $c_v$  и адиабатической сжимаемости  $\beta_S$ . Метастабильное продолжение линии насыщения за тройную точку не встречает на своем пути особых точек термодинамической поверхности (спинодали) и заканчивается на нулевой изотерме.

Для фаз разной симметрии кривые фазового равновесия (жидкость–кристалл и кристалл–газ) заканчиваются в точках встречи метастабильных продолжений линий плавления и сублимации соответственно со спинодалями жидкости и кристалла. Здесь при отсутствии тождественности фаз усло-

вие  $(dp/d\rho)_{b,K} = 0$  выполняется только для одной из ветвей кривой фазового равновесия, той, что упирается в спинодаль. В точках контакта линий плавления и сублимации со спинодалями  $(dp/dT)_{b,K} \neq (dp/dT)_{sp,K}$ , не равны здесь и плотности сосуществующих метастабильных фаз (рис. 7, 8). Подобное поведение кривых фазового равновесия в метастабильных системах разной симметрии связано с невозможностью непрерывного фазового перехода между, с одной стороны, кристаллом, а с другой, — газом и жидкостью [4].

Точки прекращения линий фазовых равновесий жидкость–кристалл и кристалл–газ есть точки, соответственно ниже и выше которых не определена удельная избыточная свободная энергия поверхности раздела фаз (поверхностное натяжение  $\gamma$ ). Ввиду конечного скачка плотности поверхностное натяжение здесь, в отличие от критической точки жидкость–пар, должно остаться конечной отличной от нуля величиной. Более сложным является вопрос о поведении производной  $d\gamma/dT$ , который требует дополнительных исследований.

Поведение метастабильных продолжений линий фазовых равновесий, аналогичное леннард-джонсовской системе, должно наблюдаться в простых веществах типа аргона. Так как положение тройной точки относительно критической существенно зависит от характера межчастичных взаимодействий, то и точка контакта метастабильных продолжений линий фазового равновесия и спинодалей будет в разных системах находиться при различных приведенных (к критической точке) температурах. В веществах типа аргона отношение  $T_t/T_c \approx 0.5$ – $0.55$ . Для щелочных металлов Li, Na, Rb величина  $T_t/T_c \approx 0.12$ – $0.15$ . Это означает, что контакт метастабильного продолжения линии плавления и спинодали растянутой жидкости в металлах должен произойти при существенно более низких приведенных температурах, достаточно близких к абсолютному нулю [21].

В связи с отмеченным в литературе обсуждается и иной сценарий завершения метастабильного плавления в пределе  $T \rightarrow 0$ . Предполагается, что кривая плавления беспрепятственно достигает нулевой изотермы, либо метастабильное продолжение кривой плавления и спинодаль растянутой жидкости сходятся на нулевой изотерме [21, 22].

Современные достижения техники динамических экспериментов по реализации больших отрицательных давлений в метастабильных конденсированных системах, как в кристаллах [23], так и в жидкостях [24], делают эксперименталь-

но проверяемым обсуждаемый выше вопрос о характере завершения кривой метастабильного плавления реального вещества в пределе  $T \rightarrow 0$ . Важная информация о поведении метастабильных продолжений линий фазовых равновесий может быть получена и из рассмотрения идеализированных систем, где свойства фазовых равновесий могут быть вычислены точно в силу модельности системы. В частности, в работе [25] показано, что в однокомпонентной модели плазмы ионов на однородно-сжимаемом компенсирующем фоне идеального ферми-газа электронов [26] кривая плавления пересекает спинодаль метастабильного жидкого состояния при конечной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Исследование вещества в экстремальных условиях» и РФФИ (грант № 05-02-16284).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976), с. 284.
2. В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость*, Наука, Москва (1972).
3. В. П. Скрипов, В. Г. Байдаков, ТВТ **10**, 1226 (1972).
4. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ **7**, 627 (1937).
5. В. П. Скрипов, в кн. *Теплофизические свойства жидкостей и взрывное вскипание*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1976), с. 23.
6. S. J. Henderson and R. J. Speedy, J. Phys. Chem. **91**, 3069 (1978).
7. В. Г. Байдаков, в кн. *Теплофизические свойства метастабильных систем*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1984), с. 68.
8. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ **45**, 2064 (1963).
9. J. S. Langer, Ann. Phys. **41**, 427 (1984).
10. В. П. Скрипов, в кн. *Теплофизика метастабильных систем*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1989), с. 3.
11. D. Veeman, J. Comput. Phys. **20**, 130 (1976).
12. V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, G. G. Chernykh, and G. Sh. Boltachev, Phys. Rev. E. **65**, 041601 (2002).
13. В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, ТВТ **41**, 231 (2003).

14. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, submitted to *Fluid Phase Equilibria* (2006).
15. M. Mecke, A. Muller, J. Winkelmann et al., *Int. J. Thermophys.* **17**, 391 (1996).
16. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, in *Nucleation Theory and Applications*, JINR, Dubna (2005), p. 43.
17. T. Schneider, G. Srinivasan, and C. P. Enz, *Phys. Rev. A* **5**, 15281 (1972).
18. В. Г. Байдаков, А. Е. Галашев, В. П. Скрипов, *ФНТ* **2**, 957 (1976).
19. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 015701 (2005).
20. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, *J. Chem. Phys.* **124**, 231101 (2006).
21. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин, *Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое пособие*, Физматлит, Москва (2003), с. 160.
22. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва (1982).
23. G. Kanel, S. Razorenov, K. Baumung, and J. Singer, *J. Appl. Phys.* **90**, 136 (2001).
24. В. Е. Виноградов, П. А. Павлов, в кн. *Метастабильные состояния и фазовые переходы*, УрО РАН, Екатеринбург, вып. 2 (1998), с. 60.
25. И. Л. Иосилевский, А. Ю. Чигвинцев, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/003.pdf>.
26. И. Л. Иосилевский, Ю. Г. Красников, Э. Е. Сон, В. Е. Фортгов, *Термодинамика и транспорт в неидеальной плазме*, Изд-во МФТИ, Москва (2002).