

УДК 536.421

## Линия плавления, спинопаль и конечная точка линии плавления в системе с модифицированным леннард–джонсовским потенциалом\*

С.П. Проценко, В.Г. Байдаков, А.О. Типеев

*Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург*

E-mail: baidakov@itp.uran.ru

Методом молекулярной динамики в системе 2048 частиц, взаимодействие между которыми описывается модифицированным потенциалом Леннард–Джонса, рассчитаны давление  $p^*$  и внутренняя энергия  $e^*$  жидкости и кристалла в стабильных и метастабильных состояниях. Для жидкой фазы расчеты проведены по 13 изотермам из интервала приведенных температур  $T^* = 0,35-3,0$ , а для кристаллической фазы по 16 изотермам из интервала  $T^* = 0,1-3,0$ . Построены термическое  $p^* = p^*(\rho^*, T^*)$  и калорическое  $e^* = e^*(\rho^*, T^*)$  уравнения состояния жидкости и кристалла. Из условий сосуществования фаз определены параметры фазового равновесия кристалл–жидкость при положительных давлениях и в области отрицательных давлений, где сосуществующие фазы метастабильны. Аппроксимирована спинопаль растянутой жидкости. Установлено, что при понижении температуры метастабильное продолжение линии плавления встречается со спинопалью жидкой фазы. Точка встречи — конечная точка кривой плавления — есть точка прекращения фазового равновесия кристалл–жидкость без наступления тождественности фаз.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, леннард–джонсовский флюид, линия плавления, спинопаль, метастабильное состояние.

### Введение

В однокомпонентной системе тройная точка есть точка встречи линий фазовых равновесий кристалл–жидкость, жидкость–газ и кристалл–газ. На каждой из этих линий тройная точка ничем не выделена и не является особой, поэтому линии фазовых равновесий могут быть продолжены за тройную точку, где сосуществующие фазы метастабильны [1].

Метастабильное состояние является состоянием частичного равновесия. Оно устойчиво относительно бесконечно малых возмущений и проявляет неустойчивость при появлении жизнеспособного зародыша конкурирующей фазы. По отношению к бесконечно малым возмущениям устойчивость нарушается на спинопали, которая определяется условиями [2]

$$(\partial p / \partial v)_T = 0, \quad T / c_p = 0, \quad (1)$$

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-31225) и программы фонд. исследований Президиума РАН № 18.

где  $p$  — давление,  $v$  — объем,  $T$  — температура,  $c_p$  — изобарная теплоемкость. Каждое из агрегатных состояний простой системы — газ, жидкость, кристалл — имеет спинодаль только с одной стороны: для газа приближение к спинодали достигается охлаждением или сжатием, для жидкости и кристалла — нагреванием или растяжением [3].

На рис. 1 в  $p, T$ -координатах схематически показана диаграмма состояний простой системы, отмечены линии фазовых равновесий жидкость–пар ( $CT$ ), жидкость–кристалл ( $AT$ ), кристалл–газ ( $OT$ ) и граница существенной неустойчивости однородных состояний жидкости ( $BC$ ) (спинодаль). Линия фазового равновесия кристалл–жидкость может быть продолжена за тройную точку в область отрицательных давлений (штриховая линия  $TK$ ). Там обе фазы находятся в состоянии внутреннего растяжения. Каждая из фаз метастабильна по отношению к третьей фазе — газу.

По мере понижения температуры метастабильное продолжение линии плавления приближается к спинодали растянутой жидкости. В литературе обсуждается два сценария — метастабильное продолжение линии плавления заканчивается при  $T = 0$  (линия  $TD$ ) [1] и метастабильное продолжение линии плавления встречается со спинодалью растянутой жидкости (линия  $TK$ ) [4, 5]. В последнем случае точка их контакта есть точка прекращения фазового равновесия кристалл–жидкость. В этой точке жидкая фаза достигает своего предела устойчивости, в то время как кристаллическая фаза сохраняет устойчивость относительно бесконечно малых возмущений. Мы будем называть точку  $K$  конечной точкой линии плавления [5].

В настоящей работе методом молекулярной динамики рассчитываются линия плавления, спинодаль растянутой жидкости и по полученным данным определяется конечная точка. Расчеты проводятся для системы частиц, взаимодействие между которыми описывается модифицированным парным потенциалом Леннарда–Джонса.

Впервые молекулярно-динамические расчеты линии плавления в леннард-джонсовской системе были выполнены в работе [6], которые определили свободные энергии жидкой и кристаллической фаз и рассчитали параметры их сосуществования при пяти значениях температуры. Авторы работы [7] для нахождения кривой плавления предложили алгоритм интегрирования уравнения Гиббс–Дюгема, а автор работы [8] — метод Монте–Карло с фазовым переключением. Для расчета фазовых равновесий жидкость–кристалл в системе леннард-джонсовских частиц метод Монте–Карло также использовался в работах [9–11]. В работе [12] исследовали кривую плавления леннард-джонсовской системы прямым молекулярно-динамическим моделированием сосуществования жидкой и кристаллической фаз в моделях, содержащих от 2000 до 16000 частиц. В работах [6–12] расчеты проведены только при положительных давлениях ( $p > 0$ ).

Исследовалось также влияние на параметры сосуществования фаз числа частиц в модели, величины радиуса обрезания потенциала взаимодействия  $r_c$  и модификаций потенциала в районе точки обрезания. Как показано в работе [12], температура плавления  $T_m$  изменяется на 1 % при увеличении радиуса обрезания потенциала от значения  $r_c = 4,2$  до  $8\sigma$ , где  $\sigma$  — параметр потенциала

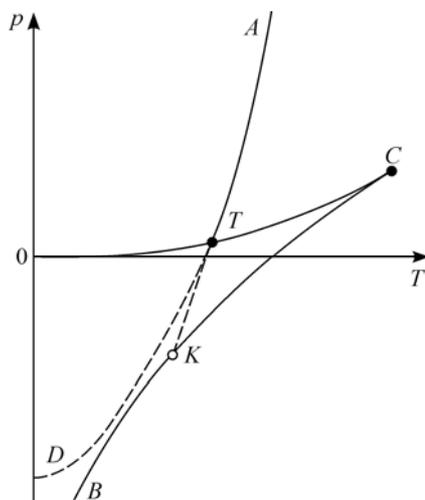


Рис. 1. Диаграмма агрегатных состояний однокомпонентной системы в  $p, T$ -координатах.

Линии:  $CT$  — насыщения,  $OT$  — сублимации,  $AT$  — плавления;  $CB$  — спинодаль жидкости; штриховые линии:  $TD$  и  $TK$  — метастабильные продолжения линии плавления;  $C$  — критическая точка жидкость–газ,  $K$  — конечная точка линии плавления.

Леннард–Джонса, а при  $r_c = 2,1 \sigma$  величина  $T_m$  на 4 % меньше, чем при  $r_c = 8 \sigma$ . Существенное значение при расчете параметров сосуществования по термодинамическим свойствам жидкой и кристаллической фаз и при прямом моделировании фазового равновесия жидкость–кристалл имеет и характер обрезания потенциала, о чем будет сказано далее.

В наших предшествующих работах [13, 14] параметры фазового равновесия жидкость–кристалл исследовались в леннард–джонсовской системе с радиусом обрезания потенциала  $r_c = 6,78 \sigma$ . В настоящей работе представляются результаты для обрезанного при  $r_c = 2,5 \sigma$  модифицированного потенциала Леннард–Джонса. Модификация состоит в том, что при  $r_c = 2,5 \sigma$  в ноль обращается не только потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, но и сила их взаимодействия.

### Детали моделирования

Расчеты проводились в  $NVE$ -ансамбле ( $N$  — число частиц,  $V$  — объем,  $E$  — энергия) методом молекулярной динамики. Число частиц в исследуемой модели  $N = 2048$ . Частицы помещались в кубическую ячейку, на границы которой налагались периодические условия. Взаимодействие между частицами описывалось модифицированным потенциалом Леннард–Джонса [15]:

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + c_1, & r \leq 2,3 \sigma, \\ c_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + c_3 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + c_4 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 + c_5, & 2,3 \sigma < r < 2,5 \sigma, \\ 0, & 2,5 \sigma \leq r, \end{cases} \quad (2)$$

где  $c_1 = 0,016132 \varepsilon$ ,  $c_2 = 3136,6 \varepsilon$ ,  $c_3 = -68,069 \varepsilon$ ,  $c_4 = -0,083312 \varepsilon$  и  $c_5 = 0,74689 \varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  — параметры потенциала. Данный потенциал сконструирован таким образом, что и потенциальная энергия, и сила обращаются в ноль при  $r_c = 2,5 \sigma$ .

Далее все рассчитываемые величины приводятся в безразмерном виде и отмечаются знаком (\*). Единицами приведения являются параметры потенциала  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  и масса частицы  $m$ . Расчеты проведены с использованием пакета LAMMPS, шаг интегрирования уравнений движения частиц по времени составлял  $\Delta t^* = \Delta t \sqrt{\varepsilon/m} / \sigma = 0,0023$ .

### Термодинамические свойства жидкости и кристалла

Для определения параметров фазового равновесия кристалл–жидкость и спинодали растянутой жидкости были рассчитаны термические и калорические свойства обеих фаз в стабильных и метастабильных состояниях.

Кинетическая энергия системы  $N$  частиц рассчитывалась по данным о скоростях их движения согласно выражению

$$K^* = K / \varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^{*2}, \quad (3)$$

где  $v^*$  — приведенная скорость частицы.

Потенциальная энергия

$$U^* = U / \varepsilon = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^N \phi(r_{ij}^*). \quad (4)$$

Для внутренней энергии системы  $N$  частиц имеем

$$E^* = e^* N = K^* + U^*. \quad (5)$$

Согласно закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы температура

$$T^* = Tk_B / \varepsilon = \frac{2K^*}{3N}, \quad (6)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Из теоремы вириала

$$p^* = p\sigma^3 / \varepsilon = \frac{1}{3V^*}(2K^* - W^*), \quad (7)$$

где  $V^* = V / \sigma^3$  — приведенный объем,

$$W^* = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^N r^* \frac{\partial \phi(r^*)}{\partial r} \quad (8)$$

— вириал.

Термодинамические свойства леннард–джонсовской жидкости в стабильном и метастабильном состояниях рассчитывались по изотермам  $T^* = 0,35, 0,4, 0,5, 0,618, 0,7, 0,85, 1,0, 1,15, 1,3, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0$ . При температурах  $T^* \geq 0,618$  расчеты начинались с плотности  $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0,875$ . Исходная конфигурация частиц в кубической ячейке задавалась в виде нерегулярной упаковки со случайными значениями скоростей. Время выхода системы на состояние равновесия составляло  $10^5$  шагов интегрирования уравнений движения частиц. Контроль за выходом на равновесие велся по внутренней энергии. Значения термодинамических параметров рассчитывались усреднением по  $3 \cdot 10^5$  шагам.

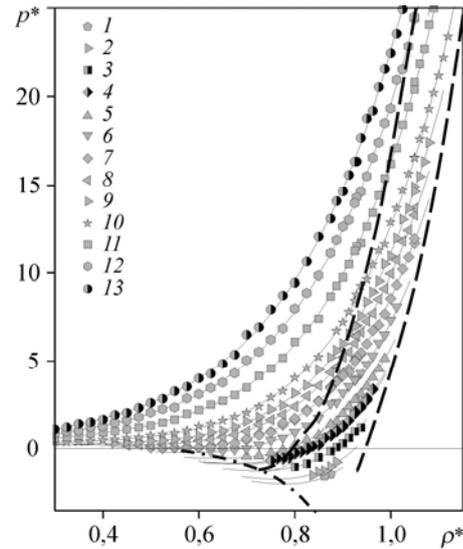
Изотермический заход в область метастабильных (перегретых и переохлажденных) состояний жидкости осуществлялся, соответственно, понижением или повышением плотности частиц в ячейке. Для этого ребра ячейки и координаты всех частиц линейно масштабировались. За исходную конфигурацию частиц при расчете каждого нового состояния на изотерме бралась конечная конфигурация предыдущего состояния. Величина шага по плотности зависела от глубины захода в метастабильную область. Если при уравнивании однородность системы нарушалась, т. е. появлялись конфигурации частиц с вкраплениями конкурирующей фазы, то шаг по плотности уменьшался и расчеты повторялись с конфигурации предшествующего уравновешенного состояния.

Все состояния жидкости при температурах  $T^* < 0,618$  метастабильны. Эти состояния относятся к области отрицательных давлений и термодинамические величины здесь рассчитывались по методике, отличной от описанной выше. Начальные конфигурации частиц на изотермах  $T^* = 0,5, 0,4, 0,35$  получены изохорическим охлаждением равновесной конфигурации частиц из стабильного состояния, отвечающего температуре  $T^* = 0,618$  и плотности  $\rho^* = 0,875$ . После уравнивания данной конфигурации частиц при температурах  $T^* = 0,5, 0,4, 0,35$  соответствующим масштабированием размеров ячейки и межчастичных расстояний создавались состояния с меньшей и большей плотностью. Самая низкая температура, при которой удалось уравновесить начальную конфигурацию частиц с сохранением однородного состояния, составила  $T^* = 0,35$ .

Расчет термодинамических свойств кристаллической фазы проводился по изотермам  $T^* = 0,1, 0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,618, 0,7, 0,85, 1,0, 1,15, 1,3, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0$ . Заход в область метастабильных (растянутых) состояний кристалла осуществлялся понижением плотности соответствующим масштабированием координат частиц и ребер ячейки. Начальная конфигурация частиц соответствовала гранцентрированной кубической решетке.

Рис. 2. Изотермы давления леннард–джонсовской жидкости:  $T^* = 0,35$  (1), 0,4 (2), 0,5 (3), 0,618 (4), 0,7 (5), 0,85 (6), 1 (7), 1,15 (8), 1,3 (9), 1,5 (10), 2 (11), 2,5 (12), 3 (13).

Штриховые линии — ветви кривой фазового равновесия жидкость–кристалл; штрихпунктирная линия — спинопаль растянутой жидкости.



Результаты молекулярно-динамического расчета давления в жидкой фазе представлены на рис. 2. Некоторый разброс точек около сглаживающих линий обусловлен тем, что в  $NVE$ -ансамбле температура не является фиксированным параметром, а определяется в ходе расчета.

Рост плотности жидкой фазы сопровождается повышением ее изотермической упругости, что свидетельствует об увеличении устойчивости нерегулярной структуры жидкости по отношению к бесконечно малым длинноволновым возмущениям плотности. При давлениях, более чем в два раза превышающих давление фазового равновесия, в пересжатой жидкости отсутствуют какие-либо признаки возможной потери термодинамической устойчивости. Неустойчивость проявляется только относительно процесса зарождения кристаллической фазы.

Иная ситуация имеет место при понижении плотности, когда температура жидкости  $T^* < 1,3$ . В этом случае растяжение жидкой фазы приводит к снижению ее изотермической упругости (см. рис. 2). С заходом в метастабильную область производная  $(\partial p / \partial \rho)_T$  стремится к нулю, определяя спинопальное состояние. Большая часть спинопали жидкости лежит в области отрицательных давлений. Эта область относится к растянутым состояниям жидкости, а спинопаль определяет максимальную кавитационную прочность флюида.

На рис. 3 представлены изотермы давления леннард–джонсовского кристалла. Понижение плотности сопровождается повышением изотермической сжимаемости кристаллической фазы, причем эта тенденция особенно сильно проявляется при низких температурах. Достигнутые в численном эксперименте растяжения при  $T^* < 0,4$  близки к спинопальным. Таким образом, результаты расчета  $p, \rho, T$ -свойств свидетельствуют об отсутствии спинопали у переохлажденной (пересжатой) жидкости и ее наличии у переохлажденного кристалла.

Рисунки 4 и 5 иллюстрируют поведение внутренней энергии на изотермах жидкости и

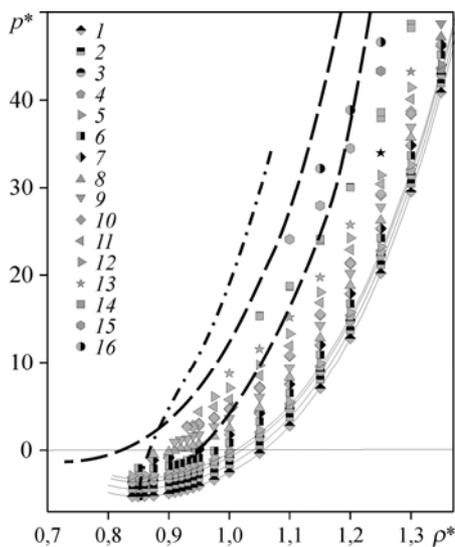


Рис. 3. Изотермы давления леннард–джонсовского кристалла:  $T^* = 0,1$  (1), 0,2 (2), 0,3 (3), 0,35 (4), 0,4 (5), 0,5 (6), 0,618 (7), 0,7 (8), 0,85 (9), 1 (10), 1,15 (11), 1,3 (12), 1,5 (13), 2 (14), 2,5 (15), 3 (16).

Штриховые и штрихпунктирная линии — см. обозн. на рис. 2.

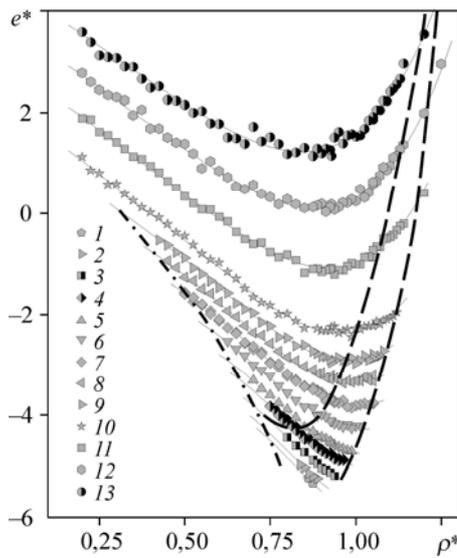


Рис. 4. Изотермы внутренней энергии жидкости (см. обозн. на рис. 2).

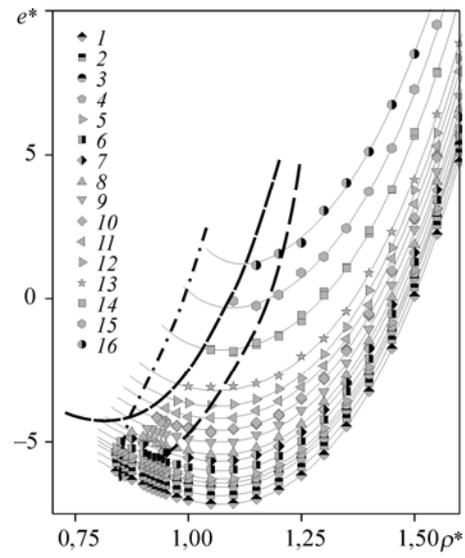


Рис. 5. Изотермы внутренней энергии кристалла (см. обозн. на рис. 3).

кристалла. При высоких температурах изотермы жидкости  $e^*(\rho^*)$  имеют характерные минимумы, точки минимумов при  $T^* \geq 1,5$  расположены в области стабильных состояний, а при более низких температурах смещаются в метастабильную область.

Изотермы внутренней энергии кристаллической фазы (рис. 5) также имеют характерные точки минимумов, которые во всем исследованном температурном интервале примерно совпадают с изохорой  $\rho^* = 1,1$ . В отличие от жидкости, заход в метастабильную область кристалла при низких температурах сопровождается не понижением, а ростом внутренней энергии.

### Термическое и калорическое уравнения состояния жидкости и кристалла

Результаты расчета  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ -свойств жидкости и кристалла описаны уравнением состояния вида

$$p^* = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n a_{ij} T^{*i} \rho^{*j}. \quad (9)$$

Коэффициенты  $a_{ij}$  определены методом регрессионного анализа и представлены в табл. 1. Термическое уравнение состояния жидкости содержит 36 коэффициентов при  $m = 4$ ,  $n = 7$  и описывает результаты численного эксперимента со средневзвешенной погрешностью отдельного измерения равной 0,0241. Для кристаллической фазы уравнение состояния имеет 24 коэффициента при  $m = 3$ ,  $n = 7$ . Средневзвешенная погрешность отдельного измерения при этом составляет 0,0175.

Полиномиальная форма, аналогичная (9), выбрана и для построения калорических уравнений состояния жидкости и кристалла

$$e^* = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n b_{ij} T^{*i} \rho^{*j}. \quad (10)$$

Таблица 1

## Коэффициенты термических уравнений состояния (9) жидкости и кристалла

Жидкость			
$a_{01} = 51,1971$	$a_{14} = -6460,468$	$a_{25} = -6269,338$	$a_{36} = -1424,273$
$a_{03} = -1513,712$	$a_{15} = 13004,61$	$a_{26} = 6007,202$	$a_{37} = 500,7204$
$a_{04} = 5559,315$	$a_{16} = -10328,88$	$a_{27} = -1879,682$	$a_{40} = -1,792213$
$a_{05} = -8569,44$	$a_{17} = 2990,502$	$a_{30} = 11,79653$	$a_{41} = 25,81547$
$a_{06} = 6163,628$	$a_{20} = -25,08804$	$a_{31} = -174,9164$	$a_{42} = -120,8623$
$a_{07} = -1693,932$	$a_{21} = 394,8113$	$a_{32} = 789,1561$	$a_{43} = 251,2254$
$a_{10} = 17,06362$	$a_{22} = -1660,549$	$a_{33} = -1465,704$	$a_{44} = -218,2547$
$a_{11} = -317,3552$	$a_{23} = 2336,854$	$a_{34} = 785,4045$	$a_{46} = 111,0932$
$a_{12} = 1109,61$	$a_{24} = 1091,202$	$a_{35} = 978,9936$	$a_{47} = -47,35073$
Кристалл			
$a_{00} = 4788,505$	$a_{06} = 9364,358$	$a_{21} = -5221,572$	$a_{30} = 155,940$
$a_{01} = -27955,65$	$a_{07} = -1037,082$	$a_{22} = 10143,96$	$a_{31} = -495,713$
$a_{02} = 69079,76$	$a_{10} = 11,128$	$a_{23} = -10282,73$	$a_{32} = 616,848$
$a_{03} = -93677,38$	$a_{11} = -5,730$	$a_{24} = 5751,545$	$a_{33} = -372,423$
$a_{04} = 75232,51$	$a_{12} = 4,047$	$a_{25} = -1685,371$	$a_{34} = 107,650$
$a_{05} = -35798,51$	$a_{20} = 1090,047$	$a_{26} = 202,228$	$a_{35} = -11,631$

Коэффициенты  $b_{ij}$  уравнения (10) представлены в табл. 2. Уравнение описывает данные по внутренней энергии жидкой фазы со средневзвешенной погрешностью отдельного измерения 0,00459, а для кристаллической фазы средневзвешенное отклонение отдельного измерения от уравнения (10) составляет 0,00187.

## Линия плавления и ее метастабильное продолжение

Термодинамическое равновесие наступает при равенстве температур, давлений и химических потенциалов  $\mu$  сосуществующих фаз:

$$p_l(T, \rho_l) = p_{cr}(T, \rho_{cr}) = p_m, \quad (11)$$

Таблица 2

## Коэффициенты calorических уравнений состояния (10) жидкости и кристалла

Жидкость			
$b_{01} = -187,9256$	$b_{14} = -1294,635$	$b_{30} = -0,89959$	$b_{43} = -62,15002$
$b_{02} = 773,6357$	$b_{16} = 152,0992$	$b_{31} = 146,2176$	$b_{44} = -74,17143$
$b_{03} = -1190,676$	$b_{20} = 2,08945$	$b_{32} = -514,8961$	$b_{45} = 110,9156$
$b_{04} = 729,3577$	$b_{21} = -350,1993$	$b_{33} = 546,4581$	$b_{46} = -37,77852$
$b_{05} = -79,35392$	$b_{22} = 1339,32$	$b_{35} = -302,6951$	$b_{51} = 2,27438$
$b_{06} = -52,45052$	$b_{23} = -1743,609$	$b_{36} = 126,4275$	$b_{52} = -6,04731$
$b_{11} = 404,4394$	$b_{24} = 658,0568$	$b_{40} = 0,1235$	$b_{54} = -13,35367$
$b_{12} = -1642,988$	$b_{25} = 291,2113$	$b_{41} = -29,37551$	$b_{55} = -13,79645$
$b_{13} = 2385,673$	$b_{26} = -198,3227$	$b_{42} = 92,29532$	$b_{56} = 4,2289$
Кристалл			
$b_{01} = 21,04181$	$b_{12} = -119,7347$	$b_{25} = 449,6553$	$b_{37} = -14,97023$
$b_{02} = -101,221$	$b_{14} = 77,42745$	$b_{26} = -239,4427$	$b_{40} = -0,431872$
$b_{03} = 148,405$	$b_{15} = -49,12508$	$b_{27} = 40,57743$	$b_{41} = -2,234325$
$b_{04} = -118,8953$	$b_{16} = 9,65148$	$b_{31} = 77,34627$	$b_{42} = 8,224983$
$b_{05} = 51,80668$	$b_{20} = 216,5638$	$b_{32} = -239,0443$	$b_{44} = -21,80755$
$b_{06} = -8,46293$	$b_{21} = -976,3303$	$b_{33} = 229,4112$	$b_{45} = 27,07926$
$b_{10} = -32,80157$	$b_{22} = 1644,143$	$b_{35} = -132,66$	$b_{46} = -13,11879$
$b_{11} = 117,5574$	$b_{23} = -1135,377$	$b_{36} = 79,9551$	$b_{47} = 2,310411$

$$\mu_l(T, \rho_l) = \mu_{cr}(T, \rho_{cr}). \quad (12)$$

Таким образом, задача определения параметров фазового равновесия  $p_m, \rho_l, \rho_{cr}$  сводится к нахождению химических потенциалов жидкости (индекс  $l$ ) и кристалла (индекс  $cr$ ). В однокомпонентной системе

$$\mu = f + p / \rho, \quad (13)$$

где  $f$  — свободная энергия. Введя новую переменную  $\beta = 1/T$  и интегрируя уравнение Гиббса–Гельмгольца

$$(\partial(\beta f) / \partial \beta)_\rho = e, \quad (14)$$

получаем

$$\beta f = \int e d\beta + f_0, \quad (15)$$

где  $f_0$  — постоянная интегрирования. Для согласования термического и калорического уравнений состояния плотностная зависимость внутренней энергии определялась из термодинамического соотношения

$$(\partial e / \partial \rho)_T = (\partial(\beta p / \rho^2) / \partial \beta)_\rho. \quad (16)$$

Интегрируя (16) по плотности, имеем

$$e = \int (\partial(\beta p / \rho^2) / \partial \beta)_\rho d\rho + e_0(T). \quad (17)$$

Постоянная интегрирования, которая является функцией температуры, находилась по результатам молекулярно-динамических расчетов  $e(\rho, T)$ . Значения  $e_0(T)$  жидкости и кристалла представлены в виде

$$e_0^* = \sum_{i=0}^n c_i T^{*i}. \quad (18)$$

Величины коэффициентов  $c_i$  приведены в табл. 3.

Постоянная интегрирования  $f_0$  в уравнении (15) определялась привязкой полученных данных к тройной точке. Параметры тройной точки системы с потенциалом (2) получены в работах [15, 16] и уточнены в численных экспериментах с двухфазной моделью жидкость–кристалл [17]:  $T_t^* = 0,618$ ,  $p_t^* = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\rho_{t,l}^* = 0,828$ ,  $\rho_{t,cr}^* = 0,944$ . Линия плавления и ее метастабильное продолжение в  $p, T, p, \rho$  и  $T, \rho$ -координатах показаны на рис. 6.

Таблица 3  
Коэффициенты уравнения (18) для жидкости и кристалла

Жидкость		
$c_1 = 88,44674$	$c_4 = 707,16613$	$c_7 = -0,48738$
$c_2 = 5,05334$	$c_5 = 21,04181$	
$c_3 = -787,62412$	$c_6 = 21,04181$	
Кристалл		
$c_1 = -35287,80363$	$c_3 = 5448,25599$	$c_5 = -0,11427$
$c_2 = 3,11665$	$c_4 = 615,73538$	$c_6 = 0,01698$

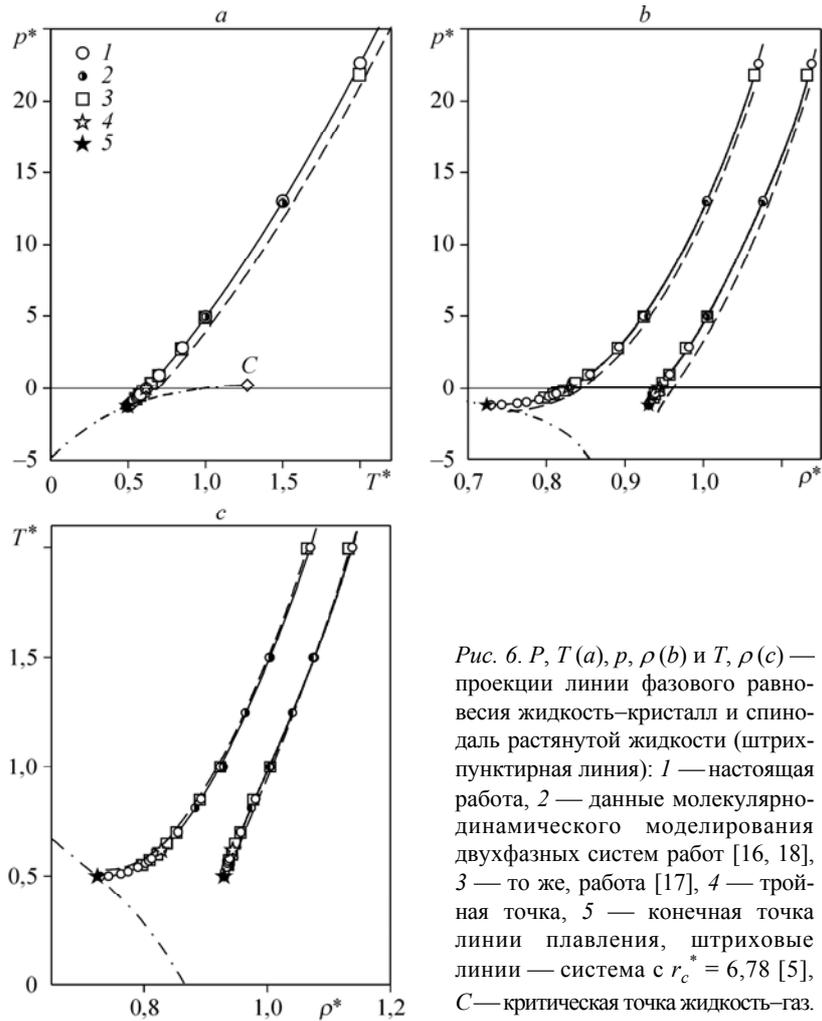


Рис. 6.  $P, T$  (a),  $p, \rho$  (b) и  $T, \rho$  (c) — проекции линии фазового равновесия жидкость–кристалл и спинодаль растянутой жидкости (штрихпунктирная линия): 1 — настоящая работа, 2 — данные молекулярно-динамического моделирования двухфазных систем работ [16, 18], 3 — то же, работа [17], 4 — тройная точка, 5 — конечная точка линии плавления, штриховые линии — система с  $r_c^* = 6,78$  [5], C — критическая точка жидкость–газ.

При температурах  $T^* > T_l^*$  наши данные хорошо согласуются с результатами молекулярно-динамического моделирования двухфазных состояний жидкость– кристалл в системах частиц, взаимодействие в которых описывалось потенциалом (2) [16, 18].  $P, T$  и  $p, \rho$  проекции линии плавления леннард–джонсовской системы, полученные описанным выше методом при радиусе обрезания леннард–джонсовского потенциала  $r_c^* = 6,78$  [5, 14], несколько отличаются от данных для потенциала (2) (см. рис. 6). Учет слабого притяжения во взаимодействии частиц в интервале межчастичных расстояний  $2,5 < r^* \leq 6,78$  приводит к понижению давления и слабо отражается на температуре (рис. 6, c).

Двухфазные состояния при  $T^* < T_l^*$  относятся к отрицательным давлениям. Метастабильное равновесие кристалл–жидкость заканчивается при встрече линии плавления со спинодалью растянутой жидкости. В этой точке  $T_K^* = 0,497$ ,  $p_K^* = -1,238$ ,  $\rho_{K,l}^* = 0,724$ ,  $\rho_{K,cr}^* = 0,930$ . До конечной точки линия плавления с высокой точностью описывается уравнением Симона

$$p_m^* = p_0^* \left[ (T^*/T_0^*)^c - 1 \right], \tag{19}$$

где  $p_0^* = 4,570$ ,  $T_0^* = 0,618$ ,  $c = 1,518$ . Формально уравнение (19) содержит низкотемпературную асимптотику, удовлетворяющую требованиям теоремы Нернста. Параметр  $p_0^*$  имеет смысл давления с обратным знаком на кривой плавления при  $T^* = 0$ , а  $T_0^*$  — температура плавления при  $p^* = 0$ . В ряде работ допускается, что метастабильное равновесие в системе кристалл–жидкость может сохраняться до  $T^* = 0$  [1, 19].

Поведение вещества вблизи конечной точки кривой плавления принципиально отличается от такого поведения вблизи критической точки жидкость–газ. Критическая точка жидкость–газ является точкой тождественности фаз. Такой тождественности нет при прекращении равновесия кристалл–жидкость. Плотности жидкости  $\rho_{K,l}$  и кристалла  $\rho_{K,cr}$  здесь различны. При встрече линии плавления со спинопалью растянутой жидкости критическое состояние достигается только для жидкой фазы. Здесь принимают нулевое значение производные  $dp/d\rho|_l$  и  $dT/d\rho|_l$ . Для кристаллической ветви линии фазового равновесия эти производные конечны (см. рис. 7).

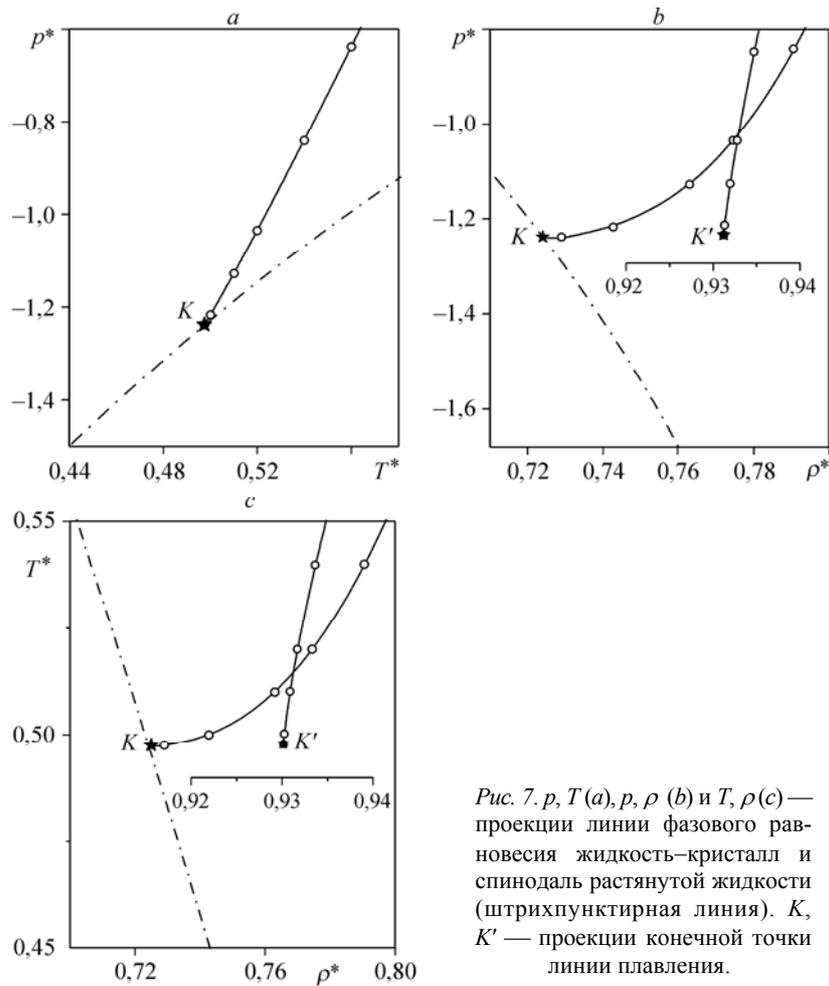


Рис. 7.  $p, T$  (a),  $p, \rho$  (b) и  $T, \rho$  (c) — проекции линии фазового равновесия жидкость–кристалл и спинопаль растянутой жидкости (штрихпунктирная линия).  $K, K'$  — проекции конечной точки линии плавления.

### Заключение

При численном моделировании фазовых равновесий традиционно используются два подхода — подход, основанный на построении модели двухфазной системы, и подход, связанный с применением термодинамических соотношений, определяющих фазовые равновесия по данным о свойствах объемных фаз. Последний базируется на моделировании однофазных систем. В системах, содержащих одинаковое число частиц, взаимодействие между которыми описывается одним и тем же потенциалом, оба подхода должны приводить к одинаковым результатам для параметров фазового равновесия. При сохранении числа частиц и модификации потенциала параметры фазового равновесия могут существенно отличаться.

Настоящая работа показывает, что обрезанный при  $r_c^* = 2,5$  модифицированный потенциал Леннард–Джонса дает параметры фазового равновесия кристалл–жидкость, отличные от полученных, с помощью потенциала, обрезанного при  $r_c^* = 6,78$  и не подвергнутого модификации [5, 14]. Если для потенциала (2) приведенная температура плавления при  $p^* = 0$  равна 0,618, то для более дальнедействующего потенциала Леннард–Джонса  $T_l^* = 0,692$  [5]. Отличия имеют место и для спинодали растянутой жидкости.

Продолжение линии фазового равновесия в область метастабильных состояний сосуществующих фаз не имеет каких-либо физических запретов. При этом предполагается, что обе фазы сохраняют внутреннюю устойчивость относительно непрерывных изменений параметров состояния. Для равновесия кристалл–жидкость это означает продолжение линии плавления за тройную точку в область отрицательных давлений. Численный эксперимент свидетельствует о сближении линии плавления со спинодалью жидкости по мере увеличения растягивающего напряжения, приложенного к сосуществующим жидкости и кристаллу. Такое сближение завершается встречей этих двух фундаментальных линий, определяющих границы существования фаз в однокомпонентной системе. Завершение фазового равновесия в конечной точке кривой плавления, в отличие от завершения его в критической точке жидкость–газ, не предполагает тождественности сосуществующих фаз и согласованной потери их устойчивости.

Условия обрезания потенциала Леннард–Джонса влияют и на параметры конечной точки кривой плавления. Так в системе с обрезанным при  $r_c^* = 6,78$  потенциалом  $T_K^* = 0,529$ ,  $p_K^* = -1,713$ , в то время как для потенциала (2)  $T_K^* = 0,497$ ,  $p_K^* = -1,238$ .

Условия, накладываемые на потенциал в точке его обрезания, имеют принципиальное значение при моделировании двухфазных состояний кристалл–жидкость. Традиционно используемое простое обрезание потенциала при  $r = r_c$ , обрезание и последующий сдвиг потенциала до значения  $\phi(r_c) = 0$  не позволяют полностью устранить напряжения в кристалле, сосуществующем с жидкостью, так как в точке обрезания сила взаимодействия между частицами терпит разрыв. Потенциал (2) таким недостатком не обладает. Это позволяет надеяться на возможность расчета поверхностной свободной энергии кристалл–жидкость в системах частиц с потенциалом (2) с помощью термодинамического метода [20, 21].

### Список литературы

1. **Скрипов В.П.** Концепция метастабильности // Неравновесные фазовые переходы и теплофизические свойства веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. С. 3–24.
2. **Скрипов В.П.** Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
3. **Скрипов В.П., Байдаков В.Г.** Переохлажденная жидкость – отсутствие спинодали // ТВТ. 1972. Т. 10, № 6. С. 1226–1230.
4. **Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.** Спинодальный распад зоны метастабильного плавления в пределе нулевой температуры (О гипотетическом сценарии завершения зоны метастабильного плавления при  $T \rightarrow 0$ ) [Электронный журнал] / Исследовано в России. 2003. № 3. С. 20–34. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/003.pdf>, свободный.
5. **Baidakov V.G., Protsenko S.P.** Singular point of a system of Lennard–Jones particles at negative pressures // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95, No. 1. P. 015701.
6. **Hansen J.-P., Verlet L.** Phase transitions of the Lennard–Jones system // Phys. Rev. 1969. Vol. 184, No. 1. P. 151–161.
7. **Agrawal R., Kofke D.A.** Thermodynamic and structural properties of model systems at solid–fluid coexistence: II. Melting and sublimation of the Lennard–Jones system // Mol. Phys. 1995. Vol. 85, No. 1. P. 43–59.
8. **Errington J.R.** Solid–liquid phase coexistence of the Lennard–Jones system through phase–switch Monte–Carlo simulation // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120, No. 7. P. 3130–3141.
9. **McNeil-Watson G.C., Wilding N.** Freezing line of the Lennard–Jones fluid: A phase switch Monte Carlo study // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, No. 6. P. 064504 (13).
10. **Mastny E.A., de Pablo J.J.** Direct calculation of solid–liquid equilibria from density-of-states Monte Carlo simulations // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, No. 12. P. 124109 (6).
11. **Mastny E.A., de Pablo J.J.** Melting line of the Lennard–Jones system, infinite size, and full potential // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127, No. 10. P. 104504 (8).
12. **Morris J.R., Song X.** The melting lines of model systems calculated from coexistence simulations // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116, No. 21. P. 9352–9358.
13. **Baidakov V.G., Protsenko S.P., Kozlova Z.R.** Thermal and caloric equations of state for a stable and metastable Lennard–Jones fluids: I. Molecular-dynamics simulations // Fluid Phase Equil. 2008. Vol. 263, No. 1. P. 55–63.
14. **Байдаков В.Г., Проценко С.П.** Метастабильные продолжения линий фазовых равновесий и особые точки простого вещества // ЖЭТФ. 2006. Т. 130, № 6. С. 1014–1026.
15. **Broughton J.Q., Gilmer G.H.** Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface: VI. Excess surface free energies of crystal–liquid systems // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84, No. 10. P. 5759–5768.
16. **Laird B.B., Davidchack R.L.** Determination of the solid–liquid interfacial free energy along a coexistence line by Gibbs–Cahn integration // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131, No. 11. P. 14110 (8).
17. **Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipsev A.O.** Metastable extension of the melting line and critical endpoint // J. Non–Cryst. Solids. 2010. Vol. 356, No. 52–54. P. 2923–27.
18. **Davidchack R.L., Laird B.B.** Direct calculation of the crystal–melt interfacial free energies for continuous potentials: Application to the Lennard–Jones system // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118, No. 16. P. 7651–7657.
19. **Скрипов В.П., Файзуллин М.З.** Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит. 2003. 160 с.
20. **Байдаков В.Г., Проценко С.П., Черных Г.Г.** Термодинамический подход к расчету поверхностного натяжения в компьютерном эксперименте // ЖФХ. 2006. Т. 80, № 9. С. 1711–1712.
21. **Baidakov V.G., Protsenko S.P., Kozlova Z.R., Chernykh G.G.** Metastable extension of the liquid–vapor phase equilibrium curve and surface tension // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126, No. 21. P. 214505 (9).

*Статья поступила в редакцию 8 февраля 2012 г.*