

На правах рукописи



ТИПЕЕВ Азат Олегович

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ В
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в лаборатории криогеники и энергетики
ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Байдаков Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: **Галашев Александр Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН Институт высоко-
температурной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук, главный
научный сотрудник лаборатории электродных
процессов

Воронцов Александр Геннадьевич,
доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»,
профессор кафедры «Компьютерное моделиро-
вание и нанотехнологии»

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Защита состоится «23» декабря 2016 г. в 17:00 на заседании
диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по
адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=262735>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности

Кристаллизация – фундаментальное явление, встречающееся во многих физических, биологических и химических системах, и имеющее широкое прикладное значение. Знание параметров кристаллизации необходимо для контроля технологических процессов при осуществлении синтеза веществ с заранее заданными свойствами. Охлаждая расплав с высокой скоростью можно получать металлические стекла, микрокристаллические сплавы и пересыщенные твердые растворы. Свойства образующихся кристаллических зародышей являются определяющими для процесса кристаллизации.

Большинство экспериментальных исследований кристаллизации переохлажденных жидкостей проведено при атмосферном давлении. В эксперименте затруднительно исследовать внутренние механизмы процесса, высокие скорости зародышеобразования. Новые возможности открывают методы компьютерного моделирования, позволяющие изучать фазовые превращения на микроскопическом уровне в областях состояний пока недостижимых для натуральных экспериментов, получать информацию о свойствах зародышей новой фазы, а также сопоставлять полученные результаты с теоретическими расчетами.

Отсутствие простых способов экспериментального определения поверхностной свободной энергии на плоской границе раздела кристалл-расплав γ_∞ порождают многочисленные дискуссии как о величине γ_∞ , так и ее температурной зависимости. Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать величину γ_∞ согласно ее определению. Равновесное сосуществование кристалла и жидкости возможно в области отрицательного давления и прекращается в точке встречи кривой плавления со спинодалью растянутой жидкости. Фундаментальный интерес представляет вопрос о характере поведения поверхностной свободной энергии при подходе к этой точке, а также механизме спонтанной кристаллизации при температурах ниже температуры конечной точки линии плавления.

Диссертация выполнялась по планам научно-исследовательских работ ИТФ УрО РАН, программам фундаментальных исследований Президиума РАН № 2, 18 и поддерживалась грантами РФФИ № 09-08-00176, 12-08-00467, 12-08-31225, грантом для аспирантов и молодых ученых УрО РАН в 2011 году.

Цель и задачи работы

Цель настоящей работы – исследование кинетики гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости, а также изучение свойств и структуры плоской межфазной границы кристалл-жидкость на линии плавления и ее метастабильном продолжении в области отрицательных давлений.

Объектом исследования является модельное вещество, взаимодействие между частицами которого описывается парным потенциалом Леннард-Джонса (ЛД).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. В компьютерном эксперименте получить равновесные двухфазные системы кристалл-жидкость с плоской границей раздела при ориентациях кристаллической фазы (100), (110), (111) и определить температурную зависимость поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость ЛД вещества на линии плавления и ее метастабильном продолжении.

2. Реализовать процесс гомогенной кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости в молекулярно-динамическом (МД) эксперименте при положительных и отрицательных давлениях и рассчитать барическую, плотностную и температурную зависимость частоты зародышеобразования.

3. Исследовать образование кристаллических зародышей в переохлажденной ЛД жидкости: рассчитать стационарную и равновесную функции распределения зародышей по размерам, определить критический размер. Рассчитать неравновесный фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров в критической области потенциального барьера.

4. Рассчитать поверхностную свободную энергию на границе раздела критический кристаллический зародыш-переохлажденная жидкость и определить ее зависимость от размера зародыша при изобарическом и изотермическом заходах в метастабильную область.

5. Сопоставить результаты молекулярно-динамического моделирования кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования.

Научная новизна

Впервые рассчитана температурная зависимость поверхностной свободной энергии, механического поверхностного натяжения, избыточной поверхностной энергии и энтропии на метастабильном продолжении линии плавления в области отрицательных давлений и установлены асимптотические законы поведения этих величин при приближении к конечной точке линии плавления.

Определена температурная и плотностная зависимость частоты зародышеобразования переохлажденной ЛД жидкости в широком диапазоне давлений, включая отрицательные, в интервале $J = 10^{30} - 10^{35} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$.

Впервые рассчитана эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей и установлена ее слабая зависимость от размера зародыша.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты диссертационной работы являются вкладом в теорию фазовых переходов и могут быть использованы при изучении фазовых переходов первого рода.

Используемая в диссертации методика МД исследования кристаллизации метастабильной жидкости была применена для описания фазовых переходов в

бериллии и олове (ориентированное фундаментальное исследование ИТФ УрО РАН и РФЯЦ-ВНИИТФ, проект 11-2-25-ЯЦ).

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук (пункт 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах).

Методология и методы исследования

Компьютерное моделирование равновесной двухфазной системы кристалл-жидкость и кристаллизации переохлажденной жидкости выполнено методом молекулярной динамики с применением высокопроизводительных параллельных вычислений.

Температурная зависимость поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость на линии плавления определена методами разделяющего потенциала и термодинамического интегрирования. При изучении кристаллизации использовались методы среднего времени жизни и среднего времени первого перехода, полученные результаты были сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования.

Выделение фрагментов кристаллической фазы в переохлажденной жидкости проведено с использованием локального параметра порядка Стейнхардта, основанным на расчете сферических гармоник.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированной программы для МД экспериментов LAMMPS, подтверждается согласием результатов, полученных разными методами и подходами.

Положения, выносимые на защиту

1. На метастабильном продолжении линии плавления ЛД системы в области отрицательных давлений понижение температуры сопровождается ростом избыточной поверхностной энергии и снижением избыточной поверхностной энтропии, механического поверхностного натяжения и поверхностной свободной энергии.

2. В точке встречи кривой плавления ЛД системы со спинодально растянутой жидкости поверхностная свободная энергия, механическое поверхностное натяжение, избыточная поверхностная энергия имеют конечное значение, а избыточная поверхностная энтропия равна нулю.

3. Эффективная поверхностная свободная энергия на границе раздела кристалл-жидкость γ_e слабо зависит от радиуса кривизны межфазной границы. Величина γ_e критических кристаллических зародышей радиусом 0.7-0.9 нм постоянна вдоль изотермы и отличается от усредненного по кристаллическим ориентациям значения $\langle \gamma_\infty \rangle$ не более чем на 15 %. При изобарическом переохлаждении жидкости $\gamma_e < \langle \gamma_\infty \rangle$ и убывает по мере переохлаждения, достигая значения $\approx 0.8 \langle \gamma_\infty \rangle$ при частоте зародышеобразования $J = 10^{35} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$.

4. Результаты МД моделирования кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости согласуются с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования как по конечному результату (частоте зародышеобразования), так и в деталях (коэффициент диффузии зародышей по их размерам, фактор Зельдовича, размер критического зародыша).

Апробация результатов работы

Материалы диссертации были представлены на 12 конференциях, в том числе на 10 международных: Забабахинские научные чтения (Снежинск 2010, 2012); Laehnwitz seminar on calorimetry (Росток, Германия 2010, 2012); Кинетика и механизм кристаллизации (Иваново 2010, 2012); International symposium on crystallization in glasses and liquids (Гослар, Германия 2012); Параллельные вычислительные технологии (Челябинск 2013). Nucleation theory and applications (Дубна 2010, 2013); Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (Екатеринбург 2011, 2015).

Результаты диссертационной работы обсуждались в рамках Школы по стеклам и стеклокерамике (Advanced school on glasses and glass-ceramics) в университете г. Сан-Карлос, Бразилия, 2015 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в ведущих научных рецензируемых журналах, определенных Высшей Аттестационной Комиссией, 9 тезисов докладов на конференциях.

Личный вклад автора

Вошедшие в диссертацию результаты получены лично автором под научным руководством *д.ф.-м.н.*, профессора Владимира Георгиевича Байдакова. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении МД экспериментов, разработке программ для анализа данных, обсуждении и описании полученных результатов. Лично и в соавторстве готовились публикации.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 130 наименований. Объем работы составляет 112 страниц, включая 43 рисунка и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, кратко изложена структура и содержание работы.

Первая глава посвящена термодинамике плоской межфазной границы кристалл-расплав и классической теории гомогенного зародышеобразования в переохлажденной жидкости. Приведен обзор экспериментальных и МД

работ по исследованию гомогенной кристаллизации переохлажденных жидкостей.

Во **второй главе** описана используемая в МД экспериментах модель вещества; изложены базовые принципы двух методов исследования кинетики кристаллизации: среднего времени жизни (СВЖ) метастабильной системы и среднего времени первого перехода (СВПП); приведено теоретическое обоснование метода разделяющего потенциала, используемого при исследовании плоской межфазной границы кристалл-жидкость при температуре тройной точке.

В работе использовались два потенциала межчастичного взаимодействия: *классический* парный потенциал ЛД и *модифицированный* Броутоном и Гилмером [1] потенциал ЛД. Модифицированный потенциал сконструирован так, что при радиусе обрезания r_c как энергия, так и сила обращаются в ноль. Значения r_c классического и модифицированного потенциалов – 6.78 и 2.5 молекулярных диаметров, соответственно. Параметры потенциала ЛД $a = 0.3405$ нм, $\epsilon = 119.8 \cdot k_B$ К (k_B – постоянная Больцмана), масса частицы $m = 6.63 \cdot 10^{-26}$ кг использовались для приведения физических величин к безразмерному виду: расстояние $z^* = z/a$, энергия $U^* = U/\epsilon$, давление $p^* = pa^3/\epsilon$, плотность $\rho^* = \rho a^3$, температура $T^* = k_B T/\epsilon$, поверхностная свободная энергия $\gamma^* = \gamma a^2/\epsilon$, время $\tau^* = \tau/\sqrt{ma^2/\epsilon}$, частота зародышеобразования $J^* = Ja^4\sqrt{m/\epsilon}$. Исследуемые системы содержали от $N = 1372$ до $10\,061\,824$ частиц.

Третья глава содержит результаты МД расчета поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость на линии плавления при ориентациях кристаллической фазы (100), (110), (111) по отношению к межфазной границе. Потенциал взаимодействия частиц – классический ЛД.

Методом разделяющего потенциала рассчитана поверхностная свободная энергия на плоской межфазной границе кристалл-жидкость γ_∞ при температуре тройной точки $T_i^* = 0.692$. Процедура получения равновесных двухфазных систем кристалл-жидкость с плоской границей раздела включала три этапа: разрезание однородных кристаллической и жидкой фаз путем введения разделяющих стенок, совмещение поверхностей разных фаз, удаление стенок. Величина γ_∞ при этом рассчитывается как полная работа, затраченная при выполнении указанной процедуры, на единицу созданной поверхности раздела

$$\gamma_\infty = (2A)^{-1} \sum_{i=1}^3 w_i, \quad (1)$$

На первом и третьем этапах затраченная работа w определялась как

$$w_{1,3} = - \int \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial z} \right\rangle dz, \quad (2)$$

где ϕ – потенциал взаимодействия стенки со средой, а на втором этапе – методом термодинамического интегрирования

$$w_2 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda, \quad (3)$$

где U – энергия взаимодействия кристаллической и жидкой фаз при их совмещении.

В качестве разделяющих стенок использовались монослои ГЦК кристалла с соответствующей ориентацией. Потенциал взаимодействия стенок с частицами среды – отталкивающая ветвь классического потенциала ЛД.

Результат расчета подынтегральной функции уравнения (2) показан на Рисунке 1. На Рисунке 2 представлена подынтегральная функция уравнения (3).

При температуре тройной точки ЛД вещества получено $\gamma_\infty^*(100) = 0.430$, $\gamma_\infty^*(110) = 0.422$, $\gamma_\infty^*(111) = 0.408$.

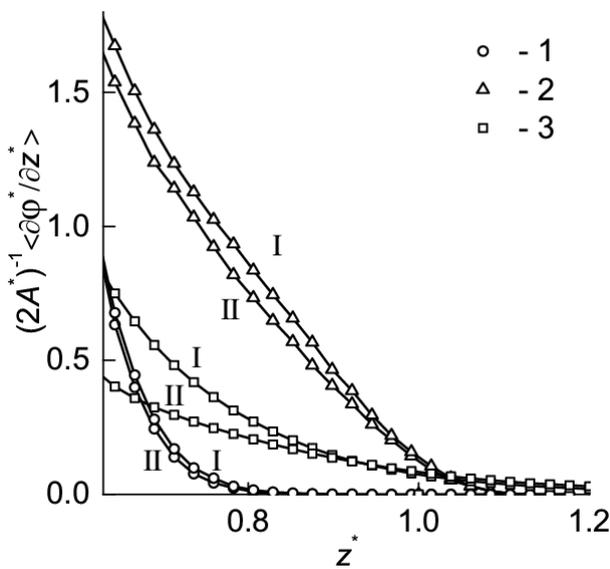


Рисунок 1 – Отнесенные к единице площади межфазной границе подынтегральные функции в уравнении (2) (1-кристаллическая фаза, 2-жидкая фаза, 3-двухфазная система) для ориентаций стенок (111) (I) и (100) (II)

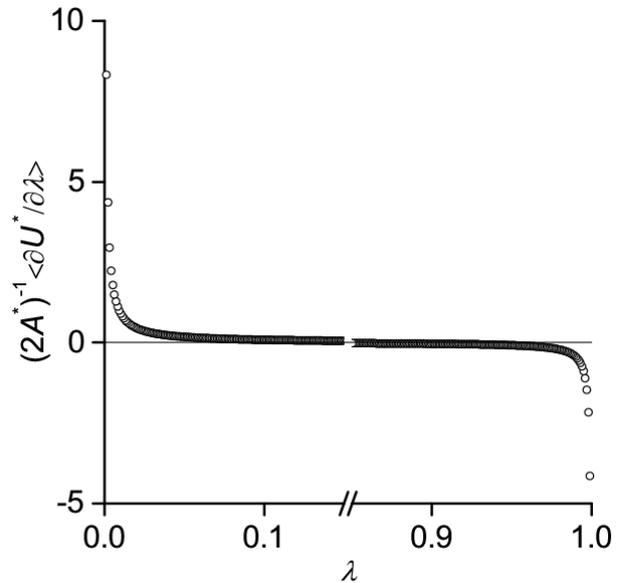


Рисунок 2 – Отнесенная к единице площади межфазной границе подынтегральная функция в уравнении (3) для ориентации стенки (111)

Температурная зависимость γ_∞ на линии плавления рассчитана методом термодинамического интегрирования Гиббса-Кана, базовое уравнение которого имеет вид

$$\frac{d(\gamma_g / T)}{dT} = -\rho_s^{-2/3} \left[\frac{\bar{u}}{T^2} + \frac{2\sigma}{3\rho_s T} \left(\frac{d\rho_s}{dT} \right) \right], \quad (4)$$

где ρ_s – числовая плотность кристалла, $\gamma_g = \rho_s^{-2/3} \gamma_\infty$ – поверхностная свободная энергия на одну частицу поверхности, \bar{u} – избыточная поверхностная энергия,

$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz$ – механическое поверхностное натяжение.

Поверхностная свободная энергия при температурах выше ($T^* = 0.85, 1.0, 1.2$) и ниже ($T^* = 0.65, 0.625, 0.6, 0.575$) температуры тройной точки в области отрицательных давлений была определена интегрированием уравнения (4).

Точка отсчета – значение γ_∞ при $T = T_t$. Высокая скорость спонтанного зарождения кавитационных пузырьков в жидкой фазы не позволили провести расчеты γ_∞ при температурах ниже $T^* = 0.575$.

Результаты расчета поверхностной свободной энергии для трех ориентаций кристаллической фазы к границе раздела фаз представлены на Рисунке 3, усредненные значения $\langle \gamma_\infty \rangle$ приведены в Таблице 1.

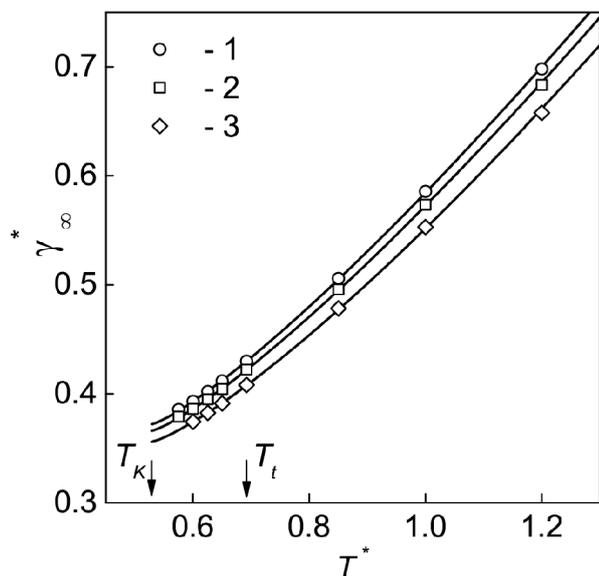


Рисунок 3 – Температурная зависимость поверхностной свободной энергии на линии плавления ЛД вещества. Данные для трех ориентаций кристалла относительно границы раздела фаз: 1 – (100), 2 – (110), 3 – (111). T_t и T_K – температура в тройной и конечной точках линии плавления [2]

Таблица 1 – Усредненные значения поверхностной свободной энергии на плоской межфазной границе кристалл-жидкость

T^*	0.575	0.6	0.625	0.65	0.692	0.85	1.0	1.2
$\langle \gamma_\infty^* \rangle$	0.382	0.384	0.393	0.402	0.420	0.493	0.570	0.679

Поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость ЛД вещества является монотонной возрастающей функцией температуры, в любой точке линии плавления справедливо соотношение $\gamma_\infty(100) > \gamma_\infty(110) > \gamma_\infty(111)$, при этом анизотропия не превышает 6%. Механическое поверхностное натяжение, в отличие от величины γ_∞ , в исследуемом интервале температур отрицательно. Понижение температуры ниже температуры тройной точки приводит к росту избыточной поверхностной энергии и снижению избыточной поверхностной энтропии.

Исследована асимптотика величин γ_∞ , \bar{u} , σ при приближении к конечной точке линии плавления ($T_K^* = 0.5286$) – точке встречи метастабильного продолжения линии плавления и спинодали растянутой жидкости [2]. Установлено, что в этой точке γ_∞ , \bar{u} , σ имеют конечные значения, а избыточная поверхностная энтропия равна нулю. Показано, что в исследованном интервале температур для всех ориентаций кристаллической фазы МД результаты расчета γ_∞ могут быть описаны уравнением вида

$$\Delta\gamma_\infty = \gamma_\infty - \gamma_{\infty,K} = E(T - T_K)^\xi, \quad (5)$$

где $\gamma_{\infty,K}$ – поверхностная свободная энергия при $T = T_K$. Усредненные по трем ориентациям значения $\langle \gamma_{\infty,K} \rangle = 0.365$, $\langle E \rangle = 0.522$ и $\langle \zeta \rangle = 1.246$.

Четвертая глава содержит результаты МД исследования кинетики гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости в области положительных и отрицательных давлений. Потенциал взаимодействия частиц – классический ЛД. Полученные результаты сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования и имеющимися литературными данными.

Методом СВЖ рассчитана частота зародышеобразования и определена ее барическая (плотностная) зависимость при шести значениях температуры в интервале от $T^* = 0.35$ до 0.865 . Заход в метастабильную область осуществлялся путем изотермического сжатия жидкости. Зародышеобразование протекало в микроканоническом ансамбле.

После перевода жидкости к заданным параметрам p и T регистрировалось значение времени ожидания появления первого закритического зародыша τ_i и рассчитывалось среднее время жизни $\bar{\tau} = \sum \tau_i / \mathcal{N}$ метастабильной жидкости в серии $\mathcal{N} = 100-300$ опытов. Частота зародышеобразования определялась как [3]

$$J = 1/(\bar{\tau}V), \quad (6)$$

где V – объем системы.

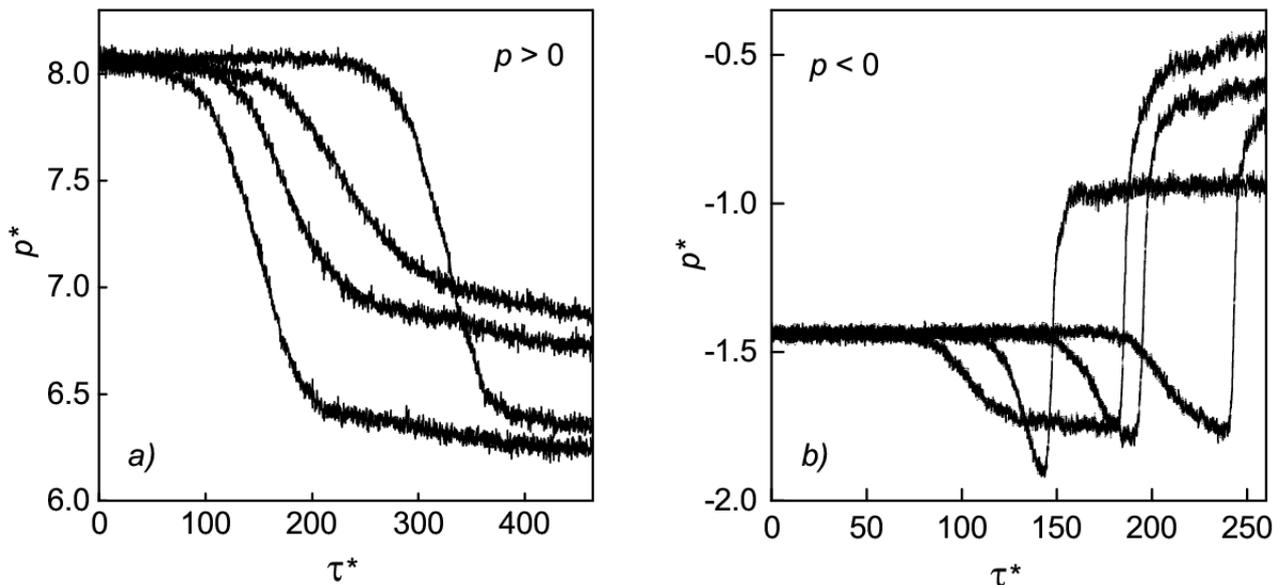


Рисунок 4 – Зависимость давления от времени в четырех событиях кристаллизации: (a) $T^* = 0.865$, $p^* = 1.029$, $N = 32000$; (b) $T^* = 0.4$, $p^* = 0.895$, $N = 32000$

На Рисунке 4 показаны зависимости давления от времени для нескольких событий кристаллизации жидкости, относящихся к температурам $T^* = 0.865$ ($p > 0$) и 0.4 ($p < 0$). Установлено, что в исследуемом диапазоне давлений и температур объемную кристаллизацию всегда инициировал один зародыш, возникающий и растущий в результате присоединения к нему отдельных

частиц. Образование закритического кристаллика приводит к падению давления в системе. Значение τ_i фиксировалось при уменьшении давления на 5%.

Обнаружено качественное отличие характера кристаллизации переохлажденной жидкости при положительных и отрицательных давлениях. При $T^* = 0.4$ ($p < 0$) первоначальное падение давления в процессе кристаллизации сменяется затем его резким ростом (Рисунок 4b). Это связано с образованием кавитационных полостей в кристаллизующейся жидкости, наличие которых было подтверждено визуализацией процесса.

Установлено, что при заданных температуре и давлении в системах содержащих разное число частиц соблюдается условие обратной пропорциональности среднего времени жизни $\bar{\tau}$ объему (числу частиц) системы ($\bar{\tau} \sim 1/V$), что свидетельствует об объемном характере зародышеобразования и отсутствии существенного влияния периодических граничных условий.

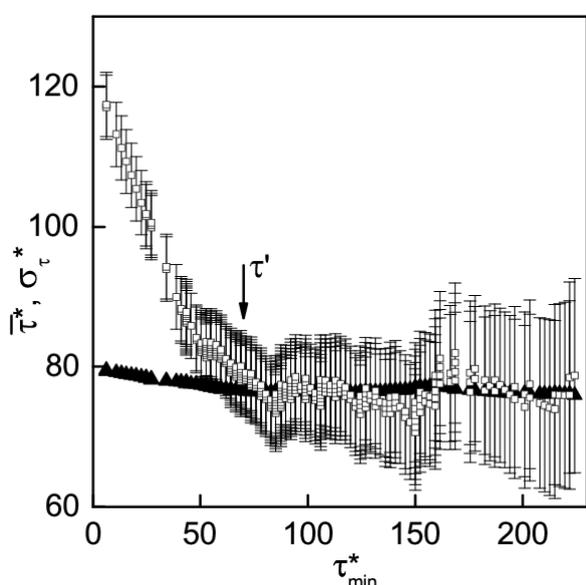


Рисунок 5 – Среднее время жизни $\bar{\tau}$ (\square) и средняя квадратичная ошибка отдельного измерения σ_{τ} (\blacktriangle), рассчитанные последовательным исключением из обработки результатов опытов с наименьшим значением τ_i : $T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.955$, $N = 8788$. Длина вертикальных линий у точек (\square) равна σ_{τ}

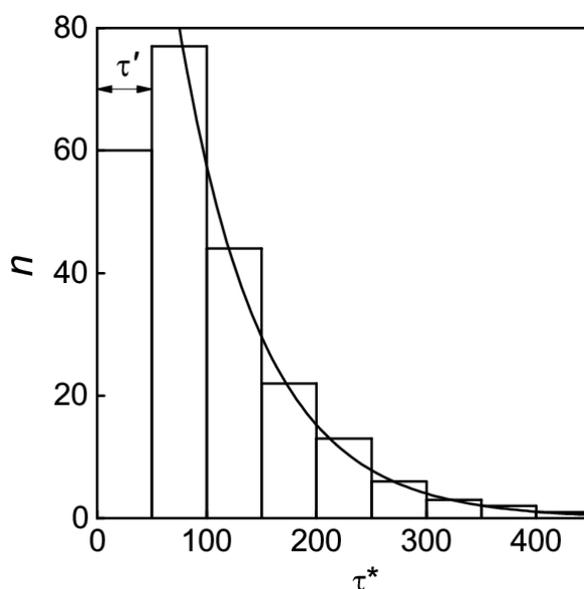


Рисунок 6 – Гистограмма распределения событий кристаллизации переохлажденной жидкости во времени: $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.029$, $N = 32000$. Плавная кривая – пуассоновское распределение: $\bar{\tau}^* = 72.3$, шаг разбиения гистограммы $\Delta\tau^* = 50$, время нестационарности $\tau'^* = 50.0$

Методику обработки событий кристаллизации для определения характерных времен зародышеобразования иллюстрирует Рисунок 5, на котором представлены результаты расчета среднего времени ожидания кристаллизации жидкости. Из проведенных \mathcal{N} опытов по определению τ_i путем последовательного исключения результата с наименьшим значением τ_i рассчитаны величины $\bar{\tau}$, среднеквадратичная ошибка отдельного измерения σ_{τ}

и среднеквадратичная ошибка среднего значения $\bar{\tau}$, т.е. $\sigma_{\bar{\tau}} = \sigma_{\tau} / \sqrt{\mathcal{N}}$. На Рисунке 5 величины $\bar{\tau}$ и σ_{τ} представлены в зависимости от времени $\tau_{\min} = \min(\tau_i)$. Равенство $\sigma_{\tau} = \bar{\tau}$ определяет значение времени нестационарности процесса τ' , а близость величин $\bar{\tau}$ и σ_{τ} при $\tau \geq \tau'$ подтверждает, что возникновение кристаллических зародышей является пуассоновским процессом. Определенная таким способом величина τ'^* слабо зависит от давления и температуры и равна 55 ± 10 .

На Рисунке 6 представлена типичная гистограмма опытов по кристаллизации ЛД жидкости, где плавная кривая соответствует пуассоновскому закону распределения с учетом времени τ' :

$$n(\tau) = \mathcal{N} \Delta\tau \cdot \exp[-(\tau - \tau') / \bar{\tau}] / \bar{\tau}. \quad (7)$$

Зависимость логарифма частоты зародышеобразования, рассчитанной по формуле (6) от плотности для всех исследованных температур (40 термодинамических состояний) показана точками на Рисунке 7. Минимальное и максимальное значение частоты зародышеобразования составило, соответственно, 10^{-9} и 10^{-5} приведенных единиц или 10^{31} и $10^{35} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$.

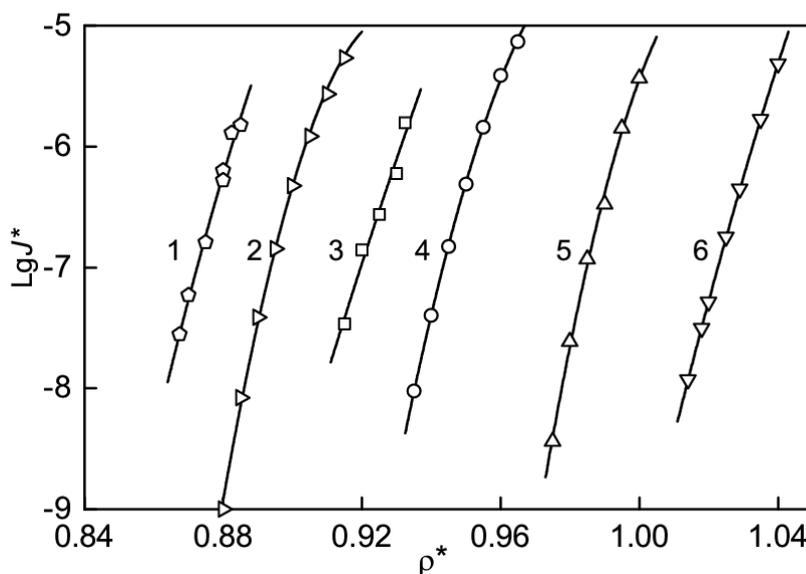


Рисунок 7 – Частота зародышеобразования в переохлажденной ЛД жидкости как функция плотности при температурах: 1 – $T^* = 0.35$, 2 – 0.4, 3 – 0.47, 4 – 0.55, 5 – 0.7, 6 – 0.865. Сплошные линии – расчет по теории гомогенного зародышеобразования

Число частиц в критическом зародыше n_* и фактор Зельдовича Z_* рассчитаны методом СВПП, согласно которому они связаны со временем образования в жидкости кристалликов определенного размера n соотношением

$$\tau(n) = \frac{\bar{\tau}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[Z_* \sqrt{\pi} (n - n_*) \right] \right\} \quad (8)$$

Для поиска кристаллических зародышей в жидкой фазе использовался локальный параметр порядка Стейнхардта [4]. При моделировании сохранялись координаты всех частиц. Затем в каждой конфигурации выделялся кристаллик максимального размера, содержащий n_{\max} частиц.

На Рисунке 8 представлен результат расчета среднего времени первого появления в жидкости кристаллического зародыша с определенным числом частиц и его аппроксимация уравнением (8).

Используя конфигурации частиц, содержащие околокритические зародыши, в качестве новых начальных состояний, рассчитан коэффициент диффузии зародышей вблизи критического размера

$$\mathcal{D}_* = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta n_{\max}^2(\tau) \rangle}{\tau}, \quad (9)$$

где $\Delta n_{\max}(\tau) = [n_{\max}(\tau) - n_{\max}(0)]$ – изменение числа частиц в кристаллическом зародыше максимального размера (Рисунок 9).

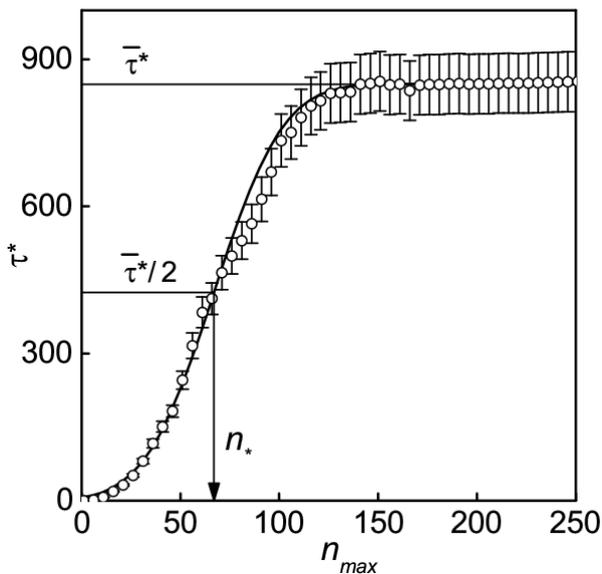


Рисунок 8 – Среднее время ожидания появления в жидкости кристаллического зародыша максимального размера как функция этого размера при $T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.95$, $N = 2048$

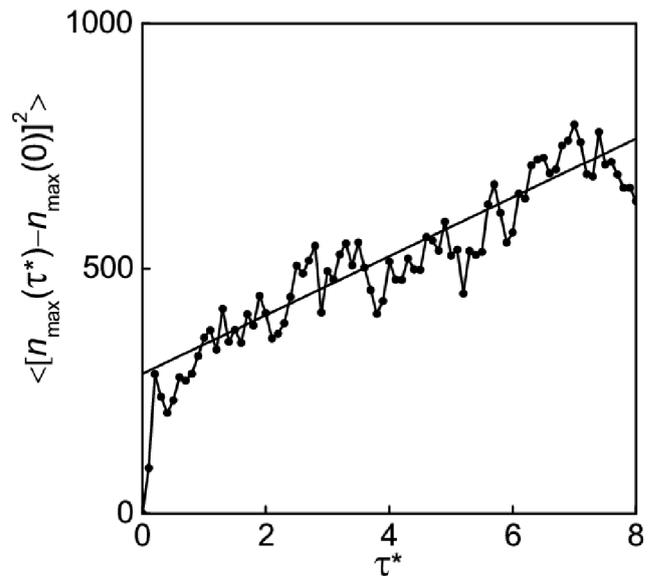


Рисунок 9 – Среднеквадратичное изменение числа частиц в критическом зародыше при $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.029$, $N = 32000$. Прямая линия – аппроксимация МД данных

Определенная методом СВПП частота зародышеобразования для исследуемых состояний согласуются в пределах погрешности расчета с данными метода СВЖ. По мере увеличения степени метастабильности при $T = \text{const}$ величина Z_* увеличивается, а значения n_* , \mathcal{D}_* и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ уменьшаются.

Результаты компьютерного моделирования сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования. Согласно теории при постоянных давлении p и температуре T частота зародышеобразования записывается как

$$J = \rho \mathcal{D}_* Z_* \exp(-W_* / k_B T), \quad (10)$$

где $Z_* = (W_* / 3\pi k_B T n_*^2)^{1/2}$, $W_* = 16\pi\gamma_e^3 / 3(p_{cr^*} - p)^2$ – работа образования критического сферического зародыша, p_{cr^*} – давление в критическом зародыше, которое определяется из условия равенства химических потенциалов жидкой и кристаллической фаз, γ_e – эффективная поверхностная свободная энергия на межфазной границе критический кристаллический зародыш-переохлажденная жидкость.

На Рисунке 10 величина $\ln J$ представлена как функция $\Delta p^{-2} = (p_{cr^*} - p)^{-2}$. Для всех температур данная зависимость в первом приближении линейна, следовательно, согласно уравнению (10) это означает постоянство величин γ_e и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$. На Рисунке 7 сплошными линиями показана зависимость частоты зародышеобразования от плотности, рассчитанная по уравнению (10) в приближении постоянства γ_e и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ вдоль изотерм.

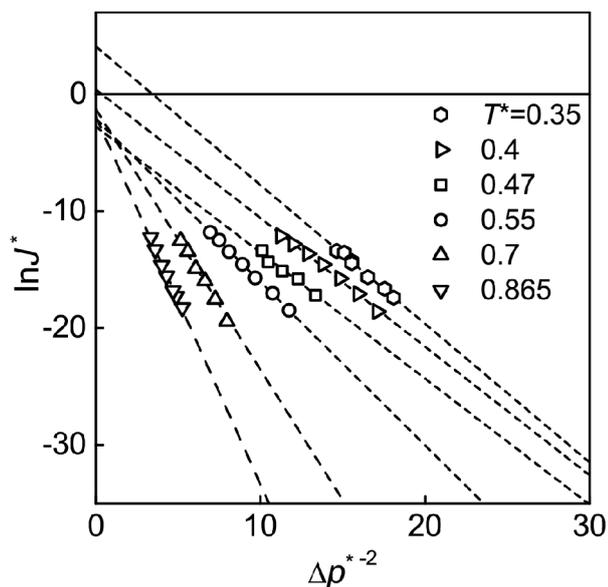


Рисунок 10 – Натуральный логарифм частоты зародышеобразования как функция $\Delta p^{-2} = (p_{cr^*} - p)^{-2}$. Пунктирные линии – линейная аппроксимация МД данных

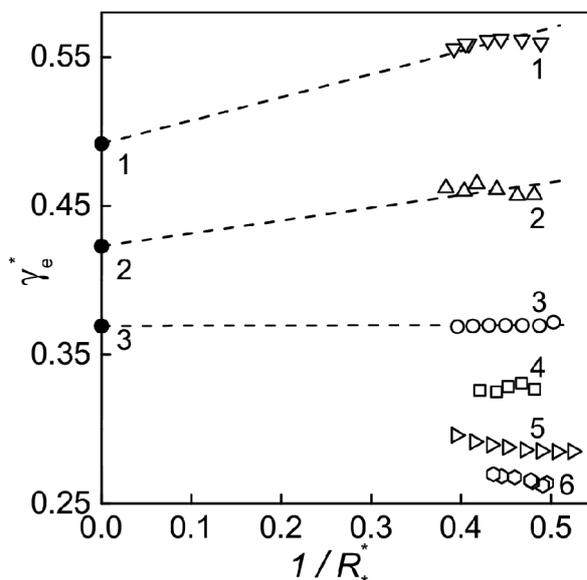


Рисунок 11 – Эффективная поверхностная свободная энергия как функция кривизны межфазной границы критический кристаллик-переохлажденная жидкость: 1 – $T^* = 0.865$, 2 – 0.7, 3 – 0.55, 4 – 0.47, 5 – 0.4, 6 – 0.35. Пунктирные линии – линейная экстраполяция данных γ_e к $\langle \gamma_\infty \rangle$ (●)

В исследованном интервале термодинамических параметров приведенная величина активационного барьера $W_* / k_B T$ (число Гиббса) изменяется от 20.0 ($T^* = 0.4$) до 11.0 ($T^* = 0.865$), число частиц в критическом кристаллическом зародыше 30-80.

Результат расчета γ_e из уравнения (10) представлен точками на Рисунке 11, где величина R_* определена из соотношения $p_{cr^*} - p = 2\gamma_e / R_*$. Полученные данные свидетельствуют о слабой зависимости γ_e от R_* в исследуемом диапазоне термодинамических параметров. Для температур $T^* = 0.55, 0.7, 0.865$ значения γ_e линейно экстраполированы к значениям $\langle \gamma_\infty \rangle$ на плоской межфазной границе (Таблица 1).

На Рисунке 12 представлены температурные зависимости величин $\langle \gamma_\infty \rangle$ и γ_e при $R_* = 2$. Обе величины монотонно возрастающие, но в отличие от поверхностной свободной энергии плоской межфазной границы кристалл-

жидкость $\langle \gamma_\infty \rangle$, величина γ_e определена и при температурах ниже температуры конечной точки кривой плавления.

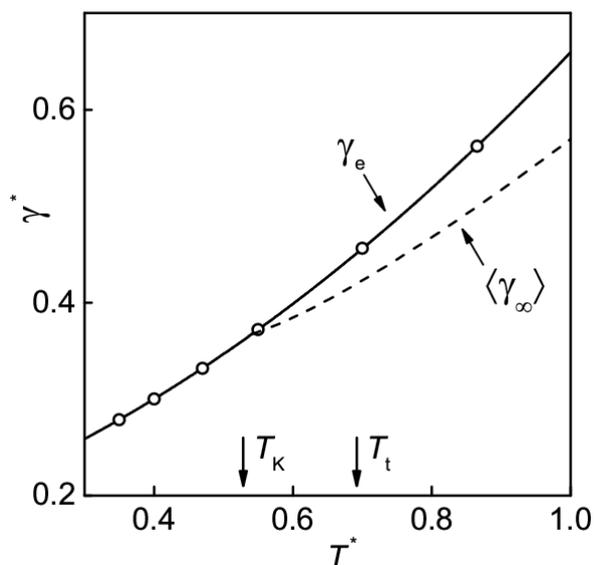


Рисунок 12 – Температурная зависимость эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей (\circ) и поверхностной свободной энергии плоской межфазной границы кристалл-жидкость (пунктирная линия)

Пятая глава содержит результаты МД исследования кинетики гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости, взаимодействие между частицами которой задавалось модифицированным потенциалом ЛД. Значение равновесной температуры плавления существенно зависит от величины r_c потенциала. Температура тройной точки модифицированной ЛД системы $T_m^* = 0.618$. Параметры зародышеобразования рассчитаны при постоянной температуре $T \approx T_m$ и при постоянном давлении $p = 0$.

На Рисунке 13 показана зависимость логарифма частоты зародышеобразования от величины $(\Delta p)^{-2} = (p_{cr} - p)^{-2}$ при изотермическом заходе в метастабильную область. В интервале частот зародышеобразования $J^* = 10^{-9} - 10^{-5}$ зависимость $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2}$ близка к линейной. Согласно уравнению (10) строгая линейность этой зависимости означает $\rho \mathcal{D}_* Z_* = \text{const}$ и $\gamma_e = \text{const}$. Наилучшее согласие с результатами МД моделирования наблюдается при $\gamma_e^* = 0.404 \pm 0.002$ и $\rho^* \mathcal{D}_* Z_* = 1.17 \pm 0.06$. Отметим, что при фиксированных p и T значения $\langle \gamma_\infty \rangle$, γ_e отличаются для классической и модифицированной ЛД систем.

С использованием уравнений (8), (9) рассчитаны значения \mathcal{D}_* , Z_* и получено $\rho^* \mathcal{D}_* Z_* = 0.62 \pm 0.03$, при этом величина $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ имеет слабую зависимость от плотности (давления).

Если учесть плотностную зависимость комплекса $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ в уравнении (10), то γ_e будет зависеть от кривизны разделяющей поверхности сферического кристаллического зародыша. Показано, что в исследуемом интервале давлений зависимость $\gamma_e(R_*)$ слабая, причем при $T = \text{const}$ эффективная поверхностная

свободная энергия кристаллических зародышей выше, чем на плоской межфазной границе $\langle \gamma_\infty^* \rangle = 0.360$ [1] (Рисунок 14).

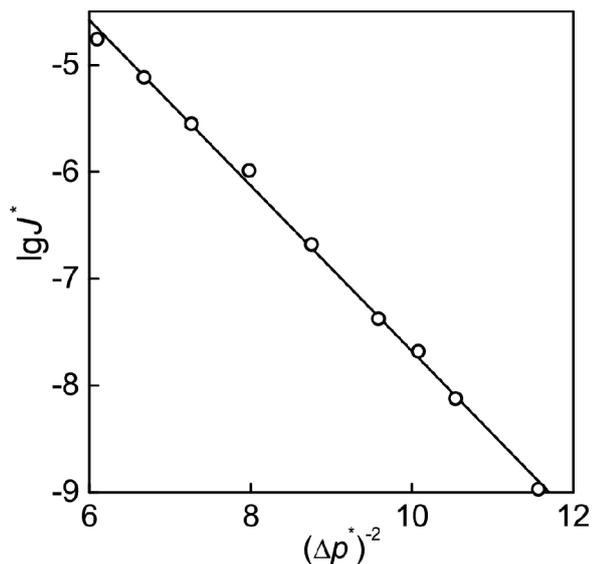


Рисунок 13 – Логарифм частоты зародышеобразования как функция $(\Delta p)^{-2} = (p_{cr} - p)^{-2}$ при $T^* = 0.6185$. Сплошная линия – результат линейной аппроксимации МД данных

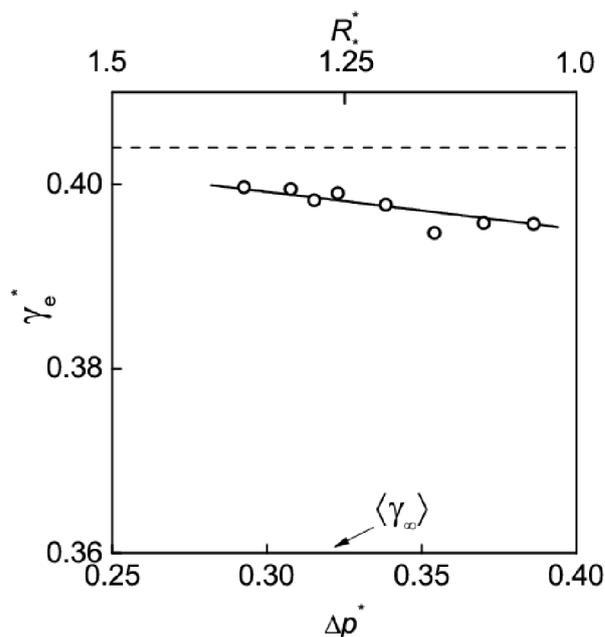


Рисунок 14 – Эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей при $T^* = 0.6185$ (точки). Пунктирная линия – значение γ_e в приближении $\ln J \sim (\Delta p)^{-2}$

Температурная зависимость частоты зародышеобразования рассчитана при $p^* = 0.00 \pm 0.01$ в интервале $J^* = 10^{-10} - 10^{-6}$ (Рисунок 15). Зависимость J от комплекса $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ показана на Рисунке 16. Эта зависимость имеет слабо выраженную кривизну. Из аппроксимации полученных данных линейной функцией, согласно теории гомогенного зародышеобразования, получаем $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 1.1 \cdot 10^4$, $\gamma_e^* = 0.373$. Величина γ_e превышает $\langle \gamma_\infty \rangle$ при $T_m^* = 0.618$ примерно на 4 %.

По данным прямого МД расчета $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.15 - 0.55$, что на пять порядков меньше значения, полученного при аппроксимации зависимости $\ln J$ от $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ линейной функцией (Рисунок 16). При этом величина $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.15 - 0.55$ близка к полученной в опытах по кристаллизации металлических расплавов ($\rho \mathcal{D}_* Z_* = 10^{32} - 10^{33} \text{ c}^{-1} \text{ cm}^{-3}$, что соответствует $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 10^{-2} - 10^{-1}$) и рассчитанной теоретически [5].

При $p = 0$ зависимость $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2} = p_{cr}^{-2}$ близка к линейной. Аппроксимируя эту зависимость линейной функцией в соответствии с уравнением (10) получаем $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 1.01 \cdot 10^3$ и $(16\pi\gamma_e^{*3}) / (3T^*) = 1.448$. При такой аппроксимации величина γ_e является возрастающей функцией

температуры (размера зародыша), а множитель $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ на четыре порядка превышает результат прямого МД вычисления.

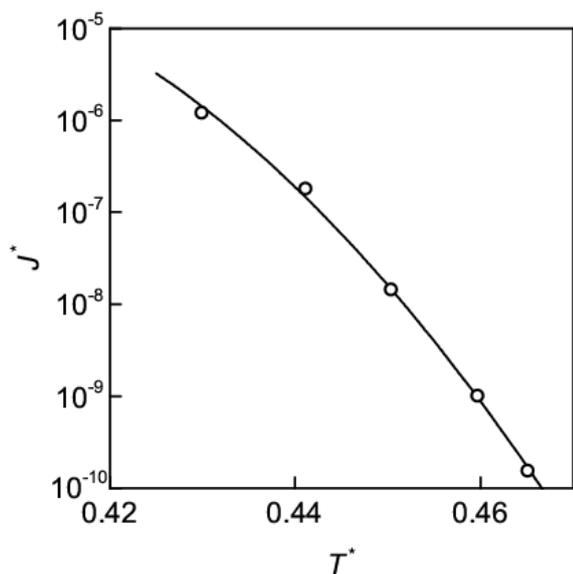


Рисунок 15 – Температурная зависимость частоты зародышеобразования в переохлажденной жидкости при $p = 0$. Плавная линия – расчет по теории зародышеобразования в приближении $\rho \mathcal{D}_* Z_* = \text{const}$ и $W_* / k_B T \sim 1 / T(T_m - T)^2$

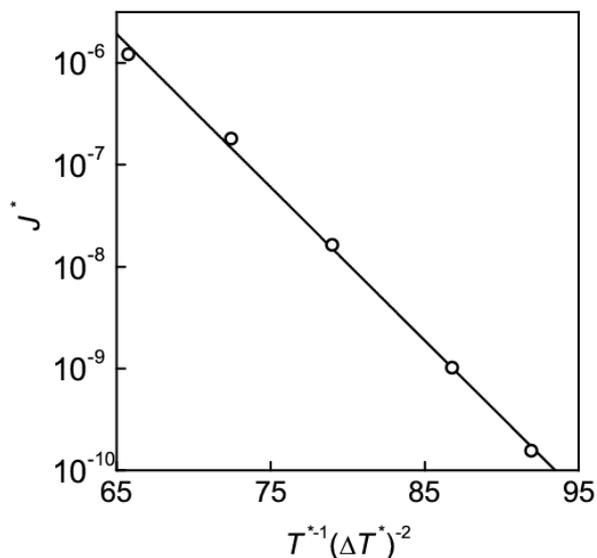


Рисунок 16 – Частота зародышеобразования как функция $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ при $p = 0$. Сплошная линия – результат линейной аппроксимации МД данных

Эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей, определенная по данным МД расчета всех входящих в уравнение (10) параметров, а именно J , \mathcal{D}_* , Z_* , представлена на Рисунке 17. На нулевой изобаре γ_e является возрастающей функцией температуры. В исследованном диапазоне параметров состояния величина $\gamma_e < \langle \gamma_\infty \rangle = 0.360$.

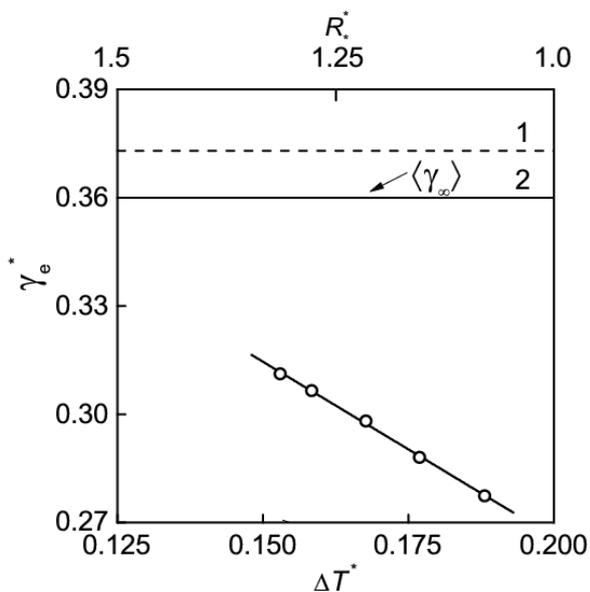


Рисунок 17 – Эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей при $p = 0$ (точки). 1 – значение γ_e в приближении линейности зависимости $\ln J$ от $T^{-1}(\Delta T)^{-2}$; 2 – значение $\langle \gamma_\infty \rangle$ при $T_m^* = 0.618$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе методом молекулярно-динамического моделирования исследовано равновесное сосуществование леннард-джонсовского кристалла и жидкости при положительных и отрицательных давлениях. На линии плавления при ориентациях кристаллической фазы (100), (110), (111) по отношению к жидкой рассчитаны поверхностная свободная энергия, механическое поверхностное натяжение, избыточная поверхностная энергия и энтропия.

В широком интервале температур, включая температуры ниже температуры конечной точки линии плавления, исследована кинетика гомогенной кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости. Рассчитаны частота зародышеобразования, работа образования и размер критического кристаллического зародыша, эффективная поверхностная свободная энергия, определен предэкспоненциальный множитель в выражении для частоты зародышеобразования.

Основные результаты работы:

1. В интервале приведенных температур от $T^*=0.575$ до 1.2 определены свойства и структура плоской межфазной границы кристалл-жидкость на линии плавления леннард-джонсовского вещества. Рассчитана температурная зависимость поверхностной свободной энергии $\gamma_\infty(T)$ для ориентаций кристаллической фазы (100), (110), (111) по отношению к межфазной границе. Показано, что механическое поверхностное натяжение, в отличие от поверхностной свободной энергии, в исследуемом интервале температур отрицательно. Понижение температуры ниже температуры тройной точки сопровождается ростом избыточной поверхностной энергии и снижением избыточной поверхностной энтропии. В конечной точке линии плавления поверхностная свободная энергия, механическое поверхностное натяжение, избыточная поверхностная энергия имеют конечные значения, а избыточная поверхностная энтропия равна нулю. Температурные зависимости параметров межфазной границы кристалл-жидкость в окрестности конечной точки линии плавления аппроксимированы степенным законом.

2. В системах, содержащих до $\sim 10^7$ леннард-джонсовских частиц, на изотермах $T^* = 0.35, 0.4, 0.47, 0.55, 0.6185, 0.7, 0.865$ и изобаре $p = 0$ исследована кинетика гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости. Методом среднего времени жизни рассчитана частота зародышеобразования в интервале $J = 10^{30} - 10^{35} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$. Методом среднего времени первого перехода определен размер критического кристаллического зародыша, фактор Зельдовича Z_* . Через среднеквадратичное изменение числа частиц в критическом зародыше рассчитан коэффициент диффузии зародышей по их размерам \mathcal{D}_* .

3. Данные молекулярно-динамического моделирования сопоставлены с теорией гомогенного зародышеобразования. Показано, что результаты

моделирования кристаллизации переохлажденной жидкости не только по конечному результату (частоте зародышеобразования), но и в деталях (коэффициент диффузии зародышей по их размерам, фактор Зельдовича, размер критического зародыша) хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Результаты молекулярно-динамического эксперимента подтверждают диффузионную модель зародышеобразования и применимость используемой в теории модели описания эволюции докритических зародышей, основанной на цепочке элементарных актов подсоединения и оттока единичных молекул.

4. По молекулярно-динамическим данным о J , \mathcal{D}_* , Z_* из теории гомогенного зародышеобразования определена эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей γ_e и работа их образования. Показано, что величина γ_e является монотонно возрастающей функцией температуры и, в отличие от γ_∞ , определена при температурах ниже температуры конечной точки линии плавления. Установлено, что в исследуемом диапазоне давлений (плотностей) γ_e постоянна вдоль изотермы и отличается от усредненного по кристаллическим ориентациям значения на плоской межфазной границе $\langle \gamma_\infty \rangle$ не более чем на 15 %. При изобарическом переохлаждении жидкости $\gamma_e < \langle \gamma_\infty \rangle$ и убывает по мере переохлаждения, достигая значения $\approx 0.8 \langle \gamma_\infty \rangle$ при $J = 10^{35} \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Полученные в исследуемом интервале термодинамических параметров данные свидетельствуют о слабой зависимости γ_e от размера критического кристаллического зародыша. Радиус критических кристалликов варьируется от 0.7 до 0.9 нм и в первом приближении постоянен на линии достижимого переохлаждения.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ:

1. Baidakov V.G. Metastable extension of the melting line and the critical endpoint / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, **А.О. Тіпеев** // Journal of Non-Cryst. Solids. – 2010. – V. 356. – N. 52-54. – P. 2923-2927. (0.53 п.л./0.17 п.л.)
2. Baidakov V.G. Crystal nucleation rate isotherms in Lennard-Jones liquids / V.G. Baidakov, **А.О. Тіпеев**, K.S. Bobrov, G.V. Ionov // J. Chem. Phys. – 2010. – V. 132. – N. 23. – P. 234505. (0.98 п.л./0.33 п.л.)
3. Baidakov V.G. On two approaches to determination of the nucleation rate of a new phase in computer experiments / V.G. Baidakov, **А.О. Тіпеев** // Thermochim. Acta. – 2011. – V. 522. – N. 1-2. – P. 14-19. (0.69 п.л./0.34 п.л.)
4. Baidakov V.G. Crystal nucleation and the solid–liquid interfacial free energy / V.G. Baidakov, **А.О. Тіпеев** // J. Chem. Phys. – 2012. – V. 136. – N. 7. – P. 074510. (0.94 п.л./0.47 п.л.)
5. Проценко С.П. Линия плавления, спинодаль и конечная точка линии плавления в системе с модифицированным леннард-джонсовским

- потенциалом / С.П. Проценко, В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев** // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20. – N. 1. – С. 95-106. (1.35 п.л./0.45 п.л.)
6. Baidakov V.G. Temperature dependence of the crystal-liquid interfacial free energy and the endpoint of the melting line / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, **А.О. Типеев** // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – N. 22. – P. 224703. (1.2 п.л./0.4 п.л.)
7. Байдаков В.Г. Поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость на метастабильном продолжении линии плавления / В.Г. Байдаков, С.П. Проценко, **А.О. Типеев** // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98. – N. 12. – С. 903-906. (0.44 п.л./0.14 п.л.)

Другие публикации:

8. Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев**, К.С. Бобров и др. // Забабахинские научные чтения: сб. материалов X Международной конференции (Снежинск, 15-19 марта 2010). – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2010. – С. 319-320. (0.02 п.л./0.01 п.л.)
9. Байдаков В.Г. Компьютерное моделирование кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев**, К.С. Бобров // VI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании»: тез. докл. (Иваново, 21-24 сентября 2010). – Иваново: Изд-во «Иваново», 2010. – С. 22. (0.11 п.л./0.04 п.л.)
10. Байдаков В.Г. Определение поверхностной свободной энергии на искривленной границе кристалл-жидкость методом молекулярной динамики / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев** // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». (Екатеринбург, 12-16 сентября 2011). – Екатеринбург, УрО РАН, 2011. – Т. 1. – С. 176-177. (0.23 п.л./0.15 п.л.)
11. Байдаков В.Г. Поверхностная свободная энергия зародышей новой фазы в области сильной метастабильности / В.Г. Байдаков, К.С. Бобров, **А.О. Типеев** // Забабахинские научные чтения: сб. материалов XI Международной конференции (Снежинск, 16-20 апреля 2012). – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2010. – С. 180. (0.04 п.л./0.01 п.л.)
12. Байдаков В.Г. Определение параметров кристаллизации переохлажденной жидкости методом молекулярной динамики / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев** // Забабахинские научные чтения: сб. материалов XI Международной конференции (Снежинск, 16-20 апреля 2012). – Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2012. – С. 224-225. (0.05 п.л./0.02 п.л.)
13. Байдаков В.Г. О температурной зависимости поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев**, С.П. Проценко // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: тез.

- докл. (Иваново, 25-28 сентября 2012). – Иваново: Изд-во «Иваново», 2012. – С. 17. (0.08 п.л./0.03 п.л.)
14. Байдаков В.Г. Компьютерное моделирование зарождения кристаллов в переохлажденной жидкости / В.Г. Байдаков, **А.О. Типеев** // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: тез. докл. (Иваново, 25-28 сентября 2012). – Иваново: Изд-во «Иваново», 2012. – С. 17-18. (0.07 п.л./0.04 п.л.)
 15. **Типеев А.О.** Моделирование гомогенной нуклеации на гибридных суперкомпьютерах / А.О. Типеев, К.С. Бобров, В.Г. Байдаков // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2013): труды международной научной конференции (Челябинск, 1-5 апреля 2013). – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 623. (0.11 п.л./0.06 п.л.)
 16. **Типеев А.О.** Определение поверхностной свободной энергии на плоской границе кристалл-жидкость: молекулярно-динамический эксперимент / А.О. Типеев, В.Г. Байдаков // Труды XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». (Екатеринбург, 21-25 сентября 2015). – Екатеринбург, УрО РАН, 2015. – С. 71. (0.11 п.л./0.07 п.л.)

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Broughton, J.Q. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal-liquid systems / J. Q. Broughton, G. H. Gilmer // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84. – N. 10. – P. 5759-5768.
2. Baidakov, V.G. Singular point of a system of Lennard-Jones particles at negative pressures / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95. – N. 1. – P. 015701 (4).
3. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – М.: Наука, 1972. – 312 с.
4. ten Wolde, P.R. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling / P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – N. 24. – P. 9932-9947.
5. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.

