

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



ТИПЕЕВ АЗАТ ОЛЕГОВИЧ

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

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Состояние проблемы: теория, эксперимент, моделирование.....	11
1.1. Плоская межфазная граница кристалл-жидкость	11
1.1.1. Поверхностное натяжение.....	11
1.1.2. Фундаментальные уравнения для плоской поверхности	13
1.2. Теория гомогенного зародышеобразования.....	14
1.2.1. Термодинамика зародышеобразования	14
1.2.2. Кинетика зародышеобразования	19
1.3. Экспериментальные исследования спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей.....	22
1.4. Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации	25
Глава 2 Модель и методы исследования.....	30
2.1. Леннард-джонсовская модель вещества.....	30
2.2. Метод разделяющего потенциала.....	34
2.3. Метод среднего времени жизни.....	38
2.4. Метод среднего времени первого перехода	39
2.5. Метод поиска кристаллических структур в жидкости	41
Глава 3 Поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость плоской межфазной границы: классический потенциал Леннард-Джонса	43
3.1. Поверхностная свободная энергия в тройной точке	43
3.1.1. Детали моделирования.....	43
3.1.2. Результаты молекулярно-динамического расчета	45
3.2. Температурная зависимость поверхностной свободной энергии на линии плавления.....	47
3.2.1. Детали моделирования.....	47
3.2.2. Результаты молекулярно-динамического расчета	49
3.3. Термодинамические соотношения	55
3.4. Поверхностная свободная энергия вблизи конечной точки линии плавления	58

3.5. Основные результаты и выводы к главе 3	62
Глава 4 Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации	
переохлажденной жидкости: классический потенциал Леннард-Джонса	63
4.1. Барическая зависимость частоты зародышеобразования	63
4.1.1. Детали моделирования.....	63
4.1.2. Результаты молекулярно-динамического расчета	65
4.2. Размер критического зародыша, фактор Зельдовича и коэффициент	
диффузии зародышей.....	74
4.2.1. Детали моделирования.....	74
4.2.2. Результаты молекулярно-динамического расчета	75
4.3. Сопоставление данных молекулярно-динамического моделирования и	
теории гомогенного зародышеобразования	77
4.4. Сопоставление результатов с литературными данными	82
4.5. Основные результаты и выводы к главе 4	83
Глава 5 Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации	
переохлажденной жидкости: модифицированный потенциал	
Леннард-Джонса.....	85
5.1. Детали моделирования	85
5.2. Барическая зависимость частоты зародышеобразования	86
5.3. Температурная зависимость частоты зародышеобразования.....	91
5.4. Основные результаты и выводы к главе 5	97
Заключение	99
Список литературы	102

Введение

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).

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.

Соответствие Паспорту научной специальности

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).

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 спинодалью 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.

Первая глава посвящена теоретическому описанию термодинамики плоской межфазной границы и теории гомогенного зародышеобразования. Приведен обзор экспериментальных и МД работ по исследованию гомогенной кристаллизации.

Во второй главе рассмотрена леннард-джонсовская модель вещества; приведено теоретическое обоснование используемых методов.

Третья глава содержит результаты МД расчета температурной зависимости поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость на линии плавления. Обсуждается ее поведение при подходе к конечной точке линии плавления.

Четвертая и пятая главы посвящены МД исследованию гомогенной кристаллизации при положительных и отрицательных давлениях для двух модельных систем. Получены барическая и температурная зависимости частоты зародышеобразования, определены размер и поверхностная свободная энергия критических зародышей, рассчитан неравновесный фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров. Проведено сопоставление данных компьютерного эксперимента с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования и имеющимися литературными данными.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю, *д.ф.-м.н.*, профессору Владимиру Георгиевичу Байдакову за постановку научной задачи и поддержку в процессе работы над диссертацией.

Автор также благодарит *к.ф.-м.н.* Сергея Павловича Проценко за помощь в молекулярно-динамических расчетах.

Глава 1

Состояние проблемы: теория, эксперимент, моделирование

1.1. Плоская межфазная граница кристалл-жидкость

1.1.1. Поверхностное натяжение

Термодинамика поверхностных явлений впервые рассмотрена Гиббсом [1]. Им введены понятия разделяющей поверхности, избыточных величин и получены фундаментальные уравнения для двух и многофазных систем. Отличный от метода Гиббса подход – метод слоя конечной толщины – развивался в трудах Ван-дер-Ваальса [2], Баккера [3], Версхаффельта [4], Гуттенгейма [5]. Сравнение методов разделяющих поверхностей и слоя конечной толщины дано в работах Эрикссона [6-8]. Существенный вклад в изучение термодинамики поверхности внесли Оно и Кондо [9], Толмен [10], Русанов [11-13].

Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему кристалл-жидкость с плоской поверхностью разрыва. В отсутствии внешних полей равновесие в двухфазной системе имеет место при равенстве температур T , давлений p и химических потенциалов μ каждой фазы [1]:

$$T_{cr} = T_{liq} = T, \quad p_{cr} = p_{liq} = p, \quad \mu_{cr}(T, p) = \mu_{liq}(T, p) \quad (1.1)$$

Механическое состояние системы характеризуется тензором давления $\hat{p}(x, y, z)$ в каждой ее точке. Выражение для механической работы деформации δW над системой объема V имеет вид [14]

$$\delta W = - \iiint_V dV \sum_{i,k} p_{ik} \delta e_{ik}, \quad (1.2)$$

где p_{ik} и e_{ik} – компоненты тензоров давления и деформации, соответственно.

При механическом равновесии плоского поверхностного слоя из условий симметрии для компонент тензора давления имеем

$$p_{xx} = p_{yy}, \quad p_{xy} = p_{yx} = p_{xz} = p_{zx} = p_{yz} = p_{zy}. \quad (1.3)$$

Отсюда следует, что в данном случае независимыми являются только две компоненты: тангенциальная и нормальная

$$p_T = p_{xx} = p_{yy}, \quad p_N = p_{zz}. \quad (1.4)$$

Нормальное давление является постоянной величиной для всей рассматриваемой системы, а тангенциальное – функцией z . С учетом (1.4) выражение (1.2) примет вид

$$\delta W = -p_N \delta V + \delta A \int_0^L (p_N - p_T) dz, \quad (1.5)$$

где A – площадь, а L – толщина поверхностного слоя. Так как для однородных фаз подынтегральное выражение обращается в ноль, пределы интегрирования в (1.5) могут быть отодвинуты на $\pm\infty$. Коэффициент пропорциональности при δA – механическое (гидростатическое) поверхностное натяжение

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz. \quad (1.6)$$

Из уравнений (1.5), (1.6) следует

$$\delta W = -p_N \delta V + \sigma \delta A. \quad (1.7)$$

Очевидно, что для однородной жидкости $p_T = p_N = p$, $\sigma = 0$ и

$$\delta W = -p \delta V. \quad (1.8)$$

Согласно (1.7) деформацию поверхности разрыва можно представить, как всестороннее сжатие (растяжение) однородного тела объема V при давлении p_N и одновременного сжатия (растяжения) поверхностного слоя с натяжением σ .

Гиббс определял поверхностное натяжение через работу образования единицы новой поверхности – термодинамическое поверхностное натяжение γ . В изотропной однокомпонентной двухфазной системе твердое тело-жидкость величины σ и γ связаны уравнением [15]

$$\gamma = \sigma + \left(\frac{d\sigma}{d \ln A} \right)_{T, \mu}, \quad (1.9)$$

которое для флюидных систем сводится к равенству

$$\gamma = \sigma. \quad (1.10)$$

Растяжение поверхности жидкости сопровождается выходом ее частиц из объемной фазы на межфазную границу. При этом сохраняется структура и

соответствующая поверхностная свободная энергия межфазной границы. В этом случае: $d\sigma/d \ln A = 0$ и $\gamma = \sigma$. В твердом теле атомы неспособны свободно перемещаться из глубины на поверхность, а значит $d\sigma/d \ln A \neq 0$ и $\gamma \neq \sigma$.

Впервые несовпадение величин σ и γ было отмечено Гиббсом [1]. Им показано, что для выполнения условия устойчивости величина γ должна быть положительной. В флюидных фазах это означает что будет положительной и величина σ . Для твердых тел условие (1.10) не выполняется, и поэтому механическое поверхностное натяжение σ может быть как положительное, так и отрицательное.

1.1.2. Фундаментальные уравнения для плоской поверхности

Для любой однокомпонентной замкнутой системы согласно I и II началу термодинамики фундаментальное уравнение для внутренней энергии имеет вид

$$dU = TdS + \delta W + \mu dN. \quad (1.11)$$

Для однородной жидкости уравнение (1.11) с учетом (1.8) запишется как

$$dU_0 = TdS - pdV + \mu dN. \quad (1.12)$$

Зная выражение для работы деформации плоского поверхностного слоя (1.7), перепишем уравнение (1.11) для двухфазной системы кристалл-жидкость с плоской поверхностью разрыва фаз

$$dU = TdS - p_N dV + \gamma dA + \mu dN \quad (1.13)$$

Интегрируя (1.13) по всему объему, получим

$$U = TS - p_N V + \gamma A + \mu N \quad (1.14)$$

Из уравнений (1.13), (1.14) следует

$$Ad\gamma = -SdT + Vdp_N - Nd\mu \quad (1.15)$$

Дополнив выражение (1.15) уравнениями Гиббса-Дюгема для твердой и жидкой фаз, и используя правило Крамера для решения системы уравнений Кан [16] получил

$$\frac{d(\gamma_g / T)}{dT} = -\rho_s^{-2/3} \left[\frac{\bar{u}}{T^2} + \frac{2\sigma}{3\rho_s T} \left(\frac{d\rho_s}{dT} \right) \right], \quad (1.16)$$

где ρ_s – числовая плотность кристалла, $\gamma_g = \rho_s^{-2/3}\gamma$ – поверхностная свободная энергия на одну частицу поверхности, введенная Тарнбаллом [17], \bar{u} – избыточная поверхностная энергия, для которой при постоянстве температуры и химических потенциалов справедливо

$$\bar{u} = \bar{f} + T \cdot \bar{s}, \quad (1.17)$$

где \bar{f} и \bar{s} – избыточные поверхностная свободная энергия и энтропия, отнесенные к единице площади поверхности. Входящие в уравнения (1.16), (1.17) поверхностные величины рассчитываются относительно разделяющей поверхности Гиббса.

1.2. Теория гомогенного зародышеобразования

1.2.1. Термодинамика зародышеобразования

Вещество может оставаться однородным, то есть сохранять свойства исходной фазы, при переходе через кривую равновесия фаз. Такие состояния вещества являются состояниями частичного равновесия и называются метастабильными. Распад метастабильного состояния начинается с появления зародыша новой стабильной фазы.

Метастабильное состояние соответствует локальному минимуму свободной энергии. Переход в стабильное состояние в результате зародышеобразования связан с преодолением энергетического барьера, величина которого зависит от механизма и условий протекания процесса. Различают два механизма зародышеобразования: гомогенный, при котором возникновение новой фазы происходит в объеме материнской фазы, и гетерогенный, когда зарождение происходит на границе раздела фаз.

Термодинамика гомогенного зародышеобразования была впервые рассмотрена Гиббсом [1]. Кинетика спонтанного зародышеобразования описывается теорией гомогенного зародышеобразования, основные положения которой сформулированы в первой половине XX века в работах Фольмера и Вебера [18], Фаркаша [19], Беккера и Деринга [20], Зельдовича [21], Френкеля [22], Тарнбалла и Фишера [23]. Классическая теория использует равновесную

термодинамику и кинетические представления об образовании зародышей новой фазы в результате гетерофазных флуктуаций. При описании кристаллизации обычно полагается, что возникающие в переохлажденной жидкости кристаллики сферичны и имеют термодинамические параметры объемной стабильной фазы. Поверхностная свободная энергия образующихся зародышей полагается равной ее значению на линии плавления при температуре термодинамического равновесия (капиллярное приближение).

Рассмотрим образование кристаллического зародыша в переохлажденной однокомпонентной жидкости при условиях постоянства внешнего давления и температуры. Запишем фундаментальное уравнение для внутренней энергии для исходной метастабильной фазы (нижний индекс «1») и для конечной двухфазной системы, содержащий кристаллический зародыш и жидкость (нижний индекс «2»)

$$\begin{aligned} U_1 &= TS - pV + \mu(p, T)N, \\ U_2 &= TS - p_{cr}V_{cr} + \mu_{cr}(p_{cr}, T)N_{cr} + \gamma A - p_{liq}V_{liq} + \mu(p_{liq}, T)N_{liq}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

где N – полное число атомов в однородной системе при начальном давлении p , N_{liq} – число атомов жидкой фазы при давлении жидкости p_{liq} в присутствии зародыша конкурирующей фазы, N_{cr} – число частиц в кристаллическом зародыше, механическое состояние которого характеризуется гидростатическим давлением p_{cr} , A и γ – площадь и поверхностная свободная энергия зародыша, μ и μ_{cr} – химические потенциалы жидкой и кристаллической фаз.

Предполагая равенство давлений $p_{liq} = p$, для термодинамического потенциала Гиббса имеем

$$\begin{aligned} G_1 &= U_1 - TS + pV = \mu(p, T)N, \\ G_2 &= U_2 - TS + p_{liq}V = (p_{liq} - p_{cr})V_{cr} + \gamma A + \mu_{cr}(p_{cr}, T)N_{cr} + \mu(p_{liq}, T)N_{liq}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Используя $N = N_{cr} + N_{liq}$ и предполагая для исходной фазы сохранение ее химического потенциала $\mu(p_{liq}, T) = \mu(p, T)$ в процессе образования зародыша, получим

$$\Delta G = G_1 - G_2 = (p - p_{cr})V_{cr} + \gamma A + [\mu_{cr}(p_{cr}, T) - \mu(p, T)]N_{cr}. \quad (1.20)$$

В координатах, определяющих объем и давление зародыша, зависимость (1.20) представляет собой гиперповерхность с седловой точкой, которой соответствует неустойчивое равновесие зародыша с метастабильной фазой. Этот зародыш называют критическим. Для него выполняются условия механического равновесия, согласно которому давление p_{cr*} в сферическом критическом зародыше радиуса R_* связано с давлением жидкой фазы уравнением Лапласа [24]

$$p_{cr*} - p = \frac{2\gamma}{R_*}, \quad (1.21)$$

и вещественного равновесия

$$\mu_{cr*}(p_{cr*}, T) = \mu(p, T), \quad (1.22)$$

где $\mu_{cr*}(p_{cr*}, T)$ – химический потенциал кристаллического зародыша критического размера.

Приведем $\mu_{cr}(p_{cr}, T)$ к условной величине $\mu_{cr}(p, T)$:

$$\mu_{cr}(p_{cr}, T) \approx \mu_{cr}(p, T) + (V_{cr} / N_{cr})(p_{cr} - p). \quad (1.23)$$

Тогда с учетом (1.23) выражение (1.20) примет вид

$$\Delta G = \gamma A - [\mu(p, T) - \mu_{cr}(p, T)] N_{cr} = \gamma A - \Delta\mu N_{cr}. \quad (1.24)$$

При бесконечно малых изменениях параметров A и N_{cr} , характеризующих образующийся зародыш, выражение (1.24) переписывается в виде

$$\Delta G = \int_A \gamma dA + \Delta\mu \int_N dN \quad (1.25)$$

Поверхностная свободная энергия различна для разных граней кристаллического зародыша, поэтому γ есть функция кристаллографической ориентации его грани. Равновесному состоянию кристаллика с метастабильной фазой соответствует форма поверхности, определяемая правилом Кюри-Вульфа. Эффективное значение поверхностной свободной энергии

$$\gamma_e = (4\pi R^2)^{-1} \int_{A_0} \gamma dA, \quad (1.26)$$

где R есть радиус сферического зародыша с площадью поверхности A_0 , ограничивающей объем V_{cr} . Введение γ_e приводит к сферической аппроксимации

кристаллического зародыша. Отметим, что вершины и стороны зародыша постоянно размыты термическими флуктуациями. Ландау [25] показал, что равновесная форма кристалла есть огибающая семейства плоскостей

$$(\vec{r}\vec{n}) = 2\sigma(\vec{n}) / \rho_{cr}\Delta\mu. \quad (1.27)$$

Стремление кристалла принять равновесную форму, определяемую выражением (1.27), с увеличением его размера уменьшается. Умножая уравнение (1.27) на dA и интегрируя по всей равновесной форме поверхности, получим соотношение между объемом критического зародыша V_{cr*} и площадью равновесной поверхности A_0

$$3V_{cr*} = 2\rho_{cr*}^{-1}(\mu - \mu_{cr*})^{-1} \int_{A_0} \gamma dA. \quad (1.28)$$

Из уравнений (1.25) и (1.28) следует, что энергетические затраты для образования критического зародыша равны одной трети его поверхностной энергии [17]:

$$W_* \equiv \Delta G(R_*) = \frac{1}{3} \int_{A_0} \gamma dA = \frac{1}{2} V_{cr*} \rho_{cr*} \Delta\mu = \frac{1}{2} V_{cr*} (p_{cr*} - p). \quad (1.29)$$

С учетом (1.26) для сферического зародыша перепишем уравнение (1.25)

$$\Delta G = 4\pi R^2 \gamma_e - \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_{cr} \Delta\mu. \quad (1.30)$$

Первое слагаемое в уравнении (1.30) принимает всегда положительные значения и описывает энергетические затраты на создание поверхности раздела между материнской фазой и зародышем. Второе слагаемое для метастабильной системы величина отрицательная. Конкуренция этих двух слагаемых, описывающих поверхностный и объемный вклады, приводит к возникновению активационного барьера, схематично изображенного на Рисунке 1.

Критический зародыш радиуса R_* , который соответствует максимуму ΔG , имеет равную вероятность распада и роста

$$R_* = \frac{2\rho_{cr*} \gamma_e}{\Delta\mu}. \quad (1.31)$$

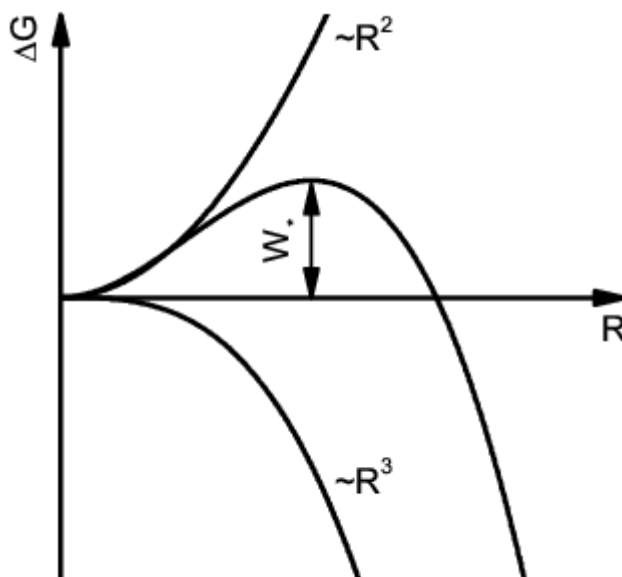


Рисунок 1 – Энергетический барьер зародышеобразования ΔG в зависимости от размера образующегося зародыша новой фазы

Высота энергетического барьера

$$W_* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_e^3}{(p_{cr_*} - p)^2}. \quad (1.32)$$

В представленных формулах величины γ_e и R_* относятся к поверхности натяжения Гиббса. Из полученных уравнений следует, что при изотермическом заходе в метастабильную область (увеличения движущей силы $\Delta\mu$) размер критического зародыша и работа его образования уменьшаются. Отметим, что в приведенных формулах не учитывается зависимость величины γ от размера зародыша.

При малых переохлаждениях $\Delta\mu$ можно представить в виде

$$\Delta\mu = (s - s_{cr})\Delta T - (\rho^{-1} - \rho_{cr}^{-1})\Delta p, \quad (1.33)$$

где s – удельная энтропия, $\Delta T = T_m - T$, $\Delta p = p_m - p$, T_m , p_m – равновесные температура и давление плавления. При изобарическом охлаждении

$$\Delta\mu = (s - s_{cr})\Delta T = \Delta h \Delta T / T_m, \quad (1.34)$$

где Δh – энтальпия плавления на линии равновесия кристалл-жидкость. Для изотермического захода в область переохлажденных состояний

$$\Delta\mu = (\rho^{-1} - \rho_{cr}^{-1})\Delta p. \quad (1.35)$$

1.2.2. Кинетика зародышеобразования

Зародыши размера $R > R_*$, дальнейший рост которых термодинамически выгоден, инициируют фазовое превращение. При постоянных внешних условиях в системе устанавливается стационарная частота зародышеобразования J – число образующихся жизнеспособных зародышей в системе, перешедших критический размер, в единицу времени в единице объема. Величину J можно представить как произведение концентрации критических зародышей в метастабильной фазе $f^{st}(R_*)$ и частоты присоединения к ним единичной молекулы (частота их перехода через критический размер) Ω_* .

$$J = f^{st}(R_*) \cdot \Omega_* \quad (1.36)$$

Частота зародышеобразования играет важную роль в кинетике роста зародышей новой фазы. Кинетические модели зародышеобразования рассматривались в работах [18-20, 23]. Фольмер и Вебер [18] применили подход Гиббса к определению обратимой работы образования новой стабильной фазы, возникающей в метастабильной исходной фазе. Фаркаш [19] сформулировал кинетическую модель эволюции зародыша. Беккер и Деренг [20] показали, что стационарное распределение зародышей лучше описывает кинетику образования зародышей, чем предложенное Фольмером и Вебером равновесное распределение, и получили выражение для стационарной частоты зародышеобразования при конденсации. Тарнбалл и Фишер [23] применили кинетическую модель зародышеобразования к рассмотрению фазового перехода кристалл-жидкость.

Зародыши новой фазы возникают благодаря спонтанным гетерофазным флуктуациям в метастабильном веществе и эволюционируют в процессе элементарных актов присоединения и отсоединения единичных молекул к поверхности зародыша $n - 1 \leftrightarrow n \leftrightarrow n + 1$, то есть зародышеобразование трактуется как процесс диффузии зародышей по фазовой оси их размера. Полагается, что другие механизмы роста зародышей (например, в результате слияния нескольких зародышей) маловероятны.

Наличие флуктуационных зародышей в системе характеризуется функцией распределения по размерам. Вероятность термодинамических флуктуаций экспоненциально зависит от величины энергии, необходимой для образования такой флуктуации [26]:

$$P \sim \exp(-\Delta G(R)/k_B T), \quad (1.37)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Равновесное распределение зародышей по размерам $f^0(R)$ выражается как

$$f^0(R) \sim \exp(-\Delta G(R)/k_B T), \quad (1.38)$$

В метастабильном состоянии, когда имеется стационарный поток зародышей, функция распределения отлична от равновесной, так как имеются нескомпенсированные переходы молекул из жидкости в кристалл. Пусть доля таких молекул z_1 , тогда для зародышей критического размера можно записать

$$f^{st}(R_*) = z_1 \cdot f^0(R_*). \quad (1.39)$$

Качественная зависимость стационарного и равновесного распределений от размеров зародышей представлена на Рисунке 2.

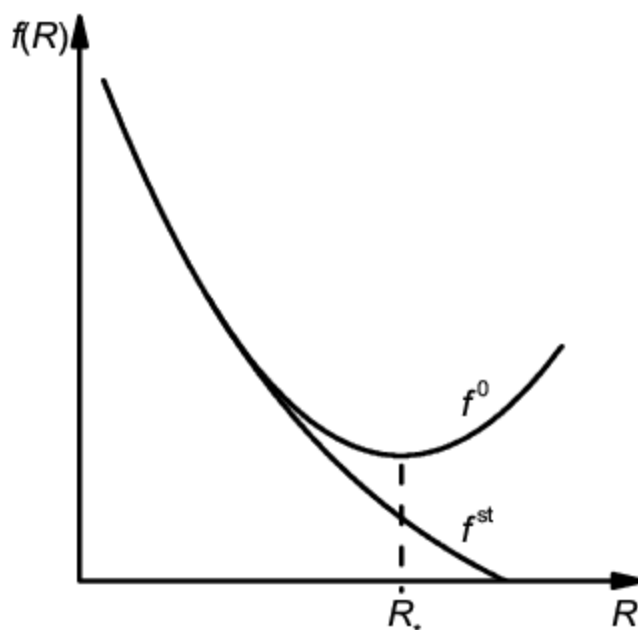


Рисунок 2 – Равновесное $f^0(R)$ и стационарное $f^{st}(R_*)$ распределение зародышей по размерам

Рассмотрение зародышеобразования как процесса диффузии зародышей по оси размера позволяет записать

$$\Omega_* = \mathcal{D}_* \cdot z_2, \quad (1.40)$$

где \mathcal{D}_* – коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размера, z_2 – относительное превышение числа переходов $n_* + 1 \rightarrow n_*$ над переходами $n_* \rightarrow n_* + 1$, где n_* – число частиц в критическом зародыше.

Тогда с учетом выражений (1.38)-(1.40) уравнение (1.36) может быть записано в виде

$$J = \rho \mathcal{D}_* z_1 z_2 \exp(-W_* / k_B T) = \rho \mathcal{D}_* Z_* \exp(-W_* / k_B T), \quad (1.41)$$

где $Z_* = z_1 z_2$ – неравновесный фактор Зельдовича, который определяется путем разложения в ряд Тейлора функции ΔG в окрестности $n = n_*$, и характеризует кривизну энергетического барьера в критической области

$$Z_* = \left(-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \Big|_{n=n_*} \right)^{1/2} = \left(\frac{W_* / k_B T}{3\pi n_*^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{4R_*^2 \gamma_e}{9k_B T n_*^2} \right)^{1/2}. \quad (1.42)$$

Выражение (1.41) является основным уравнением стационарной теории гомогенного зародышеобразования. Согласно (1.41) частота зародышеобразования существенно зависит от показателя экспоненты $W_* / k_B T$ – числа Гиббса, определяющего меру устойчивости метастабильной системы, при этом предэкспоненциальный кинетический множитель слабо зависит от степени переохлаждения. Классическая теория зародышеобразования строго обоснована для случая $W_* / k_B T \gg 1$, когда активационный барьер велик.

Тарнбалл и Фишер [23] получили следующее выражение для величины \mathcal{D}_* в окрестности седловой точки потенциального барьера

$$\mathcal{D}_* = i_*(k_B T / h) \exp(-E_{act} / k_B T), \quad (1.43)$$

где i_* – число молекул на поверхности критического зародыша, $k_B T / h$ – частота колебаний молекул на поверхности кристалла, h – постоянная Планка, E_{act} – энергия активации диффузии атомов при присоединении к кристаллическому

зародышу. В расчетах E_{act} обычно принимают равной энергии активации вязкого течения [27], тогда

$$\mathcal{D}_* = \frac{i_* k_B T}{3\pi d_0^3 \eta} \quad (1.44)$$

или самодиффузии в расплаве [28], тогда

$$\mathcal{D}_* = \frac{24 D n_*^{2/3}}{l^2}. \quad (1.45)$$

Множитель $n_*^{2/3}$ показывает, что присоединение атомов из жидкой фазы к кристаллику возможно только на его поверхности. В выражениях (1.44) и (1.45) η – вязкость жидкости, d_0 – эффективный диаметр молекулы, D – коэффициент самодиффузии, l – характерная диффузионная длина.

Другой подход к определению величины \mathcal{D}_* предложен в работе Зельдовича [21]. Поскольку рост закритических зародышей происходит по макроскопическим законам, то, используя уравнения гидродинамики, можно определить скорость роста таких зародышей. Скорость роста зародышей связана с \mathcal{D}_* соотношением, следующим из условия обращения в нуль потока зародышей в состоянии стабильного равновесия. Рассматривая изотермический рост изотропного кристаллика в неограниченном объеме вязкой жидкости, имеем

$$\mathcal{D}_* = \frac{3 k_B T \rho n_*}{4 \eta}. \quad (1.46)$$

1.3. Экспериментальные исследования спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей

Способность существования воды в жидком (переохлажденном) состоянии при температурах ниже температуры затвердевания была впервые обнаружена Фаренгейтом [29]. Максимальное зафиксированное им переохлаждение составило 8 К. Подобные наблюдения были воспроизведены и распространены на другие жидкости [30-33]. Гей-Люссак показал универсальность явления переохлаждения и установил, что кристаллизация переохлажденной жидкости может быть инициирована механическим воздействием [34, 35].

Было обнаружено, что степень переохлаждения – величина переменная [36-38] и зависит от наличия посторонних частиц в переохлаждаемой жидкости [39-41]. Устранение примесей улучшает воспроизводимость наблюдаемого переохлаждения [42, 43]. При введении малых частиц кристаллической фазы в переохлажденную жидкость наблюдалось инициирование фазового превращения [32, 44].

Явление переохлаждения при кристаллизации наблюдается для веществ различной природы: металлы, сплавы, органические вещества, расплавы солей и т.д. [45, 46], в которых проявляется гомогенное и гетерогенное зародышеобразование.

Экспериментальные исследования по кристаллизации малых капель расплавов металлов [45, 47-50] показали, что переохлаждение металлических капель диаметром 20-500 мкм может достигать сотен градусов. Реализация таких переохлаждений возможна при использовании метода, предложенного Тарнбаллом [47], идея которого состоит в дроблении вещества, содержащего примесные частицы, на отдельные малые капли. Часть полученных капель не будут содержать посторонних частиц. Характерные стационарные частоты зародышеобразования в опытах с макроскопическими капельками лежат в интервале 10^2 - 10^8 $\text{с}^{-1}\text{см}^{-3}$, при этом изменение величины J на один порядок вызывается изменением температуры на 0.7 К для воды, 2.5 К для олова, 4.7 К для серебра.

При изучении кристаллизации капелек жидкого германия диаметром 0.01-5 мкм в работе [51] наблюдалось наличие максимума на зависимости $J(T)$. Капельки диаметром меньшим, чем 0.3 мкм не кристаллизовались, переходя в стеклообразное состояние при температурах более низких, чем температура отвечающая максимуму зависимости $J(T)$.

Значительные переохлаждения, отвечающие частотам зародышеобразования 10^{16} - 10^{25} $\text{с}^{-1}\text{см}^{-3}$, достигнуты в опытах с островковыми металлическими пленками [45, 52]. Характерный размер исследуемых образцов здесь составлял 1-100 нм.

В последние годы развиваются экспериментальные методы изучения переохлажденных жидкостей в условиях динамических сжатий [53].

Экспериментальное исследование гомогенного механизма зародышеобразования возможно не только при устранении гетерогенных центров путем очистки или дроблении образца, но и при преобладающем вкладе гомогенных зародышей в массовую кристаллизацию, которая происходит при создании равномерного переохлаждения всего объема жидкости.

Сопоставление экспериментальных данных с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования проводится с использованием соотношений (1.21), (1.41), (1.43). Все входящие в них величины, за исключением поверхностной свободной энергии, известны либо определяются в опыте. Многочисленные опыты с использованием различных методов свидетельствуют в пользу осуществимости флуктуационного образования кристаллической фазы в условиях реального эксперимента [45, 54-56]. Полученные данные согласуются с классической теорией, основанной на термодинамическом приближении в описании зародыша и на простых допущениях относительно элементарных кинетических актов [45].

Тем не менее, в экспериментальном изучении кинетики спонтанной кристаллизации переохлажденных жидкостей имеется ряд принципиальных моментов:

(I) Практически все исследования проведены при давлении близком к атмосферному.

(II) Появление в метастабильной фазе флуктуационного зародыша – случайное событие. Однако, во многих работах (в том числе и в часто цитируемом исследовании [47]) статистический анализ не проводился.

(III) Выражение (1.32) указывает на сильную зависимость W_* от поверхностной свободной энергии γ на границе между зарождающейся и материнской фазами. В настоящее время не существует надежных методов измерения γ при сосуществовании жидкости и кристалла. Поэтому при изучении кристаллизации

величину γ рассматривают как «свободный» параметр в (1.32), а, следовательно, и в (1.41). Это затрудняет прямое сопоставление теории и опыта.

(IV) Используя различные методы исследования [45] удается проследить как с ростом переохлаждения изменяется частота зародышеобразования (в интервале от 10^2 до $10^{25} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$). Однако продвинуться в опыте к более высоким значениям J проблематично.

(V) Определяя частоту зародышеобразования как функцию температуры, натуральный эксперимент не позволяет непосредственно измерить такие характеристики зародышеобразования как работу образования критического зародыша, его размер и скорость перехода кристаллика через критический размер.

Экспериментальное изучение начальной стадии фазового перехода затруднено малостью размера возникающих фрагментов новой фазы. В настоящее время на микроскопическом уровне с применением атомно-силовой микроскопии наблюдалась кристаллизация белка апоферритина [57]. Большие размеры молекул и невысокая скорость кристаллизации позволили проследить эволюцию возникающих кристалликов. Было обнаружено, что кристаллики содержащие 20-50 молекул распадаются, а большего размера – растут. Подобное поведение также наблюдалось при кристаллизации концентрированных коллоидных суспензий [58]. Положения коллоидных частиц отслеживались при помощи лазерной сканирующей микроскопии. Исследования показали, что малые кристаллические вкрапления формируются, исчезают, вновь возникают и растут до тех пор, пока не достигнут критического размера.

1.4. Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации

В современном мире компьютерное моделирование используется во многих областях науки и техники для решения широкого круга задач. Моделирование включает в себя построение абстрактной модели, качественно и количественно описывающей свойства реальной системы, и ее дальнейшее исследование с привлечением вычислительных ресурсов. Компьютерный эксперимент играет важную роль при проверке теорий и в получении новых данных.

При моделировании молекулярных процессов широко используется метод молекулярной динамики. Он позволяет изучать свойства (динамические, термодинамические, кинетические, структурные) систем, содержащих до миллиарда частиц на временном масштабе от пико- до микросекунды. МД метод основан на численном интегрировании уравнений движения классической механики, и является детерминистическим – знание траектории каждого атома в фазовом пространстве позволяет вычислить состояние системы в любой момент времени. Реализация метода для большого числа взаимодействующих частиц стала возможной благодаря развитию электронно-вычислительной технике.

Взаимодействие атомов описывается посредством потенциала межчастичного взаимодействия ϕ , аналитический вид которого для реальных веществ в общем случае неизвестен. В настоящее время разработано множество видов ϕ , качественно и количественно передающих термодинамическое поведение жидкостей, газов и твердых тел.

Метод МД имеет следующие достоинства при исследовании фазовых переходов: изучение гомогенного механизма зародышеобразования; получение подробной микроскопической информации о начальной стадии фазового превращения; изучение процессов формирования новой фазы на малых временных и пространственных отрезках, недоступных для натуральных экспериментов; отсутствие поверхностных эффектов благодаря использованию периодических граничных условий.

Первая работа [59], использующая метод МД, была посвящена изучению фазовой диаграммы модели жестких сфер. В работе [60] на компьютере производительностью 150000 операций в секунду впервые исследовались свойства жидкого аргона в модели 864 леннард-джонсовских частиц [61], дан эффективный алгоритм численного интегрирования уравнений движения и предложено использование периодических граничных условий. В работе [62] алгоритм усовершенствован введением «списка соседей» и новой процедуры интегрирования, которые значительно увеличивают скорость расчетов. Путем модификации классических уравнений движения для исследования эволюции

веществ в различных термодинамических ансамблях в метод МД введены термостаты и баростаты [63-66]

В МД изучении гомогенной кристаллизации широко используется модельное вещество – леннард-джонсовская жидкость [67-71]. ЛД потенциал достаточно хорошо описывает парное взаимодействие сферических электронейтральных молекул, при этом не требуя больших вычислительных затрат. Фазовая диаграмма ЛД вещества исследовалась в работах [72-74], получено уравнение состояния в стабильной и метастабильной областях [74], рассчитаны кинетические свойства [75-79]. Из условия термического, механического и вещественного равновесия фаз, а также путем прямого моделирования двухфазной системы кристалл-жидкость определена линия плавления [80].

Компьютерные эксперименты свидетельствуют об отсутствии спинодали у переохлажденной ЛД жидкости [74, 81] и существовании точки прекращения фазового равновесия кристалл-жидкость, которая располагается в области отрицательных давлений и является местом встречи линии плавления со спинодалью перегретой жидкости. Характер изменения физических свойств вблизи этой точки отличается от критической точки прекращения фазового равновесия жидкость-газ, где сосуществующие фазы становятся тождественными. Отсутствие спинодали переохлажденной жидкости может быть связано с той же фундаментальной причиной, которая обуславливает отсутствие на кривой плавления особой точки, аналогичной критической точке жидкость-газ, и невозможность непрерывного перехода между кристаллом и жидкостью.

В компьютерном моделировании можно рассчитать поверхностную свободную энергию на плоской границе кристалл-жидкость γ_{∞} . В последние годы были предложены три метода расчета величины γ_{∞} : метод разделяющего потенциала [82-84], капиллярно-волновой метод [85-91] и техника термодинамического интегрирования Гиббса-Кана [92-94]. Эти методы использовались для нахождения γ_{∞} в сложных моделях [85, 86, 89-93] и в

простых моделях, таких как твердые сферы [83, 88] и леннард-джонсовские частицы [82, 84, 87, 94].

Первые расчеты поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость были выполнены Броутоном и Гилмером [82] для систем частиц, взаимодействие между которыми описывалось модифицированным потенциалом Леннард-Джонса. Эти исследования показали слабую анизотропию γ_∞ . Для леннард-джонсовских систем малое отличие поверхностной свободной энергии при различных ориентациях кристаллографических плоскостей относительно жидкой фазы впоследствии было подтверждено в работах [70, 84, 87]. Данные работ [84, 94] свидетельствуют, что на плоской межфазной границе кристалл-жидкость величина γ_∞ является монотонно возрастающей функцией температуры.

В компьютерных экспериментах поверхностная свободная энергия на искривленной границе кристалл-жидкость рассчитывалась в работах [69, 70, 95-97]. Бай и Ли [95] использовали для этого метод, основанный на внедрении в переохлажденную жидкость сферического кристаллического зародыша. Величина γ_∞ определялась из условия равновесия (неустойчивого) твердой сферы с переохлажденной жидкостью. При давлении $p = 0$ и температуре равновесного плавления этот подход дал на 16 % меньшее значение γ_∞ , чем методы капиллярных волн [87] и разделяющего потенциала [82, 84].

В работах [69, 70, 96-98] поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость оценивается в компьютерном моделировании кристаллизации в переохлажденных жидкостях. Авторы работ [70, 96] отмечают, что для леннард-джонсовских систем, как и для сферических коллоидов, классическая теория зародышеобразования существенно недооценивает размер критических зародышей и работу их образования. Поверхностная свободная энергия кристаллического зародыша в леннард-джонсовской системе на 20 % [70], а в NaCl почти на 100 % [97], превышает ее значения для плоской границы раздела фаз. В то же время, имеются работы [94, 99], согласно которым поверхностная

свободная энергия кристаллического зародыша меньше, чем на плоской границе раздела фаз.

Исследование структуры, свойств, устойчивости кристаллических зародышей, содержащих от нескольких десятков до тысячи частиц проводилось в работах [69, 95, 100 и ссылки в ней, 101, 102].

Метод МД имеет ограничения по размеру моделируемой системы и временного интервала моделирования, зависящие от быстродействия используемых компьютеров. Так как гомогенное зародышеобразование – случайный процесс, при котором вероятность спонтанного образования жизнеспособного зародыша прямо пропорциональна объему метастабильной фазы, для изучения зародышеобразования необходимо сильно переохладить исследуемую систему. Для гомогенной кристаллизации это означает возможность её исследования в диапазоне скоростей зародышеобразования $J \approx 10^{30} - 10^{35} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Специальные вычислительные методы (зонтичная выборка [103], выборка путей перехода [104], метадинамика [105]), позволяют изучать зародышеобразование при малых степенях метастабильности, когда велик энергетический барьер.

Глава 2

Модель и методы исследования

Описана используемая в МД экспериментах модель вещества, представлена ее фазовая диаграмма. Изложены базовые принципы двух методов исследования кинетики кристаллизации: среднего времени жизни (СВЖ) и среднего времени первого перехода (СВПП). Описан алгоритм выделения кристаллических структур в переохлажденной жидкости. Изложена теория метода разделяющего потенциала, используемая для расчета поверхностной свободной энергии на плоской межфазной границе вблизи температуры тройной точки.

2.1. Леннард-Джонсовская модель вещества

Молекулярно-динамические эксперименты проведены с использованием двух потенциалов межчастичного взаимодействия: *классического* парного потенциала Леннард-Джонса [61] и *модифицированного* Броутоном и Гилмером потенциала ЛД [82].

Классический потенциал Леннард-Джонса задается в виде:

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (2.1)$$

Слагаемое пропорциональное r^{-6} описывает ван-дер-ваальсовское притяжение на больших расстояниях, а пропорциональное r^{-12} – отталкивание частиц, возникающее вследствие обменного взаимодействия при их сближении на малые расстояния. Значение радиуса обрезания потенциала r_c варьировалось от $6.00a$ до $6.78a$. Влияние частиц, находящихся на расстояниях $r > r_c$, учитывалось поправкой к давлению $\Delta p = -16\pi r^2 / (3r_c^3)$.

Модифицированный Броутоном и Гилмером потенциал Леннард-Джонса имеет вид:

$$\phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] + c_1, & r \leq 2.3a \\ c_2 \left(\frac{a}{r} \right)^{12} + c_3 \left(\frac{a}{r} \right)^6 + c_4 \left(\frac{r}{a} \right)^2 + c_5, & 2.3a < r < 2.5a, \\ 0, & 2.5a \leq r \end{cases} \quad (2.2)$$

где $c_1 = 0.016132\varepsilon$, $c_2 = 3136.6\varepsilon$, $c_3 = -68.069\varepsilon$, $c_4 = -0.083312\varepsilon$ и $c_5 = 0.74689\varepsilon$. Потенциал взаимодействия (2.2) сконструирован так, что при радиусе обрезания $r_c = 2.5a$ как энергия, так и сила обращаются в ноль, в то время как классический потенциал взаимодействия ЛД (2.1), имеет разрыв первого рода при $r = r_c$.

Параметры потенциалов a и ε принимались равными их значениям для аргона: $a = 0.3405$ нм, $\varepsilon / k_B = 119.8$ К, где k_B – постоянная Больцмана, и наряду с массой атома аргона $m = 6.63 \cdot 10^{-26}$ кг использовались для приведения рассчитываемых величин к безразмерному виду. Далее безразмерные величины будем обозначать знаком (*) (Таблица 1).

Таблица 1 – Безразмерные параметры

Величина	Формула приведения	Величина	Формула приведения
Расстояние	$r^* = r / a$	Давление	$p^* = pa^3 / \varepsilon$
Площадь	$A^* = A / a^2$	Скорость	$v^* = v / (m / \varepsilon)^{1/2}$
Объем	$V^* = V / a^3$	Температура	$T^* = k_B T / \varepsilon$
Работа	$w^* = w / \varepsilon$	Время	$t^* = t / \sqrt{ma^2 / \varepsilon}$
Числовая плотность	$\rho^* = \rho a^3$	Поверхностная свободная энергия	$\gamma^* = \gamma a^2 / \varepsilon$
Потенциальная энергия	$u^* = u / \varepsilon$	Частота зародышеобразования	$J^* = Ja^4 \sqrt{m / \varepsilon}$

При МД моделировании уравнения движения частиц интегрировались с помощью скоростного алгоритма Верле [62], с обновлением списка соседних частиц в пределах радиуса $0.5a$ через каждые 50 МД шагов. Шаг по времени составлял $\Delta\tau^* = 0.00231832$, что соответствует $5 \cdot 10^{-3}$ пс.

На Рисунке 3 в координатах p, T и T, ρ представлена фазовая диаграмма классической ЛД системы с указанием температур, при которых исследовалась кристаллизация в переохлажденной жидкости. Линии фазовых равновесий – кристалл-жидкость DT_t и жидкость-газ AT_t , определены из условия равенства температур, давлений и химических потенциалов сосуществующих фаз [74, 81]. На Рисунке 4 в координатах p, T показана фазовая диаграмма модифицированной ЛД системы. Параметры тройной точки классической и модифицированной ЛД систем представлены в Таблице 2.

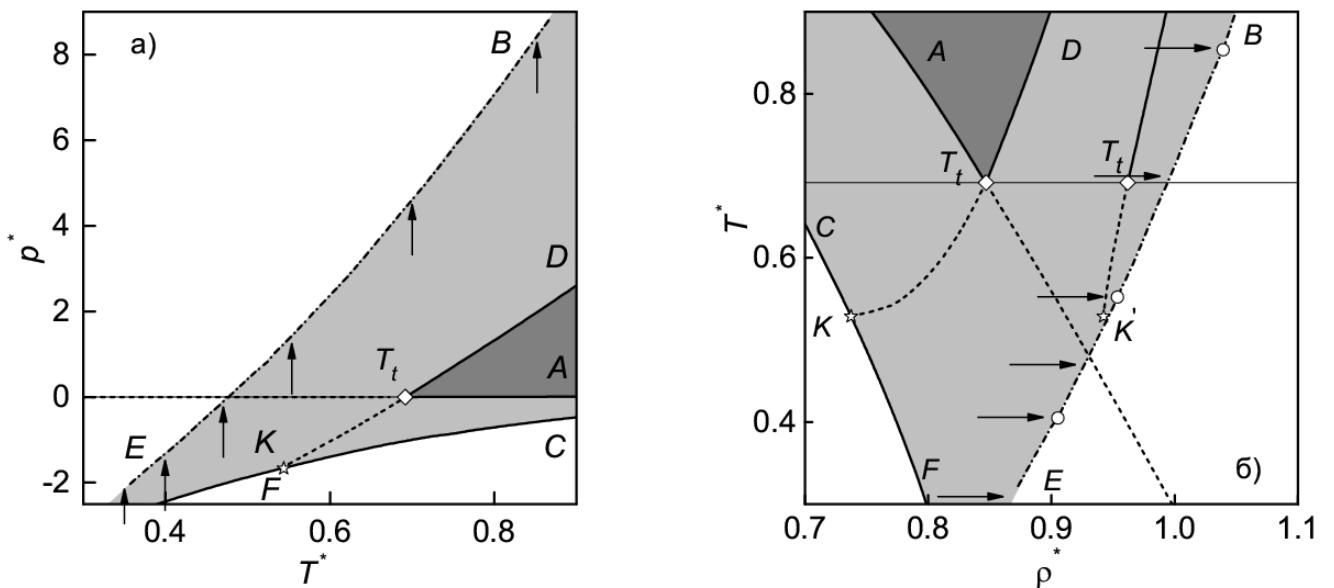


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма классической ЛД системы вблизи тройной точки в координатах p, T (а) и T, ρ (б). T_t – тройная точка; DT_t , AT_t – линии плавления и кипения; CF – спинопаль растянута (перегретой) жидкости; K – точка прекращения фазового равновесия кристалл-жидкость; пунктирные линии – метастабильные продолжения линий плавления и кипения; штрих-пунктирная линия – линия достижимых в МД моделировании переохлаждений ($J^* = 5 \cdot 10^{-7}$)

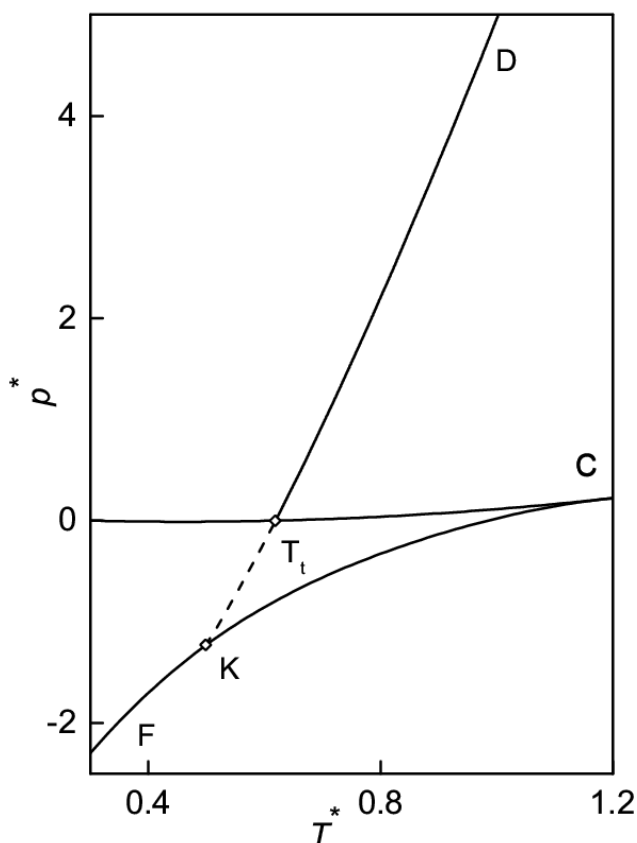


Рисунок 4 – p, T - проекция фазовой диаграммы модифицированной ЛД системы. Обозначения – см. Рисунок 3

Каждая из линий фазового равновесия определена и при температурах ниже температуры тройной точки, где они отвечают равновесию метастабильных фаз (пунктирные линии на Рисунках 3 и 4). В отличие от линии насыщения, метастабильное продолжение которой, ввиду отсутствия спинодали у переохлажденной жидкости, определено до $T = 0$, равновесное сосуществование кристалла и жидкости прекращается в точке K встречи кривой плавления со спинодалью растянутой жидкости. Точка K – конечная точка линии плавления – находится в области отрицательных давлений. В этой точке критическое (спинодальное) состояние достигается только для жидкой фазы. Кристаллическая фаза при этом остается устойчивой относительно бесконечно малых возмущений параметров состояния. Параметры конечной точки линии плавления классической и модифицированной ЛД систем представлены в Таблице 3.

Таблица 2 – Параметры тройной точки

Величина	Классическая ЛД система ($r_c^* = 6.78$)[74]	Модифицированная ЛД система ($r_c^* = 2.5$)
Температура, T_t^*	0.692	0.618
Давление, p_t^*	0.0012	0.00001
Плотность жидкой фазы, $\rho_{t_l}^*$	0.847	0.828
Плотность кристаллической фазы, $\rho_{t_{cr}}^*$	0.962	0.944

Таблица 3 – Параметры конечной точки линии плавления

Величина	Классическая ЛД система ($r_c^* = 6.78$)[74]	Модифицированная ЛД система ($r_c^* = 2.5$)
Температура, T_K^*	0.529	0.497
Давление, p_K^*	-1.713	-1.238
Плотность жидкой фазы, $\rho_{K,l}^*$	0.737	0.724
Плотность кристаллической фазы, $\rho_{K,cr}^*$	0.942	0.930

2.2. Метод разделяющего потенциала

Поверхностная свободная энергия есть обратимая работа, необходимая для формирования единицы площади межфазной границы. Прямое вычисление γ_∞ в компьютерном эксперименте возможно путем термодинамического интегрирования вдоль обратимого процесса разделения однородных кристаллической и жидкой фаз, имеющей параметры равновесного сосуществования, и их слияния в двухфазную систему с плоской поверхностью раздела, окруженной объемными фазами. Данная идея расчета поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость на плоской границе сосуществования γ_∞ и

ее ориентационной зависимости реализована в методе разделяющего потенциала, предложенного Броутоном и Гилмером [82]. Как отмечают авторы [82] точность полученных ими данных была недостаточна для выявления анизотропии поверхностной свободной энергии. Давидчак и Лаирд [83, 84] усовершенствовали процедуру разделения используя «разделяющие стенки» (РС), состоящие из нескольких монослоев идеального кристалла.

Согласно методу разделяющего потенциала процедура расчета величины γ_∞ включает три этапа: разрезание однородных кристаллической и жидкой фаз путем введения (РС), совмещение поверхностей разных фаз, удаление РС. Величина γ_∞ при этом рассчитывается как полная работа, затраченная при выполнении указанной процедуры. Схематично данная процедура представлена на Рисунке 5.

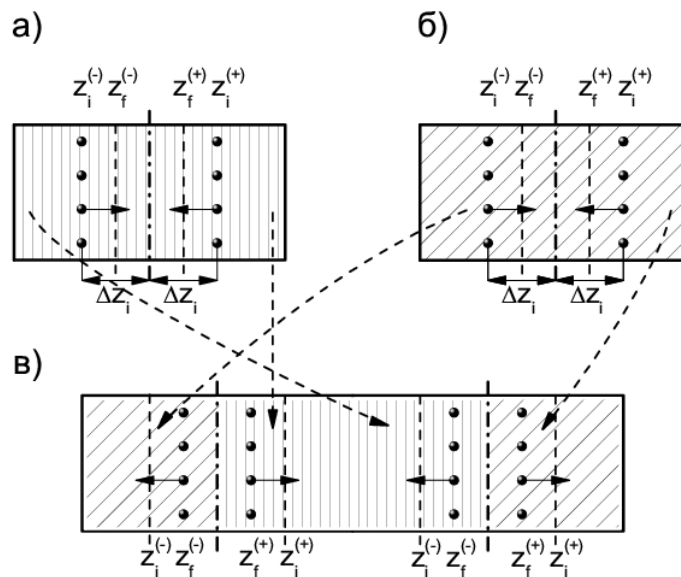


Рисунок 5 – Процедура получения двухфазной системы кристалл-жидкость методом разделяющего потенциала: однородные кристаллическая (а) и жидкая (б) фазы с внедренными разделяющими стенками в позициях $z_i^{*(-)}$ и $z_i^{*(+)}$ на дистанции Δz_i от разделяющей плоскости (штрих-пунктирная линия); двухфазная система (в), полученная в результате совмещения разрезанных однофазных подсистем, как показано пунктирными стрелками. Пунктирные линии показывают позиции разделяющих стенок в конце первого этапа (а,б) и в конце третьего этапа (в). $z_i^{*(-)}$ и $z_i^{*(+)}$ – позиции разделяющих стенок в конце первого этапа (а,б) и в начале третьего этапа (в)

Обратимость каждого этапа и точность вычислений существенно зависят от выбора параметров РС: потенциала взаимодействия со средой $\varphi(r)$ и ее структуры. Функция $\varphi(r)$ должна быть монотонно убывающей и положительной.

В качестве РС могут быть использованы монослои идеального ГЦК кристалла, имеющие ориентацию исходного кристалла. При этом важно, чтобы разделение жидкой фазы производилось стенками, частицы которой имеют ту же ориентацию, что и присоединяемый к жидкости кристалл.

Частицы стенки не должны взаимодействовать друг с другом – это обеспечивается приданием им бесконечно большой массы относительно массы частиц среды. Плоскость (x, y) , относительно которой происходит разрезание, а затем совмещение объемных однородных фаз, называется разделяющей плоскостью (РП), которая обычно выбирается в центре ячейки между двумя слоями кристалла. По обе стороны РП на расстоянии z_i вводятся РС, причем частицы стенок взаимодействуют только с частицами системы, расположенными на противоположной стороне от РП. При значении z_i больше радиуса действия РС, работа совершенная по внедрению стенок в среду есть нулевая величина.

Далее стенкам придается небольшая скорость в направлении движения к РП. Благодаря отталкивающему потенциалу стенки разрезают однородную систему на две подсистемы. Движение прекращается при условии, что частицы системы не могут пересечь РП.

Знание потенциала взаимодействия частиц стенки с частицами системы $\varphi(r)$ в процессе разделения позволяет рассчитать затраченную на это работу:

$$w_{1,2} = - \int_{z_i}^{z_f} \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right\rangle dz. \quad (2.3)$$

Здесь z_f – конечное положения РС относительно РП, скобки $\langle \rangle$ означают среднее значение заключенной в них величины. Производная $-(\partial \varphi / \partial z)$ представляет z -компоненту силы взаимодействия частиц стенки и системы. Нижние индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к кристаллической и жидкой фазам.

На втором этапе взаимодействие между частицами среды через РП плавно «отключается». Для этого в процессе интегрирования уравнений движения частиц соответствующая глубина потенциальной ямы плавно уменьшается от 1 до 0.

Половинки кристаллической фазы соединяются друг с другом так, что поверхности, образующиеся в результате разрезания ячейки, находятся с наружных сторон. К этим сторонам присоединяется аналогичным образом разрезанная жидкая фаза. В результате такой процедуры в ячейке длиной $2L_z$ формируются две границы раздела кристалл-жидкость. Принципиально, что в полученной двухфазной системе вследствие периодических граничных условий не нарушается взаимодействие между частицами среды в месте контакта однородных фаз.

После формирования составной ячейки плавно «включается» взаимодействие между частицами разных фаз и производится расчет полной энергии взаимодействия

$$U(\lambda) = (1 - \lambda) \sum_{i < j, LL, SS} \phi(r_{ij}) + \lambda \sum_{i < j, LS} \phi(r_{ij}) + \sum_i \varphi(r_i, z_f), \quad (2.4)$$

где λ – параметр связи, изменяющийся от 0 до 1, первое слагаемое в правой части описывает взаимодействия в однородных фазах (кристалл-кристалл, жидкость-жидкость), второе – взаимодействие частиц жидкости и кристалла. Последнее слагаемое – энергия взаимодействия частиц системы с неподвижными частицами РС в конце первого этапа.

Работа, затраченная на втором этапе формирования двухфазной системы, рассчитывается методом термодинамического интегрирования

$$w_3 = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda, \quad (2.5)$$

где

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda} = \sum_{i < j, LS} \phi(r_{ij}) - \sum_{i < j, LL, SS} \phi(r_{ij}). \quad (2.6)$$

На последнем этапе РС удаляются из системы. Для этого им вновь придается скорость для отодвигания от РП на первоначальное положение внедрения. Затраченная при этом работа

$$w_4 = - \int_{z_f}^{z_i} \left\langle \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right\rangle dz. \quad (2.7)$$

Поверхностная свободная энергия рассчитывается как

$$\gamma = (2A)^{-1}(w_1 + w_2 + w_3 + w_4), \quad (2.8)$$

где $A = L_x L_y$ – площадь одной из двух поверхностей раздела фаз кристалл-жидкость в ячейке.

Основная трудность, возникающая при реализации метода разделяющего потенциала, – строгое соблюдение обратимости каждого этапа. Особенно это проявляется на последнем этапе. При удалении РС из ячейки, в двухфазной системе, при постоянстве термодинамических параметров сосуществования фаз, поверхность раздела может перемещаться вдоль оси z , внося существенную ошибку в расчет w_4 .

2.3. Метод среднего времени жизни

Появление в метастабильной фазе флуктуационного зародыша – случайное событие. Стационарный поток таких независимых событий описывается функцией распределения и ее моментами.

Рассмотрим кристаллизацию переохлажденной жидкости при заданных температуре T и давлении p . Пусть $P_0(\tau)$ – вероятность того, что в течение времени τ в переохлажденной жидкости отсутствовали критические зародыши. Тогда вероятность двух независимых событий: в жидкости отсутствовали критические зародыши в течение времени τ и еще после этого в течение времени $\Delta\tau$ есть

$$P_0(\tau + \Delta\tau) = P_0(\tau)P_0(\Delta\tau) = P_0(\tau)(1 - \lambda\Delta\tau), \quad (2.9)$$

где $\lambda = JV$ – плотность вероятности появления критического зародыша. Разлагая левую часть уравнения (2.9) в ряд и интегрируя, имеем [48, 106, 107]

$$P_0(\tau) = \exp(-\lambda\tau). \quad (2.10)$$

При больших переохлаждениях скорость роста центров кристаллизации критического размера велика и для кристаллизации всего образца достаточно появления только одного первого критического зародыша. В этом случае распределение событий кристаллизации при многократном повторении опытов с

одним образом определяется плотностью вероятности появления первого кристаллического центра

$$\omega_1(\tau) = \lambda P_0(\tau) = \lambda \exp(-\lambda\tau). \quad (2.11)$$

В эксперименте функция $\omega_1(\tau)$ может быть найдена как отношение числа событий кристаллизации $\Delta\mathcal{N}$ в интервале времени $\tau, \tau + \Delta\tau$ к полному числу опытов \mathcal{N} [108]. Для среднего времени ожидания кристаллизации $\bar{\tau}$ имеем

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \tau \omega_1(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} \tau \lambda \exp(-\lambda\tau) d\tau = \lambda^{-1} = (JV)^{-1}. \quad (2.12)$$

Согласно (2.12) среднее время $\bar{\tau}$, определяемое в серии опытов как $\bar{\tau} = \sum_i \tau_i / \mathcal{N}$, не зависит от выбора начала отсчета времени, т.е. длительность ожидания случайного события не влияет на его появление в будущем.

Из соотношения (2.12) следует, что для определения частоты зародышеобразования при заданных температуре и давлении необходимо знать объем образца V и измерить среднее время $\bar{\tau}$. Поскольку распределение (2.11) характеризуется большим разбросом значений отдельных событий (средняя квадратичная ошибка среднего значения $\bar{\tau}$, а, следовательно, и J , в серии из \mathcal{N} испытаний равна $\sigma_{\bar{\tau}} = \bar{\tau} / \mathcal{N}^{1/2}$), для определения $\bar{\tau}$ с хорошей точностью требуется достаточно много испытаний. Если задаться величиной $\sigma_{\bar{\tau}} = 0.1\bar{\tau}$, то полное число испытаний (опытов) должно быть не менее ста.

Другой подход к определению функции распределения связан с регистрацией числа событий зародышеобразования за время τ . Отношение числа событий зародышеобразования i происшедших за время τ к полному числу опытов \mathcal{N} определяет функцию распределения событий зародышеобразования

$$i / \mathcal{N} = P(\geq 1, \Delta\tau) = 1 - \exp(-\lambda\tau). \quad (2.13)$$

2.4. Метод среднего времени первого перехода

Более полную, чем в методе СВЖ, информацию о кинетике зарождения новой фазы можно получить, привлекая известное в теории случайных процессов понятие “время первого выхода на границу области” [109]. Применительно к

процессу зародышеобразования эта характеристика определяет время, за которое ядро новой фазы размером x_0 в процессе своего роста достигает заданного размера x_1 . Имеется некоторое распределение таких времен, однако часто достаточно ограничиться средней величиной $\tau(x_0, x_1)$.

Помещая границу области x_1 в точку, отвечающую вершине активационного барьера, т.е. принимая $x_1 = x_*$, где x_* – размер критического зародыша, и полагая, что ядро новой фазы достигнув вершины, с вероятностью α переведет всю систему в двухфазное состояние, для частоты зародышеобразования можно записать простую формулу:

$$J = \frac{\alpha}{\bar{\tau}V}. \quad (2.14)$$

Так как зародыш критического размера имеет равную вероятность как расти, так и раствориться, то $\alpha = 1/2$. Для закритического зародыша ($x_1 \geq x_*$) величина $\alpha \approx 1$.

В МД моделировании в качестве характерного размера ядра новой фазы в каждой момент времени удобно выбрать размер максимального из существующих в системе зародыша, который будет определяться числом содержащихся в зародыше частиц, т.е. $x = n_{\max}$. Зная зависимость n_{\max} от τ при большом числе событий зародышеобразования можно рассчитать среднее время ожидания зародыша любого заданного размера.

В работе [110] функция $\tau(x_0, x_1)$ определена теоретически:

$$\tau(x, x_1) = \int_x^{x_1} dy \mathcal{D}(y) \exp[\Delta\Phi(y) / k_B T] \int_{-\infty}^y dz \exp[-\Delta\Phi(y) / k_B T], \quad (2.15)$$

где $\mathcal{D}(x)$ – обобщенный коэффициент диффузии, характеризующий вероятность перехода ядра новой фазы в соседнее состояние на оси x , $\Delta\Phi(x)$ – активационный барьер (работа образования ядра новой фазы размера x), отделяющий область гетерофазных флуктуаций от двухфазной области.

Для высокого активационного барьера ($\Delta\Phi(x_*) / k_B T \gg 1$), когда начальное распределение в метастабильной яме близко к равновесному, а отклонение от

равновесия имеет место лишь в узкой ($|\Delta\Phi(x_*) - \Delta\Phi(x)| \approx k_B T$) окрестности вершины барьера интегралы в (2.15) вычисляются методом перевала [111] и

$$\tau(x) = \frac{\bar{\tau}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf}[Z_* \sqrt{\pi}(x - x_*)] \right\}, \quad (2.16)$$

где $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок, $\bar{\tau}$ – среднее время ожидания закритического зародыша.

Таким образом, аппроксимируя данные компьютерного моделирования по зависимости $\tau(x)$ функцией (2.16) можно наряду с частотой зародышеобразования и размером критического зародыша рассчитать фактор Зельдовича Z_* , который определяет относительное превышение числа переходов $n_{\max,*} \rightarrow n_{\max,*} + 1$ над переходами $n_{\max,*} \rightarrow n_{\max,*} - 1$.

Представленный метод существенно зависит от выбора реакционной координаты x . В предположении $x = n_{\max}$ встает вопрос о выборе адекватной методики поиска кристаллических структур в переохлажденной жидкости.

2.5. Метод поиска кристаллических структур в жидкости

Для нахождения в переохлажденной жидкости кристаллических зародышей использован метод Q6, разработанный Френкелем с сотрудниками [69] и основанный на анализе упорядочения связей Стейнхардта [112]. Согласно этому методу для каждой частицы i определяется комплексный вектор

$$q_{6m}(i) = \sum_j Y_{6m}(\hat{r}_{ij}), \quad (2.17)$$

где Y_{6m} – сферическая гармоническая функция шестого порядка (m принимает целые значения от -6 до +6), \hat{r}_{ij} – единичный вектор нормали, дающий направление связи между частицей i и ее соседом j , а сумма вычисляется по соседним частицам, находящимся в сфере радиуса r_s от частицы i .

Если корреляция структурного окружения частиц i и j $\sum_{m=-6}^6 \hat{q}_{6m}(i) \hat{q}_{6m}^*(j)$ больше чем 0.5, где $\hat{q}_{6m}(i) = q_{6m}(i) / \left[\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right]^{1/2}$, а q^* есть комплексно-

сопряженная величина q , то частица j является связанным соседом i . Если частица имеет, по крайней мере, 11 связанных соседей, то она называется кристаллоподобной, то есть является частью кристаллического фрагмента. Две кристаллоподобные частицы являются частью одного и того же кристаллического зародыша, если они связаны, а не только соседние.

Глава 3

Поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость плоской межфазной границы: классический потенциал Леннарда-Джонса

Представлен расчет температурной зависимости поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость классической ЛД системы при трех ориентациях кристаллической фазы к плоскости раздела фаз. Расчеты проведены в каноническом и изотермо-изобарическом ансамблях методами разделяющего потенциала и термодинамического интегрирования Гиббса-Кана.

3.1. Поверхностная свободная энергия в тройной точке

3.1.1. Детали моделирования

Для расчета поверхностной свободной энергии в тройной точке классической ЛД системы использован метод разделяющего потенциала. Моделирование проводилось в NVT – ансамбле, радиус обрезания межчастичного потенциала взаимодействия $r_c^* = 6.78$. Термостабилизация системы осуществлялась термостатом Нозе-Хувера через каждые 100 МД шагов.

Частицы помещались в ячейки, имеющие форму параллелепипеда с ребрами L_x , L_y , L_z . На границы ячейки налагались периодические граничные условия. В направлении оси z длина ребра ячейки L_z была примерно в три раза больше, чем в направлениях x и y . Длины ребер ячейки L_x , L_y составляли около пяти радиусов обрезания потенциала r_c , а площадь сечения $L_x L_y$ была в 8-9 раз больше чем в работе [82].

Расчеты начинались с формирования однородных кристаллической и жидкой фаз. Кристаллическая фаза плотностью $\rho_{s,t}$ задавалась в виде идеального ГЦК кристалла. Кристалл ориентировался относительно плоскости ячейки (x , y) кристаллографическими плоскостями (100), (110), (111). Для каждой из указанных ориентаций число частиц в ячейке N составляло, соответственно, 80000, 120000, 128304. Жидкая фаза получена изохорическим нагреванием кристалла до

температуры $T^*=1.5$. Требуемая плотность жидкости $\rho_{l,t}$ обеспечивалась удалением случайно выбранных частиц из ячейки. Образующаяся в результате плавления кристалла жидкость изохорически охлаждалась до температуры тройной точки системы $T_t^*=0.692$ и уравнивалась в течение 10^6 шагов.

В качестве разделяющих стенок использовались монослой ГЦК кристалла с соответствующей ориентацией для каждого из трех сформированных кристаллов. При ориентациях (100), (111) стенка состояла из одного монослоя частиц. Для ориентации (110) – из двух монослоев, что позволило предотвратить просачивание частиц однородных фаз сквозь стенку. Разделение жидкой фазы производилось РС, частицы которой имели ту же ориентацию, что и присоединяемый к жидкости кристалл.

Потенциал взаимодействия стенки со средой $\varphi(r)$ имел вид

$$\varphi(r) = \begin{cases} M\varepsilon \left[2\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right], & r < r_w = 2^{1/6} a \\ 0 & , \quad r \geq r_w \end{cases}, \quad (3.1)$$

где коэффициент M принимался равным 0.8. Потенциал (3.1) имеет только отталкивающую ветвь.

Разделяющие стенки с частицами массой $m_w^* = 10^5$, вводились на расстоянии $z_i^* = 1.2 > r_w^*$ от разделяющей плоскости. Затем со скоростью $v_z^* = 0.001$ в течение $3 \cdot 10^5$ шагов они двигались по направлению друг к другу и останавливались когда частицы среды не могли пересекать разделяющую плоскость. Конечное положение РС z_f^* выбиралось от 0.5045 до 0.6436 в зависимости от ориентации кристалла.

После каждых 10^4 шагов движения стенки останавливались, система уравнивалась и в течение последующих 10^4 шагов вычислялась сила взаимодействия частиц стенок с частицами системы. В процессе разделения однородных фаз термодинамические параметры не менялись. Благодаря большим размерам исследуемых систем движение их как целого в течение времен

моделирования было пренебрежимо мало. Это позволило не придавать бесконечно большую массу центральным слоям жидкости и кристалла, удаленным от разделяющей плоскости, как это делалось в работе [82].

На каждом этапе формирования двухфазной системы (разрезание однородных фаз, их совмещение и удаление РС) путем ее возврата из конечного состояния в первоначальное проверялась обратимость процесса. Была подтверждена обратимость первого и второго этапа. На третьем этапе было приготовлено 10 образцов двухфазной системы. В расчетах w_4 использовался образец, который показал наименьшее отклонение от обратимости.

3.1.2. Результаты молекулярно-динамического расчета

При проверке алгоритма для кристаллической ориентации (111) была рассчитана поверхностная свободная энергия в модифицированной ЛД системе. Вычисления проведены при температуре $T^* = 0.617$. Использовались две ячейки: с размерами и числом частиц как в работе [82], и с размерами и числом частиц, которая в дальнейшем использовалась в расчетах с классическим ЛД потенциалом. В первом случае получено $\gamma_{\infty}^*(111) = 0.346(3)$, во втором – $\gamma_{\infty}^*(111) = 0.347(3)$. Результаты расчетов в пределах погрешности согласуются с данными работы [82]. Кроме того, было проведено разрезание системы стенками с потенциалом (3.1), в котором $M = 2.0$. Это соответствует более крутой зависимости $\varphi(r)$, чем в случае $M = 0.8$. Величины затраченных на различных этапах работ при этом изменились, но их сумма осталась практически той же, как и при $M = 0.8$. Используемый в работе [82] потенциал РС в интервале $1 \leq r^* \leq r_w^*$ незначительно отличается от (3.1) с $M = 0.8$.

Результаты расчета работы, затраченной на каждом из этапов формирования двухфазной системы кристалл-жидкость в классической ЛД системе, и величина поверхностной свободной энергии для трех ориентаций кристалла представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Отнесенные к единице площади межфазной границе значения работы w , затраченной на всех этапах формирования двухфазной системы кристалл-жидкость и величина поверхностной свободной энергии γ_∞ при трех ориентациях кристалла при $T_i^* = 0.692$

Параметр	Кристаллическая ориентация		
	(100)	(110)	(111)
$w_1^* / 2A^*$	0.034(7)	0.016(1)	0.029(1)
$w_2^* / 2A^*$	0.262(2)	0.282(3)	0.292(3)
$w_3^* / 2A^*$	0.241(2)	0.244(2)	0.243(3)
$w_4^* / 2A^*$	-0.106(1)	-0.120(2)	-0.155(1)
γ_∞^*	0.430(4)	0.422(4)	0.408(5)

Число в скобках указывает статистическую ошибку в последней значащей цифре

Усредненное по ориентациям значение поверхностной свободной энергии равно $\langle \gamma_\infty^* \rangle = 0.420(5)$. На Рисунке 6 показаны подынтегральные функции уравнений (2.13), (2.7) для ориентаций разделяющих стенок (100) и (111). На Рисунке 7 представлена подынтегральная функция уравнений (2.5) для ориентации РС (100).

Отметим, что в тройной точке системы с обрезанным при $r_c^* = 6.78$ ЛД потенциалом (2.1) поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость больше, чем в тройной точке системы с модифицированным ЛД потенциалом [82, 84, 87]. По данным Броутона и Гилмера [82] $\gamma_\infty^* = 0.35(2)$, Давидчака и Лаирда [84] $\gamma_\infty^* = 0.359(3)$, Морриса и Зонга [87] $\gamma_\infty^* = 0.362(8)$. При таком сопоставлении следует иметь в виду, что температура тройной точки в системе с модифицированным ЛД потенциалом равна $T_i^* = 0.617$, в то время как с обрезанным при $r_c^* = 6.78$ классическим ЛД потенциалом она составляет $T_i^* = 0.692$. При отличии в значениях γ_∞ работ [84, 87] и, представленных здесь,

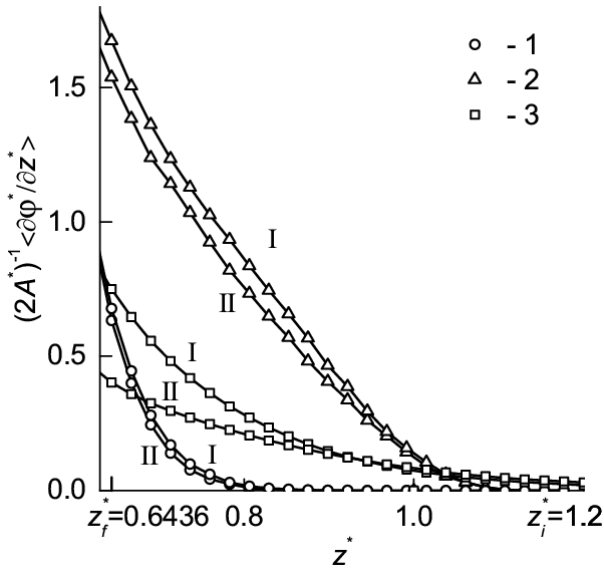


Рисунок 6 – Отнесенные к единице площади межфазной границе подынтегральные функции в уравнении (2.3) (1 – кристаллическая фаза, 2 – жидкая фаза) и уравнения (2.7) (2 – двухфазная система) для ориентаций РС (111) (I) и (100) (II) при $T_i^* = 0.692$

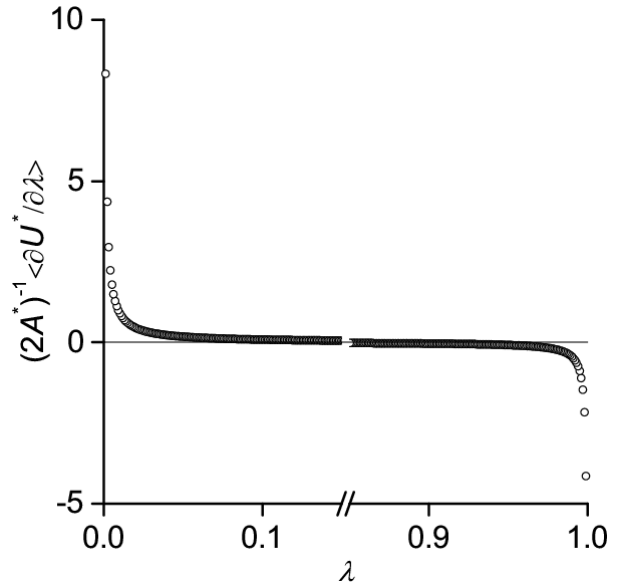


Рисунок 7 – Отнесенная к единице площади межфазной границе подынтегральная функция в уравнении (2.5) для ориентации РС (111) при $T_i^* = 0.692$. Ввиду неопределенности при $\lambda = 0$ интегрирование начиналось с $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$

имеет место хорошее согласие по анизотропии γ_∞ . Как и в работах Давидчака и Лаирда [84], Морриса и Зонга [87] в данной работе получено, что $\gamma_\infty(100) > \gamma_\infty(110) > \gamma_\infty(111)$. Значение $\gamma_\infty^*(100) - \gamma_\infty^*(111) = 0.022(5)$, что в пределах погрешности расчета согласуется с данными работы [84], где величина этой разности составляет 0.024(4).

3.2. Температурная зависимость поверхностной свободной энергии на линии плавления

3.2.1. Детали моделирования

Расчет температурной зависимости γ_∞ на линии плавления проведен методом термодинамического интегрирования Гиббса-Кана, базовое уравнение которого имеет вид (1.16). Метод основан на сделанной Каном [16] рассмотрении теории капиллярности Гиббса [1] и впервые использован Фроловым и Мишиным [92, 93] для нахождения зависимости поверхностной свободной энергии кристалл-

расплав в системе Cu/Ag от состава и в Cu от температуры. В последующем он был применен Лаирдом и др. [94] при расчете γ_∞ вдоль кривой существования кристалл-жидкость модифицированной ЛД системы. Зная γ_∞ в одной точке линии сосуществования фаз и интегрируя уравнение (1.16), можно определить поверхностную свободную энергию в любой другой ее точке. Необходимые при интегрировании величины ρ_s , \bar{u} и σ могут быть получены в МД моделировании.

При формировании двухфазной системы кристаллическая фаза протяженностью $L_z/2$ размещалась в центре ячейки. По обе стороны от кристалла располагались участки жидкой фазы протяженностью $L_z/4$. Границы раздела фаз были перпендикулярны оси z . Плотности жидкости и кристалла выбирались в соответствии с параметрами равновесия, полученными в [74]. Было сформировано три начальных конфигурации частиц, в которых кристаллическая фаза была ориентирована к границе раздела кристалл-жидкость кристаллографическими плоскостями (100), (110) и (111). В зависимости от ориентации кристалла исследуемые системы содержали $N=122778$, 120169 и 113447 частиц, соответственно. После формирования начального состояния первая тысяча шагов интегрирования уравнений движения выполнялась с ограничением смещения частиц до 0.01σ . Это позволило предотвратить появление огромных сил взаимодействия при соединении жидкой и кристаллической фаз.

Уравновешивание двухфазной системы проводилось в два этапа. На первом этапе расчеты проводились в NpT -ансамбле. Использовались данные по фазовому равновесию из работы [74]. Моделирование в NpT -ансамбле обеспечивало предварительное формирование переходного слоя в процессе перераспределения частиц между жидкостью и кристаллом с одновременным изменением размеров ячейки. На втором этапе моделирование проводилось в NVT -ансамбле. Установление полного термодинамического и механического равновесия достигалось дополнительной коррекцией размеров ячейки.

3.2.2. Результаты молекулярно-динамического расчета

Параметры фазового равновесия кристалл-жидкость (ρ_s , ρ_l , p) и значения \bar{u} , σ были рассчитаны при температуре тройной точке $T_t^* = 0.692$ и температур выше ($T^* = 0.85$, 1.0, 1.2) и ниже ($T^* = 0.65$, 0.625, 0.6, 0.575) температуры тройной точки. Результаты расчетов параметров фазового равновесия представлены в Таблице 5. Там же приводятся значения ρ_s , ρ_l , p , полученные из условия равенства химических потенциалов жидкости и кристалла в однофазных моделях [113, 114].

Таблица 5 – Плотности сосуществующих кристаллической ρ_s и жидкой ρ_l фаз, давление фазового равновесия p по данным МД моделирования двухфазной системы (двухфазная модель) и рассчитанные из равенства химических потенциалов однородных фаз (однофазная модель) [74]

T^*	Двухфазная модель			Однофазная модель		
	ρ_s^*	ρ_l^*	p^*	ρ_s^*	ρ_l^*	p^*
0.575	0.9448(6)	0.7932(4)	-1.246(5)	0.9463(4)	0.798(4)	-1.271(6)
0.6	0.9481(5)	0.8089(3)	-0.995(6)	0.9492(5)	0.8116(4)	-1.015(5)
0.625	0.9511(6)	0.8204(4)	-0.722(6)	0.9539(5)	0.8226(3)	-0.726(7)
0.65	0.9540(1)	0.8302(2)	-0.455(1)	0.9559(5)	0.8326(4)	-0.475(8)
0.692	0.9601(3)	0.8451(3)	0.021(4)	0.9619(6)	0.8469(7)	0.0012(6)
0.85	0.9837(2)	0.8877(3)	1.950(4)	0.9858(4)	0.8887(2)	1.944(4)
1.0	1.0066(1)	0.9200(2)	3.979(3)	1.0082(5)	0.9200(1)	3.971(7)
1.2	1.0351(1)	0.9558(4)	6.912(5)	1.0365(4)	0.9555(3)	6.900(5)

Число в скобках указывает статистическую ошибку в последней значащей цифре

Когда $T^* < T_t^* = 0.692$ кристаллическая и жидкая фазы метастабильны по отношению к газовой фазе и сосуществуют при отрицательном давлении. Продвижение вдоль метастабильного продолжения линии плавления к спинодали растянутой жидкости связано с уменьшением времен существования кристаллической и жидкой фаз. Очевидно, что характерное время МД расчета

термодинамических свойств однородных фаз Δt не должно превышать среднего времени ожидания кавитационного зародыша $\bar{\tau}$. Спонтанное зародышеобразование при постоянных внешних параметрах описывается потоком событий пуассоновского типа [108]. Выполнение условия $\Delta t \leq 0.105\bar{\tau}$ обеспечивает с вероятностью выше, чем 0.9, отсутствие зародыша за время Δt .

В МД расчетах время $\Delta t^* \approx 550 - 600$. Результаты МД моделирования спонтанной кавитации в ЛД жидкости при отрицательных давлениях [115] показали, что при $T^* = 0.6$ и давлении фазового равновесия $p^* = -1.0$ время $\bar{\tau}^* \approx 10^9$, при $T^* = 0.575$ и $p^* = -1.3$ время $\bar{\tau}^* \approx 10^3$, при $T^* = 0.55$ и $p^* = -1.5$ имеем $\bar{\tau}^* \approx 1$. Последнее значение $\bar{\tau}$ много меньше времени Δt , необходимого для расчета термодинамических параметров. Спонтанное зарождение кавитационных пузырьков является лимитирующим фактором, который не позволяет рассчитать \bar{u} , σ и γ_∞ при температурах ниже $T^* = 0.575$.

Для расчета распределений плотности частиц $\rho(z)$, энергии $\rho_U(z)$, температуры $T(z)$ ячейка разбивалась вдоль оси z на слои толщиной $\Delta z^* = 0.05$. Плотность числа частиц в слое с номером n

$$\rho(z_n) = N(z_n) / \Delta V, \quad (3.2)$$

где $N(z_n)$ – число частиц в слое $(z_n - \Delta z / 2, z_n + \Delta z / 2)$, $\Delta V = L_x L_y \Delta z$ – объем слоя. Для плотности потенциальной энергии имеем

$$\rho_U(z_n) = \sum_i \sum_j u(r_{ij}) / \Delta V, \quad (3.3)$$

где суммирование по i проводится по всем частицам, заключенным в слое с номером n , а по j – в пределах радиуса обрезания потенциала r_c . Для температуры

$$T(z_n) = \sum_i m v_i^2 / (3k_B N(z_n)). \quad (3.4)$$

Здесь v_i – скорость i -ой частицы в n -ом слое.

Начало отсчета профилей плотности числа частиц, потенциальной энергии привязывалось к центру кристаллической фазы и переопределялось через каждые 50 МД шагов. После достижения двухфазного равновесия функции $\rho(z)$, $\rho_U(z)$,

$T(z)$ определялись усреднением по $5 \cdot 10^5$ МД шагам.

Профиль плотности числа частиц в двухфазной системе кристалл-жидкость при $T^* = 1.0$ для ориентации кристаллической фазы (111) представлен на Рисунке 8. В области кристаллической фазы и переходном слое зависимости $\rho(z)$, $\rho_U(z)$ имеют пилообразный вид. Для получения монотонных функций $\rho(z)$, $\rho_U(z)$ и определения свойств объемной кристаллической фазы использовался фильтр, предложенный в работе Давидчака и Лаирда [116]. Результат его применения к профилю плотности числа частиц показан на Рисунке 8 плавной линией.

Процедуру определения положения разделяющей поверхности Гиббса L_e иллюстрирует Рисунок 9. Расчет L_e проводился по одной из двух межфазных границ в ячейке. Начало и конец переходного слоя толщиной L_{int} определялись точками касания функции $\rho(z)$ с прямыми $\rho(z) = \rho_s$ и $\rho(z) = \rho_l$. В системе координат, начало которой совмещено с плоскостью касания переходного слоя и объемной кристаллической фазы, для L_e имеем

$$N_{int} = A \left[\rho_s L_e + \rho_l (L_{int} - L_e) \right], \quad (3.5)$$

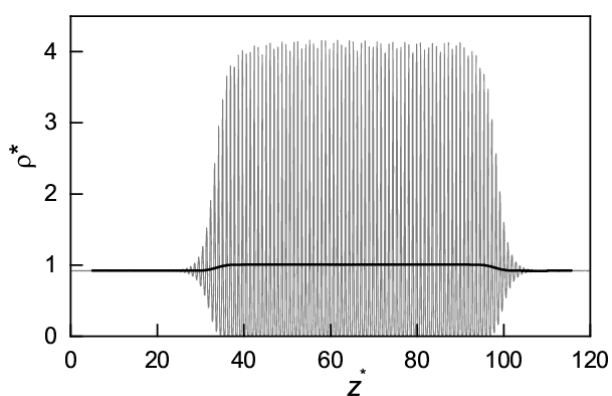


Рисунок 8 – Результат прямых расчетов (пилообразная функция) распределения числовой плотности в равновесной системе кристалл-жидкость при $T^* = 1$ и ориентации кристаллической фазы к границе раздела фаз (111). Сглаженная линия – результат применения процедуры фильтрации профиля

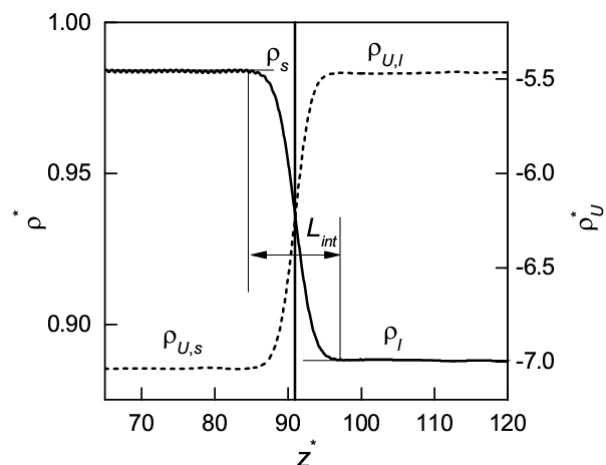


Рисунок 9 – Распределение плотности числа частиц (сплошная линия) и плотности потенциальной энергии (пунктирная линия) в переходном слое кристалл-жидкость при температуре $T^* = 0.85$ и ориентации кристаллической фазы к поверхности раздела (100). Вертикальная линия показывает положение разделяющей поверхности Гиббса

где N_{int} – число частиц в переходном слое. Если $\rho_{U,s}$ и $\rho_{U,l}$ плотности потенциальной энергии, соответственно, кристаллической и жидкой фаз (Рисунок 9), то избыточная поверхностная энергия относительно разделяющей поверхности Гиббса

$$\bar{u} = A^{-1} \left[U_{\text{int}} - \rho_{U,s} A L_e - \rho_{U,l} A (L_{\text{int}} - L_e) \right], \quad (3.6)$$

где U_{int} – потенциальная энергия межфазного слоя.

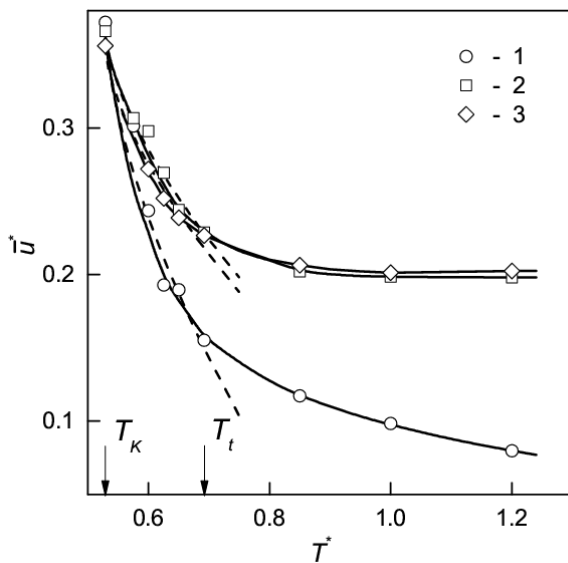


Рисунок 10 – Избыточная поверхностная энергия при трех ориентациях кристалла к границе раздела фаз: 1 – (100), 2 – (110), 3 – (111). T_t и T_K – температуры в тройной и конечной точках линии плавления. Пунктирные линии показывают температурную зависимость \bar{u} вблизи конечной точки линии плавления

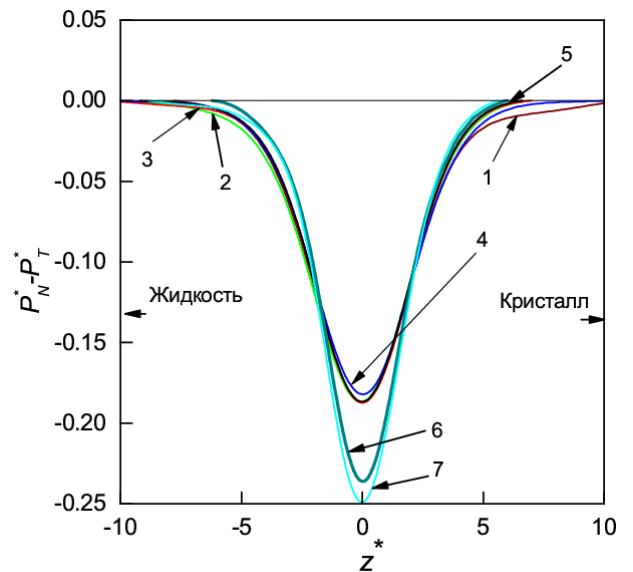


Рисунок 11 – Разность компонент тензора давления $p_N - p_T$ как функция z -координаты для кристаллической ориентации (110) и температурах: 1 – $T^* = 0.6$, 2 – 0.625, 3 – 0.65, 4 – 0.692, 5 – 0.85, 6 – 1.0, 7 – 1.2. Минимумы кривых совпадают с координатой $z = 0$

Избыточная поверхностная энергия как функция температуры для трех ориентаций кристалла относительно границы раздела фаз показана на Рисунке 10. С понижением температуры $\bar{u}(T)$ возрастает. Для ориентаций (110) и (111) при всех значениях T величины \bar{u} близки. При $T^* = 1.0$ величина $\bar{u}(100)$ примерно в два раза меньше, чем $\bar{u}(110)$ и $\bar{u}(111)$.

Согласно уравнению (1.6) величина σ определяется как интеграл разности нормальной $p_N = p_{zz}$ и тангенциальной $p_T = (p_{xx} + p_{yy})/2$ компонент тензора

давления. На Рисунке 11 показана зависимость $p_N - p_T$ от координаты z для ориентации кристалла (110) при нескольких значениях температуры. В расчетах σ не учитывались «зашумленные» участки функций $p_N(z)$, $p_T(z)$, относящиеся к однородным фазам. Как видно из Рисунка 11 толщина переходного слоя, определяемая как расстояние на котором величина $p_N - p_T$ отлична от нуля, составляет от 11 до 17 a .

Результаты расчетов механических поверхностных натяжений показаны на Рисунке 12. В отличие от избыточной поверхностной энергии механическое поверхностное натяжение имеет отрицательное значение. По мере понижения температуры величина $\sigma(100)$ убывает, в то время как значения $\sigma(110)$, $\sigma(111)$ растут, демонстрируя выход на максимум в окрестности тройной точки. Такое поведение $\sigma(110)$ и $\sigma(111)$ связано с тем, что разность $p_N - p_T$ в точке минимума этой функции при положительных давлениях возрастает с понижением температуры и уменьшается с заходом в область отрицательных давлений.

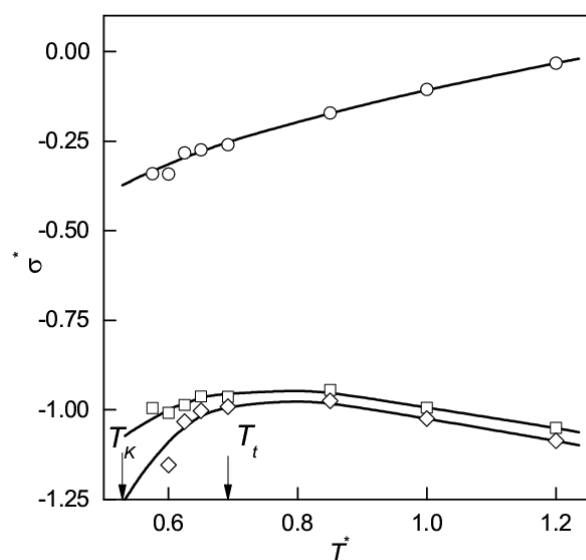


Рисунок 12 – Механическое поверхностное натяжение как функция температуры для трех ориентаций кристалла относительно границы раздела фаз. Обозначение – см. Рисунок 10

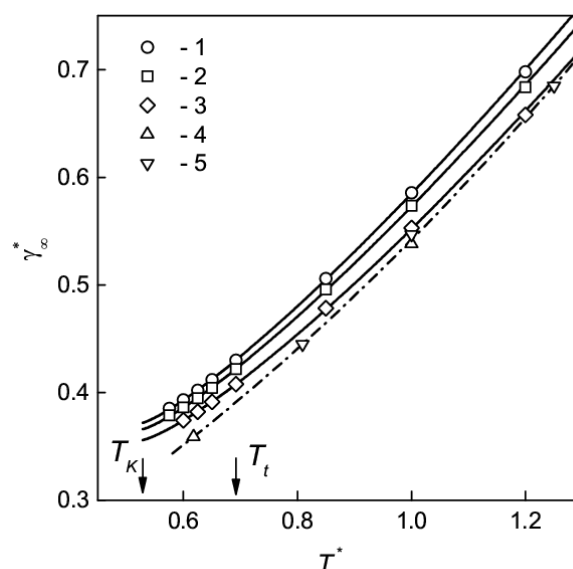


Рисунок 13 – Температурная зависимость поверхностной свободной энергии. Данные для трех ориентаций кристаллической фазы относительно границы раздела фаз. Обозначение – см. Рисунок 10. Усредненные по трем ориентациям значения $\langle \gamma_\infty \rangle$: 4 – [82], 5 – [94], рассчитанные для модифицированной ЛД системы

Таблица 6 – Поверхностная свободная энергия γ_{∞} вдоль линии сосуществования кристалл-жидкость классической ЛД системы при трех ориентациях кристаллической фазы относительно жидкости и ее усредненное значение $\langle \gamma_{\infty}^* \rangle$

T^*	Ориентация	γ_{∞}^*	$\langle \gamma_{\infty}^* \rangle$
0.575	(100)	0.385(4)	
	(110)	0.379(5)	
0.6	(100)	0.393(2)	0.384(6)
	(110)	0.386(3)	
	(111)	0.374(3)	
0.625	(100)	0.402(1)	0.393(4)
	(110)	0.395(1)	
	(111)	0.382(3)	
0.65	(100)	0.410(2)	0.402(7)
	(110)	0.404(4)	
	(111)	0.391(3)	
0.692	(100)	0.430(2)	0.420(5)
	(110)	0.422(1)	
	(111)	0.408(3)	
0.85	(100)	0.506(2)	0.493(5)
	(110)	0.496(1)	
	(111)	0.478(4)	
1.0	(100)	0.585(6)	0.570(7)
	(110)	0.573(3)	
	(111)	0.553(3)	
1.2	(100)	0.698(1)	0.679(6)
	(110)	0.683(6)	
	(111)	0.658(1)	

Число в скобках указывает статистическую ошибку в последней значащей цифре

На Рисунке 13 и в Таблице 6 представлены результаты расчета по уравнению (1.16) поверхностной свободной энергии для трех ориентаций кристаллической фазы. Рост температуры приводит к монотонному возрастанию γ_∞ . Анизотропия кристаллической фазы незначительно влияет на величину γ_∞ . Соотношение между величинами $\gamma_\infty(100)$, $\gamma_\infty(110)$, $\gamma_\infty(111)$ такое же как и вблизи тройной точки. Производная $d\gamma_\infty/dT$ уменьшается с приближением к тройной точке и с заходом в область метастабильных состояний.

Значения γ_∞ в работах [82, 94], полученные для системы частиц, взаимодействующих с модифицированным ЛД потенциалом (2.2), систематически ниже наших данных для системы частиц, взаимодействующих с классическим ЛД потенциалом (2.1) (Рисунок 13). Как уже отмечалось, потенциал (2.2) сконструирован так, что энергия и сила взаимодействия частиц обращаются в ноль при $r = r_c = 2.5a$. Это приводит к отличиям в температуре тройной точки, плотностях жидкости и кристалла, а следовательно, и в поверхностной свободной энергии.

3.3. Термодинамические соотношения

Для расчета поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость при давлениях, близких к атмосферному, часто используется эмпирическое соотношение Тарнбалла [17]

$$\gamma_{\infty g} = \alpha_T \Delta h, \quad (3.7)$$

которое устанавливает связь между поверхностной свободной энергией на одну частицу поверхности $\gamma_{\infty g}$ и скрытой теплотой плавления $\Delta h = T\Delta s$. В формуле (3.7) Δs – энтропия плавления, α_T – коэффициент Тарнбалла, который считается равным 0.45 для металлов и 0.32 для неметаллических систем. Соотношение (3.7) получено на основе анализа экспериментальных данных по предельным переохлаждениям жидкостей. Более детальные исследования соотношения (3.7) выявляют зависимость α_T от структуры кристаллической фазы [117], крутизны отталкивающей ветви потенциала межчастичного взаимодействия [118].

Если допустить, что уравнение (3.7) выполняется на всей кривой сосуществования кристалл-жидкость, а не только при температурах близких к тройной точке, то по полученным нами значениям $\langle \gamma_\infty \rangle$, ρ_s и Δs работы [113] можно определить коэффициент Тарнбалла как функцию температуры (Рисунок 14). Величина α_T является слабо возрастающей функцией температуры. При $T^* = 1.2$ коэффициент Тарнбалла близок к 0.45, а при $T^* = 0.6$ на 10% превышает постулируемое для неметаллических систем значение 0.32.

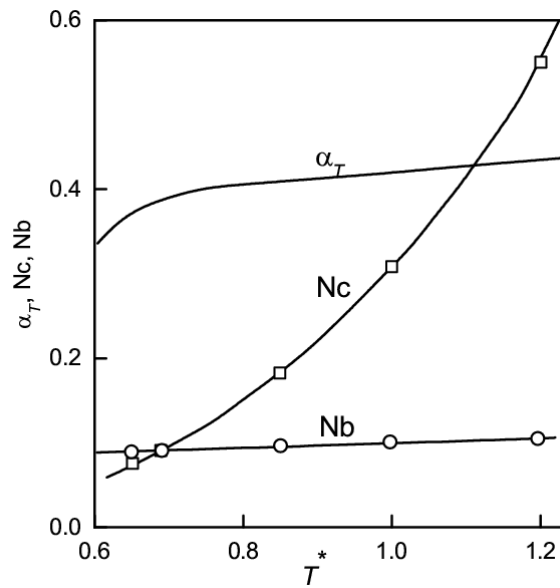


Рисунок 14 – Параметр Тарнбалла α_T , безразмерные комплексы Nc и Nb как функции температуры

Для определения температурной зависимости поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость Скрипов и Файзуллин [119] использовали установленное в экспериментах по исследованию кинетики кристаллизации переохлажденных жидкостей постоянство комплекса ($p \approx 0$)

$$\frac{\gamma_\infty^3}{k_B \rho_{cr}^2 (\Delta s)^2} \quad (3.8)$$

Делением на T_0^3 , где T_0 – температура на линии плавления при $p = 0$, авторы [119] привели выражение (3.8) к безразмерному виду

$$Nc = \frac{\gamma_\infty^3}{k_B T_0^3 \rho_{cr}^2 (\Delta s)^2} \quad (3.9)$$

и показали, что для нормально плавящихся веществ число $Nc^{1/3}$ близко к 0.5. Далее они предположили, что для каждого вещества комплекс (3.9) сохраняет постоянное значение вдоль всей линии плавления. В этом случае условие $Nc = \text{const}$ позволяет для любого вещества определить температурную зависимость поверхностной свободной энергии.

По данным [119] при $p > 0$ поверхностная свободная энергия с ростом температуры уменьшается. Вместе с тем было выявлено наличие максимума и тенденция к уменьшению γ_∞ при понижении температуры в области отрицательных давлений. Отрицательное значение производной $d\gamma/dT$ объясняется в [119] увеличением амплитуды атомных колебаний с ростом температуры и, как следствие, ростом толщины межфазного слоя и снижением величины γ_∞ .

Результат расчета комплекса Nc для классической ЛД системы представлен на Рисунке 14. Видно, что величина Nc не постоянна вдоль линии плавления. Комплекс (3.9) будет слабо зависеть от температуры, если в качестве обезразмеривающей величины для (3.8) выбрать не температуру T_0 при нулевом давлении, а текущую температуру T на линии плавления, тогда

$$Nb = Nc(T_0 / T)^3 = \frac{\gamma_\infty^3}{k_B T^3 \rho_s^2 (\Delta s)^2}. \quad (3.10)$$

Температурная зависимость комплекса Nb представлена на Рисунке 14. Среднее значение $Nb = 0.0975$. Максимальное отклонение от этого значения при $T^* = 0.6$ и $T^* = 1.2$ составляет 8%. Таким образом, комплекс Nb может быть использован для описания температурной зависимости поверхностной свободной энергии вдоль линии плавления простых веществ, по крайней мере, до температур, близких к температуре критической точки жидкость-газ.

3.4. Поверхностная свободная энергия вблизи конечной точки линии плавления

Фазовая диаграмма классической ЛД системы вблизи конечной точки кривой плавления в координатах p , T , и p , ρ представлена на Рисунках 15, 16. Для жидкостной ветви кривой сосуществования фаз при $T = T_K$ имеем [74]:

$$\left. \frac{dp}{d\rho_l} \right|_K = 0, \quad \left. \frac{dT}{d\rho_l} \right|_K = 0, \quad \left. \frac{dp}{dT} \right|_{sp} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_l, K}, \quad (3.11)$$

где индекс sp относится к спинодали растянутой жидкости.

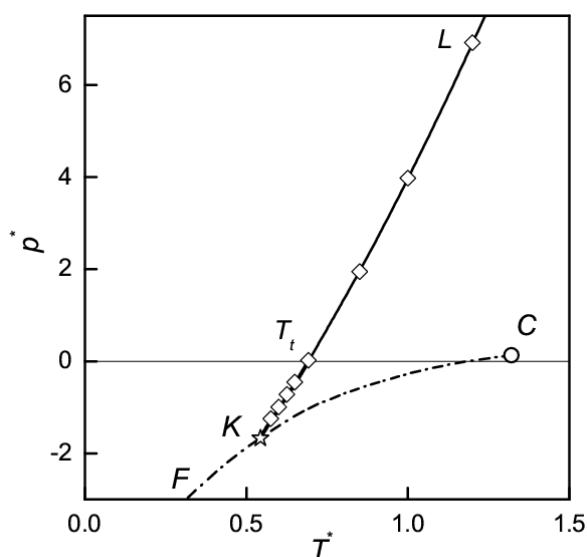


Рисунок 15 – Фазовая диаграмма классической ЛД системы в координатах p , T . LK – линия плавления, CF – спинодаль растянутой жидкости, C – критическая точка жидкость–газ, T_t – тройная точка, K – конечная точка линии плавления. Точки – исследованные в данной работе состояния

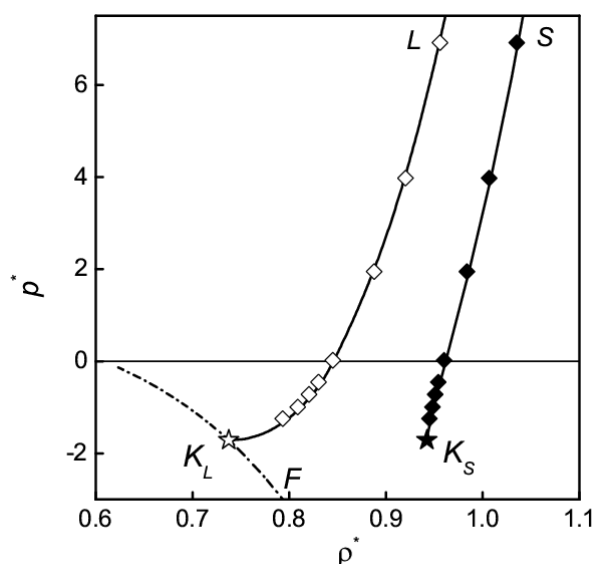


Рисунок 16 – Фазовая диаграмма классической ЛД системы в координатах p , ρ . Обозначение – см. Рисунок 15

В координатах p , ρ конечная точка линии плавления является точкой экстремума (минимума) для жидкостной ветви кривой фазового равновесия. В координатах p , T наклон изохоры $\rho = \rho_{l,K}$ совпадает с наклоном спинодали растянутой жидкости, а линия плавления имеет наклон больший, чем спинодаль.

Так как конечная точка линии плавления не принадлежит спинодали

перегретого кристалла, то для кристаллической фазы $(\partial p / \partial \rho)_{T,K} \neq 0$, в то время, как [74]

$$\left. \frac{d\rho}{dT} \right|_K = 0. \quad (3.12)$$

Это означает, что

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_K = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho_s, K}, \quad (3.13)$$

т.е. в координатах p, T положение касательной к кривой плавления в конечной точке совпадает с касательной к изохоре кристалла, проходящей через эту точку.

Вблизи конечной точки линии плавления температурные зависимости плотности жидкости и кристалла, давление на линии плавления могут быть описаны следующими асимптотическими законами [74]:

$$\Delta \rho_l = \rho_l - \rho_{l,K} = B_l (T - T_K)^{\beta_l}, \quad (3.14)$$

$$\Delta \rho_s = \rho_s - \rho_{s,K} = B_s (T - T_K)^{\beta_s}, \quad (3.15)$$

$$\Delta p = p - p_K = D(T - T_K) + C(T - T_K)^\delta. \quad (3.16)$$

По данным работ [74, 113] в безразмерных переменных имеем $B_l = 0.261$, $\beta_l = 0.477$, $B_s = 0.0978$, $\beta_s = 1.106$, $D = (\partial p^* / \partial T^*)_{\rho_s, K} = 7.670$, $C = 3.072$, $\delta = 1.181$.

Уравнения (3.14), (3.15) с погрешностью менее 0.1 % воспроизводят результаты МД расчетов плотности жидкой фазы в интервале температур от конечной до тройной точки, а кристаллической фазы – только до $T^* = 0.59$. Погрешность аппроксимации уравнением (3.16) данных по давлению фазового равновесия менее 0.1 % при температурах ниже $T^* = 0.57$. В случае жидкой фазы, которая при $T = T_K$ достигает спинодального состояния, индекс β_l близок к критическому индексу теории среднего поля [25].

Можно допустить, что вблизи конечной точки линии плавления степенной закон будет иметь место и для поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость. В системе жидкость-газ такой закон с хорошей точностью выполняется в очень широком интервале температур [120, 121], прилегающем к критической

точке, при этом показатель степени отличается от его асимптотического значения не более чем на 4-5 % [122].

Малая устойчивость межфазной границы кристалл-жидкость при отрицательных давлениях не позволила получить значения γ_∞ при $T^* < 0.575$. Тем не менее, возможно сделать некоторые предположения о поведении γ_∞ при подходе к конечной точке кривой плавления. Во-первых, из полученных данных следует, что при $T = T_K$ поверхностная свободная энергия имеет конечное значение. Во-вторых, используя определение поверхностной свободной энергии на одну частицу поверхности, можно представить соотношение (1.16) в виде

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{2}{3} \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{d\rho_s}{dT} \right) (\gamma - \sigma) + \frac{1}{T} (\gamma - \bar{u}). \quad (3.17)$$

Согласно равенству (3.12) при $T = T_K$ первое слагаемое в правой части (3.17) равно нулю. По мере понижения температуры, как видно на Рисунке 10, избыточная поверхностная энергия возрастает, в то время как поверхностная свободная энергия (Рисунок 13) убывает. При $T \rightarrow T_K$ обе эти величины стремятся к конечному предельному значению. Если при $T = T_K$ величина $\bar{u} = \gamma_\infty$, то и второе слагаемое в (3.17) будет равно нулю. Это означает, что в конечной точке кривой плавления нулевое значение примет и избыточная поверхностная энтропия.

На Рисунке 17 в логарифмических координатах представлена зависимость $\Delta\langle\gamma_\infty\rangle = \langle\gamma_\infty\rangle - \langle\gamma_{\infty,K}\rangle$ от разности температур $T - T_K$. Во всем исследованном интервале эта зависимость близка к прямой. Аналогичный вид имеет зависимость $\gamma_\infty(T)$ и для каждой из трех ориентаций кристалла. Это позволяет записать

$$\Delta\gamma_\infty = \gamma_\infty - \gamma_{\infty,K} = E(T - T_K)^\zeta \quad (3.18)$$

По данным МД расчета на температурном интервале $\Delta T^* = 0.65 - 1.5$ для трех ориентаций кристаллической фазы получено:

$$\begin{aligned} \gamma_{\infty,K}^*(100) &= 0.372(2), & E(100) &= 0.535(2), & \zeta(100) &= 1.227(5), \\ \gamma_{\infty,K}^*(110) &= 0.366(2), & E(110) &= 0.523(4), & \zeta(110) &= 1.234(6), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\infty,K}^*(111) &= 0.356(3), & E(111) &= 0.505(5), & \zeta(100) &= 1.258(7), & (3.19) \\ \langle \gamma_{\infty,K}^* \rangle &= 0.365(8), & \langle E \rangle &= 0.522(7), & \langle \zeta \rangle &= 1.246(7). \end{aligned}$$

Показатель степени в (3.18) больше единицы, что означает $d\gamma_{\infty} / dT|_K = 0$, но меньше, чем в системе жидкость-газ, где $\zeta \approx 1.303$ [123]. Так как $-d\gamma / dT = \bar{s}$ есть избыточная поверхностная энтропия, то она должна стремиться к нулю по мере приближения к конечной точке линии плавления.

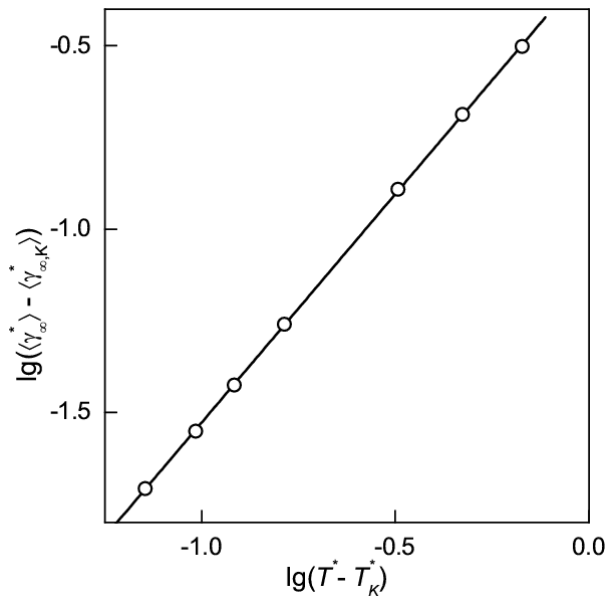


Рисунок 17 – Зависимость $\Delta \langle \gamma_{\infty} \rangle = \langle \gamma_{\infty} \rangle - \langle \gamma_{\infty,K}^* \rangle$ от $T - T_K^*$ в логарифмических координатах при $T_K^* = 0.5286$ и $\langle \gamma_{\infty,K}^* \rangle = 0.365$

В конечной точке критическое (спинодальное) состояние достигается только для одной (жидкой) фазы, которая становится в ней абсолютно неустойчивой, другая (кристаллическая) фаза является здесь некритической. Критическая фаза, радиус корреляции флуктуаций ξ в которой имеет макроскопическую величину, находится в равновесии с резко отличающейся от нее по своим свойствам некритической фазой с конечным ξ . Поскольку ξ является мерой толщины межфазной границы, то в конечной точке линии плавления последняя должна иметь асимметричный профиль плотности, медленно приближающийся к плотности объемной фазы на критической стороне и очень быстро на некритической стороне. Сохранение резкой межфазной

границы со стороны кристаллической (некритической) фазы предполагает конечное значение γ_∞ при $T = T_K$, в то время как рост толщины межфазного слоя со стороны жидкости (критическая фаза) приводит к смещению разделяющей поверхности Гиббса на макроскопическое расстояние вглубь этой фазы. Такая расходимость при приближении к конечной точке линии плавления отражается в сингулярном поведении избыточной поверхностной энтропии.

3.5. Основные результаты и выводы к главе 3

1. Получены МД данные по поверхностной свободной энергии кристалл-жидкость на линии плавления классической ЛД системы в интервале приведенных температур от $T^* = 0.575$ до 1.2 при трех ориентациях кристаллической фазы (100), (100), (111) относительно поверхности раздела фаз.
2. Исследовано асимптотическое поведение величин γ_∞ , \bar{u} , σ при приближении к конечной точке линии плавления. Установлено, что в этой точке γ_∞ , \bar{u} , σ имеют конечные значения. Показано, что в исследованном интервале температур для всех ориентациях кристаллической фазы МД результаты расчета γ_∞ могут быть описаны уравнением степенного вида. Избыточная поверхностная энтропия определяемая как $\bar{s} = -d\gamma / dT$ принимает нулевое значение при $T = T_K$.

Глава 4

Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации переохлажденной жидкости: классический потенциал Леннард-Джонса

Представлены результаты МД исследования кинетики гомогенной кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости при шести значениях приведенных температур $T^* = 0.35, 0.4, 0.47, 0.55, 0.7, 0.865$. Зародышеобразование изучалось в микроканоническом ансамбле. Определены барическая зависимость частоты зародышеобразования, параметры кристаллизации: размер критического зародыша, фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров в критической области потенциального барьера. Полученные в компьютерном эксперименте результаты сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования. Оценена поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость на искривленной границе раздела фаз, получена ее размерная и температурная зависимость.

4.1. Барическая зависимость частоты зародышеобразования

4.1.1. Детали моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование гомогенной кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости проведено в NVE -ансамбле (постоянство числа частиц N , объема V и полной энергии системы E). Исследуемые системы содержали $N = 2048, 8788, 32000, 108000, 256000, 1000188$ частиц. Частицы размещались в кубической ячейке с периодическими граничными условиями.

Взаимодействие между частицами задавалось потенциалом (2.1), обрезанным при $r_c^* = (6.00 - 6.78)$. Значение r_c выбиралось примерно равным половине длины ребра ячейки для системы с $N = 2048$ при наибольшем исследуемом значении плотности жидкости и сохранялось вдоль изотермы.

Расчеты проведены при температурах $T^* = 0.35, 0.4, 0.47, 0.55, 0.7, 0.865$, из которых первые три ниже температуры конечной точки линии плавления $T_K^* = 0.529$.

Всего исследовано 40 термодинамических состояний, на каждом из которых было смоделировано от 100 до 300 независимых событий кристаллизации. Общее число событий зародышеобразования составило около 10 000. Максимальное время ожидания появления первого закритического зародыша составило около 10^7 МД шагов, что составляет 0.5 мкс. В процессе моделирования по истечению каждых 100 МД шагов производился расчет усредненных значений давления, температуры и внутренней энергии системы.

Рассмотрим характерные времена процессов. В МД эксперименте жидкость за время $\Delta\tau_{ir}$ переводится из состояния стабильного равновесия в переохлажденное состояние. Вследствие малости времени $\Delta\tau_{ir}$ полагается, что на этом интервале зародыши не возникают. Обозначим время установления равновесия в однородной системе после перехода к состоянию, при котором исследуется спонтанная кристаллизация через τ_r . Время τ_r определяется самым медленным из релаксационных процессов (структурной перестройкой, теплопроводностью и т.д.) Среднее время ожидания зародыша $\bar{\tau}$ обратно пропорционально объему системы и зависит от степени метастабильности. Время роста закритических кристаллов τ_p является третьим характерным временем. Оно зависит от теплофизических свойств жидкости, величины переохлаждения. При выполнении неравенств $\bar{\tau} > \Delta\tau_{ir} > \tau_r$ и $\bar{\tau} > \tau_p$ зародышеобразование начинается в квазистатических условиях [108].

В проведенных МД экспериментах заход в метастабильную область осуществлялся путем изотермического сжатия жидкости. Переход к исследуемому состоянию p, T , при котором определялось среднее время ожидания кристаллизации, производился в два этапа. Первоначально система приводилась в некоторое промежуточное состояние p', T' , в котором время жизни переохлажденной жидкости было существенно больше характерного времени МД

эксперимента. Затем строился ансамбль начальных конфигураций частиц. Для этого на фазовой траектории системы в промежуточном метастабильном состоянии через каждые 25000 МД шагов записывались координаты и скорости частиц в ячейке. Выбранные конфигурации являлись начальными микроскопическими состояниями, из которых путем линейного масштабирования координат всех частиц в ячейке (увеличения плотности системы) производился переход к исследуемому состоянию p, T . Для сокращения времени последующей релаксации и сохранения исходных термодинамических параметров в первые моменты времени (1000-5000 МД шагов) после перехода производилась коррекция температуры.

Частота зародышеобразования определялась методом среднего времени жизни метастабильной системы. После перевода жидкости к заданным значениям 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, где \mathcal{N} – число измерений τ_i . Частота зародышеобразования рассчитывалась как $J = 1 / (\bar{\tau}V)$, где V – объем системы.

4.1.2. Результаты молекулярно-динамического расчета

На Рисунках 18 и 19 показаны типичные зависимости давления от времени для нескольких реализаций событий кристаллизации жидкости, относящихся к температурам $T^* = 0.865$ и 0.4 , соответственно. Зависимости $p(\tau)$ имеют три четко выраженных характерных участка. Начальный горизонтальный участок отвечает однородному метастабильному состоянию жидкости. В течение времени жизни метастабильной фазы в ней возникают и исчезают кристаллики дозародышевых размеров. Образование в жидкости закритического зародыша приводит к падению давления (Рисунок 18), при это обнаружено, что устанавливающиеся после кристаллизации жидкости давление и внутренняя энергия системы обычно больше, чем в состоянии полной кристаллической упорядоченности.

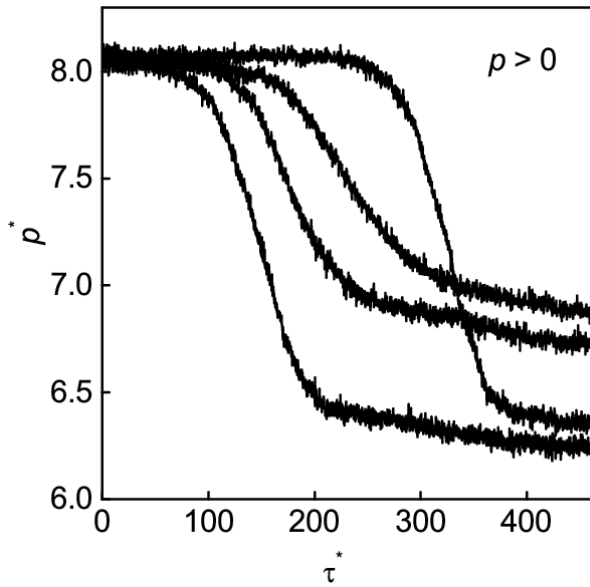


Рисунок 18 – Зависимость давления от времени в четырех событиях кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости: $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.029$, $N = 32000$

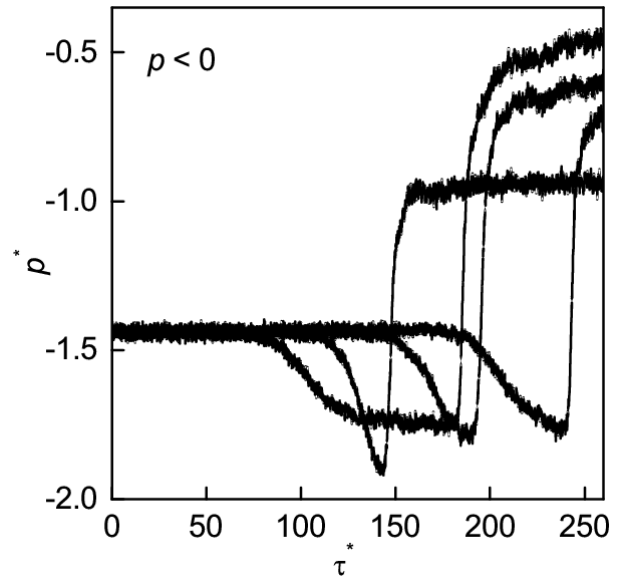


Рисунок 19 – Зависимость давления от времени в четырех событиях кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости: $T^* = 0.4$, $\rho^* = 0.895$, $N = 32000$

Качественно отличен характер кристаллизации переохлажденной жидкости при положительных и отрицательных давлениях. При $T^* = 0.4$ первоначальное падение давления в процессе кристаллизации сменяется затем его резким ростом (Рисунок 19). Это связано с образованием кавитационных полостей в кристаллизующейся жидкости, наличие которых было подтверждено путем визуализации 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 20). Влияние периодических граничных условий на кристаллизацию переохлажденной жидкости при числе частиц в системе менее 1500 ранее фиксировалось в работе [124].

На Рисунке 21 показана типичная гистограмма опытов по кристаллизации ЛД жидкости в системе из 32000 частиц при $T^* = 0.865$ и $\rho^* = 1.029$ (интервал

времени, выбранный при построении гистограммы $\Delta\tau^* = 50$). Отчет времени ожидания кристаллизации начинался с момента перевода системы из промежуточного состояния p', T' в заданное p, T . Как следует из Рисунка 21 при малых значениях τ имеет место отклонение от распределения (2.11), связанное с нестационарностью процесса зародышеобразования и релаксацией системы после перехода $p', T' \rightarrow p, T$. Независимость наступления отдельного события в пуассоновском процессе от начала отсчета времени позволяет при расчете $\bar{\tau}$ вычесть из измеренного времени величину τ' , заведомо большую длительности переходного процесса. При этом опыты, в которых $\tau < \tau'$, не учитываются. Плавная кривая на Рисунке 21 соответствует распределению (2.11), где значение $\lambda = 1/\bar{\tau}$ определено с учетом времени задержки τ' . Кривая хорошо вписывается в гистограмму.

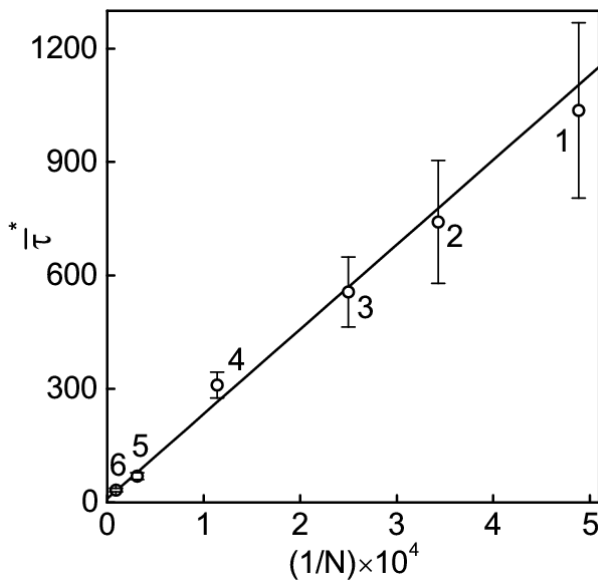


Рисунок 20 – Зависимость среднего времени жизни переохлажденной жидкости от обратного значения числа частиц в ячейке при $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.029$: 1 – $N = 2048$, 2 – 2916, 3 – 4000, 4 – 8788, 5 – 32000, 6 – 108000. Прямая – линейная аппроксимация $\bar{\tau}$

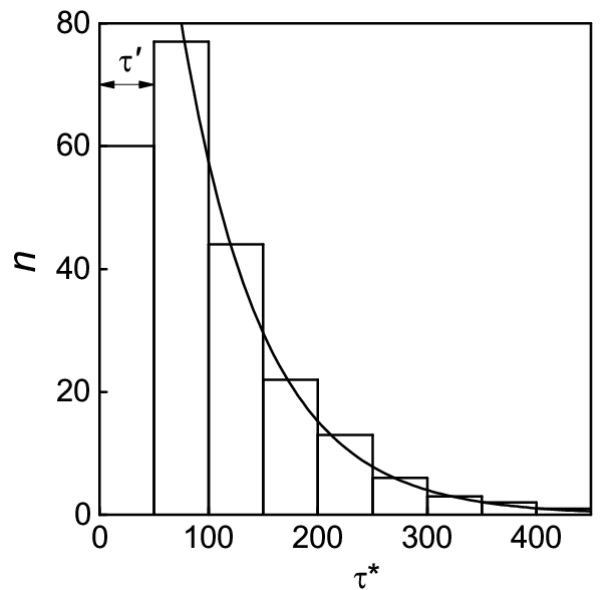


Рисунок 21 – Гистограмма распределений событий кристаллизации переохлажденной жидкости во времени: $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.029$, $\mathcal{N} = 168$, $\bar{\tau}^* = 75.31$, $\tau' = 50.0$, $N = 32000$. Плавная кривая – расчет по уравнению (2.11) с учетом времени задержки τ'

На Рисунке 22 в виде гистограммы представлено время ожидания кристаллизации в каждом отдельном опыте. При $\tau^* = 200$ появление кристаллической фазы зарегистрировано в 267 опытах из 300. Таким образом

$P(\tau) = 0.89$. Вероятность распределения времен ожидания кристаллизации иллюстрирует Рисунок 23. Сплошной линией на Рисунке 23 показан результат расчета $P(\tau)$ по уравнению (2.13), где $1/\lambda^* = \bar{\tau}^* = 121$. Время задержки τ'^* здесь равно 50, что хорошо согласуется с обработкой данных компьютерного моделирования с помощью распределения Пуассона.

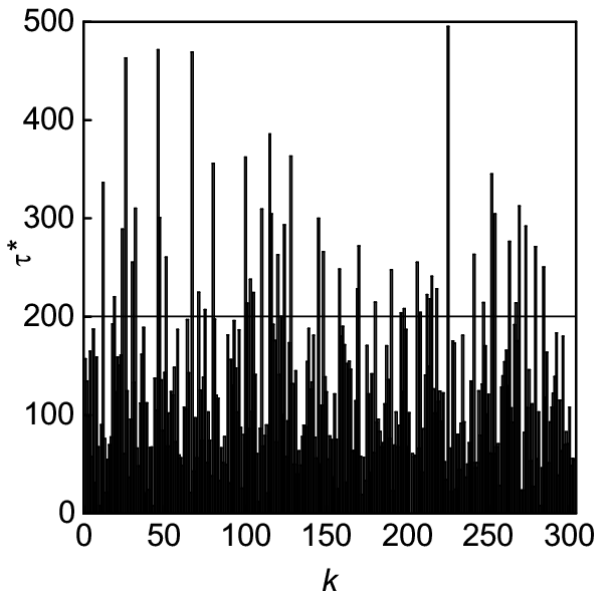


Рисунок 22 – Время ожидания кристаллизации в серии $\mathcal{N} = 300$ опытов: $T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.96$, $N = 2048$

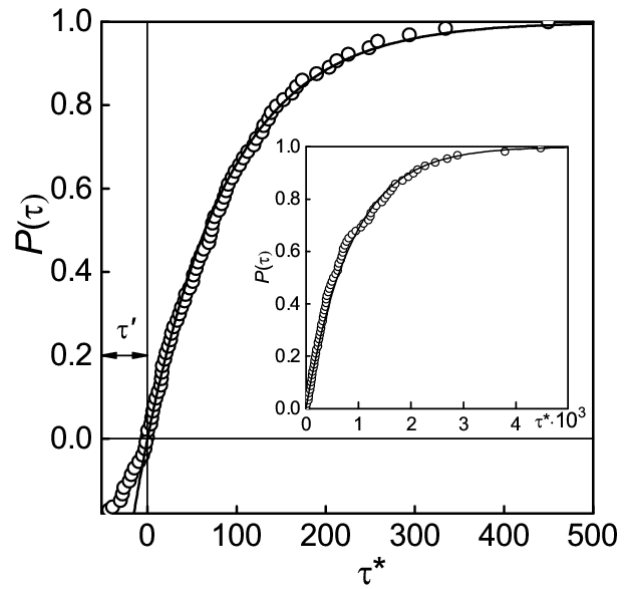


Рисунок 23 – Распределение времен ожидания кристаллизации: $T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.96$, $N = 2048$, $\mathcal{N} = 303$. Плавная кривая – по уравнению (2.13) с $\bar{\tau}^* = 121$ и $\tau' = 50$. На вставке – $T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.95$, $N = 2048$, $\mathcal{N} = 218$

Методику определения величины τ' иллюстрирует Рисунок 24, на котором представлены результаты расчета среднего времени ожидания кристаллизации жидкости в системе 8788 частиц при $T^* = 0.55$ и $\rho^* = 0.955$. Всего проведено $\mathcal{N} = 207$ опытов по определению τ . 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 $\sigma_\tau = \sqrt{\sum_i (\tau_i - \bar{\tau})^2 / (\mathcal{N} - 1)}$ и среднеквадратичная ошибка среднего значения $\bar{\tau}$, т.е. $\sigma_{\bar{\tau}} = \sigma_\tau / \sqrt{\mathcal{N}}$. На Рисунке 24 величины $\bar{\tau}$ и σ_τ представлены в

зависимости от времени $\tau_{\min} = \min(\tau_i)$. Вертикальные линии показывают среднеквадратичную ошибку среднего значения $\bar{\tau}$. 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 кристаллизация жидкости является пуассоновским процессом. Определенная таким способом величина τ'^* слабо зависит от давления и температуры и равна 55 ± 10 .

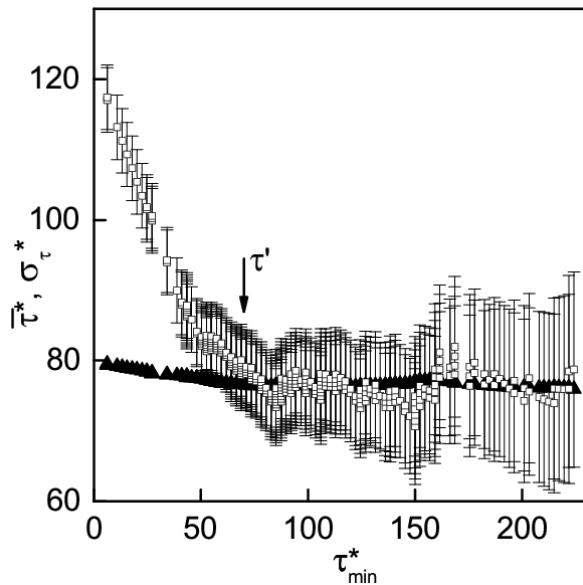


Рисунок 24 – Среднее время жизни (\square) и средняя квадратичная ошибка отдельного опыта (\blacktriangle), рассчитанные последовательным исключением из обработки результатов опытов с наименьшим значением τ . Длина вертикальных линий у точек (\square) соответствует среднеквадратичной ошибке среднего значения

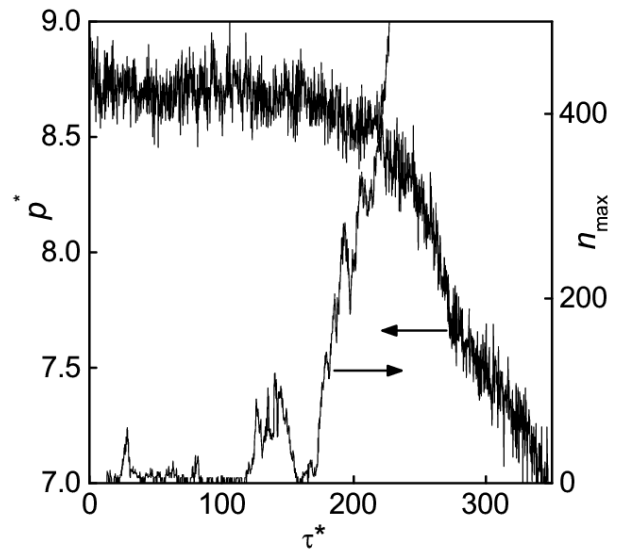


Рисунок 25 – Зависимость давления и числа частиц в наибольшем кристаллическом зародыше от времени по данным одного опыта по кристаллизации при $T^* = 0.865$, $\rho^* = 1.040$, $N = 2048$

Как следует из Рисунков 18 и 19, давление четко отслеживает начало процесса кристаллизации переохлажденной жидкости. Если фазовое превращение инициирует только один, первый зародыш, то некоторый произвол в выборе этого начала, в силу пуассоновского закона (2.11), не должен привести к существенным отличиям в значениях среднего времени ожидания кристаллизации. Рост переохлаждения сопровождается снижением подвижности частиц, вследствие возрастания вязкости жидкости, и высоты активационного барьера. Это приводит к замедлению скорости роста закритических зародышей. На Рисунке 25, наряду с

зависимостью $p(\tau)$, показана зависимость от времени числа частиц в максимальном кристаллическом зародыше. Для выделения кристаллических зародышей был использован метод Q6 [69]. Как следует из Рисунка 25, моменты появления в системе закритического зародыша и понижения давления хорошо коррелируют.

Установлено, что в МД опытах в исследуемом диапазоне давлений и температур объемную кристаллизацию всегда инициировал один зародыш, возникающий и растущий в результате присоединения к нему отдельных частиц. Другие механизмы образования закритического зародыша, например, в результате слияния двух или более кристалликов докритического размера наблюдались крайне редко, и, следовательно, не влияли на пуассоновское распределения времен τ и значение $\bar{\tau}$.

Постоянство в первом приближении величин $dp/d\tau$ и $dn_{\max}/d\tau$ после начала кристаллизации ($T, p = \text{const}$) и пуассоновский характер зародышеобразования позволяют в достаточно широких пределах варьировать моменты фиксации кристаллизации жидкости. Значения $\bar{\tau}$, рассчитанные при 3, 5 и 7 процентном понижении давления, лежат в пределах погрешности определения $\bar{\tau}$, т.е. не превышают величину $\sigma_{\bar{\tau}}$.

Зависимость логарифма частоты зародышеобразования J от плотности для всех исследованных температур показана точками на Рисунке 26. Минимальное и максимальное значение J составило, соответственно, 10^{-9} и 10^{-5} приведенных единиц или 10^{31} и 10^{35} $\text{с}^{-1}\text{м}^{-3}$. Погрешность определения частоты зародышеобразования сопоставима с размером точек Рисунка 26.

Продвижение в область частот зародышеобразования $J > 10^{35}$ $\text{с}^{-1}\text{м}^{-3}$ ($J^* > 10^{-5}$) (большие переохлаждения) ограничено условием квазистатичности ($\bar{\tau} \geq \tau_r$) и числом частиц в модели N . Для системы наименьшего размера ($N = 2048$) радиус обрезания потенциала r_c равен примерно половине длины ребра ячейки. Дальнейшее снижение числа частиц в системе требует уменьшения r_c , что приведет к изменению термодинамического состояния системы p, T .

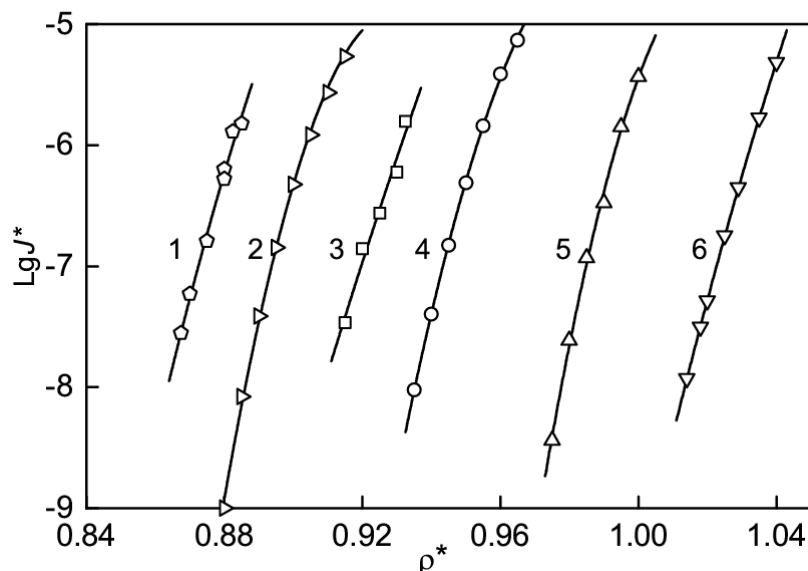


Рисунок 26 – Зависимость частоты зародышеобразования в переохлажденной ЛД жидкости от плотности при температурах: 1 – $T^* = 0.35$, 2 – 0.4, 3 – 0.47, 4 – 0.55, 5 – 0.7, 6 – 0.865. Сплошные линии – расчет по теории гомогенного зародышеобразования

При заданном числе частиц МД расчет частоты зародышеобразования в области $J < 10^{30} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ ($J^* < 10^{-10}$) связан с существенным ростом времени ожидания кристаллизации. Для системы, состоящей из десятков миллионов ЛД частиц при времени моделирования 100 нс, которое представляет верхний предел производительности для большинства современных суперкомпьютеров, J составит около $10^{25} \text{ с}^{-1}\text{м}^{-3}$ ($J^* = 10^{-15}$). Это минимальное значение частоты зародышеобразования, которое сегодня может быть определено в компьютерных экспериментах методом среднего времени жизни. Максимальное значение J ограничено нестационарностью процесса зародышеобразования [21, 99].

Таблица 7 содержит данные о параметрах состояния, при которых проводились молекулярно-динамические расчеты, значения частоты зародышеобразования и среднего времени жизни.

Таблица 7 – Число частиц в молекулярно-динамической модели N , плотность ρ^* , давление p^* (погрешность определения не превышает 0.005), температура T^* (погрешность определения не превышает 0.001), число опытов \mathcal{N} , среднее время ожидания кристаллизации $\bar{\tau}^*$ (относительная погрешность определения не более 10%), частота зародышеобразования J^*

N	ρ^*	p^*	T^*	\mathcal{N}	$\bar{\tau}^*$	J^*
2048	0.8850	-2.085	0.350	300	288	$1.50 \cdot 10^{-6}$
2048	0.8825	-2.137	0.350	300	332	$1.30 \cdot 10^{-6}$
2048	0.8800	-2.159	0.351	300	680	$6.32 \cdot 10^{-7}$
8788	0.8800	-2.170	0.350	300	190	$5.26 \cdot 10^{-7}$
8788	0.8750	-2.213	0.350	300	618	$1.61 \cdot 10^{-7}$
32000	0.8700	-2.283	0.350	200	462	$5.89 \cdot 10^{-8}$
108000	0.8675	-2.323	0.351	200	287	$2.80 \cdot 10^{-8}$
2048	0.915	-1.098	0.404	300	83	$5.38 \cdot 10^{-6}$
2048	0.910	-1.207	0.404	300	164	$2.71 \cdot 10^{-6}$
8788	0.905	-1.305	0.404	300	85	$1.21 \cdot 10^{-6}$
8788	0.900	-1.397	0.401	300	216	$4.74 \cdot 10^{-7}$
32000	0.895	-1.480	0.401	200	196	$1.43 \cdot 10^{-7}$
108000	0.890	-1.573	0.400	200	213	$3.87 \cdot 10^{-8}$
256000	0.885	-1.642	0.400	100	415	$8.33 \cdot 10^{-9}$
2048000	0.880	-1.706	0.401	100	446	$9.63 \cdot 10^{-10}$
8788	0.9325	-0.020	0.471	300	68	$1.57 \cdot 10^{-6}$
8788	0.930	-0.102	0.470	300	177	$5.97 \cdot 10^{-7}$
32000	0.925	-0.211	0.470	200	106	$2.74 \cdot 10^{-7}$
32000	0.920	-0.341	0.470	200	206	$1.39 \cdot 10^{-7}$
108000	0.915	-0.455	0.470	200	247	$3.42 \cdot 10^{-8}$

Таблица 7 – Продолжение

N	ρ^*	p^*	T^*	\mathcal{N}	$\bar{\tau}^*$	J^*
2048	0.965	1.779	0.551	300	64	$7.36 \cdot 10^{-6}$
2048	0.960	1.594	0.552	300	121	$3.87 \cdot 10^{-6}$
8788	0.955	1.427	0.552	300	75	$1.45 \cdot 10^{-6}$
8788	0.950	1.261	0.551	300	221	$4.89 \cdot 10^{-7}$
32000	0.945	1.099	0.551	200	198	$1.49 \cdot 10^{-7}$
108000	0.940	0.937	0.550	200	216	$4.03 \cdot 10^{-8}$
256000	0.935	0.788	0.549	100	385	$9.49 \cdot 10^{-9}$
2048	1.000	4.731	0.701	300	133	$3.67 \cdot 10^{-6}$
2048	0.995	4.463	0.700	300	342	$1.42 \cdot 10^{-6}$
8788	0.990	4.257	0.701	300	338	$3.33 \cdot 10^{-7}$
32000	0.985	4.085	0.701	200	263	$1.17 \cdot 10^{-7}$
32000	0.980	3.810	0.700	200	1257	$2.44 \cdot 10^{-8}$
108000	0.975	3.655	0.700	200	2478	$3.64 \cdot 10^{-9}$
2048	1.040	8.676	0.865	300	105	$4.84 \cdot 10^{-6}$
8788	1.035	8.350	0.864	300	70	$1.68 \cdot 10^{-6}$
32000	1.029	7.985	0.866	200	72	$4.47 \cdot 10^{-7}$
108000	1.025	7.700	0.861	200	53	$1.79 \cdot 10^{-7}$
108000	1.020	7.382	0.858	200	229	$5.18 \cdot 10^{-8}$
256000	1.018	7.291	0.865	100	127	$3.13 \cdot 10^{-8}$
1000188	1.014	7.102	0.865	100	86	$1.18 \cdot 10^{-8}$

4.2. Размер критического зародыша, фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей

4.2.1. Детали моделирования

В МД эксперименте независимо рассчитаны все величины, входящие в предэкспоненциальный множитель $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ уравнения (1.41). Данный множитель определяет скорость перехода кристаллических зародышей через критический размер. При четырех температурах $T^* = 0.4, 0.47, 0.55, 0.865$ величина $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ рассчитана для двух значений плотности на каждой изотерме.

Число частиц в критическом зародыше n_* и неравновесный фактор Зельдовича Z_* определены методом среднего времени первого перехода [125]. Для этого в каждом опыте по кристаллизации жидкости через каждые 100 или 1000 МД шагов, в зависимости от размера системы ($N=8788$ или 32000 , соответственно), сохранялись координаты всех частиц. Затем с помощью алгоритма Q6 в каждой сохраненной конфигурации производился поиск кристаллических структур. Суммирование в (2.17) проводилось по всем ближайшим частицам, которые находились в пределах расстояния $r_s^* = 1.4$. Размер наибольшего из обнаруженных кристалликов, содержащего n_{\max} частиц, использовался в качестве параметра порядка (реакционной координаты). Значения времен ожидания максимального зародыша конкретного размера $\tau(n_{\max})$ усреднялись по 100-300 опытам.

Сохраненные в процессе расчета $\tau(n_{\max})$ конфигурации частиц, содержащие околокритические зародыши, использовались в дальнейшем для определения их коэффициента диффузии по оси размеров \mathcal{D}_* . Следуя [126], коэффициент диффузии зародышей вблизи критического размера рассчитывался как

$$\mathcal{D}_* = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta n_{\max}^2(\tau) \rangle}{\tau}, \quad (4.1)$$

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

При расчетах \mathcal{D}_* отбиралось от 50 до 100 конфигураций с n_{\max} близкими к n_* ($n_* \approx n_{\max} \pm 5$), которые затем использовались в качестве стартовых для новых МД конфигураций с измененными значениями начальных скоростей частиц, отвечающих заданной температуре. Начало отсчета времени переопределялось каждый раз, когда n_{\max} было близко к n_* . Моделирование прекращалось, если кристаллический зародыш содержал менее 20 частиц, либо больше $2n_*$. Наклон зависимости $\left\langle \left[n_{\max}(t) - n_{\max}(0) \right]^2 \right\rangle$ определял величину \mathcal{D}_* .

4.2.2. Результаты молекулярно-динамического расчета

Зависимость числа частиц в зародыше максимального размера от времени для одного из опытов показана на Рисунке 27. В каждом опыте определяется время первого появления в переохлажденной жидкости кристаллического зародыша определенного размера, которое затем усредняется по числу проведенных опытов.

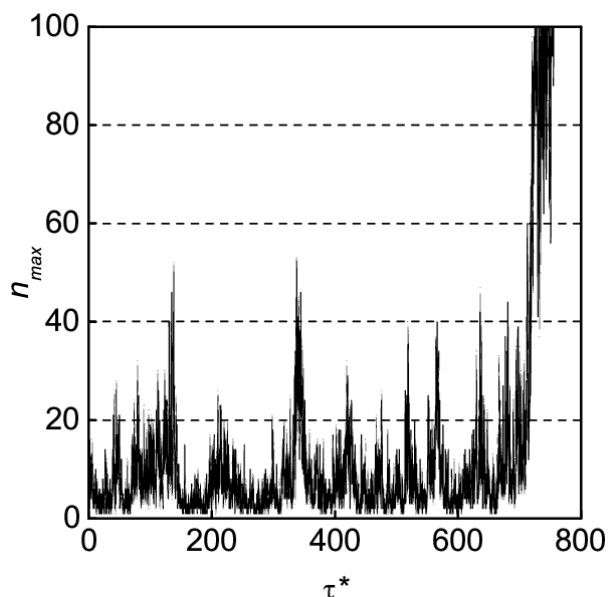


Рисунок 27 – Число частиц в зародыше максимального размера как функция времени

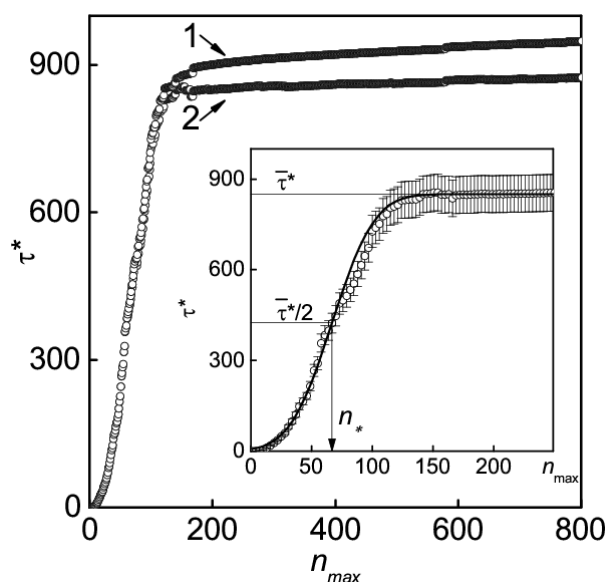


Рисунок 28 – Среднее время ожидания появления в системе кристаллического зародыша максимального размера как функция этого размера: 1 - без введения поправки на скорость роста закритических зародышей, 2 - с введенной поправкой. На вставке – аппроксимация МД данных уравнением (2.16) (сплошная линия)

На Рисунке 28 представлено среднее время первого появления в жидкости кристаллического зародыша с определенным числом частиц ($T^* = 0.55$, $\rho^* = 0.95$, $N = 2048$, $\mathcal{N} = 218$, $\bar{\tau}^* = 850 \pm 60$). При каждом заданном значении n_{\max} распределение времен ожидания появления кристаллического зародыша имеет пуассоновский вид (Рисунок 21). Возникновение в системе за критического (жизнеспособного) зародыша приводит к необратимому росту кристаллической фазы (Рисунок 27). Скорость роста за критических зародышей в первом приближении постоянна. Это отличает МД расчет зависимости $n_{\max}(\tau)$ от уравнения (2.16), в котором предполагается, что за критические зародыши удаляются из системы, то есть имеют бесконечно большую скорость роста. Пуассоновский закон распределения времен ожидания кристаллического зародыша позволяет достаточно просто учесть конечную скорость роста кристаллического зародыша введением соответствующей поправки, после чего зависимость $\tau(n_{\max})$ принимает вид показанный на вставке Рисунка 28. Аппроксимируя зависимость $\tau(n_{\max})$ уравнением (2.16) наряду с частотой зародышеобразования $J = 1/\bar{\tau}V$, получено значение неравновесного фактора Зельдовича $Z_* = 0.015 \pm 0.001$ и число частиц в критическом зародыше $n_* = 67 \pm 2$.

Среднеквадратичное изменение числа частиц в кристаллическом зародыше $\Delta n_{\max}^2(\tau)$ представлено на Рисунке 29. Результаты расчета величин n_* , Z_* при аппроксимации зависимости $\tau(n_{\max})$ уравнением (2.16), а также значения \mathcal{D}_* согласно выражению (4.1), представлены в Таблице 8.

Для исследуемых состояний значения J , определенные методом среднего времени первого перехода, согласуются в пределах погрешности расчета с данными метода среднего времени жизни. По мере увеличения степени метастабильности при $T = \text{const}$ величина Z_* увеличивается, а значения n_* , \mathcal{D}_* и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ уменьшаются.

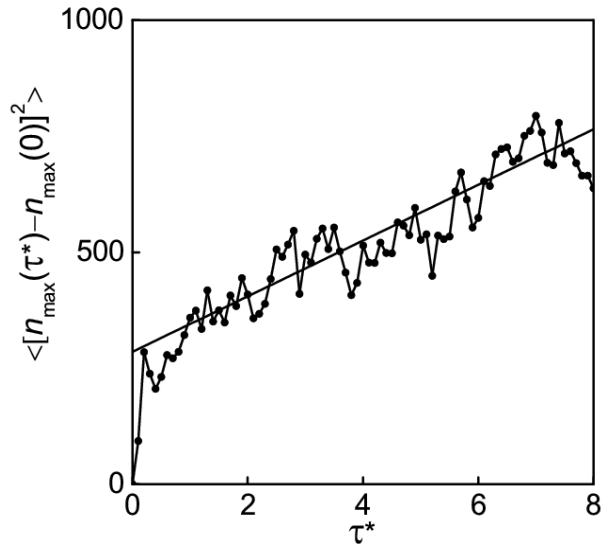


Рисунок 29 – Среднее квадратичное изменение числа частиц в критическом зародыше $\Delta n_{\max}^2(\tau)$ при $T^* = 0.865$: $1 - \rho^* = 1.029$, $N = 32000$. Сплошная линия – аппроксимация МД данных

Таблица 8 – Температура T^* и плотность ρ^* системы, содержащей N частиц, число частиц в критическом кристалле n_* , фактор Зельдовича Z_* , коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров \mathcal{D}_*

T^*	N	ρ^*	n_*	Z_*	\mathcal{D}_*
0.4	32000	0.895	40	0.023	17.9
	8788	0.905	31	0.026	13.8
0.47	32000	0.920	39	0.024	20.8
	8788	0.9325	26	0.031	15.2
0.55	32000	0.954	43	0.023	26.5
	8788	0.955	40	0.027	21.8
0.865	32000	1.029	57	0.015	28.4
	8788	1.035	46	0.019	21.6

4.3. Сопоставление данных молекулярно-динамического моделирования и теории гомогенного зародышеобразования

Сравнение данных МД эксперимента по кристаллизации переохлажденной жидкости с теорией гомогенного зародышеобразования проводилось с использованием формул (1.32), (1.41), (1.42), (1.45). Входящие в них такие

величины как плотность ρ , давление p рассчитывались в процессе моделирования кристаллизации переохлажденной жидкости. Давление p_{cr^*} в критическом кристаллическом зародыше определялось из условия равенства химических потенциалов жидкой и кристаллической фаз по данным работ [74, 85]. Коэффициент самодиффузии D в переохлажденной ЛД жидкости был рассчитан в работе [79]. Объем критического зародыша определялся по теореме зародышеобразования с учетом зависимости коэффициента самодиффузии и давления в критическом зародыше от давления в жидкости [127-129]

$$v_* = \frac{k_B T \left(\frac{\partial \ln J}{\partial p} - \frac{\partial \ln D}{\partial p} \right)}{\frac{\partial p_{cr^*}}{\partial p} - 1}. \quad (4.2)$$

Число частиц в кристаллическом зародыше рассчитывалось как $n_* = \rho_{cr^*} v_*$.

Рост давления в жидкости приводит к снижению производной $\partial \ln J / \partial p|_T$, а, следовательно, и размера критического кристаллика. В исследованном интервале частот зародышеобразования и температур число частиц в критическом кристаллическом зародыше изменялось от 33 до 76, а их эффективный радиус равнялся $R_*^* = 1.9 - 2.6$. На Рисунке 30 для трех температур представлена зависимость числа частиц в кристаллическом зародыше от плотности переохлажденной жидкости.

Сопоставляя МД данные согласно уравнениям (1.32), (1.41) рассчитана эффективная поверхностная свободная энергия γ_e на межфазной границе критический кристаллический зародыш-переохлажденная жидкость. Из соотношения (1.21) определена зависимость γ_e от кривизны межфазной границы (точки на Рисунке 31). Полученные данные свидетельствуют о слабой размерной зависимости γ_e в исследуемом диапазоне термодинамических параметров. Для температур $T^* = 0.55, 0.7, 0.865$ данные γ_e экстраполированы к усредненным значениям поверхностной свободной энергии на плоской межфазной границе (Таблица 6).

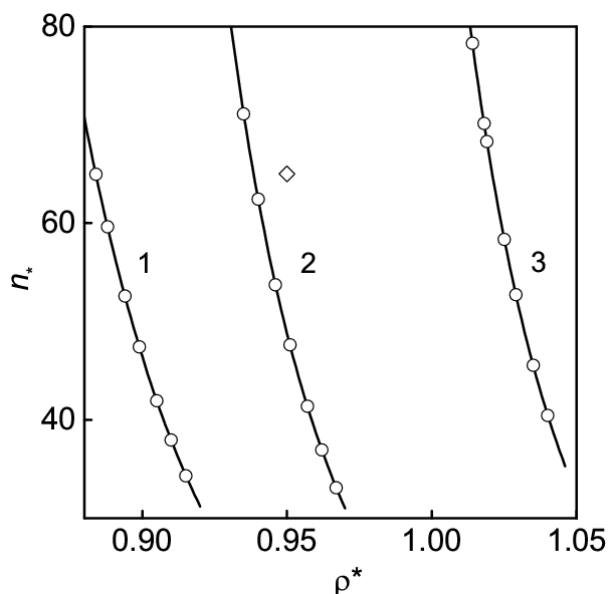


Рисунок 30 – Число частиц в критическом зародыше в зависимости от плотности жидкости при температурах: 1 – $T^* = 0.4$, 2 – 0.55 , 3 – 0.865 . Наши данные (\circ), данные работы Ландригана и Сайка-Войвода [71] при $T^* = 0.58$ (\diamond)

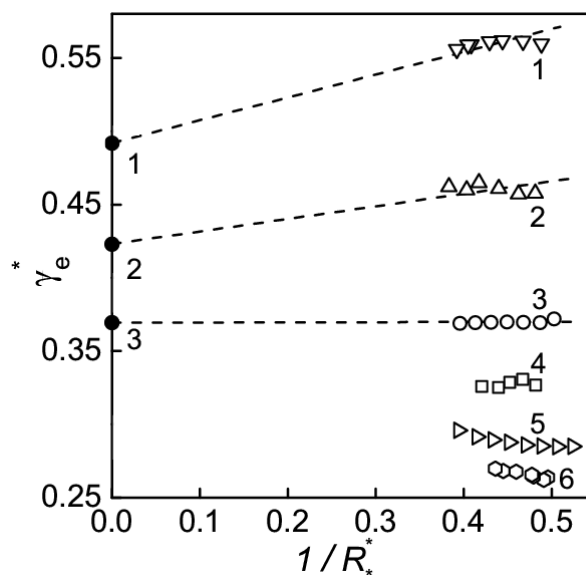


Рисунок 31 – Эффективная поверхностная свободная энергия γ_e как функция кривизны межфазной границы критический кристаллик-переохлажденная жидкость: 1 – $T^* = 0.865$, 2 – 0.7 , 3 – 0.55 , 4 – 0.47 , 5 – 0.4 , 6 – 0.35 . Пунктирные линии – линейная экстраполяция данных γ_e к $\langle \gamma_\infty \rangle$ (\bullet)

На Рисунке 32 представлены температурные зависимости величин $\langle \gamma_\infty \rangle$ и γ_e при $R_*^* = 2$. Величина γ_e , как и $\langle \gamma_\infty \rangle$, – монотонно возрастающая функция температуры. В отличие от поверхностной свободной энергии плоской межфазной границы кристалл-жидкость, величина γ_e определена при температурах ниже температуры конечной точки кривой плавления ($T_K^* = 0.529$). На Рисунке 33 величина $\ln J$ представлены как функция $\Delta p^{-2} = (p_{cr^*} - p)^{-2}$. Для всех температур данная зависимость в первом приближении линейна. Пересечения прямых с осью ординат определяют значение предэкспоненциального множителя $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ в уравнении (1.41). Согласно (1.32) и (1.41) линейность зависимости $\ln J(\Delta p^{-2})$ означает постоянство величин γ_e и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$. На Рисунке 26 сплошными линиями показана барическая зависимость частоты зародышеобразования, рассчитанная в приближении постоянства γ_e и $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ вдоль изотермы. Расхождение значений γ_e рассчитанных для каждого

термодинамического состояния (Рисунок 31) и полученных в предположении линейности зависимости $\ln J(\Delta p^{-2})$ составляет 3% при $T^* = 0.865$ и 11% при $T^* = 0.35$.

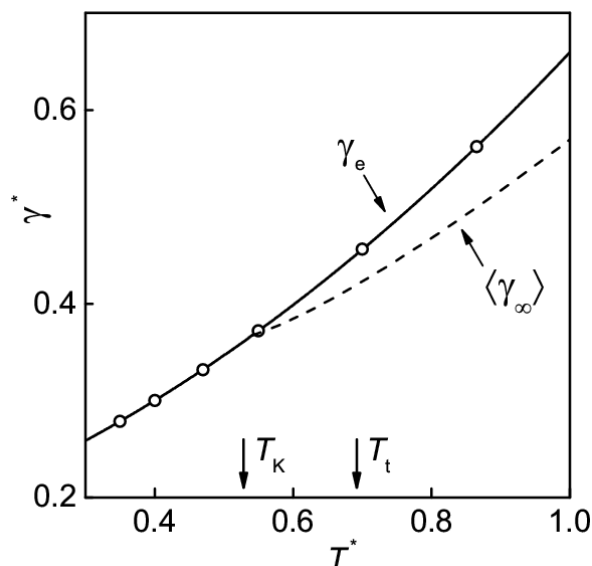


Рисунок 32 – Температурная зависимость эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей (\circ) и плоской межфазной границы кристалл-жидкость, построенная по уравнению (3.18) (пунктирная линия)

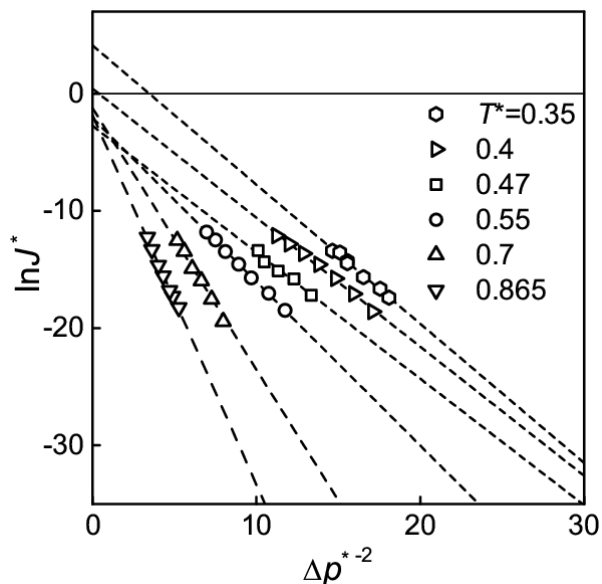


Рисунок 33 – Натуральный логарифм частоты зародышеобразования как функция $\Delta p^{-2} = (p_{cr^*} - p)^{-2}$. Пунктирные линии – результат линейной аппроксимации

Для расчета \mathcal{D}_* согласно уравнению (1.45) необходимо знать параметр l . Его можно найти, если определить скорость присоединения частиц к зародышу критического размера [126]. Показано, что при фиксированной температуре и постоянном значении γ_e величина l также может быть принята постоянной (с точностью $\pm 7\%$). Понижение температуры приводит к уменьшению l . При $T = \text{const}$ во всем исследованном интервале температур и давлений значения J в пределах погрешности расчета могут быть описаны в рамках теории гомогенного зародышеобразования в приближении $\gamma_e = \text{const}$, $l = \text{const}$. Результаты такой аппроксимации совпадают в масштабе Рисунка 26 со сплошными линиями. Параметры зародышеобразования при одном фиксированном значении $J^* = 5 \cdot 10^{-7}$ для трех температур представлены в Таблице 9. 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. Фактор Зельдовича, который определяется кривизной вершины активационного барьера, слабо зависит от термодинамических параметров состояния и равен 0.025 ± 0.005 .

Таблица 9 – Плотность ρ , давление p , поверхностная свободная энергия γ_e , радиус критического зародыша R_* , число частиц в критическом зародыше n_* , давление в критическом зародыше p_{cr} , работа образования критического зародыша W_* , число Гиббса $W_*/k_B T$, фактор Зельдовича Z_* , коэффициент самодиффузии D_* , параметр l в ЛД жидкости при $J^* = 5 \cdot 10^{-7}$

Величина	Температура T^*		
	0.4	0.55	0.865
ρ^*	0.9005	0.9515	1.0290
p^*	-1.38±0.01	1.25±0.01	7.96±0.02
γ_e^*	0.300±0.005	0.372±0.020	0.562±0.015
R_*^*	2.22±0.01	2.22±0.01	2.25±0.01
n_*	46±1	48±1	53±1
p_{cr}^*	-1.11±0.01	1.58±0.01	8.46±0.01
W_*^*	6.20±0.05	7.70±0.05	11.95±0.05
$W_*/k_B T$	15.5±0.1	14.0±0.1	14.0±0.1
Z_*	0.028±0.002	0.026±0.002	0.023±0.002
D_*^* [79]	0.0044±0.0002	0.0051±0.0002	0.0066±0.0002
l^*	0.11±0.01	0.26±0.01	0.29±0.01

4.4. Сопоставление результатов с литературными данными

Кристаллизация переохлажденной леннард-джонсовской жидкости изучалась в работах [68, 71, 130]. Во всех этих работах расчеты проводились при $\rho^* = 0.95$, а радиус обрезания потенциала межчастичного взаимодействия не превышал $r_c^* = 2.5$. Последнее затрудняет сопоставление данных [68, 71, 130] с нашими результатами.

Ванг и др. [130] исследовали кристаллизацию методом Монте-Карло в системе содержащей 4000 частиц. Высота активационного барьера оценивалась как разность избыточных свободных энергий критического n_* и равновесного n_{\min} зародыша в метастабильной жидкости, т.е. $W_* = \Delta F(n_*) - \Delta F(n_{\min})$. При $\rho^* = 0.95$ и $T^* = 0.55$ по данным [130] $n_{\min} = 7$, $n_* \approx 22$, $W_* / k_B T \approx 0.8$.

Ландриган и Сайка-Войвод [71] использовали для изучения кристаллизации леннард-джонсовской жидкости метод СВПП. По данным [71] при $\rho^* = 0.95$ и $T^* = 0.58$ число частиц в кристаллическом зародыше $n_* = 65$, приведенная высота активационного барьера $W_* / k_B T = 15.74$, а частота зародышеобразования $J^* = 9.4 \cdot 10^{-8}$. В наших расчетах при $\rho^* = 0.95$ и $T^* = 0.55$ получено $n_* = 48$, $W_* / k_B T = 14.0$, $J^* = 4.9 \cdot 10^{-7}$.

В МД экспериментах не наблюдалось явно выраженных различий в кинетике кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости при температурах выше и ниже температуры конечной точки кривой плавления. В отличие от поверхностной свободной энергии на плоской границе раздела кристалл-жидкость, которая не определена при $T < T_K$, поверхностная свободная энергия на искривленной границе критический кристаллический зародыш-жидкость имеет вполне определенную величину. До $J^* = 10^{-5}$ также не выявлено каких-либо особенностей кристаллизационного процесса, которые могли бы свидетельствовать о наличии спинодали у переохлажденной жидкости, обсуждаемых в работах [70, 71, 130].

При фиксированной частоте зародышеобразования понижение температуры жидкости сопровождается снижением высоты активационного барьера W_* и ростом величины $W_*/k_B T$, которая является мерой устойчивости метастабильной системы относительно процесса зародышеобразования (Таблица 9).

Если в опыте поддерживается постоянным давление или температура, то зависимость стационарной частоты образования кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости, соответственно, от температуры и давления будет иметь куполообразную форму (Рисунок 34). Снижение скорости зарождения центров кристаллизации при высоких давлениях ($T = \text{const}$) связано со снижением коэффициента самодиффузии (возрастанием вязкости). Факт наличия такого максимума на зависимостях $J(p)$ или $J(T)$ свидетельствует о принципиальной возможности реализации больших переохлаждений в жидкости. Прохождение через максимум зависимости $J(T)$ наблюдалось в работе [51].

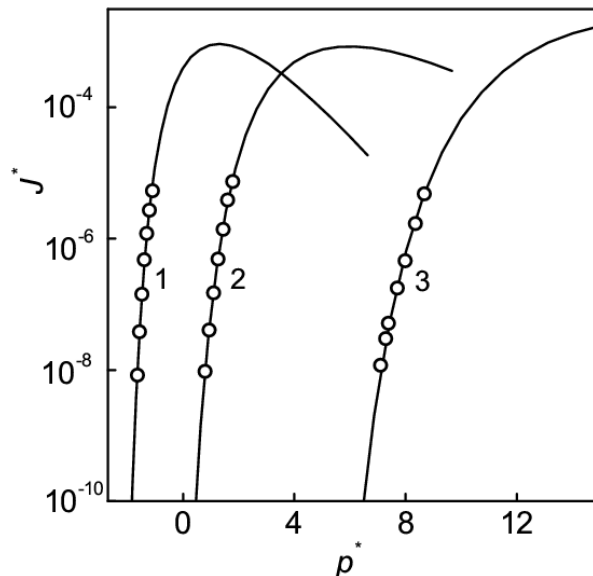


Рисунок 34 – Барическая зависимость частоты зародышеобразования в переохлажденной ЛД жидкости при температурах: 1 – $T^* = 0.4$, 2 – 0.55, 3 – 0.865. Сплошные линии – расчет по теории гомогенного зародышеобразования

4.5. Основные результаты и выводы к главе 4

1. Исследована кинетика кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости при шести значениях температур в интервале от $T^* = 0.35$ до 0.865. Получены барическая и плотностная зависимости частоты зародышеобразования J в

области высоких, умеренных и отрицательных давлений в интервале изменения значений J^* от 10^{-9} до 10^{-5} . Показана линейность зависимости $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2}$ при всех температурах.

2. В широком интервале температур и давлений получены данные о размере критического зародыша, факторе Зельдовича, коэффициенте диффузии зародышей в пространстве их размеров. Обнаружена слабая температурная и барическая зависимость кинетического множителя $\rho \mathcal{D} Z_*$.

3. Данные МД моделирования сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования. Определена эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей γ_e и работа их образования. Величина γ_e является монотонно возрастающей функцией температуры и определена на искривленной поверхности раздела фаз кристалл-жидкость при температурах ниже температуры конечной точки линии плавления. Показано, что при изотермическом заходе в метастабильную область при радиусах критических кристалликов 0.7-0.9 нм величина их эффективной поверхностной свободной энергии не превышает 15 % от значения $\langle \gamma_\infty \rangle$ на плоской границе раздела фаз и примерно постоянно вдоль изотермы в исследуемом диапазоне давлений (плотностей). Установлена слабая зависимость γ_e от размера критического кристаллического зародыша.

Глава 5

Молекулярно-динамическое моделирование кристаллизации переохлажденной жидкости: модифицированный потенциал Леннард-Джонса

Представлены результаты МД исследования кинетики гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости, взаимодействие между частицами которой задавалось потенциалом Леннард-Джонса в модификации Броутона и Гилмера. Расчеты проведены при изотермическом ($T^* = 0.6185$) и изобарическом ($p = 0$) заходах в метастабильную область. Определены барическая и температурная зависимости частоты зародышеобразования, параметры кристаллизации: размер критического зародыша, фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей вдоль оси их размеров. Полученные в компьютерном эксперименте результаты сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования. Оценена поверхностная свободная энергия кристалл-жидкость на искривленной границе раздела фаз, получены ее температурная, барическая и размерная зависимость.

5.1. Детали моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости проведено в NVE -ансамбле. Исследуемые системы содержали от 1372 до 10 061 824 частиц, находящихся в кубических ячейках с периодическими граничными условиями. Межчастичное взаимодействие задавалось потенциалом Леннард-Джонса, модифицированным Броутоном и Гилмером (2.2), который имел радиус обрезания $r_c^* = 2.5$. В тройной точке модифицированной ЛД системы $T_m^* = 0.6180 \pm 0.0005$, $\rho_l^* = 0.8288$, $\rho_s^* = 0.9456$, $\Delta h^* = 1.0339$, $\Delta s^* = 1.6730$.

Моделирование проведено при постоянной температуре равной температуре тройной точки модифицированной ЛД системы $T_l^* = 0.618$ и при постоянном давлении $p = 0$. Всего исследовано 14 термодинамических

состояний, на каждом из которых регистрировалось от 50 до 450 независимых событий кристаллизации.

Методика компьютерного эксперимента по исследованию гомогенной кристаллизации жидкости и анализа получаемых данных описана в главе 4. Температура и давление контролировались с помощью термостата [63] и баростата [66]. Изобарический заход в метастабильную область осуществлялся путем линейного сжатия системы. При изобарическом сжатии отличие в минимальном и максимальном значении плотности жидкости составило 1.6 % и 2.6 % при изотермическом сжатии. Частота зародышеобразования, рассчитываемая методом СВЖ, отличается при этом на 4 порядка.

5.2. Барическая зависимость частоты зародышеобразования

Результаты расчета частоты зародышеобразования методом СВЖ представлены в Таблице 10. Зависимость логарифма частоты зародышеобразования от величины $(\Delta p)^{-2} = (p_{crs} - p)^{-2}$ при температуре 0.6185 ± 0.0005 показана на Рисунке 35. Погрешность расчета J сопоставима с размером точек.

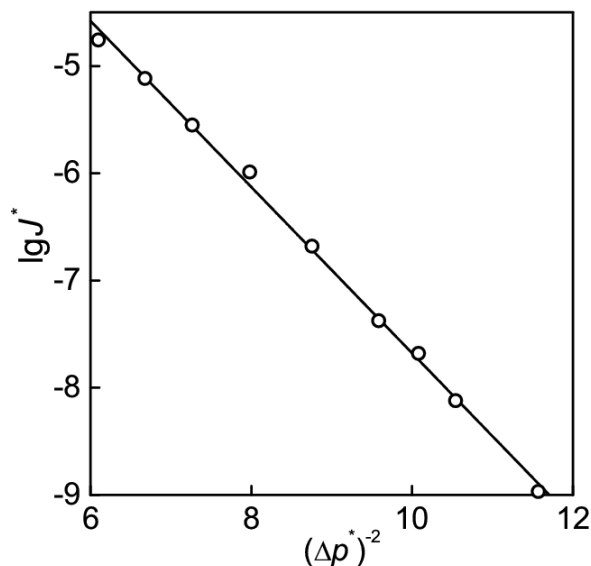


Рисунок 35 – Логарифм частоты зародышеобразования как функция $(\Delta p)^{-2} = (p_{crs} - p)^{-2}$ при $T^* = 0.6185$. Сплошная линия – результат линейной аппроксимации МД данных

Таблица 10 – Данные МД исследования кристаллизации переохлажденной жидкости (модифицированный ЛД потенциал) при температуре $T^* = 0.6185$: число частиц в системе N , плотность ρ , давление p (погрешность определения не превышает 0.005), число опытов \mathcal{N} , среднее время ожидания кристаллизации $\bar{\tau}$, логарифм частоты зародышеобразования $\lg J$

N	ρ^*	p^*	\mathcal{N}	$\bar{\tau}^*$	$\lg J^*$
500000	0.950	2.831	50	1760	-8.97
108000	0.955	3.014	300	1173	-8.12
108000	0.9575	3.107	300	425	-7.68
8788	0.960	3.198	300	2584	-7.37
8788	0.965	3.386	200	524	-6.68
2048	0.970	3.589	450	460	-5.99
2048	0.975	3.790	450	170	-5.55
1372	0.980	4.012	380	94	-5.12

В интервале частот зародышеобразования 10^{-9} - 10^{-5} зависимость $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2}$ близка к линейной. Согласно уравнениям (1.32), (1.41) 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 $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_*^* = 1.17 \pm 0.06$.

Для двух значений плотностей $\rho^* = 0.96$ ($N = 8788$) и 0.975 ($N = 2048$) через каждые 100 или 1000 МД шагов записано от 100 до 300 файлов, содержащие координаты всех частиц. Из анализа конфигураций методом Q6 ($r_s^* = 1.3$) получена информация об эволюции кристалликов максимального размера n_{\max} , и определены средние времена ожидания $\tau(n_{\max})$ их в системе. Зависимость $\tau(n_{\max})$ в рамках формализма метода среднего времени первого перехода аппроксимировалась уравнением (2.16) (Рисунок 36). Результаты расчета $\tau(n_{\max})$ существенно зависят от выбора дистанции r_s , в пределах которой отбираются

частицы, принадлежащие кристаллическим зародышам. На Рисунке 36 эта дистанция принята равной 1.3. Значения n_* , Z_* , полученные при аппроксимации зависимости $\tau(n_{\max})$ уравнением (2.16) представлены в Таблице 11. Если дистанция между частицами, определяющая их принадлежность к кристаллическому зародышу выбрана равной 1.4, то значение n_* увеличивается, а величина Z_* уменьшается при этом незначительно. Частота зародышеобразования не изменяется и отличается не более чем на 5 % от значений полученных методом среднего времени жизни.

Стационарное распределение зародышей по размерам для двух значений плотности $\rho^* = 0.96$ и 0.975 представлено на Рисунке 37.

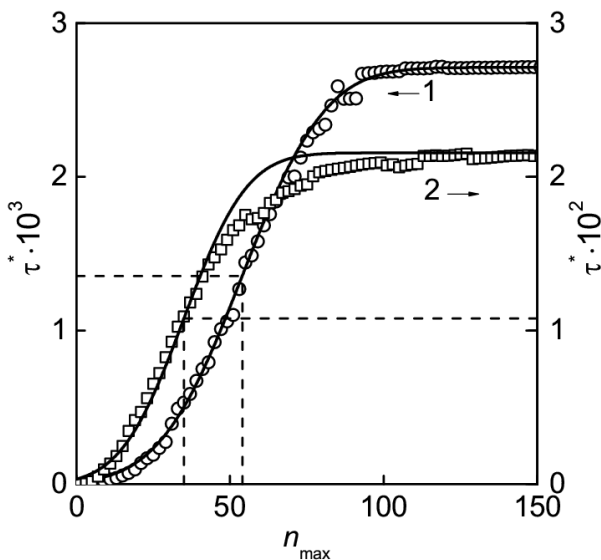


Рисунок 36 – Среднее время первого перехода как функция размера максимального кристаллика при $T^* = 0.6185$ для состояний $\rho^* = 0.960$ (1) и $\rho^* = 0.975$ (2). Сплошные линии – расчет по уравнению (2.16). Пунктирные линии показывают размер критических кристаллических зародышей

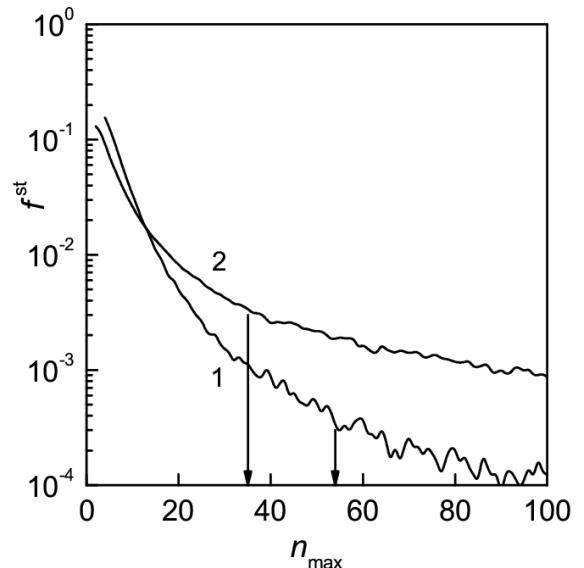


Рисунок 37 – Стационарное распределение зародышей по размерам при $T^* = 0.6185$ для состояний $\rho^* = 0.960$ (1) и $\rho^* = 0.975$ (2). Вертикальные линии – размер критических кристаллических зародышей

Сохраненные в процессе расчета $\tau(n_{\max})$ конфигурации частиц, содержащие околоскритические зародыши, использовались для определения коэффициента диффузии зародышей в пространстве их размеров согласно формуле (4.1). Среднеквадратичное изменение числа частиц в критическом зародыше при

температуре $T^* = 0.6185$ и плотности $\rho^* = 0.960$ и 0.975 показано на Рисунке 38. Результаты расчета \mathcal{D}_* для двух значений плотности представлены в Таблице 11.

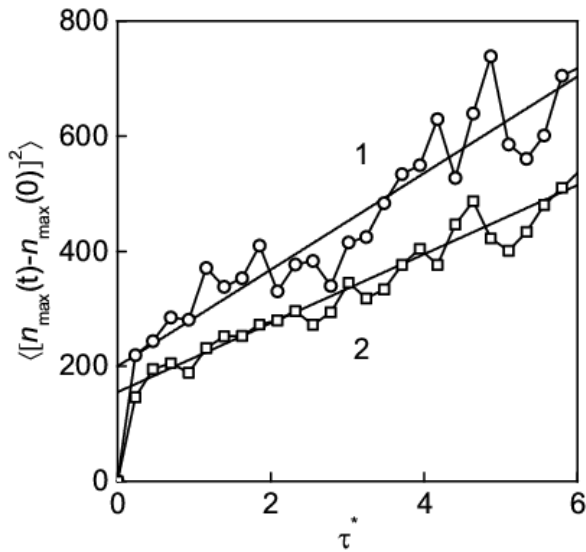


Рисунок 38 – Среднеквадратичное изменение в числе частиц в критическом зародыше при температуре $T^* = 0.6185$ и плотностях $\rho^* = 0.960$ (1) и $\rho^* = 0.975$ (2). Сплошная линия соответствует наилучшей аппроксимации расчетных данных

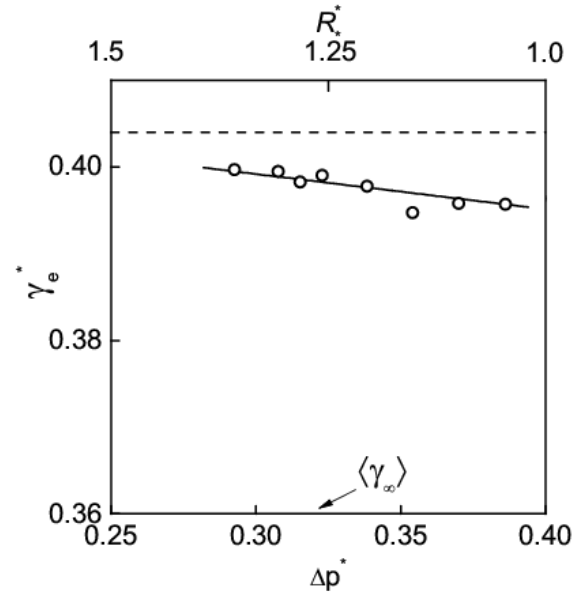


Рисунок 39 – Зависимость эффективной поверхностной свободной энергии критических зародышей кристаллической фазы от давления и радиуса при температуре $T^* = 0.6185$ (точки). Пунктирная линия соответствует постоянному значению γ_e в приближении линейной зависимости $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2}$. Поверхностная свободная энергия на плоской границе раздела кристалл-жидкость $\langle \gamma_\infty^* \rangle = 0.360$. Погрешность определения R_* не превышает 0.03

Таблица 11 – Результаты расчета параметров кристаллизации для двух значений плотности при $T^* = 0.6185$

Величина	Плотность	
	$\rho^* = 0.960$	$\rho^* = 0.975$
p^*	3.198	3.790
p_{*s}^*	3.505	4.145
ρ_{*s}^*	1.038	1.050

Таблица 11 – Продолжение

Величина	Плотность	
	$\rho^* = 0.960$	$\rho^* = 0.975$
J^* (СВЖ)	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
J^* (СВПП)	$(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-8}$	$(2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$
n_* ($r_s^* = 1.3$)	54 ± 1	35 ± 1
Z_* ($r_s^* = 1.3$)	0.019 ± 0.001	0.025 ± 0.001
n_* ($r_s^* = 1.4$)	87 ± 1	55 ± 1
Z_* ($r_s^* = 1.4$)	0.012 ± 0.001	0.016 ± 0.001
\mathcal{D}_* , ур. (4.1)	42 ± 5	30 ± 5
l^*	0.23 ± 0.01	0.21 ± 0.01
d_0^*	0.34 ± 0.01	0.31 ± 0.01
\mathcal{D}_* , ур. (1.46)	1.553	0.757
η^*	16.7	22.5
D^*	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
R_*	2.47	2.14
n_*	66 ± 1	43 ± 1
γ_e^*	0.399	0.396

Рассчитанное из условия механического равновесия критического зародыша и переохлажденной жидкости число частиц в критическом кристаллике при $\rho^* = 0.96$ и $\rho^* = 0.975$ примерно равно среднему значению n_* , полученному в методе СВПП при дистанциях $r_s^* = 1.3$ и $r_s^* = 1.4$.

Коэффициент самодиффузии D и сдвиговая вязкость η при $T^* = 0.6185$ рассчитаны согласно методике, описанной в работе [79]. По данным о D , η , и \mathcal{D}_* из формул (1.44) и (1.45) определены величины d_0 и l (Таблица 11). Оба параметра d_0^* и l^* меньше единицы. Для величины l это ранее отмечалось в работе [71]. Формула (1.46) дает значение \mathcal{D}_* в 20-30 раз меньшее, чем прямой МД расчет согласно (4.1). Следует отметить, что уравнения (1.44), (1.45) приводят к значениям \mathcal{D}_* уравнения (4.1) если принять $l^* \approx 1.2$, $d_0^* \approx 1$.

Каждый из входящих в комплекс $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ параметров является функцией плотности. По данным МД расчетов \mathcal{D}_* и Z_* получено $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.625$ ($\rho^* = 0.960$) и $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.600$ ($\rho^* = 0.975$), что свидетельствует о слабой зависимости величины $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ от плотности (давления). Полученные значения $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ примерно на 35% меньше результата ее определения по формуле (1.41) из данных о барической зависимости частоты зародышеобразования (Рисунок 35) ($\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 1.17$).

Если учесть плотностную зависимость комплекса $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ в уравнении (1.41), то γ_e будет зависеть от кривизны разделяющей поверхности сферического кристаллического зародыша. При $\rho^* = 0.960$ получаем $\gamma_e^* = 0.399$, $R_*^* = 2.47$, а при $\rho^* = 0.975$ – $\gamma_e^* = 0.396$, $R_*^* = 2.14$. Таким образом, 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 (Рисунок 39).

5.3. Температурная зависимость частоты зародышеобразования

В МД моделировании рассчитана температурная зависимость частоты зародышеобразования при $p^* = 0.00 \pm 0.01$ в интервале $J^* = 10^{-10} - 10^{-6}$ (Рисунок 40). Результаты расчета частоты зародышеобразования методом среднего времени

жизни представлены в Таблице 12. Зависимость J от комплекса $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ показана на Рисунке 41. Эта зависимость имеет слабо выраженную кривизну. Аппроксимируя полученные данные линейной функцией, в соответствии с теорией гомогенного зародышеобразования, получаем $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 1.1 \cdot 10^4$, $\gamma_e^* = 0.373$. Величина γ_e отличается от γ_∞ [84, 87] при $T_m^* = 0.618$ примерно на 4%.

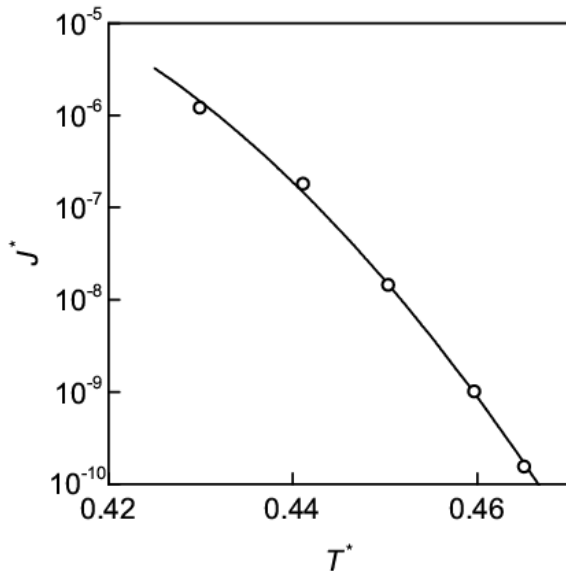


Рисунок 40 – Температурная зависимость частоты зародышеобразования в переохлажденной жидкости при $p = 0$. Плавная линия – расчет по теории зародышеобразования в приближении $\rho \mathcal{D}_* Z_* = \text{const}$ и $W_* / k_B T \sim 1 / T(T_m - T)^2$

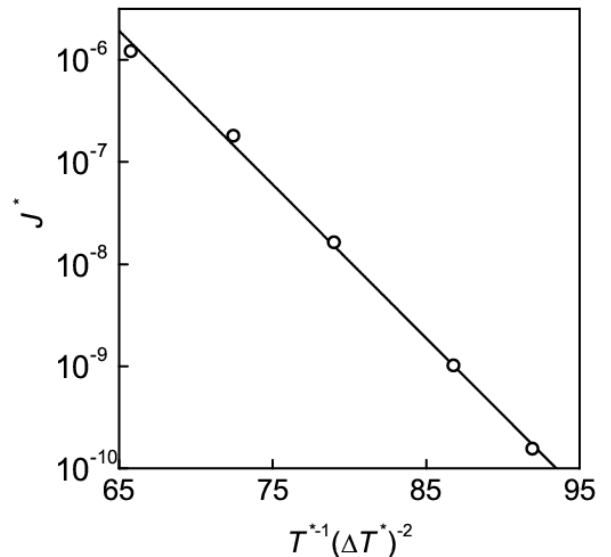


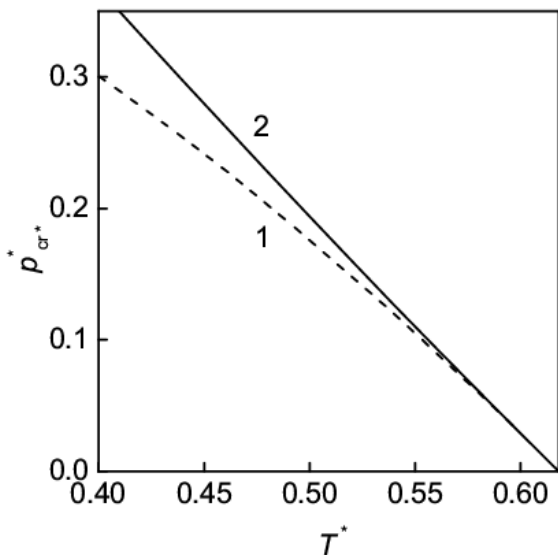
Рисунок 41 – Частота зародышеобразования как функция $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ при $p = 0$. Сплошная линия – результат линейной аппроксимации МД данных

Таблица 12 – Данные МД моделирования кристаллизации переохлажденной жидкости при давлении $p = 0$: число частиц в системе N , плотность ρ^* , температура T^* (погрешность определения не превышает 0.001), число опытов \mathcal{N} , среднее время ожидания кристаллизации $\bar{\tau}^*$, логарифм частоты зародышеобразования $\lg J^*$

N	ρ^*	T^*	\mathcal{N}	$\bar{\tau}^*$	$\lg J^*$
2048	0.91374	0.430	300	368	-5.92
2048	0.90965	0.441	300	2451	-6.74
108000	0.90553	0.450	200	577	-7.84
500000	0.90139	0.460	200	1772	-8.99
10061824	0.89930	0.465	50	574	-9.81

Аналогично тому, как это сделано в Главе 4, рассчитаны температурные зависимости \mathcal{D}_* и Z_* , и определен предэкспоненциальный множитель $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ уравнения (1.41) (Таблица 12). Величина $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.15 - 0.55$, что на пять порядков меньше значения, полученного при аппроксимации зависимости $\ln J$ от $T^{-1}(T_m - T)^{-2}$ линейной функцией (Рисунок 41). Отметим, что величина $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 0.15 - 0.55$ близка к полученной в опытах по кристаллизации металлических расплавов ($\rho \mathcal{D}_* Z_* = 10^{32} - 10^{33} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_* = 10^{-2} - 10^{-1}$) и рассчитанной из теории гомогенного зародышеобразования [45]. Выражение (1.46) дает значение \mathcal{D}_* в 10-20 раз меньше, чем уравнение (4.1). Рассчитанные из уравнений (1.44), (1.45) по данным о коэффициенте \mathcal{D}_* (уравнение (4.1)) значения d_0^* и l^* меньше единицы (Таблица 13).

Уравнение (1.34), традиционно используемое в экспериментальных исследованиях спонтанной кристаллизации жидкости для оценки величин $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ и γ_e из уравнения (1.41), справедливо только при малых переохлаждениях. На Рисунке 42 представлены значения давления в критическом кристаллике (при нулевом внешнем давлении), рассчитанные из условия равенства химических потенциалов жидкости и критического кристаллического зародыша, а также по уравнению $p_{s_*} = \rho_s \Delta h \Delta T / T_m$, которое следует из соотношения (1.34) для



$p = \text{const}$. При $T^* = 0.43$ расхождение между данными двух подходов составляет около 15 %.

Рисунок 42 – Давление в критическом кристаллике при $p = 0$: 1 – из условия равенства химических потенциалов метастабильной жидкости и критического зародыша $\mu(p, T) = \mu(p_{cr^*}, T)$; 2 – согласно уравнению (1.34)

Таблица 13 – Результаты расчета параметров кристаллизации для двух значений температуры на изобаре $p = 0$

Величина	Температура	
	$T^* = 0.430$	$T^* = 0.450$
p^*	0.914	0.906
p_{*s}^*	0.267	0.241
ρ_{*s}^*	1.000	0.995
J^* (СВЖ)	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$
J^* (СВПП)	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-8}$
n_* ($r_s^* = 1.3$)	32 ± 1	44 ± 1
Z_* ($r_s^* = 1.3$)	0.026 ± 0.001	0.023 ± 0.001
n_* ($r_s^* = 1.4$)	47 ± 1	71 ± 1
Z_* ($r_s^* = 1.4$)	0.019 ± 0.001	0.017 ± 0.001
\mathcal{D}^* , ур. (4.1)	7.5 ± 5	21 ± 5
l^*	0.38 ± 0.01	0.29 ± 0.01
d_0^*	0.50 ± 0.01	0.42 ± 0.01
\mathcal{D}^* , ур. (1.46)	0.669	1.184
η^*	14.1	11.4
D^*	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$
R_*	2.08	2.47
n_*	39 ± 1	66 ± 1
γ_e^*	0.278	0.298

Уравнение (1.34), традиционно используемое в экспериментальных исследованиях спонтанной кристаллизации жидкости для оценки величин $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ и γ_e из уравнения (1.41), справедливо только при малых переохлаждениях. На Рисунке 42 представлены значения давления в критическом кристаллике при $p = 0$, рассчитанные из условия равенства химических потенциалов жидкости и критического кристаллического зародыша, а также по уравнению $p_{s_*} = \rho_s \Delta h \Delta T / T_m$, которое следует из соотношения (1.34) для $p = \text{const}$. При $T^* = 0.43$ расхождение между данными двух подходов составляет около 15 %.

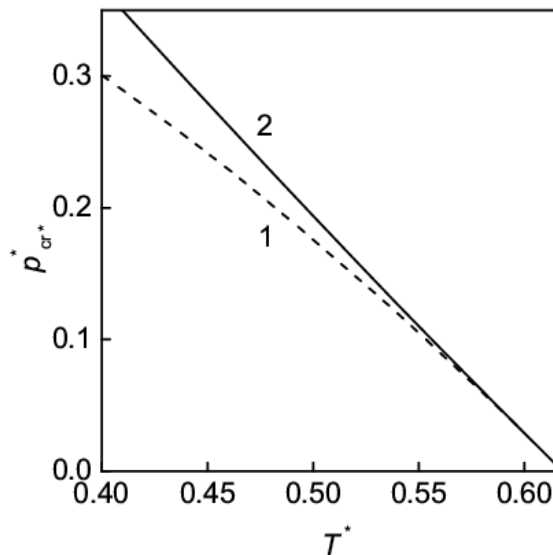


Рисунок 42 – Давление в критическом кристаллике при $p = 0$: 1 – из условия равенства химических потенциалов метастабильной жидкости и критического зародыша $\mu(p, T) = \mu(p_{cr^*}, T)$; 2 – согласно уравнению (1.34)

Зависимость $\ln J$ от $(\Delta p)^{-2} = p_{cr^*}^{-2}$ при $p = 0$ близка к линейной, если p_{cr^*} определено из условия равенства химических потенциалов жидкости и кристаллического зародыша. Согласно уравнению (1.41) строгая линейность этой зависимости наблюдается при $\rho^* \mathcal{D}_*^* Z_*^* = 1.01 \cdot 10^3$ и $(16\pi\gamma_e^{*3}) / (3T^*) = 1.448$. При такой аппроксимации эффективная поверхностная свободная энергия критического кристаллического зародыша является возрастающей функцией температуры (размера зародыша), а множитель $\rho \mathcal{D}_* Z_*$ на четыре порядка превышает результат прямого МД вычисления.

Эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей, рассчитанная по данным МД определения всех входящих в уравнения (1.32), (1.41) параметров, а именно J , \mathcal{D}_* , Z_* , представлена на Рисунке 43. При $p = \text{const}$ γ_e является возрастающей функцией температуры. В исследованном диапазоне параметров состояния величина γ_e меньше, чем γ_∞ при T_m^* . На Рисунке 43 также показаны значения γ_e , полученные Бай и Ли методом внедрения кристаллика в переохлажденную жидкость [95]. Для поверхностной свободной энергии авторами [99] предложены следующие уравнения $\gamma_e(T) = \gamma_\infty T / T_m$ и $\gamma_e(T) = C_T \rho_{cr}^{2/3} \Delta h(T)$, которое является модификацией формулы Тарнбалла [17] с учетом температурной зависимости теплоты фазового перехода. Эти зависимости $\gamma_e(T)$ также представлены на Рисунке 43.

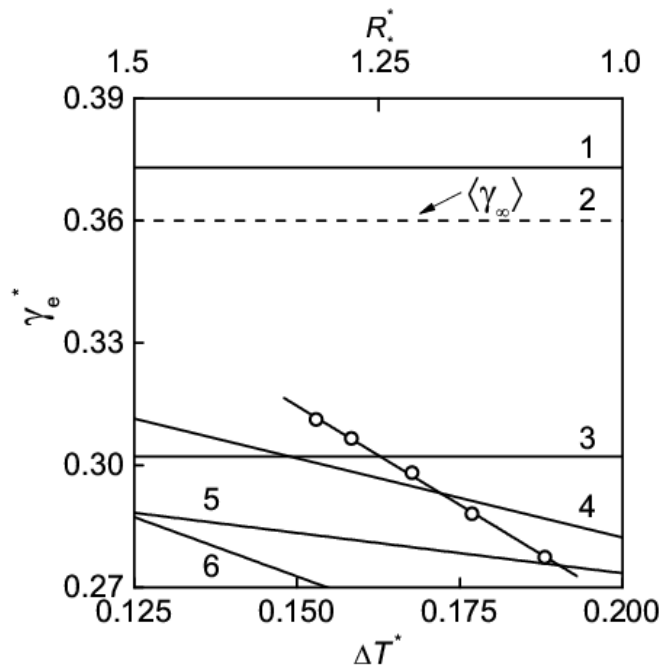


Рисунок 43 – Зависимость эффективной поверхностной свободной энергии критических зародышей кристаллической фазы от температуры и радиуса при $p = 0$ (точки). 1 – значение γ_e в приближении линейности зависимости $\ln J$ от $T^{-1}(\Delta T)^{-2}$; 2 – поверхностная свободная энергия на плоской границе раздела кристалл-жидкость γ_∞ при $T^* = 0.618$ [84]; 3 – результаты работы [95] при расчете давления в критическом кристалле в приближении (1.34); 4 – расчет γ_e по уравнению $\gamma_e(T) = C_T \rho_{cr}^{2/3} \Delta h(T)$ из работы [99], где $C_T = 0.3687$; 5 – результаты работы [95] при расчете давления в критическом кристалле из условия равенства химических потенциалов кристаллического зародыша и окружающей жидкости; 6 – расчет γ_e по уравнению $\gamma_e(T) = \gamma_\infty T / T_m$ из работы [99]. Погрешность определения R_* не превышает 0.03

Результаты МД моделирования продемонстрировали линейность температурной зависимости частоты зародышеобразования в координатах $\ln J$, $T^{-1}(\Delta T)^{-2}$. Это означает постоянство комплекса (3.8) который является угловым коэффициентом для линейной зависимости $\ln J$ от $T^{-1}(\Delta T)^{-2}$. При фиксированных ρ_{cr} и Δs в (3.8) получено $\gamma_e^* = \gamma_\infty^* \approx 0.373$. Это незначительно ($< 5\%$) отличается от результатов МД расчетов Морриса и Сонга [87] ($\gamma_\infty^* = 0.362 \pm 0.008$) и Давидчака и Лаирда [84] ($\gamma_\infty^* = 0.360 \pm 0.003$) для плоской межфазной границы. Несколько большие расхождения имеют место с результатами Бай и Ли [95], которые внедряли в переохлажденную жидкость сферический кристаллический зародыш. Согласно полученным ими данным при $p = 0$ в пределе $R \rightarrow \infty$ величина $\gamma_\infty^* = 0.302 \pm 0.002$.

Данные по температурной зависимости $J(T)$ полученные в МД моделировании не подтверждают постоянство безразмерного комплекса Nc (3.9) на линии плавления. Величина Nc изменяется от значения 0.08 при $p = 0$ до 1.4 при $p^* = 13$. Принятие гипотезы $Nc = \text{const}$ приводит не к возрастанию γ_∞ с повышением температуры, а к ее снижению.

5.4. Основные результаты и выводы к главе 5

1. Исследована кинетика гомогенной кристаллизации переохлажденной жидкости при температуре тройной точки и при нулевом давлении. Методом среднего времени рассчитана частота зародышеобразования, определена ее барическая и температурная зависимость в интервале J^* от 10^{-10} до 10^{-5} . Методом среднего времени первого перехода определен размер критического кристаллического зародыша и фактор Зельдовича. Рассчитан коэффициент диффузии зародышей по их размерам.

2. Данные МД моделирования сопоставлены с расчетами по теории гомогенного зародышеобразования. Определена эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей γ_e и работа их

образования при изотермическом и изобарическом заходах в метастабильную область. Установлено, что в исследованном интервале параметров состояния значение γ_e при $T = \text{const}$ на 7-10 % больше, чем на плоской межфазной границе $\langle \gamma_\infty \rangle$. При переохлаждении жидкости в изобарическом процессе поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей $\gamma < \langle \gamma_\infty \rangle$ и убывает по мере переохлаждения, достигая значения $\approx 0.8 \langle \gamma_\infty \rangle$ при $J^* = 10^{-5}$.

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.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Дальнейшее исследование кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости будет проводиться при малых степенях метастабильности с применением специальных вычислительных методик (зонтичная выборка, выборка путей перехода, метадинамика и т.д.).

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для изучения кинетики гомогенной кристаллизации других модельных веществ в широком диапазоне изменения термодинамических параметров.

Список литературы

- [1] Gibbs, J.W. The Collected Works / J.W. Gibbs. – Yale University Press, New Haven, CT, Vol. 1, 1957. – P. 434.
- [2] Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ – Главная редакция химической литературы, 1936. Т. 2. – 440 с.
- [3] Bakker, G. Kapillarität und oberflächenspannung / G. Bakker. – Leipzig: Handbuch der Experimentalphysik, 1928. – V. 6.
- [4] Verschaffelt J.E. The thermomechanics of the superficial layer / J.E. Verschaffelt // Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg. – 1936. – V. 22. – P. 373, 390, 402.
- [5] Guggenheim E.A. The thermodynamics of interfaces in systems of several components / E.A. Guggenheim // Trans. Faraday Soc. – 1940. – V. 36. – P. 397-412.
- [6] Eriksson J.C. Thermodynamics of surface phase system. I. Consideration of the classical thermodynamics theory of plane surface phase system / J.C. Eriksson // Arc. Kemi. – 1966. – V. 25. – N. 4. – P. 331-342.
- [7] Eriksson J.C. Thermodynamics of surface phase system. II. The definition and properties of partial surface quantities / J.C. Eriksson // Arc. Kemi. – 1966. – V. 25. – N. 4. – P. 343-362.
- [8] Eriksson J.C. Thermodynamics of surface phase system. III. The thermodynamic treatment of surface phase mixtures and adsorption equilibria / J.C. Eriksson // Arc. Kemi. – 1967. – V. 26. – N. 1. – P. 49-72.
- [9] Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1963. – 292 с.
- [10] Tolman, R.C. Consideration of the Gibbs theory of surface tension / R.C. Tolman // J. Chem. Phys. – 1948. – V. 16. – N. 8. – P. 758.
- [11] Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
- [12] Rusanov, A.I. Thermodynamics of solid surfaces / A.I. Rusanov // Surface Sci. Rep. – 1996. – V. 23. – P. 173-247.

- [13] Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И Русанов. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
- [14] Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 4-е изд., исправл. и доп. – М.: Наука, 1987. – 248 с.
- [15] Cahn, J.W. Thermodynamics of solid and fluid surfaces / in Interface Segregation, edited by W.C. Johnson and J.M. Blackely. American Society of Metals, Metals Park, OH, 1979 – Chap. 1. – P. 3-23.
- [16] Rusanov, A.I. On the thermodynamics of deformable solid surfaces / A.I. Rusanov // J. Colloid Interface Sci. – 1978. – V. 63. – N. 2 – P. 330-345.
- [17] Turnbull, D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1950. – V. 21. – N. 10. – P. 1022-1028.
- [18] Volmer, M. Keimbildung in übersattigen Gebilden / M. Volmer, A. Weber // Z. Physik. Chem. – 1926. – V. A119. – N. 3/4. – P. 277-301.
- [19] Farkas, L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersattigen Dämpfen / L. Farkas // Z. Physik. Chem. – 1927. – V. A125. – N. 3/4. – P. 236-242.
- [20] Becker, R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen / R. Becker, W. Döring // Ann. Physik. – 1935. – V. 24. – N. 8. – P. 712-752.
- [21] Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ. – 1942. – Т. 12. – N.11-12. – С. 525-538.
- [22] Френкель, И.Я. Кинетическая теория жидкостей / И.Я. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
- [23] Turnbull, D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – N. 1. – P. 71-73.
- [24] Lupis, C.H.P. Chemical Thermodynamics of Materials / C.H.P. Lupis. – North Holland, New York, 1983. – P. 581.
- [25] Ландау, Л.Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 3-е изд., доп. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
- [26] Ziabicki, J. Generalized theory of nucleation kinetics. I. General formulations / J. Ziabicki // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. – N. 10. – P. 4368-4374.

- [27] Turnbull, D. Kinetics of crystal nucleation in some normal alkane liquids / D. Turnbull, R.L. Cormia // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 34. – N. 3. – P. 820-831.
- [28] Kelton, K.F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses / K.F. Kelton // *Solid State Physics* – 1991. – V. 45. – P. 75-177.
- [29] Fahrenheit, D.G. Experimenta et observationes de congelatione aquae in vacuo factae / D.G. Fahrenheit // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1724. – V. 39. – P. 78-89.
- [30] Fischer, G.E. Geblers phys. Wörterbuch. Vol. 1 / G.E. Fischer. – 1789. – P. 678.
- [31] Fischer, G.E. Geschichte der Physik. Vol. 5. / G.E. Fischer. – 1804. – P. 279.
- [32] Lowitz, J.T. // Aufsatz über das Kristallisieren der Salze, *Crells Chemische Annalen.* – 1795. – V. 1. – P. 6.
- [33] Angell, C.A. Supercooled water / *Water, a comprehensive treatise, vol. 7: Water and aqueous solutions at subzero temperatures; edited by F. Franks.* – Plenum Press, New York, 1982. – P. 1-81.
- [34] Gay-Lussac, J.L. De l'influence de la pression de l'air sur la cristallisation des sels / Gay-Lussac J.L. // *Ann. Chim.* – 1813. – V. 87. – P. 225-236.
- [35] Gay-Lussac, J.L. Premier memoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau / Gay-Lussac J.L. // *Ann. Chim. Phys.* – 1819. – V. 11. – P. 296-315.
- [36] Kämtz, L.F. Lehrbuch der Meteorologie / L.F. Kämtz. – V. 2. – Halle: Gebauerschen Büchhandlung, 1832. – P. 595.
- [37] Regnault, M.V. Investigation of the specific heats of elastic fluids / M.V. Regnault // *Journal of the Franklin Institute.* – 1838. – V. 26. – N. 1. – P. 26-33.
- [38] Regnault, M.V. Account of the experiments to determine the principal laws and numerical data, which enter into the calculation of steam engines / M.V. Regnault // *Journal of the Franklin Institute.* – 1848. – V. 45. – N. 3. – P. 207-211.
- [39] von Dusch, S.A. Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss und Gährung / S.A. von Dusch // *Liebigs Annalen.* – 1854. – V. 89. – P. 232-243.
- [40] von Dusch, S.A. Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss, Gährung und Krystallisation / S.A. von Dusch // *Liebigs Annalen.* – 1859. – V. 109. – P. 35-52.
- [41] Violette, C. Recherches sur la cause de la cristallisation des solutions salines sursaturées / Violette C. // *Comptes Rend.* – 1865. – V. 60. – P. 831-833.

- [42] Gernez, D. Sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air / D. Gernez // Comptes Rend. – 1865. – V. 60. – P. 833-837.
- [43] Gernez, D. Sur les causes d'erreur que présente l'étude des dissolutions sursaturées // Comptes Rend. – 1865. – V. 61. – P. 71-73.
- [44] Ostwald, W. Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper: 1 Abhandlung Ubersattigung und Uberkaltung / W. Ostwald // Z. Phys. Chem. – 1897. – V. 22. – P. 289-330.
- [45] Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
- [46] Materials Sciences in Space. A Contribution to the Scientific Basis of Space Processing / Edited by B. Feuerbacher, H. Hamacher, R.J. Naumann. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1986.
- [47] Turnbull, D. Microscopic Observation of the solidification of small metal droplets / D. Turnbull, R.E. Cech // J. Appl. Phys. – 1950. – V. 21. – N. 8. – P. 804-810.
- [48] Turnbull, D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets / D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – N. 3. – P. 411.
- [49] Hollomon, J.H. Nucleation / J.H. Hollomon, D. Turnbull // Progress in metal physics. – 1953. – V. 4. – P. 333-388.
- [50] Коверда, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидких металлов / В.П. Коверда, В.П. Скрипов // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 35. – N. 5. – С. 988-992.
- [51] Vučí, Z. The determination of the crystal-liquid interfacial tension in germanium / Z. Vučí, D. Subaší, Z. Ogorelec // Phys. Stat. Sol.(a). – 1978. – V. 47. – N. 2. – P. 703-710.
- [52] Takagi, M.J. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films / M.J. Takagi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1954. – V. 9. – N. 3. – P. 359-363.
- [53] Фунтиков, А.И. Затвердевание расплавов металлов и жидкостей в волнах ударного, квазиизэнтропического и изэнтропического сжатия / А.И. Фунтиков // ТВТ. – 2011. – Т. 49. – N. 3. – С. 454-468.

- [54] Bosio, L. Undercooling and polymorphism of gallium at atmospheric pressure / L. Bosio // *Met. Corros.-Ind.* – 1965. – V. 40. – P. 421.
- [55] Wood, G.R. Homogeneous nucleation kinetics of ice from water / G.R. Wood, A.G. Walton // *J. Appl. Phys.* – 1970. – V. 41. – N. 7. – P. 3027-3036.
- [56] Perepezko, J.H. Solidification of highly undercooled liquid metals and alloys / J.H. Perepezko, D.H. Rasmussen // *AIAA Pap.* – 1979. – V. 30. – P. 1-9.
- [57] Yau, S.-T. / Quasi-planar nucleus structure in apoferritin crystallization / S.-T. Yau, P.G. Vekilov // *Nature.* – 2000. – V. 406. – P. 494-497.
- [58] Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization / U. Gasser, E.R. Weeks, A. Schofield, et al. // *Science.* – 2003. – V. 292. – P. 258-262.
- [59] Alder, B.J. Phase transition for a hard sphere system / B.J. Alder, T.E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 27. – N. 5. – P. 1208-1209.
- [60] Mandell, M.J. Crystal nucleation in a three-dimensional Lennard-Jones system: A molecular dynamics study / M.J. Mandell, J.P. McTague, A. Rahman // *J. Chem. Phys.* – 1976. – V. 64. – N. 9. – P. 3699-3704.
- [61] Lennard-Jones, J. E. On the determination of molecular fields / J.E. Lennard-Jones // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1924. – V. 106. – N. 738. – P. 463-477.
- [62] Verlet, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 159. – N. 1. – P. 98-103.
- [63] Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, et al. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – N. 8. – P. 3684-3690.
- [64] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – N. 1. – P. 511-519.
- [65] Hoover, W.G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 31. – N. 3. – P. 1695-1697.
- [66] Parrinello, M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method / M. Parrinello, A. Rahman // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52. – N. 12. – P. 7182-7190.

- [67] Broughton, J.Q. Crystallization rates of a Lennard-Jones liquid / J.Q. Broughton, G.H. Gilmer, K.A. Jackson // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 49. – N. 20. – P. 1496–1500.
- [68] Swope, W.C. 10^6 -particle molecular-dynamics study of homogeneous nucleation of crystals in a supercooled atomic liquid / W.C. Swope, H.C. Andersen // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 41. – N. 10. – P. 7042-7054.
- [69] 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.
- [70] Trudu, F. Freezing of a Lennard-Jones fluid: from nucleation to spinodal regime / F. Trudu, D. Donadio, M. Parrinello // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – N. 10. – P. 105701 (4).
- [71] Lundrigan, S.E.M. Test of classical nucleation theory and mean first-passage time formalism on crystallization in the Lennard-Jones liquid / S.E.M. Lundrigan, I. Saika-Voivod // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – N. 10. – P. 104503 (7).
- [72] Smit, B. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids / B. Smit // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – N. 11. – P. 8639-8640.
- [73] Agrawal, R. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system / R. Agrawal, D.A. Kofke // *Mol. Phys.* – 1995. – V. 85. – P. 43-59.
- [74] 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).
- [75] Lemmon, E.W. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon and air / E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen // *International Journal of Thermophysics.* – 2004. – V. 25. – N. 1. – P. 21-69.
- [76] Bugel, M. Thermal conductivity of the Lennard-Jones fluid: An empirical correlation / M. Bugel, G. Galliero // *Chem. Phys.* – 2008. – V. 352. – N. 1-3. – P. 249-257.
- [77] Galliero, G. Thermal conductivity of the Lennard-Jones chain fluid model / G. Galliero, C. Boned // *Phys. Rev. E.* – 2009. – V. 80. – N. 6. – P. 061202.

- [78] Meier K. A molecular dynamics simulation study of the self-diffusion coefficient and viscosity of the Lennard-Jones fluid / K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac // *International Journal of Thermophysics*. – 2001. – V. 22. – N. 1. – P. 161-173.
- [79] Baidakov, V.G. The self-diffusion coefficient in metastable states of a Lennard-Jones fluid / V.G. Baidakov, Z.R. Kozlova // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – V. 500. – N. 1-3. – P. 23-27.
- [80] Morris, J.R. The melting lines of model systems calculated from coexistence simulations / J.R. Morris, X. Song // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – N. 21. – P. 9352-9358.
- [81] Байдаков, В.Г. Спинодаль и линия плавления леннард-джонсовского кристалла при отрицательном давлении / В.Г. Байдаков, С.П. Проценко // *ДАН*. – 2005. – Т. 402. – N. 6. – С. 754-758.
- [82] 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.
- [83] Davidchack, R.L. Direct calculation of the hard-sphere crystal-melt interfacial free energy / R.L. Davidchack, B.B. Laird // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – N. 22. – P. 4751-4754.
- [84] Davidchack, R.L. Direct calculation of the crystal-melt interfacial free energies for continuous potentials: Application to the Lennard-Jones system / R.L. Davidchack, B.B. Laird // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – N. 16. – P. 7651-7657.
- [85] Hoyt, J.J. Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free energy / J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86. – N. 24. – P. 5530–5533.
- [86] Morris, J.R. Complete mapping of the anisotropic free energy of the crystal-melt interface in Al / J.R. Morris // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V. 66. – N. 14. – P. 144104(7).
- [87] Morris, J.R. The anisotropic free energy of the Lennard-Jones crystal-melt interface / J.R. Morris, X. Song // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – N. 7. – P. 3920-3926.

- [88] Mu, Y. Anisotropic interfacial free energies of the hard-sphere crystal-melt interfaces / Y. Mu, A. Houk, X. Song // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 14. – P. 6500-6504.
- [89] Feng, X. Calculation of the crystal-melt interfacial free energy of succinonitrile from molecular simulation / X. Feng, B.B. Laird // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – N. 4. – P. 044707 (5).
- [90] Atomistic underpinnings for orientation selection in alloy dendritic growth / C.A. Becker, D. Olmsted, M. Asta, et al. // *Phys. Rev.Lett.* – 2007. – V. 98. – N. 12. – P. 125701 (4).
- [91] Писарев, В.В. Определение свободной энергии поверхности кристалл-расплав / В.В. Писарев // *Теплофизика высоких температур.* – 2012. – Т. 50. – N. 6. – С. 769-774.
- [92] Frolov, T. Solid-liquid interface free energy in binary systems: Theory and atomistic calculations for the (110) Cu–Ag interface / T. Frolov, Y. Mishin // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – N. 5. – P. 054702 (11).
- [93] Frolov, T. Temperature dependence of the surface free energy and surface stress: An atomistic calculation for Cu (110) / T. Frolov, Y. Mishin // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – N. 4. – P. 045430 (10).
- [94] Determination of the solid-liquid interfacial free energy along a coexistence line by Gibbs-Cahn integration / B.B. Laird, R.L. Davidchack, Y. Yang, M. Asta // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 131. – N. 11. – P. 114110 (8).
- [95] Bai, X.-M. Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach / X.-M. Bai, M. Li // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124. – N. 12. – P. 124707(12).
- [96] Auer, S. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids / S. Auer, D. Frenkel // *Nature.* – 2001. – V. 409. – P. 1020-1023.
- [97] Irreducible finite-size effects in the surface free energy of NaCl crystals from crystal-nucleation data / T. Zykova-Timan, C. Valeriani, E. Sanz et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – N. 3. – P. 036103(4).

- [98] Норман, Г.Э. Молекулярно-динамический анализ кристаллизации переохлажденного расплава алюминия / Г.Э. Норман, В.В. Писарев // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – N. 9. – С. 1578-1583.
- [99] Peng, L.J. A parameter-free prediction of simulated crystal nucleation times in the Lennard-Jones system: From the steady-state nucleation to the transient time regime / L.J. Peng, J.R. Morris, R.S. Aga // J. Chem. Phys. – 2010. – V. 133. – N. 8. – P. 084505(6).
- [100] Honeycutt, J.D. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91. – N. 19. – P. 4950-4963.
- [101] ten Wolde, P.R. Numerical evidence for bcc ordering at the surface of a critical fcc nucleus / P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – N. 14. – P. 2714-2717.
- [102] Jungblut, S. On the reaction coordinate for seeded crystallization / S. Jungblut, C. Dellago // Molecular physics. – 2015. – V. 113. – N. 17-18. – P. 2735-2741.
- [103] Torrie, G.M. Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling: Application to the sub-critical Lennard-Jones fluid / G.M. Torrie, J.P. Valleau // Chem. Phys. Lett. – 1974. – V. 28. – N. 4. – P. 578-581.
- [104] Transition path sampling: throwing ropes over rough mountain passes, in the dark / P.G. Bolhuis, D. Chandler, C. Dellago, P.L. Geissler // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2002. – V. 53. – P. 291-318.
- [105] Laio, A. Escaping free-energy minima / A. Laio, M. Parrinello // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2002. – V. 99. – N. 20. – P. 12562-12566.
- [106] Bigg, E.K. The supercooling of water / E.K. Bigg // Proc. Phys. Soc., London, B. – 1953. – V. 66. – P. 688-703.
- [107] Toshev, S. On some probabilistic aspects of the nucleation process / S. Toshev, A. Milchev, S. Stoyanov // J. Cryst. Growth. – 1972. – V. 13-14. – P. 123-127.
- [108] Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – М.: Наука, 1972. – 312 с.

- [109] Gardiner, C.W. Handbook of stochastic methods for physics chemistry and the natural sciences / C.W. Gardiner. – 2nd Edition. – Springer, 1997. – P. 442.
- [110] Понтрягин, Л.С. О статистическом рассмотрении динамических систем / Л.С. Понтрягин, А.А. Андронов, А.А. Витт // ЖЭТФ. – 1933. – Т. 3. – N. 3. – С. 165-180.
- [111] Hanggi, P. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers / P. Hanggi, P. Talkner, M. Borkovec // Rev. Mod. Phys. – 1990. – V. 62. – N. 2. – P. 251-341.
- [112] Steinhardt, P.J. Bond-orientational order in liquids and glasses / P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28. – N. 2. – P. 784-805.
- [113] Байдаков, В.Г. Метастабильные продолжения линий фазовых равновесий и особые точки простого вещества / В.Г. Байдаков, С.П. Проценко // ЖЭТФ. – 2006. – Т. 130. – N. 6. – С. 1014-1026.
- [114] Baidakov, V.G. Thermal and caloric equations of state for stable and metastable Lennard-Jones fluids: I. Molecular-dynamics simulations / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, Z.R. Kozlova // Fluid Phase Equilib. – 2008. – V. 263. – N. 1. – P. 55-63.
- [115] Baidakov, V.G. Cavitation and crystallization in a metastable Lennard-Jones liquid at negative pressures and low temperatures / V.G. Baidakov, K.S. Bobrov, A.S. Teterin // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 135. – N. 5. – P. 054512(4).
- [116] Davidchack, R.L. Simulation of the hard-sphere crystal-melt interface / R.L. Davidchack, B.B. Laird // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – N. 22. – P. 9452-9462.
- [117] Crystal-melt interfacial free energies in metals: fcc versus bcc / D.Y. Sun, M. Asta, J.J. Hoyt, et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – N. 2. – P. 020102(4).
- [118] Laird, B.B. Direct calculation of the crystal-melt interfacial free energy via molecular dynamics computer simulation / B.B. Laird, R.L. Davidchack // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – N. 38. – P. 17802-17812.
- [119] Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзуллин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
- [120] Байдаков, В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей / В.Г. Байдаков. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. – 374 с.

- [121] Baidakov, V.G. Surface tension of helium-oxygen and helium-ethane solutions / V.G. Baidakov, I.I. Sulla // *International Journal of Thermophysics*. – 1995. – V. 16. – N. 4. – P. 909-927.
- [122] Байдаков, В.Г. Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение ксенона / В.Г. Байдаков, Г.Н. Муратов, К.В. Хвостов // *Журнал физической химии*. – 1981. – Т. 55. – N. 11. – С. 2941-2943.
- [123] Metastable extension of the liquid-vapor phase equilibrium curve and surface tension / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, Z.R. Kozlova, G.G. Chernykh // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – N. 21. – P. 214505(9).
- [124] Honeycutt, J.D. The effect of periodic boundary conditions on homogeneous nucleation observed in computer simulations / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – V. 108. – N. 6. – P. 535-538.
- [125] Wedekind, J. New method to analyze simulations of activated processes // J. Wedekind, R. Strey, D. Reguera // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – N. 13. – P. 134103(7).
- [126] Auer, S. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids / S. Auer, D. Frenkel // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120. – N. 6. – P. 3015-3029.
- [127] Байдаков, В.Г. Достижимый перегрев жидкого этана. / В.Г. Байдаков, А.М. Каверин, И.И. Сулла // *Теплофизика высоких температур*. – 1989. – Т. 27. – N. 2. – С. 410-412.
- [128] Kashchiev, D. Forms and applications of the nucleation theorem / D. Kashchiev // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – N. 1. – P. 014502(14).
- [129] Wilemski, G. Volumes of critical bubbles from the nucleation theorem / G. Wilemski // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – N. 11. – P. 114507(4).
- [130] Wang, H. Homogeneous and heterogeneous nucleation of Lennard-Jones liquids / H. Wang, H. Gould, W. Klein // *Phys. Rev. E*. – 2007. – V. 76. – N. 3 – P. 031604(9).