Казанский Федеральный
УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ

Особенности зарождения и роста кристаллических структур в переохлажденных жидкостях

Докладчик: студент 3 курса КФУ Яруллин Д.Т.
Научный руководитель: к. ф.-м. н. Галимзянов Б.Н.

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Казань, 2017

Актуальность

- Существует необходимость в оценке характеристик зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядоченных системах, находящихся в метастабильном состоянии.

- Экспериментальные методы структурного анализа не позволяют провести точную оценку характеристик нуклеации на начальном этапе фазовых переходов.

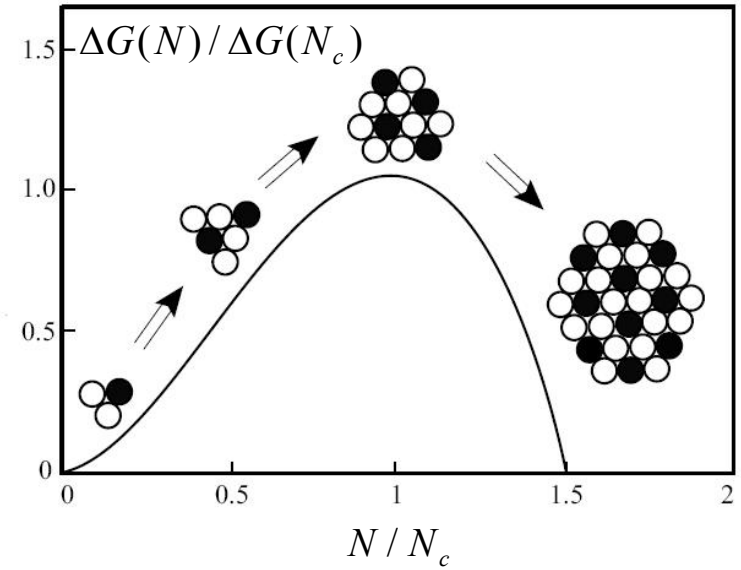
- Каким образом применение термостата при моделировании методом молекулярной динамики влияет на структуру зародышей новой фазы и на скорость их роста?

Цель работы: изучение механизмов структурного упорядочения в переохлажденных жидкостях и стеклах при различных условиях термостатирования.

Задачи:

- Кластерный и структурный анализ результатов молекулярно-динамических расчетов.
- Расчет характеристик кристаллического зародышеобразования при различных температурах и условиях термостатирования.
- Оценка влияния условий термостатирования на кинетику кристаллизации модельной переохлажденной жидкости и стекольной системы.

Классическая теория зародышеобразования

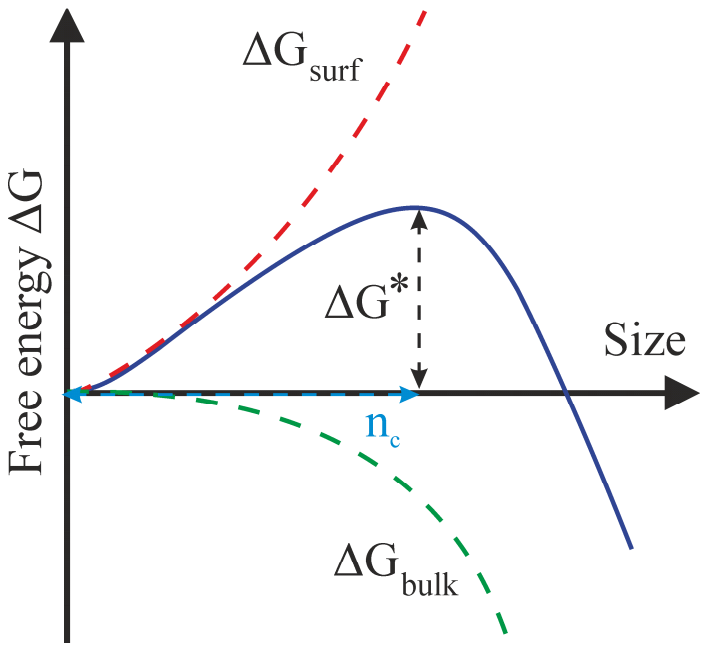


$$\Delta G(N) = \Delta G_{bulk}(N) + \Delta G_{surf}(N)$$

$$\Delta G(N) = -|\Delta\mu| N + \alpha_S N^{2/3}$$

$$\alpha_S = (36\pi)^{1/3} \sigma_S \rho^{-2/3}$$

Свободная энергия, необходимая для формирования зародыша *N*-размера



$$\frac{d\Delta G(N)}{dN} = |\Delta\mu| \left[\left(\frac{N_c}{N} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

$$N_c = \left(\frac{2}{3} \frac{\alpha_s}{|\Delta\mu|} \right)^{1/3}$$ **- критический размер**

R. Becker, W. Doring, Ann. Phys. 24, 719 (1935).
D. Kashchiev / Nucleation: Basic Theory with Applications (Butterworth Heinemann: Oxford, U.K., 2000).
V.M. Fokin et al., J. Non-Cryst. Solids 2006, 352, 2681-2714.

Метод молекулярной динамики

Ключевой идеей метода молекулярной динамики является численное решение классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц.

Уравнения движения

$m\ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i,$ r_i - координата частицы

$m\dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i,$ p_i - импульс частицы

$i = 1,2,\ldots,N$ - количество частиц

$\vec{F}_i = -\sum_{j>i}^{N} \nabla U(\vec{r}_{ij})$ U - энергия межчастичного взаимодействия

Интегрирование уравнений движения

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{p}_i(t)\frac{\Delta t}{m} + \vec{F}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2m}$$

$$\vec{p}_i(t+\Delta t/2) = \vec{p}_i(t) + \vec{F}_i(t)\frac{\Delta t}{2}$$

$$\vec{p}_i(t+\Delta t) = \vec{p}_i(t+\Delta t/2) + \vec{F}_i(t+\Delta t)\frac{\Delta t}{2}$$

$\Delta t \longleftarrow$ временной шаг ($\Delta t \approx 10^{-15}\,c$)

Наличие координат и импульсов всех частиц позволяет извлечь практически любую информацию о рассматриваемой системе

B.J. Alder, T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)
A. Rahman Phys. Rev. A **136**, A405 (1964); L. Verlet Phys. Rev. **159**, 98 (1967)
D. Frenkel, and B. Smit *Understanding Molecular Simulation* (San Diego: Academic Press, 2001)

Термостатирование

Для удержания температуры системы на определённом заданном значении используются термостаты.

Термостат Нозе-Гувера

$$m\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \lambda\vec{p}$$

$$\dot{\lambda} = \frac{1}{Q_T}\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\dot{\overrightarrow{p_i^2}}}{2m} - 3Nk_BT_{ext}\right)$$

$$Q_{T_{opt}} \cong 3Nk_BT_{ext}\tau_r^2$$

τ_r –время структурной релаксации системы

Для LJ системы $\tau_r^2 \cong 0{,}01 * \tau^2$

$Q_{T_{opt}}$- Оптимальное значение параметра термостата

T_{ext}- заданное значение температуры

M.P. Allen and D.J Tildesley. *Computer simulations of liquids* (Oxford: Clarendon Press, 1987)
D. Frenkel, and B. Smit *Understanding Molecular Simulation* (San Diego: Academic Press, 2001)

Детали моделирования

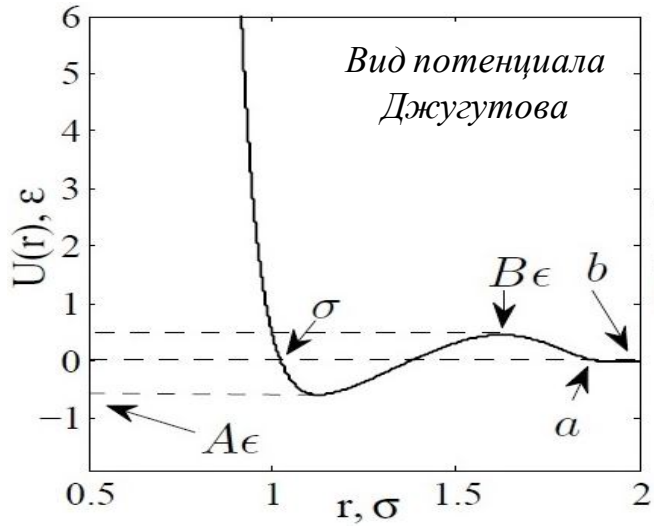
Параметры исследуемой системы

Используемый потенциал: потенциал Джугутова (Dz)

[M. Dzugutov et al., Phys. Rev. A **38**, 3609 (1988);
J. Roth Phys. Rev. B **72**, 014125 (2005)]

$$U_{Dz}(r_{ij}) = A\left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)^{-m} - B\right]\exp\left(\frac{c}{r_{ij}-a}\right)\Theta(a-r_{ij}) + B\exp\left(\frac{d}{r_{ij}-b}\right)\Theta(b-r_{ij})$$

$$A = 5.82,\ B = 1.28,\ a = 1.87,\ b = 1.94,\ c = 1.1,\ d = 0.27,\ m = 16$$

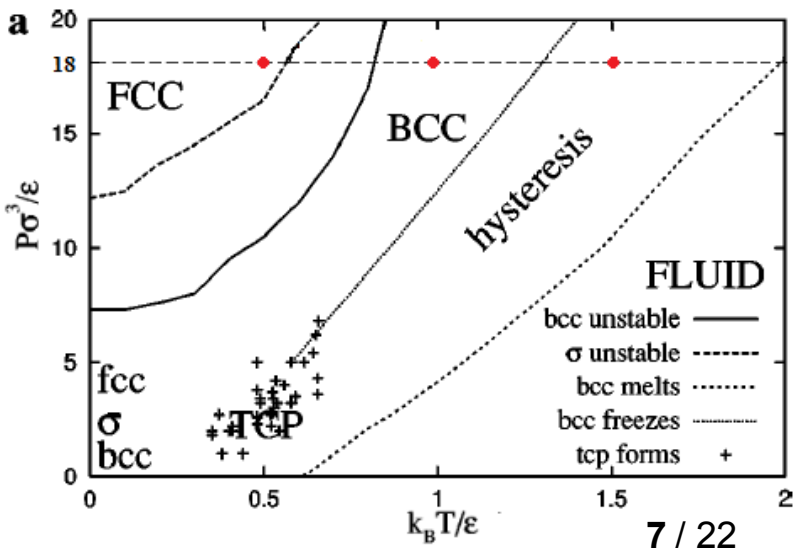


Число частиц:	20172	Временной шаг $\Delta t = 0.005\tau, \tau \cong 10^{-12} c$
Давление:	$18\ \varepsilon/\sigma^3$	В леннард-джонсовских единицах

Температура системы : $T = 0.5\ \varepsilon/k_B,\ 1.0\ \varepsilon/k_B,\ 1.5\ \varepsilon/k_B$

Температура стеклования : $T_g \cong 1.08\ \varepsilon/k_B$

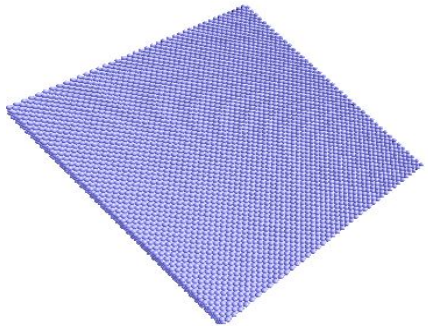
J Roth, AR Denton *Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential* Physical Review E, **61**(6),6845(2000)



Приготовление образцов

Образцы системы для исследования были приготовлены следующим образом:

Изначальные координаты частиц были заданы в виде кристаллической решетки с ГЦК симметрией.



Начальная конфигурация системы

Затем система была нагрета до температуры 3.0 ε/k_B, что соответствует жидкости, а затем приведена в состояние термодинамического равновесия при давлении $18\varepsilon/\sigma^3$.

Используемые условия термостатирования

- Термостат отключен
  - $Q_T = \frac{1}{10} Q_{T_{opt}}$
  - $Q_T = Q_{T_{opt}}$
  - $Q_T = 10 Q_{T_{opt}}$

$$Q_{T_{opt}} \cong 3Nk_B T_{ext} \tau_r^2$$

$T, \varepsilon/k_B$	0.5	1.0	1.5
	~40	~75	~100
	~400	~750	~1000
	~4000	~7500	~10000

Жидкий образец был охлаждён со скоростью $\sim 10^{13} K/c$ до температур 0.5 ε/k_B, 1.0 ε/k_B , 1.5 ε/k_B при постоянном давлении 18 ε/σ^3

Для каждой температуры был проведён кластерный и структурный анализ при различных условиях термостатирования

Кластерный анализ, основанный на расчете параметров локального ориентационного порядка

P. Steinhardt, D. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B 28, 784 (1983)

Локальное окружение частиц

$$q_i(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} | q_{lm}(i) |^2 \right)^{1/2},$$

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$$

$$q_6(i) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^{6} \left| \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2 \right)^{1/2}$$

$i = 1, 2, \ldots, N$

$n_b(i)$ – число ближайших соседей ***i***-ой частицы

Неупорядоченная система: $q_6(i) < 0.4$

ГЦК: $q_6(i) \in [0.52; 0.55]$

ГПУ: $q_6(i) \in [0.45; 0.46]$

θ_{ij} и φ_{ij} – полярные и азимутальные углы

$Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ – сферические гармоники

Усреднение по образцу

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^{6} \left| \frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^{N} n_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}$$

Неупорядоченная система: $Q_6 \to 0$

$Q_6^{(ГПУ)} = 0.4848,$ $Q_6^{(ГЦК)} = 0.5745$

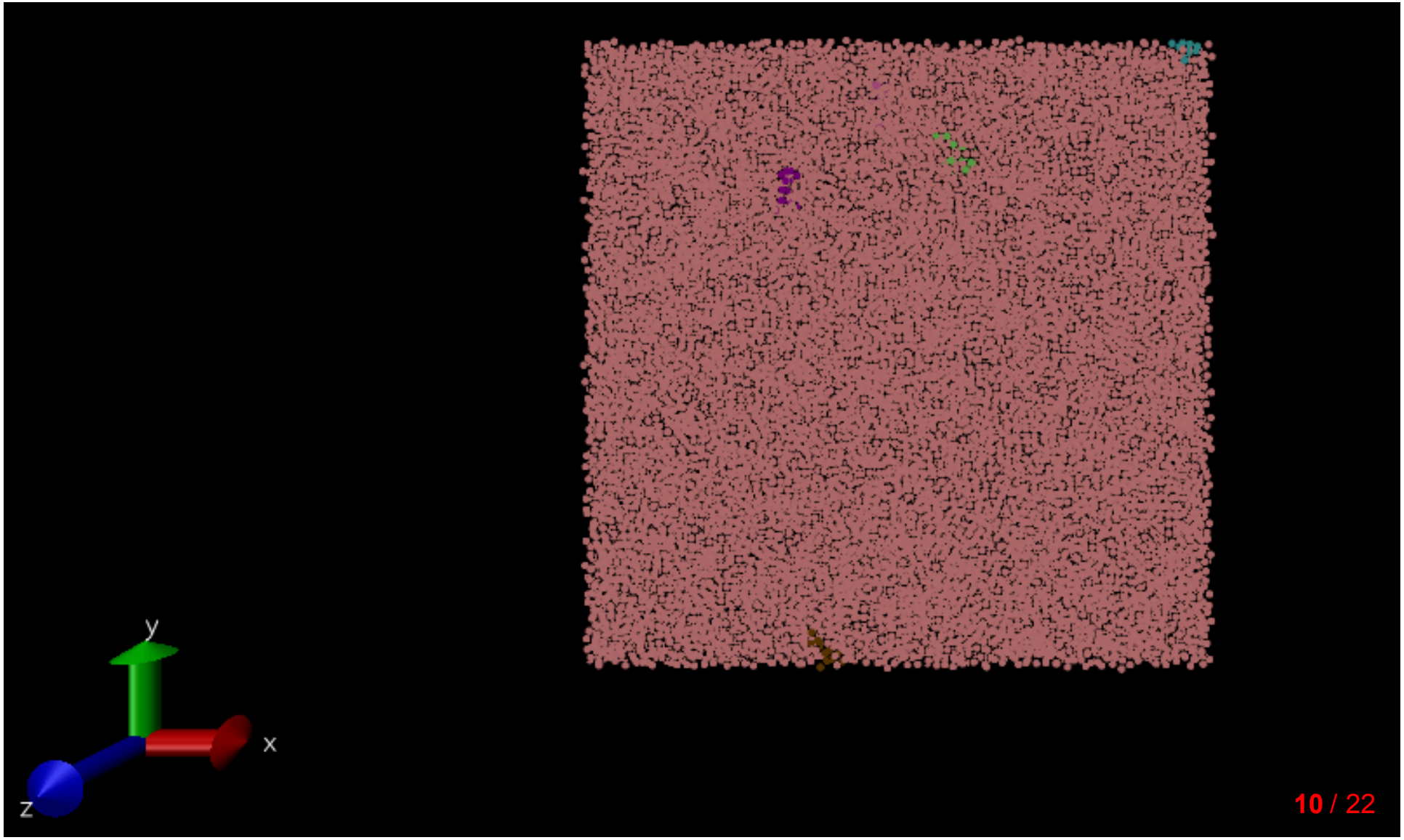
$Q_6^{(БЦК)} = 0.5106,$ $Q_6^{(ОЦК)} = 0.3536$

Коррелированность в расположении частиц

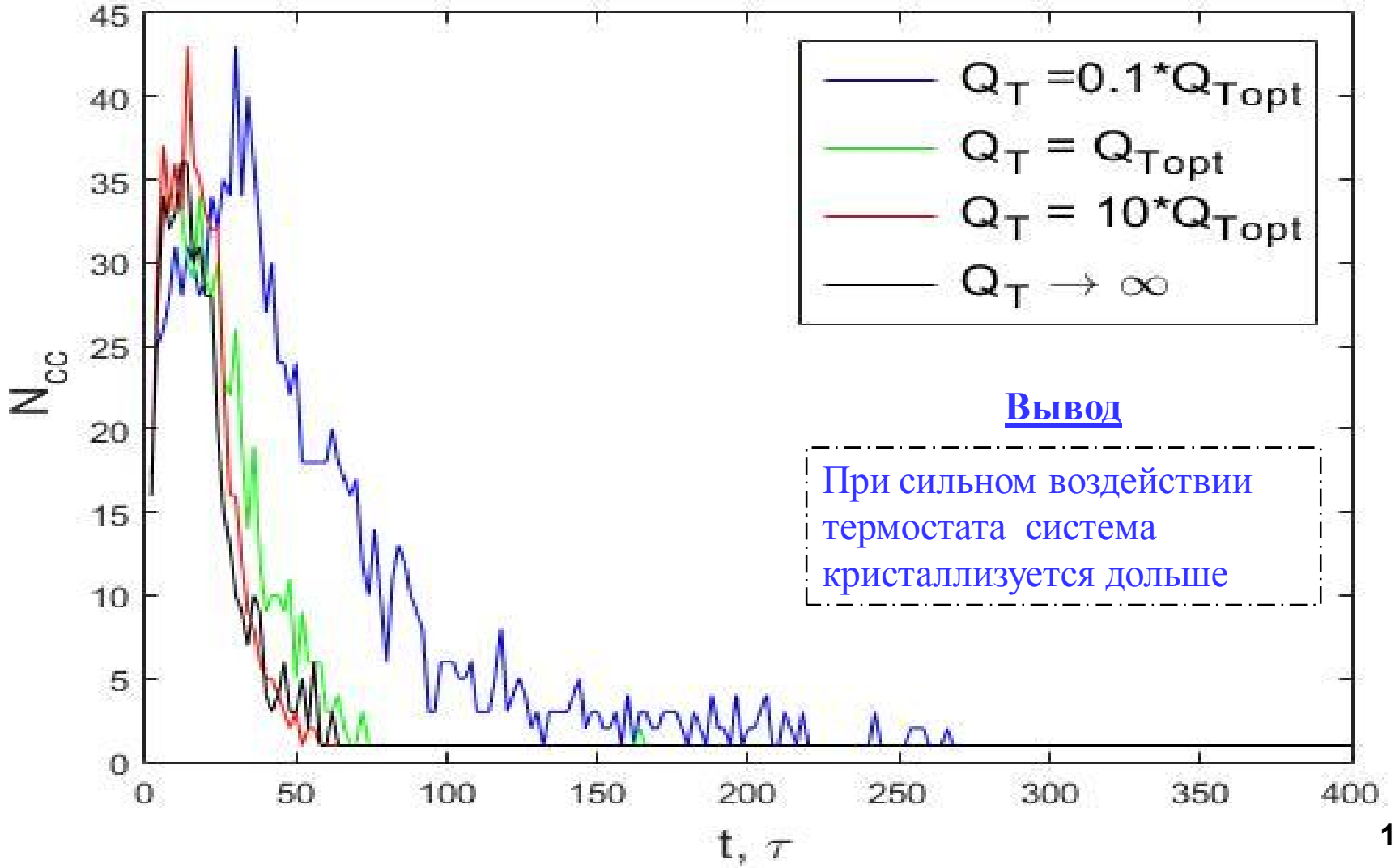
$$\left| \sum_{m=-6}^{6} q_{6m}(i) q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad q_{6m}^*(j) = q_{6m}(j) \left[\sum_{m=-6}^{6} |q_{6m}(j)|^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

P. ten Wolde, M. Ruiz-Montero, and D. Frenkel Phys. Rev. Lett. 75, 2714 (1995)

Визуализация происходящей кристаллизации системы



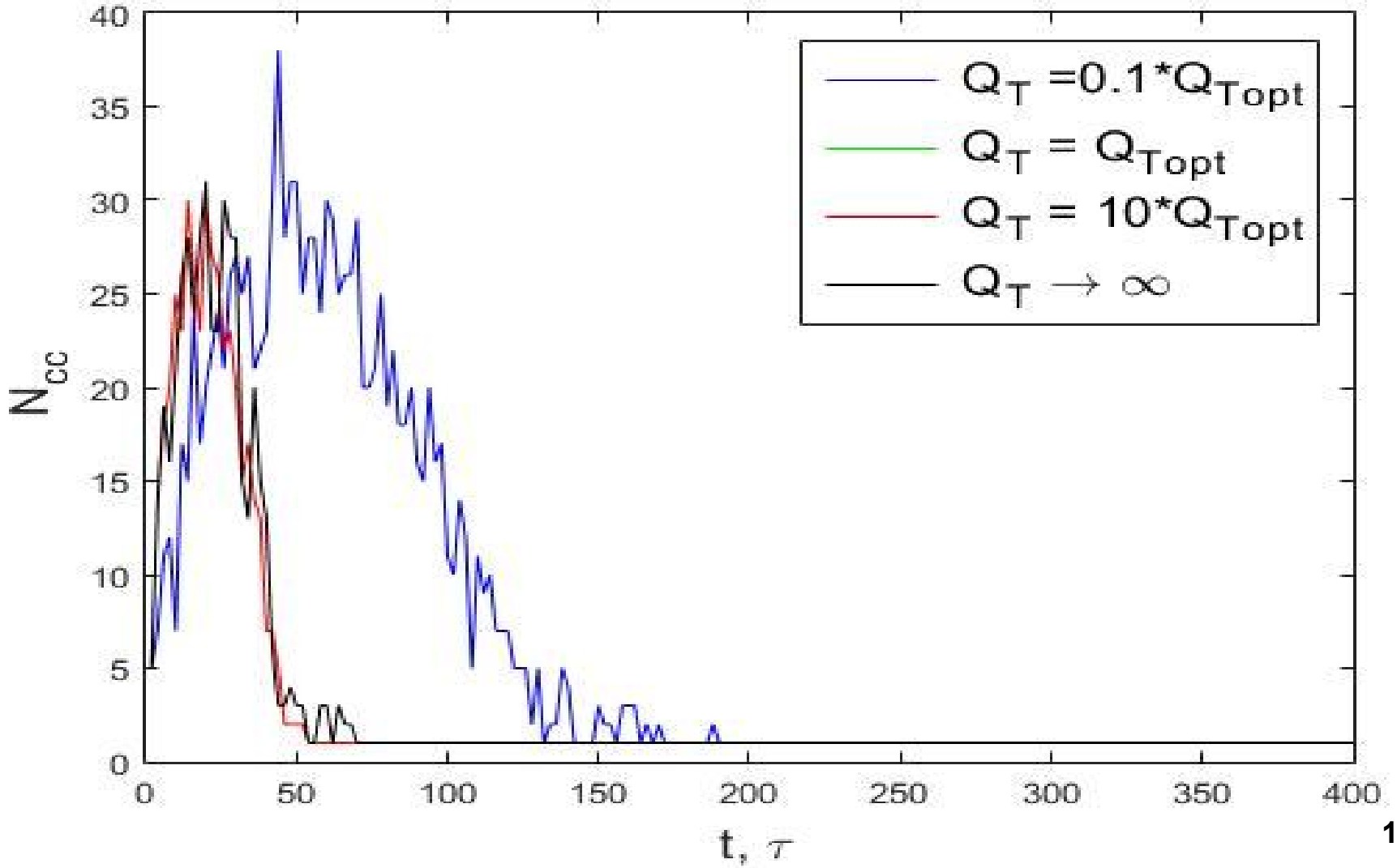
Временная зависимость количества кристаллических зародышей в системе при $T = 0{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



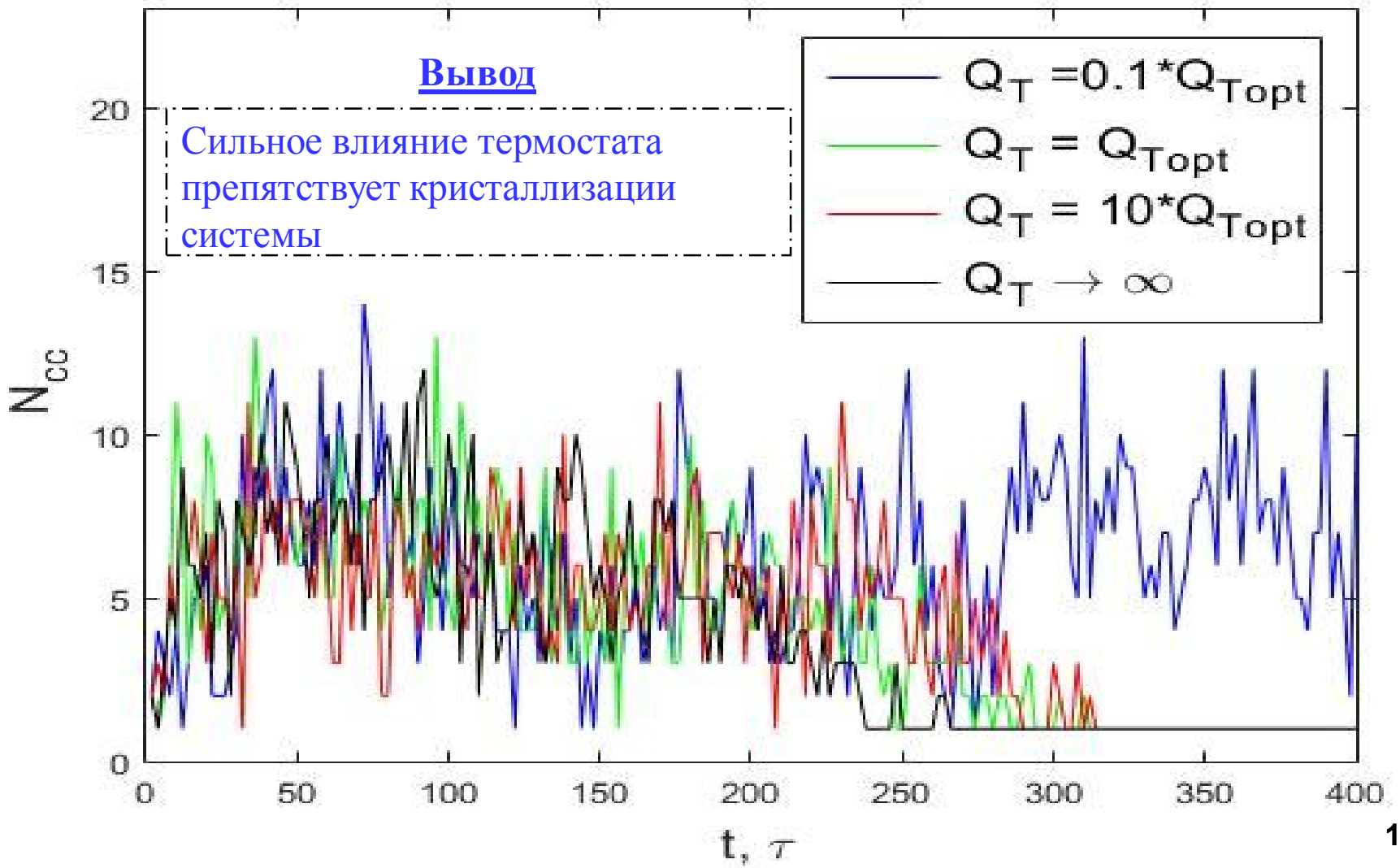
Вывод

При сильном воздействии термостата система кристаллизуется дольше

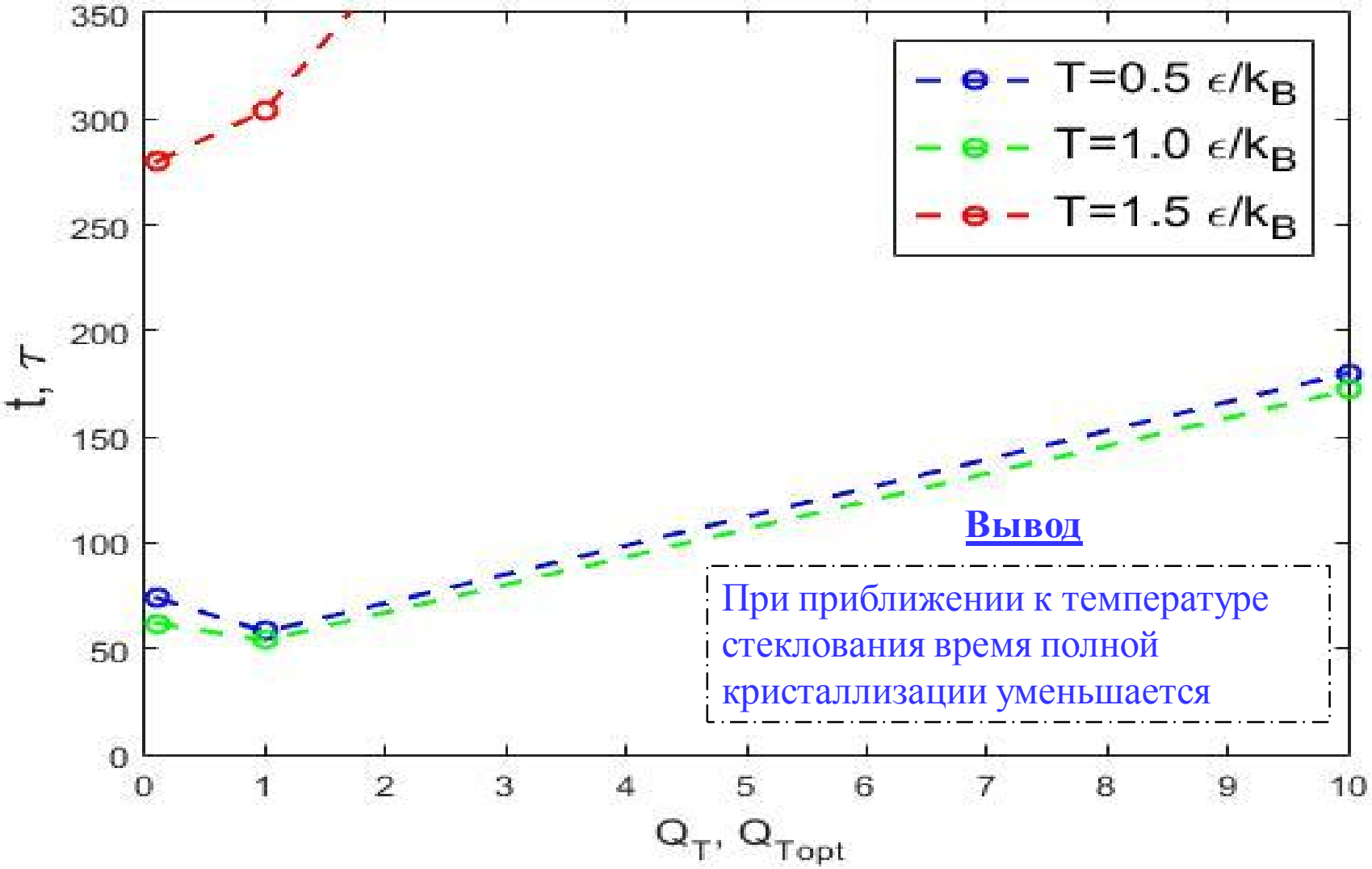
Временная зависимость количества кристаллических зародышей в системе при $T = 1{,}0\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



Временная зависимость количества кристаллических зародышей в системе при $T = 1{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



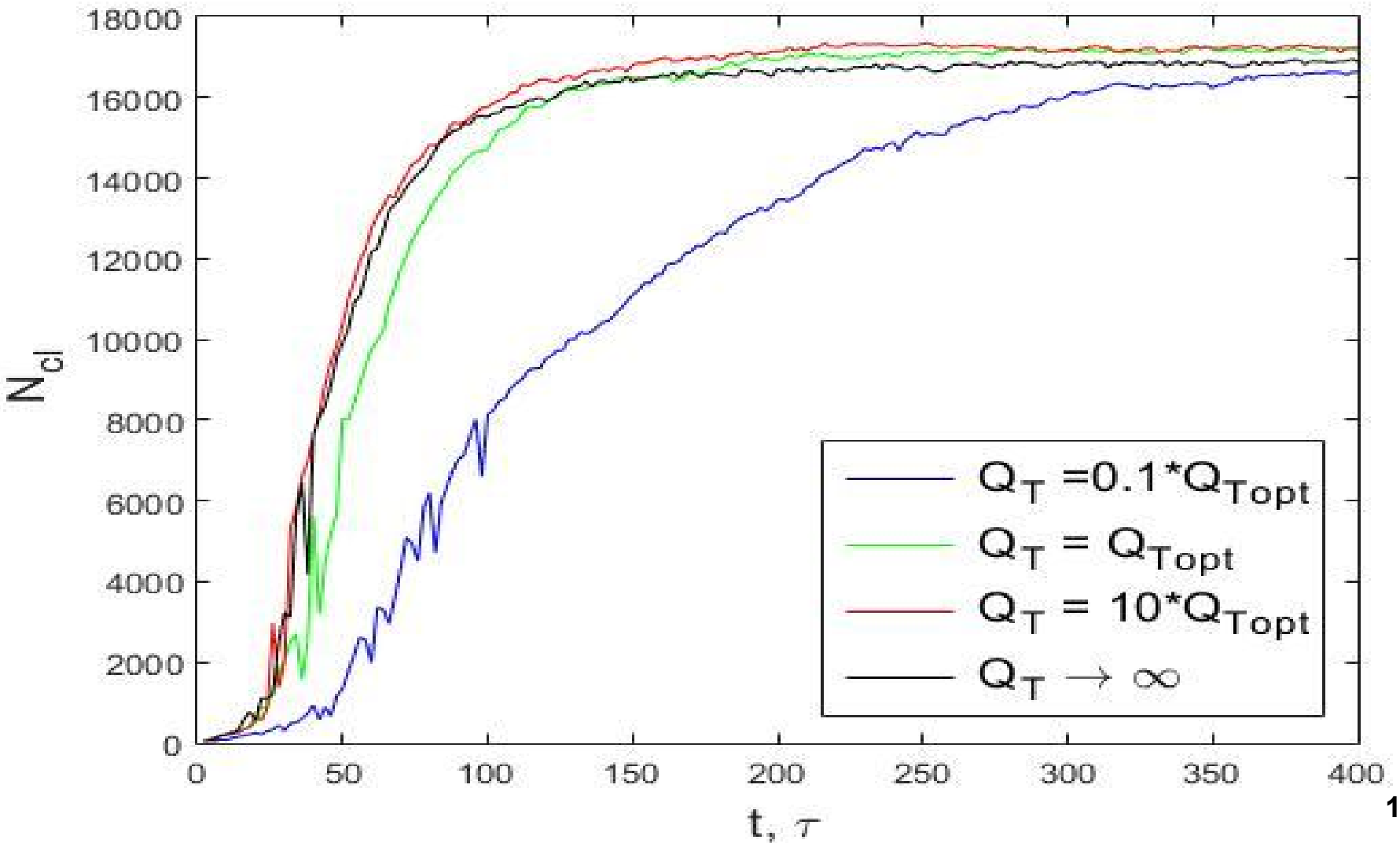
Зависимость времени полной кристаллизации системы от значений параметра Q_T



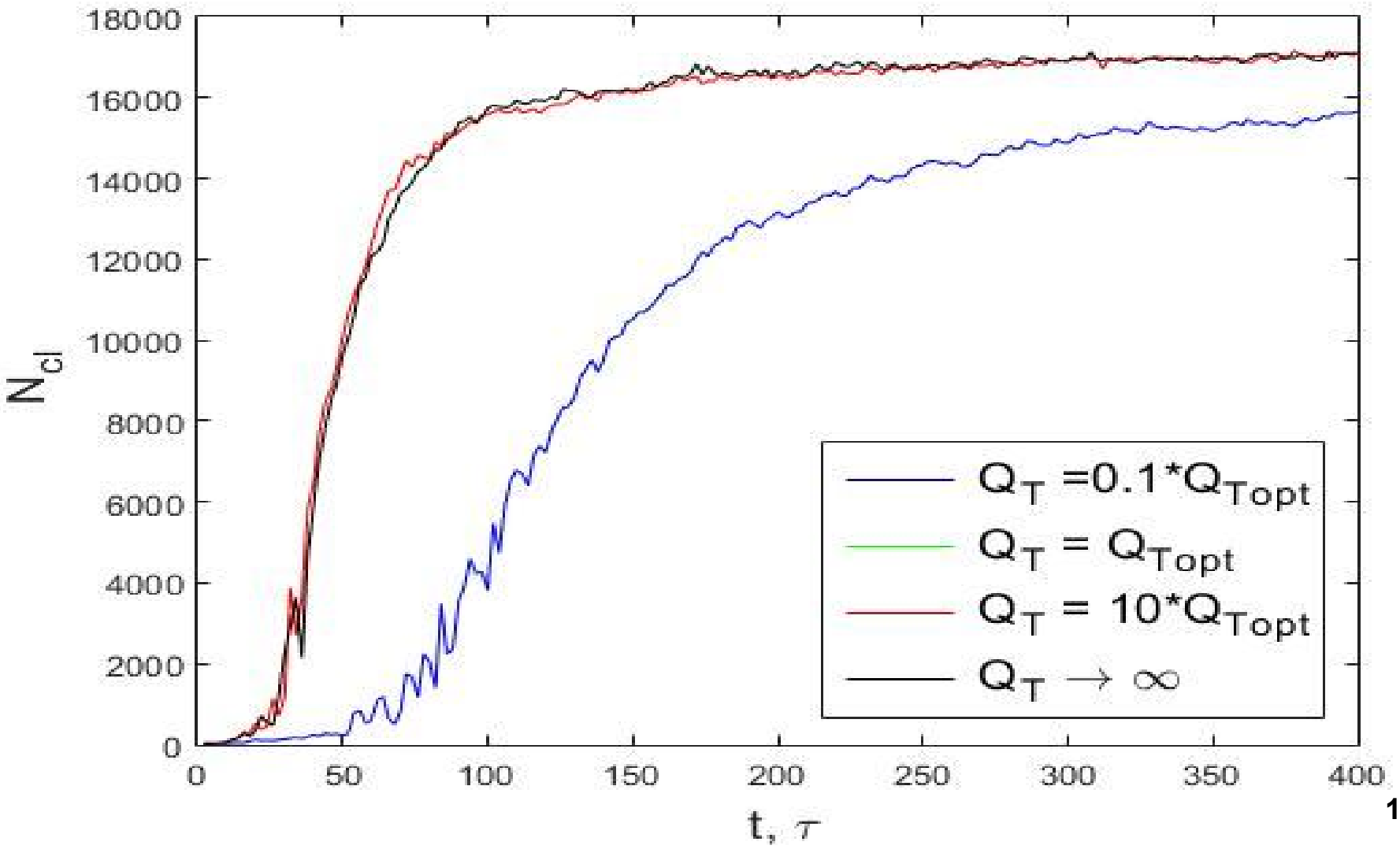
Вывод

При приближении к температуре стеклования время полной кристаллизации уменьшается

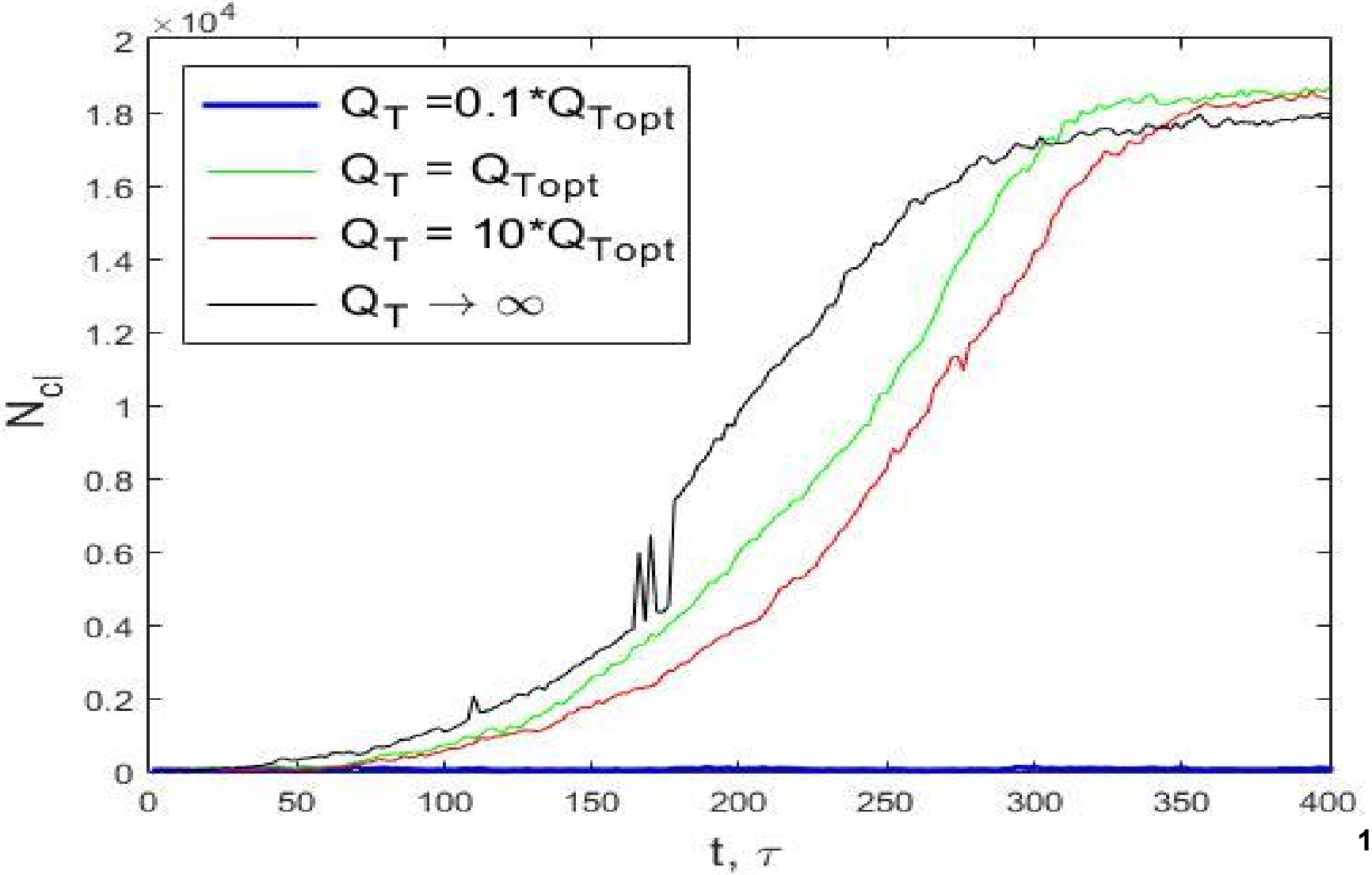
Временная зависимость размера самого большого зародыша в системе при $T = 0{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



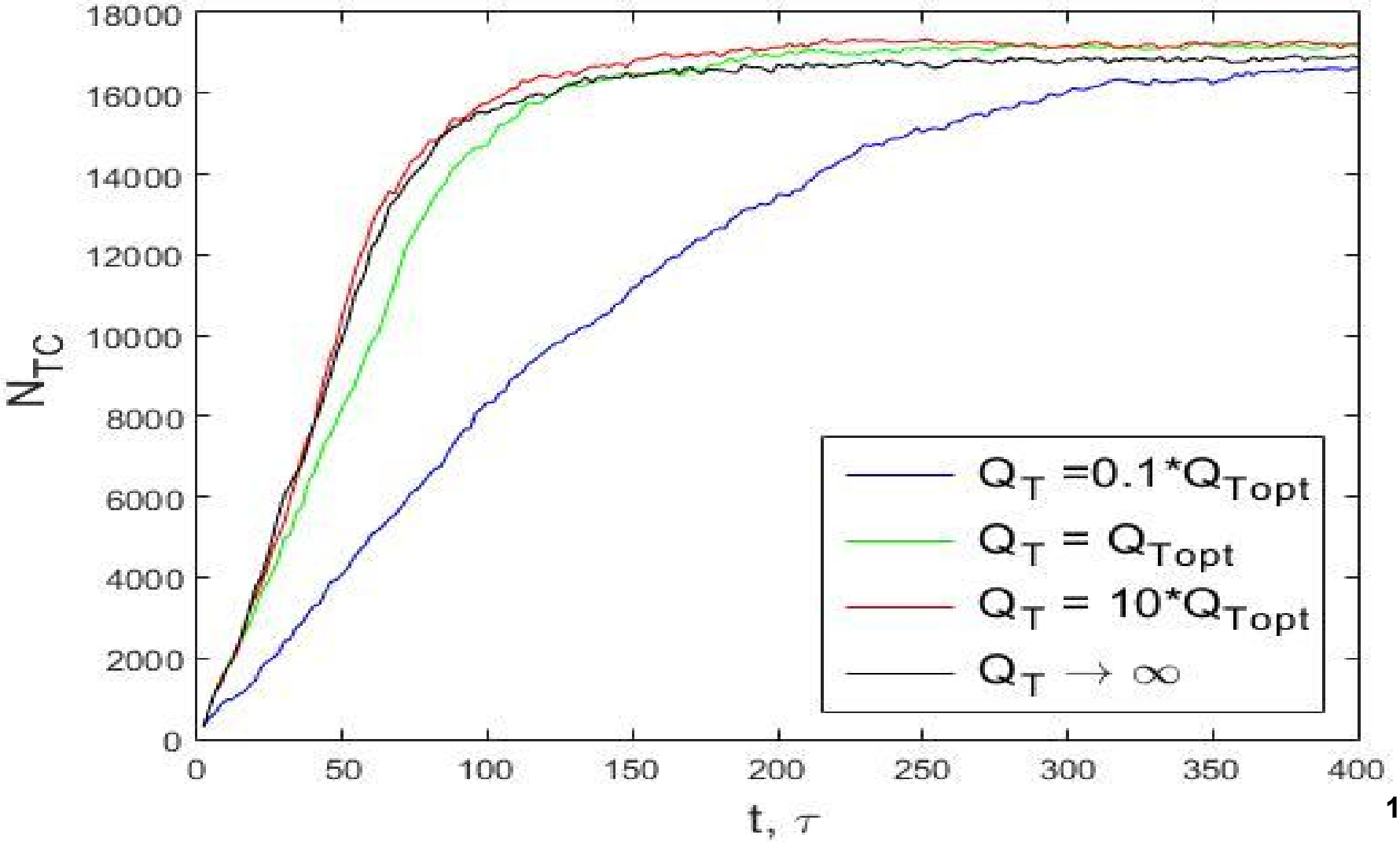
Временная зависимость размера самого большого зародыша в системе при $T = 1{,}0\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



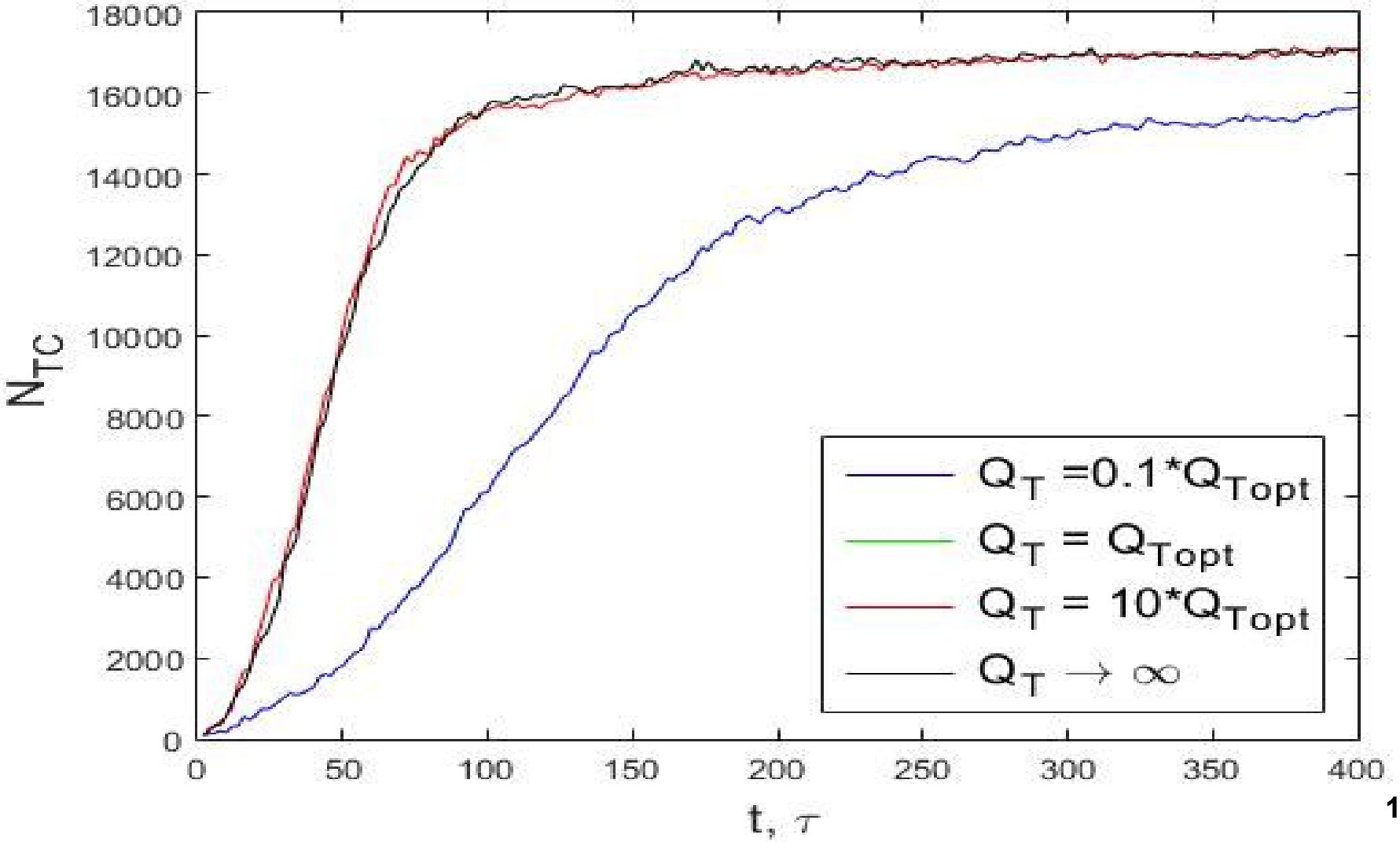
Временная зависимость размера самого большого зародыша в системе при $T = 1{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



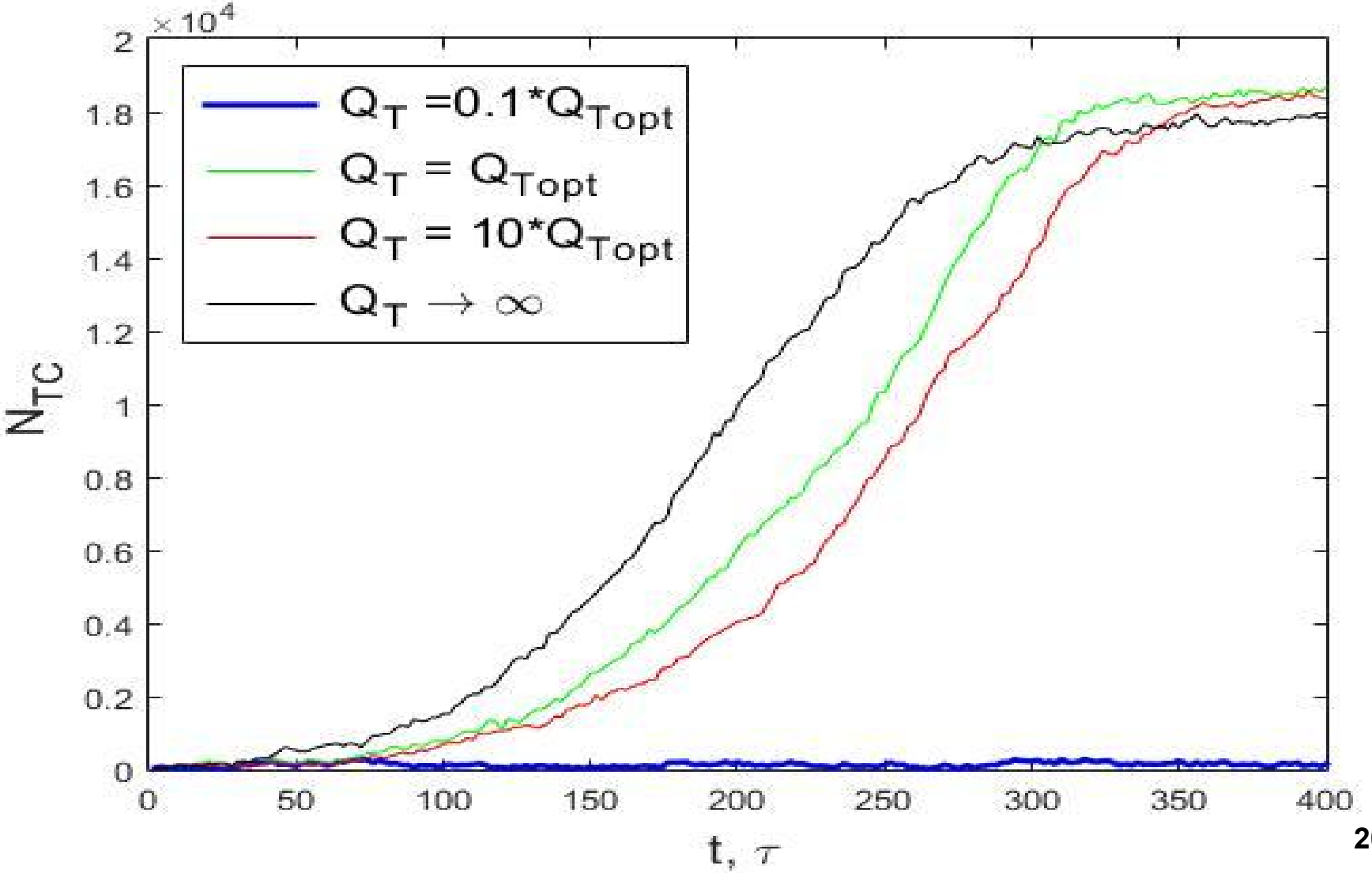
Временная зависимость участвующих в зародышеобразовании частиц в системе при $T = 0{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



Временная зависимость участвующих в зародышеобразовании частиц в системе при $T = 1{,}0\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



Временная зависимость участвующих в зародышеобразовании частиц в системе при $T = 1{,}5\varepsilon/k_B$ и при различных значениях термостата Q_T



Выводы

- В случае переохлаждённой жидкости сильное влияние термостата препятствует кристаллизации, а слабое влияние – наоборот – положительно влияет на рост кристаллических структур.

- Чем ближе рассматриваемая температурная точка находится к точке плавления, тем сильнее сказывается влияние термостата на кинетике кристаллизации системы.

- Чем меньше термостат влияет на систему , тем быстрее происходит кристаллизация стекольной системы.

Спасибо за внимание