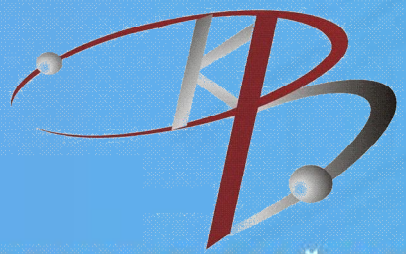


КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Характеристики кристаллизации модельных стекол в области больших переохлаждений

Галимзянов Булат Наилевич

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра вычислительной физики

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. Мокшин А.В.

Казань, Россия

Актуальность работы:

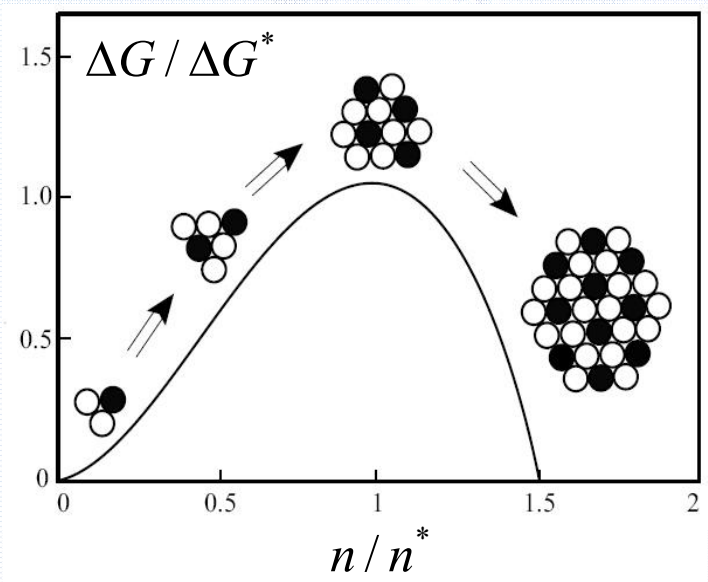
связана с исследованием механизмов структурного упорядочения и численной оценкой критических параметров кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стеклах.

В настоящей работе будет показан один из способов решения задач, связанных с описанием поведения температурных зависимостей нуклеационных параметров при глубоких переохлаждениях.

Исследование нуклеационных процессов будет выполнено на основе современных методов компьютерного моделирования равновесной молекулярной динамики.

Механизмы кристаллизации стекол (основные этапы нуклеации)

Одна из важных задач физики конденсированного состояния связана с определением механизмов зарождения очагов новой фазы в сильно переохлажденных аморфных жидкостях - **стеклах**.



ΔG - свободная энергия, необходимая для образования зародыша размером ***n***.

Переход стекольной фазы в более упорядоченное состояние сопровождается появлением кристаллических зародышей - **кластеров**.

Скорость нуклеации зависит от количества возникших «жизнеспособных» зародышей, называемых **критическими**, способных преодолеть термодинамический **нуклеационный барьер** ΔG^* (в рамках классической теории нуклеации)**.**

Самый первый появившийся критический зародыш характеризуется размером n_c и **временем ожидания первого появления** τ_1.

D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).
V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids **352**, 2681 (2006).
V. I. Kalikmanov, *Nucleation Theory* (New York: Springer, 2013).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Детали моделирования равновесной молекулярной динамики

Рассматривались две разные модельные стеклоформирующие системы:

1) Однокомпонентная система ***Джугутова*** (**Dz**):

$$U(r^*)/\varepsilon = A(r^{*-m} - B)\exp\left(\frac{c}{r^* - a}\right)\Theta(a - r^*) + B\exp\left(\frac{d}{r^* - b}\right)\Theta(b - r^*)$$

$$r^* = r/\sigma,\ A = 5.82,\ B = 1.28,\ m = 16,\ a = 1.87,\ b = 1.94,\ c = 1.1,\ d = 0.27$$

2) Бинарная система ***Леннард-Джонса (bLJ)***, состоящая из частиц A (80%) и B (20%) сорта :

$$U_{\alpha\beta}^{bLJ}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{6}\right] \qquad \alpha, \beta = \{A, B\}$$

$$\varepsilon_{BB} = 0.5\varepsilon_{AA},\ \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB},\ \sigma_{BB} = 0.8\sigma_{AA},\ \sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2,\ \sigma_{AA} = 1\sigma,\ \varepsilon_{AA} = 1\varepsilon$$

Физические величины измеряются в LJ единицах, где: σ - размер частицы (атома или молекулы), ε - энергия связи между частицами, τ - время. Температура и давление измеряются в безразмерных приведенных единицах ε/k_B и ε/σ^3 соответственно.

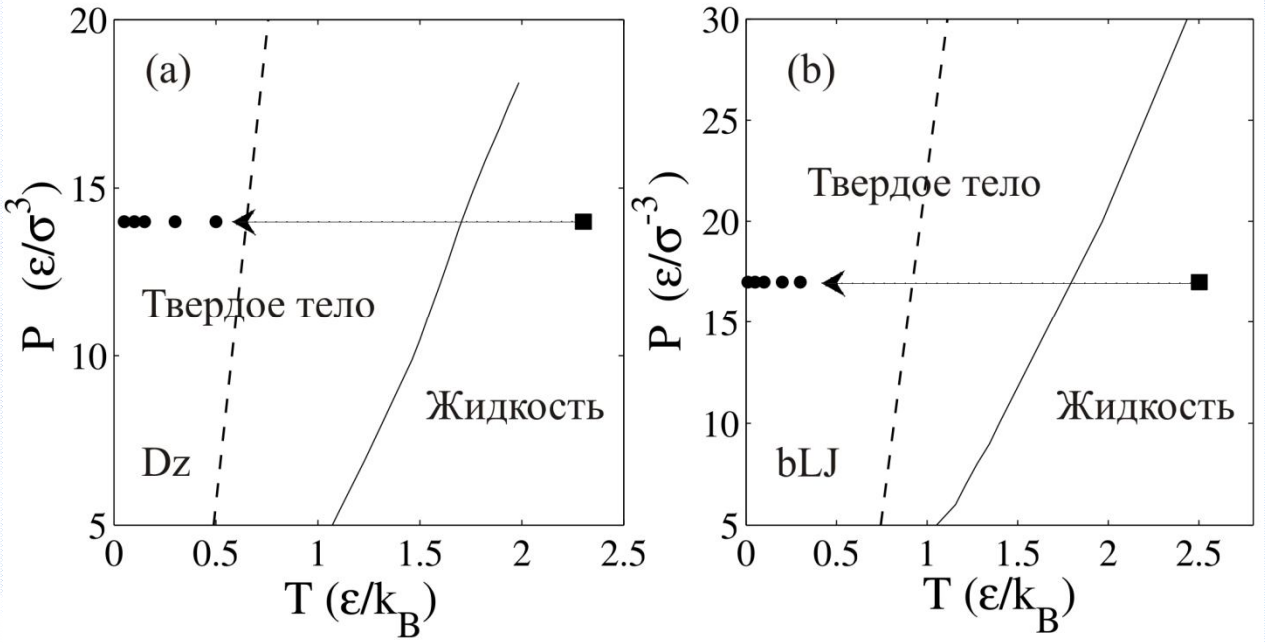
J.S. Rowlinson, *Liquid and Liquid Mixtures* (Butterworths, London, 1969).
M. Dzugutov, Phys. Rev. A **46**, R2984 (1992).
A.V. Mokshin and J.-L. Barrat, Phys. Rew. E **82**, 021505 (2010).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Детали моделирования равновесной молекулярной динамики

Равновесные фазовые диаграммы для Dz и bLJ систем:

Скорость охлаждения:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0.001\varepsilon/(k_B\tau)$$



Параметры системы:

Dz: $N = 7000,\ \rho = 0.86\sigma^{-3},\ P = 14\varepsilon/\sigma^3,\ T \in [0.05, 0.5]\varepsilon/k_B,\ T_m \approx 1.51\varepsilon/k_B,\ T_g \approx 0.65\varepsilon/k_B$

bLJ: $N = 7000,\ \rho = 1.2\sigma^{-3},\ P = 17\varepsilon/\sigma^3,\ T \in [0.01, 0.3]\varepsilon/k_B,\ T_m \approx 1.65\varepsilon/k_B,\ T_g \approx 0.92\varepsilon/k_B$

N - число частиц	T - температура системы
ρ - численная плотность системы	T_m - температура плавления
P - давление	T_g - температура стеклования

J.S. Rowlinson, *Liquid and Liquid Mixtures* (Butterworths, London, 1969).
M. Dzugutov, Phys. Rev. A **46**, R2984 (1992).
A.V. Mokshin and J.-L. Barrat, Phys. Rew. E **82**, 021505 (2010).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Кластерный анализ

Для идентификации частиц, образующих кристаллическую фазу, был применен кластерный анализ на основе метода расчета параметров ориентационного порядка Стейнхардта-Нельсона.

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}), \quad i = 1,2,\ldots,N$$

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

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

$n_b(i)$ - число соседей частицы ***i*** (ближайшее окружение)

$$\left| \sum_{m=-6}^{6} q_{6m}(i) q_{6m}^{*}(j) \right| > 0.5$$

Частица ***i*** считается входящей в кристаллический кластер, если она имеет корреляцию с частицей ***j*** из ближайшего окружения.

Было получено распределение ***n(t)***, которое характеризует **эволюцию размера самого крупного кристаллического зародыша**.

P.J. Steinhardt, D.R. Nelson and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 2 (1983).
P. ten Wolde, M. Ruiz-Montero and D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **75**, 2714 (1995).
S. Auer and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **120**, 3015 (2004).
A.V. Mokshin and J. -L. Barrat, J. Chem. Phys. **130**, 034502 (2009).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Определение нуклеационных параметров

Метод среднего времени первого появления (СВПП-метод) параметра порядка, характеризующего нуклеационный процесс.

На основе распределения ***n(t)*** определяется среднее время первого появления кластера размером ***n*** усредненного по ***M*** численным экспериментам:

$$\tau_1(n) = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}\tau_k(n)$$

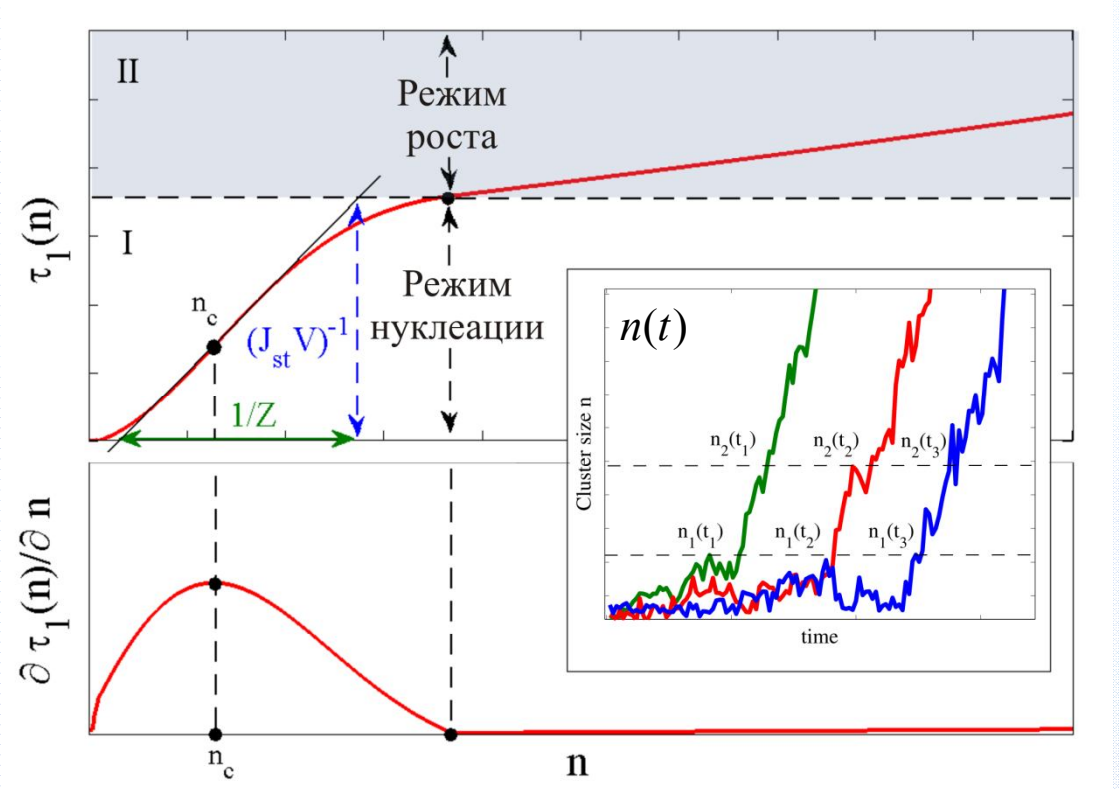
$$Z = J_{st}V\left.\frac{\partial\tau_1(n)}{\partial n}\right|_{n=n^*}$$

$$\frac{\Delta G^*}{k_BT} = 3\pi(n_cZ)^2$$

Z - параметр Зельдовича

V - объем системы

J_{st} - скорость нуклеации



Схематическое изображение использования СВПП метода.

A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, J.-L. Barrat, Phys. Rev. E **87**, 062307 (2013).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **140**, 024104 (2014).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Метод масштабирования температурных зависимостей

В абсолютной температурной шкале величины T_g и T_m зависят от типа системы и от способа его приготовления (например, T_g зависит от скорости охлаждения жидкого расплава при приготовлении стекол).

$$\widetilde{T} = \left[\frac{0.5 - \frac{T_g^2}{T_m^2}}{1 - \frac{T_g}{T_m}}\right]\left(\frac{T}{T_g}\right) + \left[\frac{\frac{T_g}{T_m} - 0.5}{\frac{T_m}{T_g} - 1}\right]\left(\frac{T}{T_g}\right)^2$$

Это соотношение позволяет преобразовать абсолютную температурную шкалу T в приведенную $\widetilde{T}$ -шкалу, где все температурные точки для всех систем являются одинаковыми.

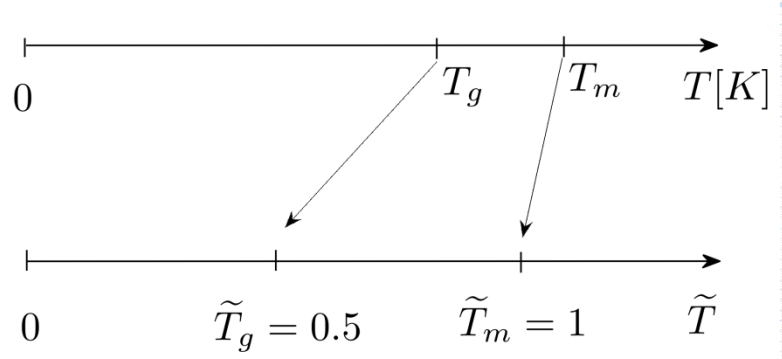
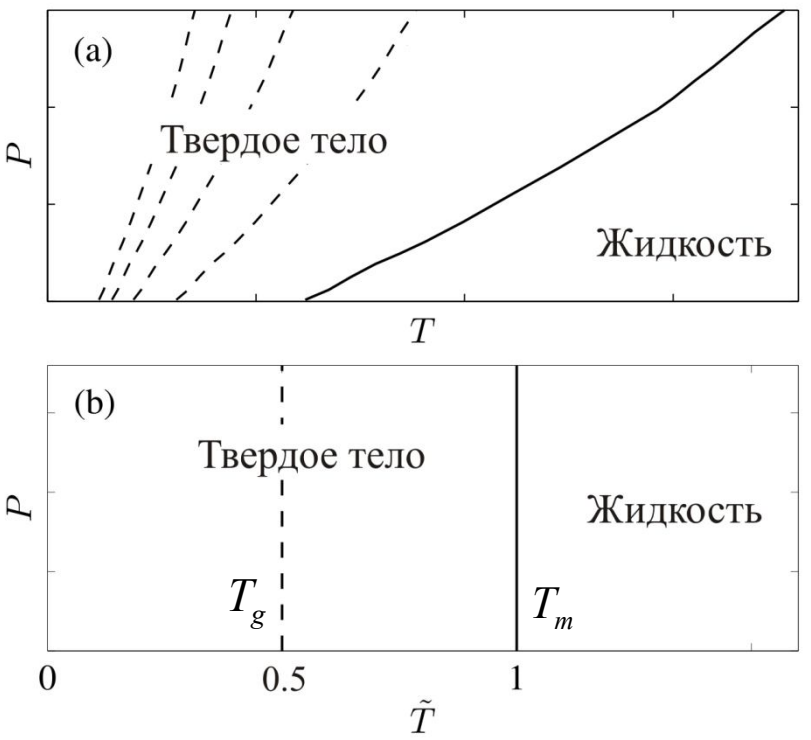


Схема преобразования абсолютной шкалы в приведенную шкалу $\widetilde{T}$.

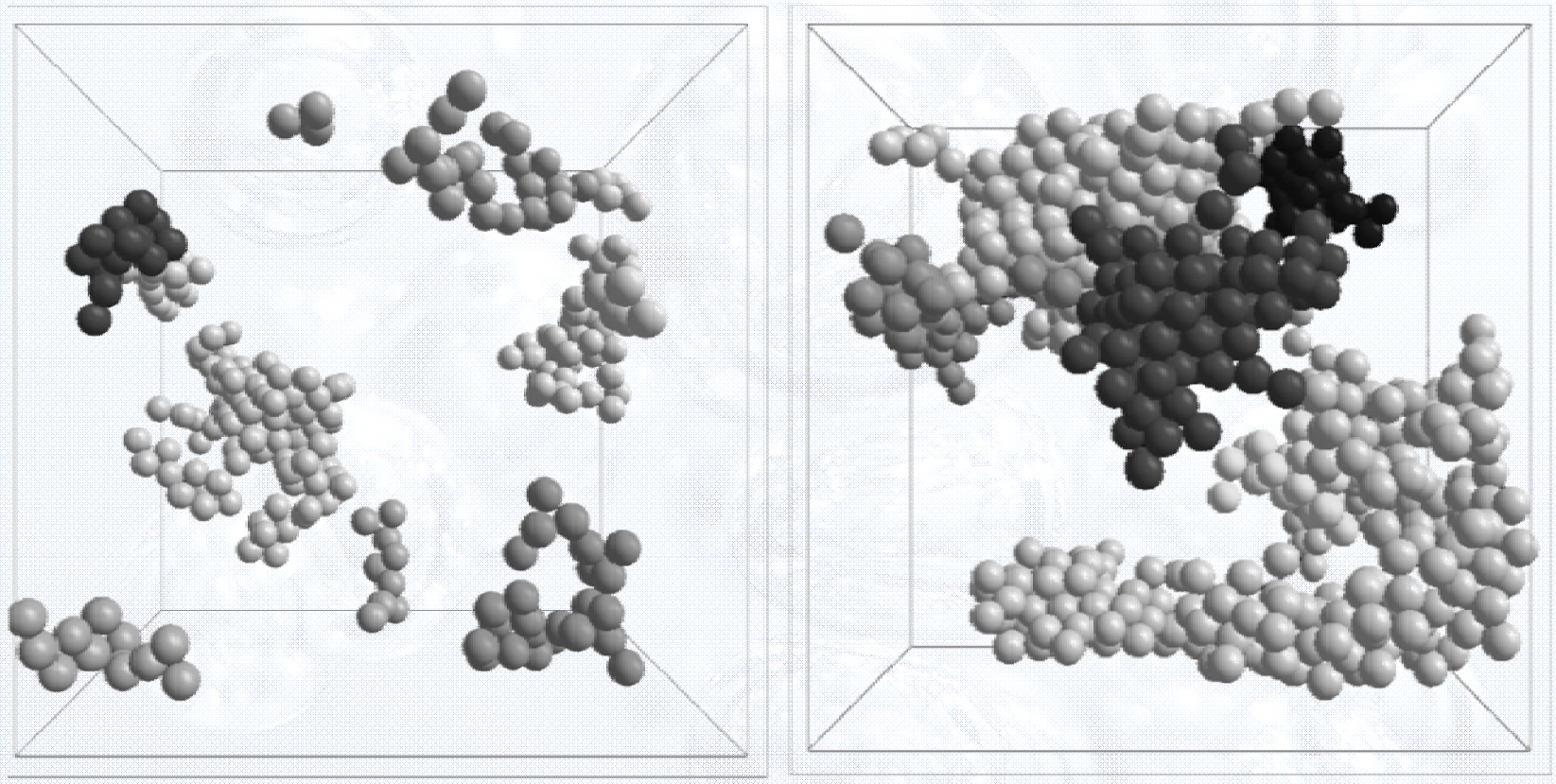


Преобразование условной фазовой диаграммы:
(a) – до масштабирования,
(b) – после масштабирования.

B. N. Hale and M. Thomason, Phys. Rev. Lett. **105**, 046101 (2010).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Основные результаты: процессы зародышеобразования

Установлено, что в модельных стекольных системах фазовый переход начинается с появлением локализованных очагов в виде кластеров новой фазы, распределенных равномерно в объеме всей системы.



Трехмерные мгновенные снимки конфигураций частиц Dz системы, образующих упорядоченную структуру. Слева: в момент времени $t = 150\tau$. Справа: при $t = 400\tau$.

A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

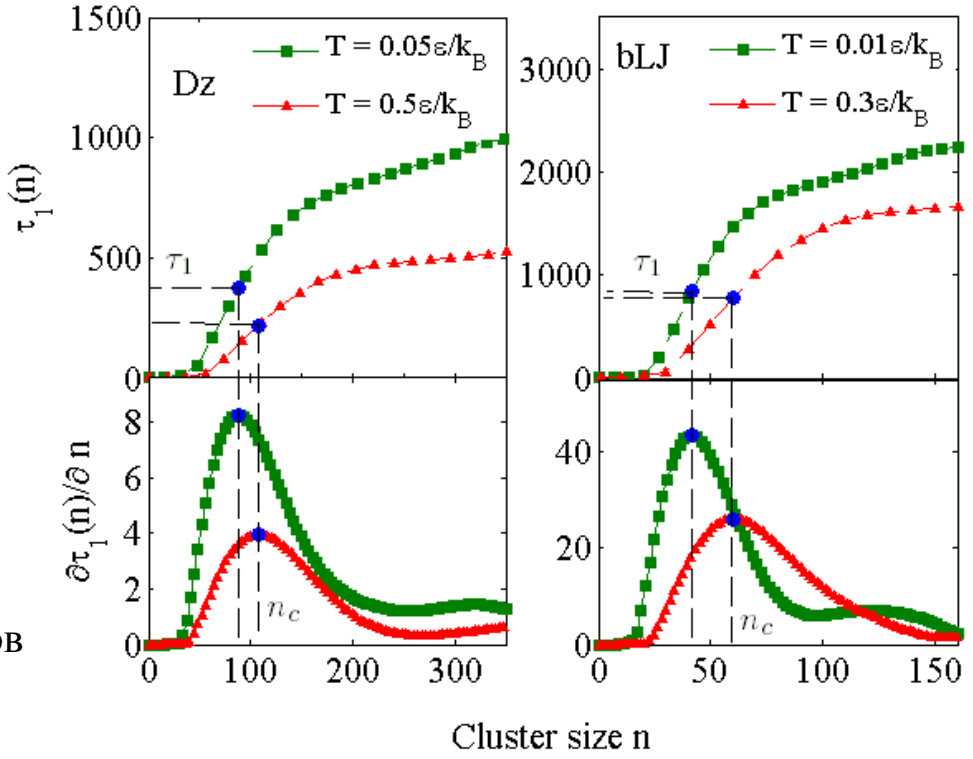
Основные результаты: нуклеационные параметры

В рамках СВПП метода были оценены численные значения основных параметров, характеризующих процессы нуклеации и роста кристаллических зародышей в Dz и bLJ стеклах.

	T	$\widetilde{T}$	n_c	$\tau_1\,[\tau]$	Z	$\Delta G/(k_BT)$
	0.05	0.046	88 ± 6	372 ± 60	0.0141	14.39 ± 2.69
	0.1	0.091	92 ± 5	340 ± 55	0.0134	14.29 ± 2.17
Dz	0.15	0.13	96 ± 5	305 ± 40	0.0127	14.05 ± 2.04
	0.3	0.26	105 ± 6	250 ± 40	0.0116	13.88 ± 2.19
	0.5	0.42	108 ± 5	220 ± 30	0.0112	13.69 ± 1.76
	0.01	0.0047	42 ± 3	843 ± 90	0.0282	13.18 ± 2.18
	0.05	0.023	55 ± 3	820 ± 80	0.0213	12.89 ± 1.96
bLJ	0.1	0.047	57 ± 4	800 ± 75	0.0205	12.84 ± 2.31
	0.2	0.096	58 ± 4	795 ± 75	0.0201	12.82 ± 2.24
	0.3	0.15	59 ± 4	785 ± 60	0.0198	12.81 ± 2.26

Численные значения нуклеационных параметров при различных температурах.

Численное значение величины τ_1 является конечным. Это свидетельствует о том, что процессы зародышеобразования не прекращаются даже в области больших переохлаждений.



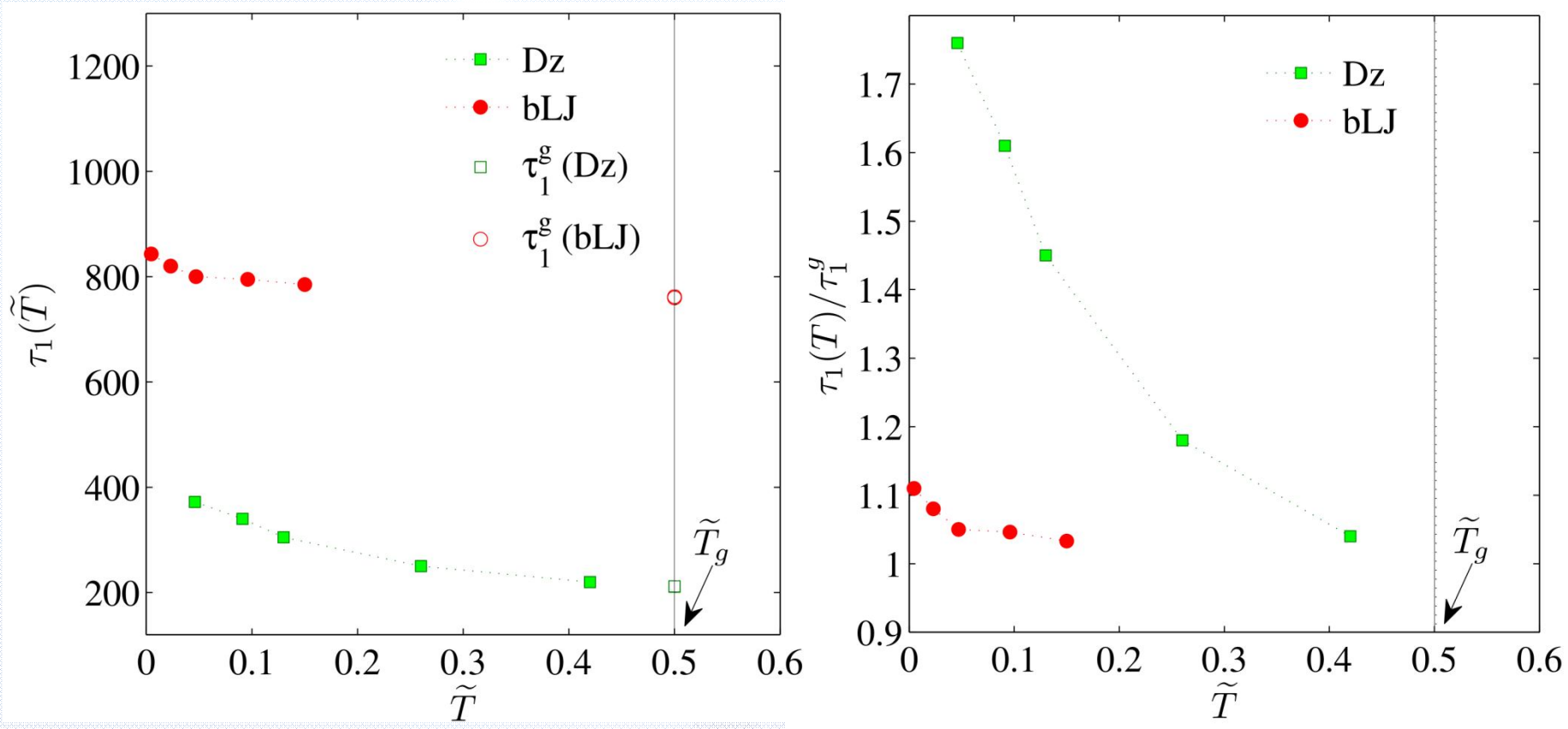
СВПП кривые, полученные для Dz и bLJ стекол при различных температурах.

Процесс кристаллизации модельных стекол Dz и bLJ является активационным.

A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Основные результаты: нуклеационные параметры

Вводим обозначение $\tau_1(\widetilde{T})/\tau_1^g$, где τ_1^g - время появления самого первого критического зародыша при температуре $T = T_g$ (или при $\widetilde{T}_g = 0.5$).

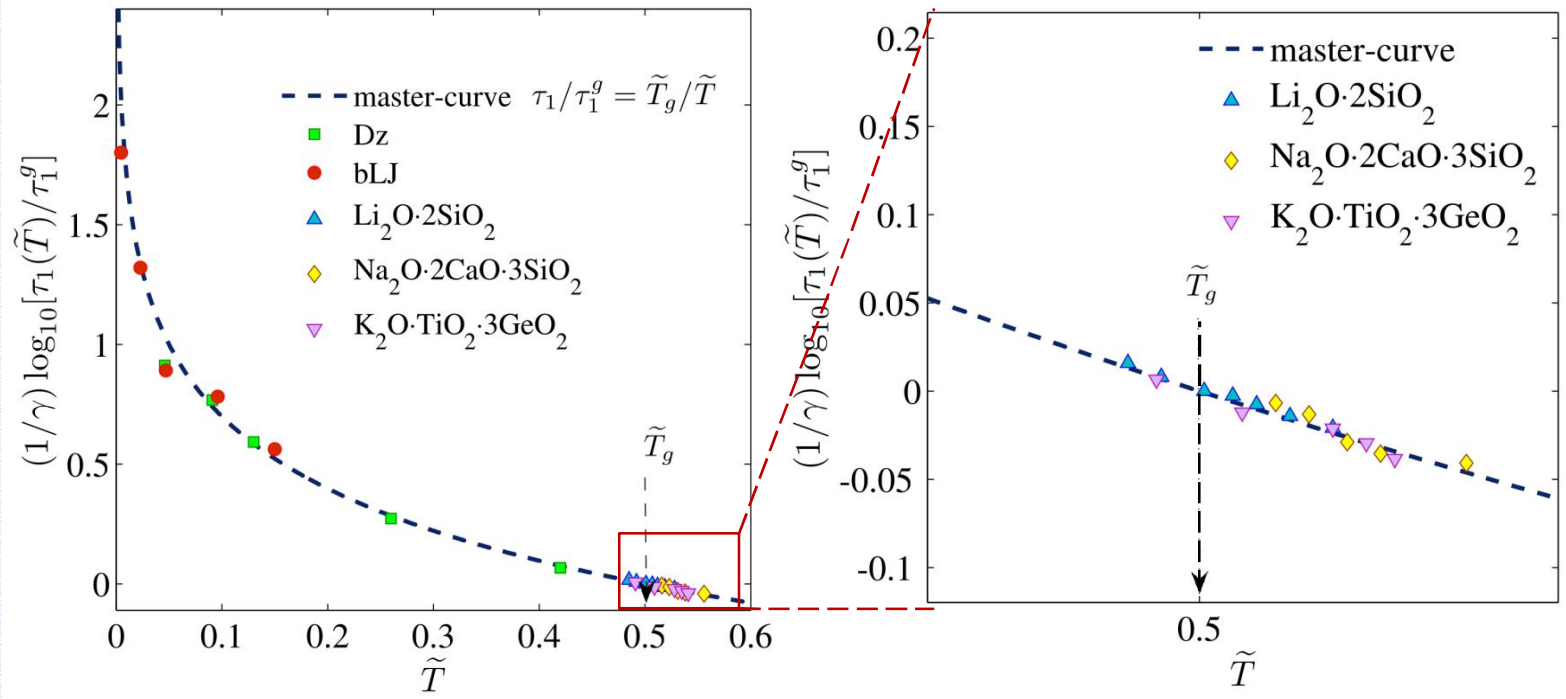


Процессы нуклеации в однокомпонентной Dz системе происходят быстрее, чем в бинарной системе bLJ.

A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Основные результаты: нуклеационные параметры

Величина $\tau_1(\widetilde{T})/\tau_1^g$, представленная в десятичной логарифмической шкале:



Система	T_m	T_g	T_g/T_m	τ_1^g	γ
Dz (при $P = 14\,\epsilon/\sigma^3$)	$1.51\,\epsilon/k_B$	$0.62\,\epsilon/k_B$	0.43	$211\,\tau$	0.27
bLJ (при $P = 17\,\epsilon/\sigma^3$)	$1.65\,\epsilon/k_B$	$0.92\,\epsilon/k_B$	0.56	$760\,\tau$	0.025
$Li_2O{\cdot}2SiO_2$	1286 K	720 K	0.56	1869 c	70
$Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$	1549 K	821 K	0.53	5150 c	50
$K_2O{\cdot}TiO_2 \cdot 3GeO_2$	1308 K	824 K	0.63	990 c	30

A.A. Cabral, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids **343**, 85 (2004).
V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids **352**, 2681 (2006).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

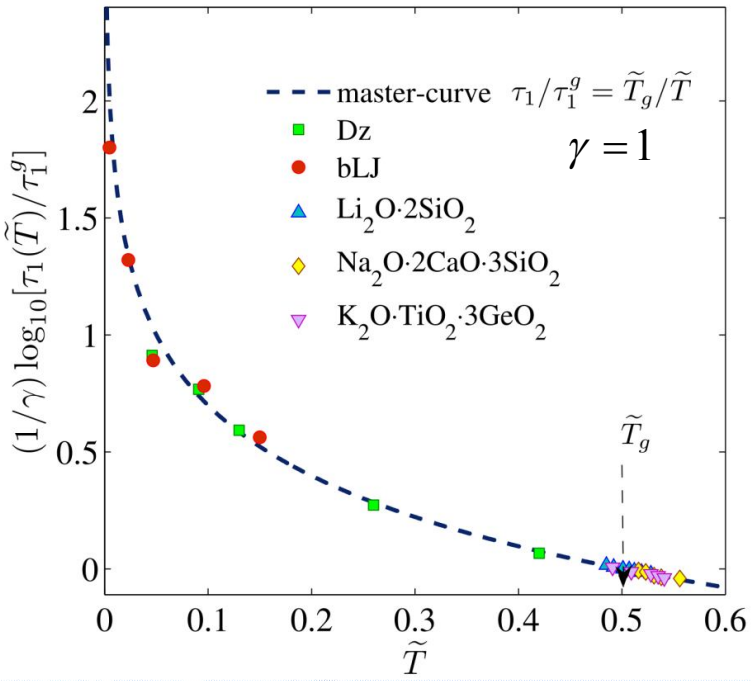
Основные результаты: универсальность в поведении нуклеационных параметров

Удалось выявить наличие универсальности в поведении нуклеационных параметров как в результатах численного моделирования, так и «экспериментальных» данных.

$$\frac{\tau_1(\widetilde{T})}{\tau_1^g} = \left(\frac{\widetilde{T}_g}{\widetilde{T}}\right)^{\gamma}$$

Подгоночный параметр γ характеризует быстроту изменения величины $\tau_1(\widetilde{T})$ с изменением температуры системы.

Чем больше численное значение этого параметра, тем быстрее система совершает структурные перестройки в процессе фазового перехода.



Система	γ
Dz (при $P = 14\,\epsilon/\sigma^3$)	0.27
bLJ (при $P = 17\,\epsilon/\sigma^3$)	0.025
$Li_2O{\cdot}2SiO_2$	70
$Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}3SiO_2$	50
$K_2O{\cdot}TiO_2 \cdot 3GeO_2$	30

Поведение температурных зависимостей времени ожидания τ_1, полученных на основе моделирования и «эксперимента», подчиняется единому закону.

A.A. Cabral, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J. Non-Cryst. Solids **343**, 85 (2004).
V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, J. Non-Cryst. Solids **352**, 2681 (2006).
A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. **142**, 104502 (2015).

Основные выводы

- Установлено, что в модельных стекольных системах фазовый переход начинается с появлением локализованных очагов в виде кластеров новой фазы, распределенных равномерно в объеме всей системы.

- Численное значение времени ожидания является конечным. Процессы зародышеобразования в модельных стеклах не прекращаются даже в области больших переохлаждений.

- Процесс кристаллизации модельных стекол Dz и bLJ является активационным.

- Кристаллизация однокомпонентной Dz системы происходит быстрее, чем бинарной системы bLJ.

- Поведение температурных зависимостей времени ожидания, полученных на основе моделирования и эксперимента, подчиняется единому закону.

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Спасибо за внимание