

РАСЧЕТ БАРЬЕРА НУКЛЕАЦИИ И МЕЖФАЗНОЙ СВОБОДНОЙ
ЭНЕРГИИ ЗАРОДЫШЕЙ НОВОЙ ФАЗЫ МЕТОДОМ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ
МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2017 г. А. В. Мокшин^{1, 2*}, Б. Н. Галимзянов^{1, 2}

¹Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета

²Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау Российской академии наук, Москва

*E-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2016

В настоящей работе представлен подход к нахождению значений барьера нуклеации, а также межфазной свободной энергии (поверхностного натяжения), реализуемый в рамках моделирования молекулярной динамики структурных трансформаций систем, в частности процессов образования зародышей новой фазы. Основу подхода составляет метод термодинамического интегрирования, где ключевыми величинами являются траектории, характеризующие изменение потенциальной энергии, получаемые в результате независимых численных экспериментов. Важная особенность подхода – его применимость как к равновесным, так и к неравновесным ситуациям, а также возможность нахождения упомянутых термодинамических характеристик в случае, когда зародыши новой фазы имеют малые размеры и характеризуются сильной кривизной поверхности (границы раздела). В работе в качестве примеров представлены рассчитанные в рамках подхода температурные зависимости поверхностного натяжения зародышей капель воды при капельной нуклеации в водяном паре и барьера нуклеации при кристаллической нуклеации в двух различных модельных стекольных системах. Рассчитанные значения коэффициента поверхностного натяжения зародышей капель воды сравниваются с известными экспериментальными значениями.

Ключевые слова: термодинамическое интегрирование, молекулярная динамика, барьер нуклеации, свободная энергия, поверхностное натяжение.

DOI: 10.7868/S0207401X17060115

ВВЕДЕНИЕ

С развитием методов численного моделирования равновесных и неравновесных процессов в многочастичных системах актуальными становятся задачи, связанные с трактовкой результатов моделирования, а также с нахождением различных физических параметров рассматриваемых многочастичных систем [1–6]. Специфика моделирования *классической молекулярной динамики*, связанная с возможностью получения информации о траекториях и скоростях молекул (атомов) системы, естественным образом определила достаточно успешное применение этого метода моделирования для нахождения парных и многочастичных функций распределения, временных корреляционных функций и спектральных плотностей корреляционных функций, что позволило осуществлять сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, в частности по диэлектрической, нейтронной и рентгеновской спектроскопии [7, 8]. Тем не менее рас-

четы таких (термодинамических) параметров, как свободная энергия и конфигурационная энтропия, ассоциируются преимущественно с методами, реализуемыми на основе моделирования методом Монте-Карло [9], в котором учет и статистическая обработка возможных структурных конфигураций системы при заданных внешних условиях выполняются достаточно аккуратно. В качестве примеров можно привести метод моделирования Монте-Карло для марковской цепи с обменными репликами (replica exchange Markov chain Monte-Carlo sampling) [10] и метод зонтичной выборки (umbrella sampling), в котором моделирование Монте-Карло адаптируется к вычислению свободной энергии как функции некоторой реакционной координаты, параметра порядка, что позволяет определять так называемый энергетический ландшафт рассматриваемой системы [11, 12]. Сложности в нахождении свободной энергии в рамках моделирования Монте-Карло возникают в случае, когда в системе сильно выражены неравновесные эффекты [13].

Попытки адаптировать моделирование молекулярной динамики непосредственно к решению задач, связанных с определением свободной энергии, привели к возникновению ряда методов, среди которых можно выделить метадинамическое моделирование, предложенное и развивающееся группой М. Паринелло [14, 15], и метод, основанный на термодинамическом интегрировании [16]. В настоящей работе будет показано, что метод термодинамического интегрирования может быть развит применительно к вычислению таких термодинамических параметров, как барьер нуклеации и межфазная свободная энергия зародыша новой фазы критического размера. В разд. 1 представлен метод термодинамического интегрирования применительно к расчету абсолютных значений свободной энергии. В разд. 2 и 3 показано применение этого метода для определения соответствующих значений барьера нуклеации и межфазной свободной энергии. И, наконец, результаты молекулярно-динамических расчетов конденсации капель воды и кристаллического зародышеобразования в модельных аморфных системах, полученные с помощью данного метода, представлены в разд. 4.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ В ОЦЕНКЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Пусть система из N идентичных классических частиц одинаковой массы m , заключенных в некотором объеме V и взаимодействующих через парно-аддитивный сферический потенциал $u(r_{ij}) \equiv u_{ij}$, находится в некотором состоянии с температурой T и давлением P , т.е. реализуется NPT -ансамбль.¹⁾ В соответствии с классической механикой координаты и скорости частиц, $\mathbf{r}^{(i)}$ и $\mathbf{p}^{(i)}$, где $i = 1, 2, \dots, N$, образуют $6N$ -мерное фазовое пространство

$$A(\mathbf{r}^{(1)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)}, \mathbf{p}^{(1)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}),$$

фазовая точка на котором характеризует мгновенное состояние системы. Функцию Гамильтона $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ запишем в общем виде:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u(r_{ij}),$$

полагая, что отсутствует непосредственное взаимодействие частиц с каким-либо внешним по-

¹⁾ Условия о парно-аддитивных силах и сферическом потенциале взаимодействия позволяют лишь упростить первичные расчеты, но не являются необходимыми. В дальнейшем можно выполнить обобщение на произвольный потенциал межчастичного взаимодействия.

лем, а, следовательно, отсутствуют соответствующие этому вклады в функцию Гамильтона [16].

Свободная энергия Гиббса системы определяется как

$$G = U + PV - TS,$$

где U – есть внутренняя энергия, V – объем, S – есть энтропия. С другой стороны, величина

$$F = U - TS = -k_B T \ln Q_N \quad (1)$$

представляет собой свободную энергию Гельмольца, где Q_N – статистический интеграл:

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp \left\{ -\frac{H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{k_B T} \right\} = \frac{(3\pi m k_B T)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N \exp \left(-\frac{u}{k_B T} \right), \quad (2)$$

где $u = (1/2) \sum_{i,j=1}^N u(r_{ij})$. Второе равенство в выражении (2) получается при интегрировании экспоненциальной функции по импульсам, а оставшийся интеграл в этом выражении известен как конфигурационный интеграл [16].

Рассмотрим такую трансформацию (переход) системы из некоторого состояния I в состояние II, в ходе которой можно положить, что температура T , число частиц N , объем V не изменяются, но изменяется потенциальная энергия u , а следовательно, меняется и свободная энергия F . Несмотря на то, что тип перехода на настоящем этапе рассмотрения не конкретизируется (это может быть структурный переход или релаксация в некоторое равновесное состояние), на характер перехода накладываются следующие условия: переход должен быть обратимым и не содержать каких-либо признаков гистерезиса, а изменение свободной энергии должно происходить непрерывно. Таким образом, это не может быть фазовый переход первого рода.

Пусть переход системы из некоторого начального состояния I в состояние II учитывается безразмерным параметром λ , который может представлять собой, например, параметр порядка, реакционную координату и т.д., – таким, что

при $\lambda = 0$ имеем $F^I \equiv F^I(\lambda = 0)$ и $u^I \equiv u^I(\lambda = 0)$,

при $\lambda = 1$ имеем $F^{II} \equiv F^{II}(\lambda = 1)$ и $u^{II} \equiv u^{II}(\lambda = 1)$.

Тогда с учетом (1) и (2) получаем

$$\begin{aligned} \frac{dF(N, V, T, \lambda)}{d\lambda} &= -\frac{k_B T}{Q(N, V, T, \lambda)} \frac{\partial Q(N, V, T, \lambda)}{\partial \lambda} = \\ &= \int d\mathbf{r}^N \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \exp \left(-\frac{u(\lambda)}{k_B T} \right) \left[\int d\mathbf{r}^N \exp \left(-\frac{u(\lambda)}{k_B T} \right) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Последнее равенство в (3) можно записать в виде

$$\frac{dF(N, V, T, \lambda)}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad \lambda \in [0, 1], \quad (4)$$

где $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ есть усреднение по ансамблю независимых траекторий λ . Выражение (4) определяет так называемую процедуру термодинамического интегрирования (λ -разложения), предложенную Кирквудом (J.G. Kirkwood) [16].

Выражение (4) указывает прежде всего на то, что изменение свободной энергии коррелирует с изменением потенциальной энергии многочастичной системы, которое, в свою очередь, может быть вызвано трансформациями в структуре системы или преобразованием потенциала межчастичного взаимодействия, например в результате химической реакции. Далее, как следует из (4), для оценки изменения свободной энергии $F^{\text{II}} - F^{\text{I}}$ системы достаточно знать ансамбль траекторий $u_i(\lambda)$, характеризующих изменение потенциальной энергии, которые могут быть получены на основе независимых экспериментальных измерений, моделирования молекулярной динамики, моделирования Монте-Карло или теоретических расчетов.

Термодинамическое интегрирование позволяет выполнить оценку абсолютного значения свободной энергии состояния F^{II} при известном значении начального состояния F^{I} на основе соотношения

$$F^{\text{II}} = F^{\text{I}} + \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda},$$

где интеграл определяется численно. Так, например, для оценки абсолютного значения свободной энергии кристаллической фазы многочастичной системы с известным потенциалом межчастично-го взаимодействия в качестве начального состояния I удобно рассматривать эйнштейновский кристалл [17].

Кристаллизация переохлажденной жидкости, плавление перегретого кристалла, конденсация пара, испарение жидкости и некоторые другие процессы представляют собой фазовые переходы первого рода, поэтому выполнить оценку изменения свободной энергии в результате этих фазовых переходов непосредственно с помощью термодинамического интегрирования не представляется возможным [13]. Тем не менее можно показать, что метод термодинамического интегрирования все же может быть применен, хотя и при определенных условиях, для оценки таких характеристик этих процессов, как работа, совершаемая системой для формирования зародыша критического размера, барьер нуклеации и межфазная

свободная энергия зародыша новой фазы критического размера.

2. БАРЬЕР НУКЛЕАЦИИ

Согласно классическим представлениям [18], образование зародышей новой фазы является процессом активационного типа. Это означает, что зародыш становится устойчивым для роста лишь при достижении некоторого критического размера n_c , а на формирование такого зародыша системой затрачивается энергия [18–20]

$$\Delta F(n_c) = F^{\text{II}} - F^{\text{I}} = \alpha_s \left(\frac{n_c}{\rho} \right)^{2/3} \sigma_s - |\Delta \mu| n_c,$$

где F^{I} – свободная энергия исходного состояния системы; F^{II} – свободная энергия системы, содержащей зародыш новой фазы критического размера n_c ; α_s – фактор формы поверхности зародыша (например, для зародыша сферической формы имеем $\alpha_s = (36\pi)^{1/3}$; для зародыша кубической формы находим $\alpha_s = 6$ и т.д.); ρ – количественная плотность фазы II; σ_s – межфазная свободная энергия; $\Delta \mu$ – разность химических потенциалов для фаз I и II. Пусть принадлежность частиц системы к той или иной фазе является известной. Если в состоянии I частицы распределены в системе однородно и, таким образом, формируют некоторую общую фазу, то можно записать

$$u^{\text{I}} = N u_1,$$

где $u^{\text{I}} \equiv u^{\text{I}}(\lambda = 0)$ и u_1 – средняя потенциальная энергия состояния I, приходящаяся на одну частицу. Пусть в некотором состоянии с $0 < \lambda \leq 1$ в системе находится зародыш новой фазы размера $n \leq n_c$. Потенциальную энергию частиц системы в этом случае можно оценить с помощью простого соотношения:

$$u = (N - n)u_1 + n u_{\text{II}}.$$

Здесь $u \equiv u(\lambda)$ и u_{II} – есть средняя потенциальная энергия для фазы II, приходящаяся на одну частицу. Поскольку рассматриваемый переход I \rightarrow II связан с формированием зародыша критического размера n_c , то параметр λ удобно связать с размером зародыша и выбрать в виде

$$\lambda = (n/n_c)^{1/3}.$$

Тогда получаем

$$\begin{aligned} u(\lambda) &= (N - \lambda^3 n_c)u_1 + \lambda^3 n_c u_{\text{II}} = \\ &= N u_1 + \lambda^3 n_c (u_{\text{II}} - u_1). \end{aligned}$$

Следовательно, находим

$$\begin{aligned}\Delta F &= F^{11}(\lambda = 1) - F^1(\lambda = 0) = \\ &= \int_0^1 \left\langle \frac{\partial u(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda.\end{aligned}\quad (5)$$

Таким образом, если в рассматриваемой системе происходит формирование лишь единственного зародыша критического размера, что возможно при определенных термодинамических условиях [20], а сам процесс зародышеобразования удовлетворяет условиям *NVT*-ансамбля, то величина барьера нуклеации может быть оценена с помощью соотношения (5). Здесь входными параметрами являются траектории, характеризующие изменение потенциальной энергии при зародышеобразовании, а также траектории роста зародыша новой фазы, $n(t)$, при $n \leq n_c$ – величины, которые являются извлекаемыми из данных моделирования молекулярной динамики. В этом случае усреднение $\langle \dots \rangle_\lambda$ осуществляется по различным молекулярно-динамическим итерациям.

3. МЕЖФАЗНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Непосредственное измерение межфазной свободной энергии σ_s возможно через определение анизотропии давления в поверхностном слое:

$$\sigma_s \sim \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right), \quad (6)$$

где ось z совпадает с нормалью к поверхности; P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} – диагональные компоненты тензора давления. Очевидно, что такой подход применим, когда граница раздела образуется макроскопическим объектом, в поверхностном слое которого возможно однозначно определить нормальное и тангенциальное направления, а соответствующие компоненты тензора давления являются измеримыми. Выражение (6) также используется для нахождения σ_s из данных моделирования молекулярной динамики при рассмотрении идеализированной системы, представляющей собой две существующие фазы с плоской границей раздела. В этом случае компоненты тензора давления вычисляются через микроскопические выражения Ирвина–Кирквуда [16].

В настоящее время для нахождения межфазной свободной энергии на основе молекулярно-динамических расчетов находят широкое применение метод термодинамического интегрирования в различных реализациях [21, 22] и метод оценки тепловых флуктуаций поверхности в рамках капиллярно-волновой модели [23, 24]. Однако в обоих методах предполагается наличие обширной границы раздела: в первом методе граница должна

приближать плоскую форму, во втором – разграничение фаз должно быть однозначно определяемым, а сама граница раздела должна быть достаточного размера для статистической характеристики ее кривизны. Таким образом, применение этих методов к вычислению межфазной энергии объектов микроскопических размеров, например зародышей формирующейся фазы, является затруднительным [25]. Тем не менее можно показать, что метод термодинамического интегрирования может быть применен для оценки σ_s зародышей критического размера. При этом реализация метода термодинамического интегрирования будет отличаться от того, как она осуществляется в уже известных методах.

Как известно, поверхностная энергия ω может быть определена как избыточная энергия, приходящаяся на единичную площадь поверхности, появление которой обусловлено недостатком “соседей” у поверхностных частиц по сравнению с частицами, находящимися в объеме [18]. Если ограничиться рассмотрением “соседей” каждой частицы в пределах первой координационной сферы, то получаем следующее соотношение [18]:

$$\omega = \frac{1}{2} u(\hat{r}_{ij})(z - z')n',$$

где \hat{r}_{ij} – среднее расстояние между соседними частицами дочерней фазы; величина n' обозначает количество поверхностных частиц, приходящихся на единицу поверхности; z и z' – первые координационные числа для объемных и поверхностных частиц соответственно. В общем случае величина ω будет являться функцией размера зародыша. Тогда в соответствии с выражением (5) межфазная свободная энергия может быть оценена непосредственно через соотношение

$$\sigma_s = - \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \omega}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda. \quad (7)$$

Вполне очевидно, что параметр λ , так же как и в случае вычисления барьера нуклеации, удобно связать с приведенным размером формирующегося зародыша: $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$. При таком определении параметр λ равен нулю, если в системе отсутствуют зародыши новой фазы, а следовательно, отсутствует какая-либо граница раздела фаз, и параметр λ равен единице, если размер зародыша равен критическому размеру n_c . При обработке результатов моделирования молекулярной динамики под $\langle \dots \rangle_\lambda$ подразумевается усреднение по ансамблю независимых траекторий при конкретном значении λ [25]. Входными параметрами в этом методе являются поверхностная энергия ω и набор независимых траекторий $n(t)$ при $n \leq n_c$, характеризующих рост зародыша. При этом коор-

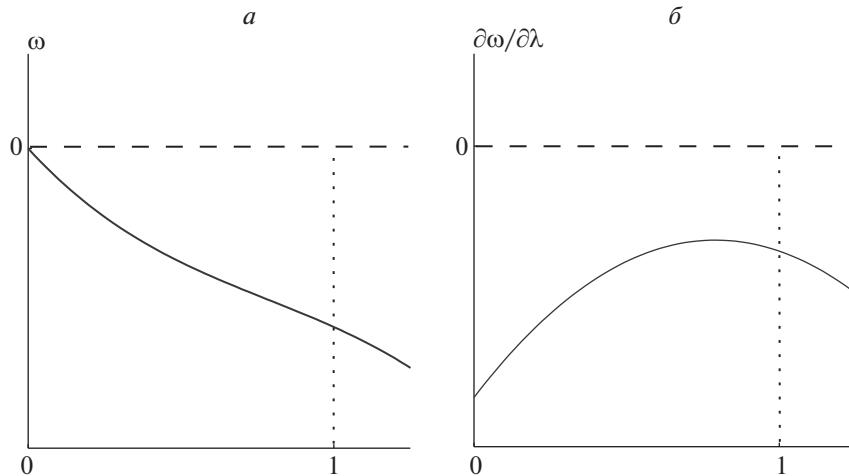


Рис. 1. *a* – Кривая, характеризующая изменение поверхностной энергии $\omega(\lambda)$ зародыша при его росте; *б* – производная $d\omega/\partial\lambda$, получаемая численным дифференцированием кривой зависимости $\omega(\lambda)$. Для процедуры термодинамического интегрирования необходимо сгенерировать набор $d\omega/\partial\lambda$, что можно сделать на основе результатов последовательности независимых молекулярно-динамических итераций. После соответствующего усреднения интеграл в выражении (7) также определяется численно.

динационные числа z и z' достаточно удобно определять из результатов моделирования молекулярной динамики как площади под первыми максимумами функций радиального распределения объемных и поверхностных частиц – $g_v(r)$ и $g_s(r)$ [16]:

$$z = 4\pi\rho \int_0^{r_{min}} r^2 g_v(r) dr,$$

$$z' = 4\pi\rho \int_0^{r_{min}} r^2 g_s(r) dr,$$

где r_{min} – есть положение первого минимума в соответствующей функции радиального распределения частиц, ρ – количественная плотность частиц.

На рис. 1а в качестве примера показана кривая, характеризующая изменение поверхностной энергии $\omega(\lambda)$ отдельного формирующегося зародыша, где $\lambda = (n/n_c)^{1/3}$, получаемая на основе данных моделирования молекулярной динамики процесса зародышеобразования. Соответствующая этой кривой производная $d\omega/\partial\lambda$, определяемая численно, представлена на рис. 1б.

ции в двух различных стекольных системах, различающихся потенциалами межчастичного взаимодействия. Начальная конфигурация каждой моделируемой системы задавалась в виде ГЦК-решетки внутри кубической ячейки размером $20.3\sigma \times 20.3\sigma \times 20.3\sigma$, где σ – параметр потенциала межчастичного взаимодействия, характеризующий эффективный размер частицы. На моделируемую ячейку налагались периодические граничные условия по всем направлениям. В узлах решетки располагалось $N = 6912$ частиц. Все расчеты выполнялись в *NPT*-ансамбле; интегрирование уравнений движения осуществлялось в соответствии со скоростным алгоритмом Верле с шагом интегрирования $\Delta t = 0.005\tau$. Изначально каждая моделируемая система приводилась к жидкому состоянию. Ее температура T задавалась существенно выше температуры плавления T_m , и в этом состоянии система приводилась в равновесие. Далее стекольные образцы приготавливались быстрым охлаждением со скоростью $dT/dt = -0.001\varepsilon/k_B\tau$, где ε – параметр потенциала межчастичного взаимодействия, характеризующий глубину потенциальной ямы, $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$ – единичный временной масштаб, m – масса частицы.²⁾ Температура и давление контролировались соответственно через термостат и баростат Нозе–Гувера с параметрами $Q_T = 50\varepsilon\tau^2$ и $Q_P = 100\varepsilon\tau^2$.

²⁾ Со значениями $\sigma = 0.34$ нм, $\varepsilon/k_B = 120$ К и $m \approx 6.6 \cdot 10^{-26}$ кг, где k_B – есть постоянная Больцмана, соответствующими атому аргона, получаем $\tau \approx 10^{-12}$ с и $dT/dt \approx 10^{11}$ К/с.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Кристаллизация модельных стекольных систем: барьер кристаллического зародышеобразования

Были выполнены молекулярно-динамические расчеты процесса кристаллической нукле-

Для того чтобы была возможна последующая статистическая обработка результатов моделирования молекулярной динамики с помощью метода термодинамического интегрирования, для каждого интересуемого (P, T) -состояния было приготовлено 50 образцов. Обнаружение локальных упорядоченных групп частиц осуществлялось с помощью кластерного анализа по алгоритму Вольде–Френкеля [26], подразумевающего исследование ближайшего окружения каждой частицы.

Так, в первой системе взаимодействие частиц осуществлялось через парный короткодействующий осциллирующий потенциал Джугутова [27]. В твердотельных состояниях данная система (система Джугутова) формирует преимущественно квазикристаллические фазы, а также кристаллическую фазу с ГЦК-решеткой [28]. Аморфные образцы были приготовлены для состояний с температурами $T = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$ и $0.5\epsilon/k_B$ при постоянном давлении $P = 14\epsilon/\sigma^3$. Для данной изобары температура плавления составляет $T_m \approx 1.51\epsilon/k_B$, а температура стеклования (при выбранной скорости охлаждения) есть $T_g \approx 0.65\epsilon/k_B$ [29].

Другая система представляла собой двухкомпонентную систему Леннарда–Джонса (Lennard–Jones), где соответствие между параметрами потенциала Леннарда–Джонса для частиц типов α и β определялось через так называемые правила смешивания, которые имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\sigma_{\beta\beta} &= 0.8\sigma_{\alpha\alpha}, \\ \sigma_{\alpha\beta} &= (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})/2, \\ \epsilon_{\beta\beta} &= 0.5\epsilon_{\alpha\alpha}, \\ \epsilon_{\alpha\beta} &= \epsilon_{\alpha\alpha} + \epsilon_{\beta\beta}, \\ \sigma &\equiv \sigma_{\alpha\alpha}, \\ \epsilon &\equiv \epsilon_{\alpha\alpha}, \\ m &= m_\alpha = m_\beta = 1.\end{aligned}\quad (8)$$

Концентрация частиц типа α составляла 80% от общего их количества. Следует обратить внимание на то, что правила смешивания (8) отличны от тех, которые используются для получения известных стеклообразующих двухкомпонентных леннард–джонсовских систем: системы Коба–Андерсона (Kob–Anderson system) и системы Ванстрома (Wahnstrom system). Для рассматриваемой нами системы аморфные образцы готовились при температурах $T = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ и $0.3\epsilon/k_B$ для состояний с давлением $P = 17\epsilon/\sigma^3$. Температура плавления составляет $T_m \approx 1.65\epsilon/k_B$, а температура стеклования оценивается как $T_g \approx 0.92\epsilon/k_B$ [30].

Как было показано в работе [30], при заданных (P, T) -условиях кристаллизация обеих стеколь-

ных систем инициируется через механизм гомогенной кристаллической нуклеации. При этом достаточно высокие давления ($P = 14\epsilon/\sigma^3$ и $17\epsilon/\sigma^3$ в случаях систем Джугутова и Леннарда–Джонса соответственно) привносят особенности в процесс структурного упорядочения. Во-первых, появление отдельных кристаллических зародышей детектируется на пространственно-временных масштабах, реализуемых в молекулярно-динамических расчетах. Критический размер n_c зародышей является очень малым: для рассмотренных состояний было установлено, что величина n_c практически не превышает 100 частиц в случае системы Джугутова и 60 частиц в случае леннард–джонсовской системы, хотя сам процесс кристаллизации систем протекает очень медленно вследствие высокой вязкости. Во-вторых, объем систем практически не изменяется при нуклеации при таких условиях.

Малый размер и изолированность зародышей позволяют выделять локальную область в моделируемой ячейке, в которую попадает лишь единственный зародыш (например, самый крупный), и выполнять оценку барьера кристаллической нуклеации ΔF в соответствии с методом термодинамического интегрирования, представленного в разд. 2. Полученные значения барьера нуклеации ΔF при различных значениях температуры T стекольной системы Джугутова и стекольной двухкомпонентной леннард–джонсовской системы представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, величина ΔF в рассмотренной температурной области имеет одинаковую линейную температурную зависимость для обеих систем, что качественно согласуется с представлениями классической теории нуклеации [31]. Далее, в соответствии с классической теорией нуклеации для величины ΔF справедливо следующее выражение, связывающее температуру системы T , критический размер n_c и параметр Зельдовича Z :

$$\Delta F \sim k_B T (n_c Z)^2.$$

Таким образом, несмотря на то, что критический размер кристаллического зародыша n_c имеет тенденцию к уменьшению с увеличением глубины переохлаждения (т.е. с уменьшением температуры системы), изменение величины n_c практически полностью компенсируется ростом значений параметра Зельдовича Z с уменьшением температуры системы. Так, методом инвертированного усреднения, подробно описанным в работе [25, 30], было оценено значение величины Z , которое для системы Джугутова с ростом температуры уменьшается от 0.014 до 0.011, в то время как для системы Леннарда–Джонса уменьшение происходит от 0.028 до 0.020.

4.2. Конденсация водяного пара: поверхностное натяжение зародышей капель воды критического размера

Моделирование молекулярной динамики процесса конденсации водяного пара выполнялось для системы, состоящей из 8000 молекул воды, заключенных в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями и взаимодействующих через эффективный потенциал, представляющий собой модификацию анизотропного потенциала Стиллингера–Вебера (Stillinger–Weber potential) [32, 33]. Объем ячейки есть $V = L^3$, где $L \approx 466 \text{ \AA}$. Интегрирование уравнений движения осуществлялось через скоростной алгоритм Верле (Verlet algorithm) с временным шагом $\Delta t = 1 \text{ фс}$. Изначально приготовленные образцы равновесного пара охлаждались со скоростью $dT/dt = 10 \text{ К/нс}$ к состояниям с температурами из области 273–373 К. Последующие молекулярно-динамические расчеты выполнялись в *NPT*-ансамбле (при давлении $P = 1 \text{ атм}$). Температура и давление системы контролировались с помощью терmostата и баростата Нозе–Гувера с параметрами $Q_T = Q_P = 10 \text{ ккал} \cdot \text{фс}^2/\text{моль}$ [25]. Выявление “связанных” молекул, которых можно отнести к формирующему жидкую фазу, осуществлялось через вычисление для всех пар соседствующих молекул пространственного критерия Стиллингера. Согласно этому критерию две молекулы можно рассматривать как связанные, если расстояние между их центрами масс $r_{ij} \leq 3.56 \text{ \AA}$ [25, 34].

На рис. 3 представлены фрагменты моделируемой системы (переохлажденный водяной пар) при температуре 273 К в различные моменты времени; при этом изображаются лишь молекулы, формирующие жидкую fazу. Из этого рисунка видно, что конденсация пара происходит через формирование зародышей новой (жидкой) фазы, протекающее по гомогенному сценарию: вероятность появления зародыша капли не зависит от положения (координат) в ячейке. На рис. 3 a и 3 b видны зародыши капель, чей размер меньше критического, т.е. $n < n_c$. Рисунок 3 c демонстрирует систему, в которой присутствуют зародыши критического размера. Величина n_c определялась с помощью статистической обработки результатов моделирования в соответствии с методом среднего времени первого появления (mean-first-passage-time method) зародыша заданного размера [35]. Так, для системы при температуре $T = 273 \text{ К}$ и давлении $P = 1 \text{ атм}$ критический размер зародыша капли составил $n_c = 75 \pm 25$ молекул.

На рис. 4 значения коэффициента поверхностного натяжения зародышей капель воды критического размера, рассчитанные с помощью метода термодинамического интегрирования (см.

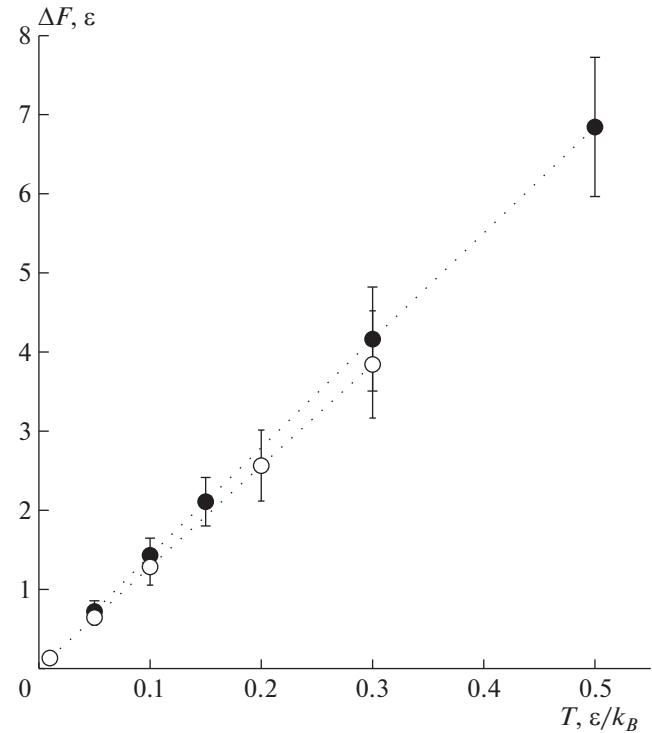


Рис. 2. Температурная зависимость барьера кристаллической нуклеации, рассчитанная с помощью метода термодинамического интегрирования на основе данных моделирования молекулярной динамики системы Джугутова (●) и двухкомпонентной леннард-Джонсовской системы (○). При определении каждого значения ΔF в процедуре усреднения (см. выражение (5)) использовались результаты 50 независимых молекулярно-динамических итераций.

разд. 3) на основе данных моделирования молекулярной динамики, сравниваются с известными экспериментальными данными [36], а также с результатами моделирования Монте-Карло, с атомистическими моделями воды: трехточечной, SPC/E, и четырехточечной, TIP4P, моделей воды различных модификаций [37–40]. Из рис. 4 видно, что полученные в настоящей работе значения коэффициента поверхностного натяжения наилучшим образом согласуются с экспериментальными данными во всей интересующей нас температурной области. Отметим, что такое согласие полученных результатов с экспериментальными данными является несколько неожиданным по двум причинам. Во-первых, как указывалось выше, молекулярно-динамические расчеты выполнялись с эффективным потенциалом межмолекулярного взаимодействия, что должно приводить к более грубым результатам по сравнению с атомистическими моделями. Вторая причина связана с зависимостью поверхностного натяжения от геометрии поверхности. Очевидно, что поверхность зародышей капель, чей размер не превышает сотни молекул, характеризуется сильной кривизной.

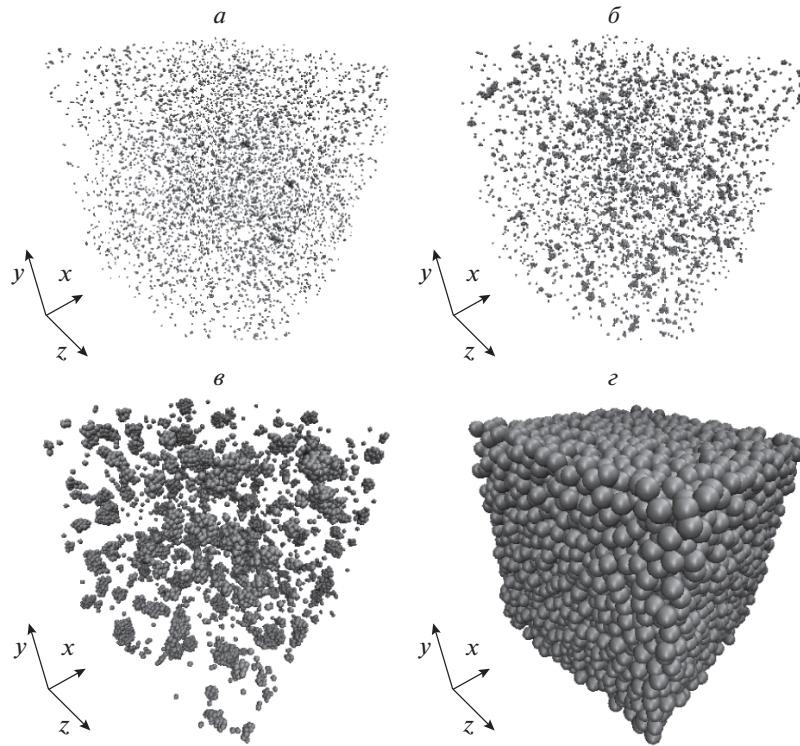


Рис. 3. Конфигурации моделируемой системы (конденсирующегося водяного пара) в различные моменты времени: *а* – 0.2 нс, *б* – 0.6 нс, *в* – 1.0 нс, *г* – 1.2 нс. Результаты получены для системы с температурой $T = 273$ К и давлением $P = 1$ атм. Масштаб области, показанной на рисунках, уменьшается от случая *а* к случаю *г*.

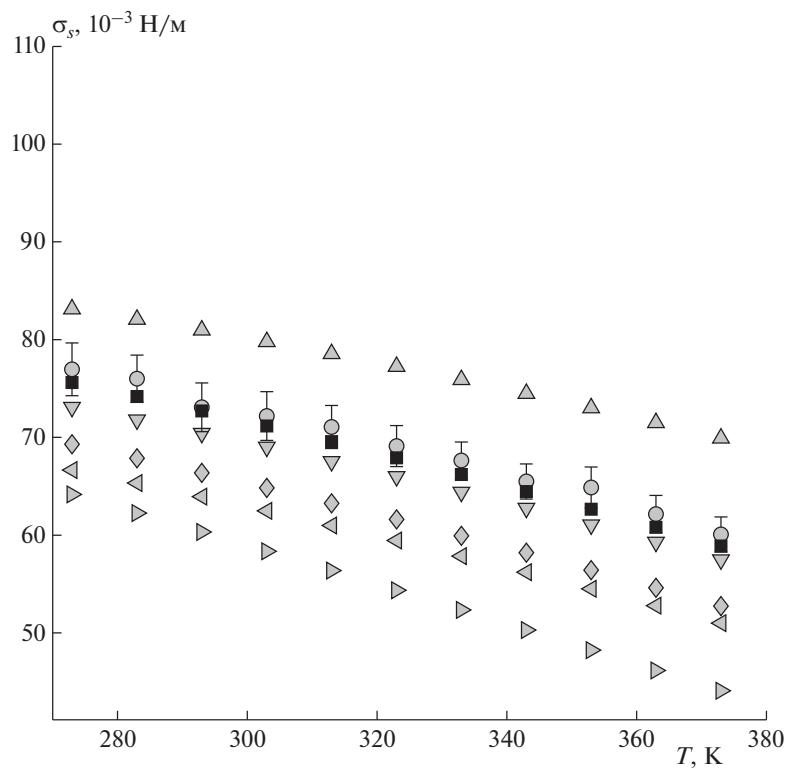


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения σ_s . Квадраты – экспериментальные значения поверхностного натяжения воды в случае макроскопической (плоской) границы раздела [36]. Кружки – значения σ_s для зародышей капель воды критического размера, полученные на основе данных моделирования молекуларной динамики методом термодинамического интегрирования. Остальные символы – значения поверхностного натяжения, полученные для атомистических моделей воды SPC/E и TIP4P различных модификаций с помощью методов моделирования Монте-Карло: \triangle – TIP4P/Ice, \diamond – TIP4P/Ew, ∇ – TIP4P/2005, \triangleright – TIP4P, \triangleleft – SPC/E.

Тем не менее, получаемые значения коэффициента поверхностного натяжения зародышей капель заheimением соответствующих экспериментальных данных сопоставляются с данными для плоской поверхности.

Молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета, а также вычислительном кластере Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 14-02-0335).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телаах. М.: Физматлит, 2012.
2. Грицов А.Г. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Товбина Ю.К. М.: Наука, 1996.
3. Маленков Г.Г. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 649.
4. Маленков Г.Г. // ЖСХ. 2013. Т. 54. С. 258.
5. Шевкунов С.В. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 1. С. 90.
6. Неверов В.С., Комолкин А.В. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 3. С. 33.
7. Berne B.J., Harp G.D. // Adv. Chem. Phys. 1970. V. XVII. P. 63.
8. Мокшин А.В. // Теорет. и мат. физика. 2015. Т. 183. № 1. С. 3.
9. Torrie G.M., Valleau J.P. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 28. P. 578.
10. Swendsen R.H., Wang J.S. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 2607.
11. Lynden-Bell R.M., van Duijneveldt J.S., Frenkel D. // Mol. Phys. 1993. V. 80. P. 80.
12. van Duijneveldt J.S., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 4655.
13. Jungblut S., Dellago C. // Eur. Phys. J. E. 2016. V. 39. P. 77.
14. Laio A., Parrinello M. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002. V. 99. P. 12562.
15. Bussi G., Laio A., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 090601.
16. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. London: Acad. Press, 2006.
17. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation. San Diego: Acad. Press, 2001.
18. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
19. Fokin V.M., Zanotto E.D., Yuritsyn N.S., Schmelzer J.W.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 2681.
20. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Butterworth-Heinemann: Frenkel Oxford, 2000.
21. Broughton J.Q., Gilmer G.H. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5759.
22. Davidchack R.L., Laird B.B. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 4751.
23. Жуховицкий Д.И. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 182.
24. Buff F.P., Lovett R.A., Stillinger F.H. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. P. 621.
25. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 11959.
26. ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 9932.
27. Dzugutov M. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 2924.
28. Mokshin A.V., Barrat J.-L. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 034502.
29. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N., J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. P. 062307.
30. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 104502.
31. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
32. Moore E.B., Molinero V. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 244505.
33. Moore E.B., Molinero V. // Nature. 2011. V. 479. P. 506.
34. Stillinger F., Weber T.A. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 5262.
35. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. P. 024104.
36. White H., Sengers J.V. IAPWS Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance. IAPWS. 2014, <http://www.iapws.org/relguide/Surf-H2O-2014.pdf>
37. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
38. Horn H.W., Swope W.C., Pitera J.W. // Ibid. 2004. V. 120. P. 9665.
39. Abascal J.L.F., Sanz E., Fernandez R.G., Vega C. // Ibid. 2006. V. 122. P. 234511.
40. Abascal J.L.F., Vega C. // Ibid. 2005. V. 123. P. 234505.