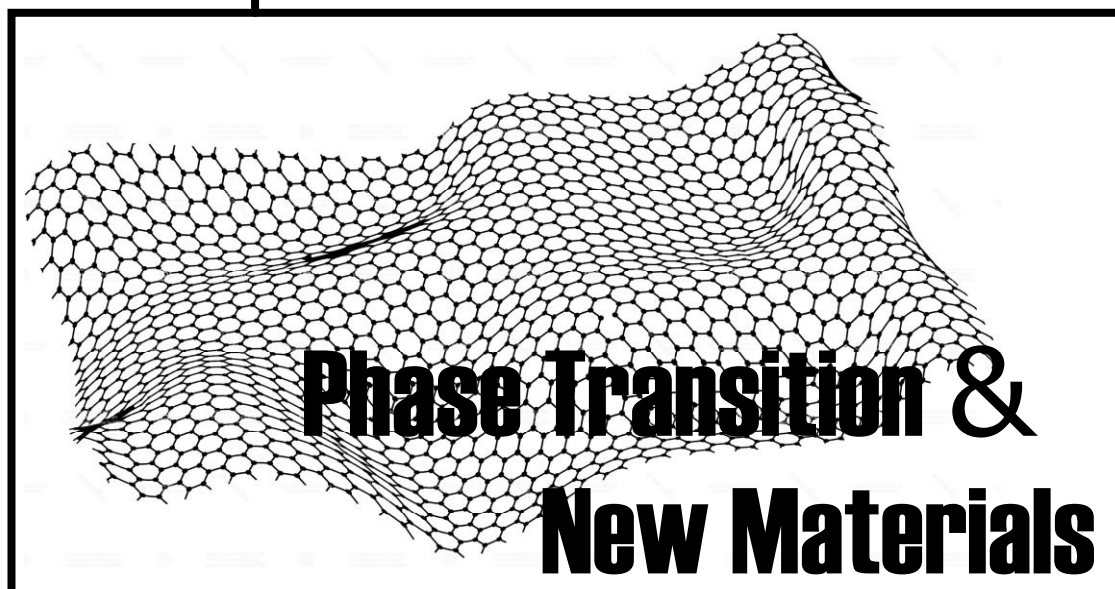


Proceedings of the  
First International  
Interdisciplinary Congress



**Ordering in  
Minerals &  
Alloys**

**Order, disorder &  
properties of oxydes**

1-10 of September 2020  
Nalchik - Rostov-on-Don - Shepsi, Russia

Труды Первого Международного  
Междисциплинарного Научного Конгресса  
**Фазовые переходы и  
новые материалы**

1-10 сентября 2020  
г.Нальчик - г.Ростов-на-Дону -  
пос. Шепси, Россия

УДК 536: 539.2:548:549  
ББК 22.37

**Первый Международный междисциплинарный научный конгресс "Фазовые переходы & Новые материалы " PT&NM-2020, Нальчик-Ростов-на-Дону – Москва - пос. Шепси, 1-10 сентября 2020г. Труды конгресса.- Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2020 - 371 с**

**ISBN 978-5-907361-03-4**

**УДК 536.7: 539.2:548:549  
ББК 22.37**

© ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ)  
© Оформление «Фонд науки и образования», 2020

## ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ СКОРОСТНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ГОМОГЕННОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ

**Б.Н. Галимзянов<sup>1,2</sup>, Д.Т. Яруллин<sup>1</sup>, А.В. Мокшин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН, Ижевск, Россия

e-mail: [bulatgmailto@gmail.com](mailto:bulatgmailto@gmail.com)

На примере кристаллизующейся модельной системы выполнена количественная оценка значений основных скоростных факторов кристаллизационной кинетики - скорости пристегивания частиц к кристаллическому зародышу и скорости отрыва частиц от зародыша. Предложен численный подход к оценке кинетических скоростных факторов, где не используются модельные функции и подгоночные параметры. Показано, что такой подход позволяет напрямую и с высокой точностью оценить критический размер зародыша.

## NUMERICAL EVALUATION OF KINETIC RATE FACTORS AT HOMOGENEOUS CRYSTAL NUCLEATION

**B.N. Galimzyanov<sup>1,2</sup>, D.T. Yarullin<sup>1</sup>, A.V. Mokshin<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, Russia

e-mail: [bulatgmailto@gmail.com](mailto:bulatgmailto@gmail.com)

Using the crystallizing model system as an example, a quantitative evaluation of the main rate factors of the crystallization kinetics — the rate of particle attachment to a crystalline nucleus and the rate of particle detachment from a nucleus surface — has been performed. A numerical approach is proposed for estimating the kinetic rate factors, where model functions and fitting parameters are not applied. It is shown that this approach allows one to directly and with high accuracy evaluate the critical nucleus size.

Скорость перехода частиц (атомов, молекул, ионов) из жидкости в кристаллическую фазу  $g^+$  и скорость отрыва частиц от кристаллического зародыша  $g^-$  являются основными кинетическими скоростными факторами в теории нуклеации [1, 2]. Эти кинетические факторы необходимы для определения скорости зародышеобразования и скорости роста кристаллов. Поэтому, эти кинетические факторы включены в основные уравнения известных кинетических теорий и теоретических моделей, описывающих зарождение и рост кристаллов, например, таких как теория Вилсона-Френкеля, модель Турнбулла-Фишера и модель Келтона-Гриера [2].

Прямое экспериментальное измерение скорости пристегивания и скорости отрыва частиц для кристаллизующейся объемной системы является очень сложной задачей. Это связано с трудностями отслеживания траекторий отдельных частиц на наноразмерных масштабах. Как правило, скорость пристегивания частиц к кристаллическому зародышу рассчитывается косвенными методами, основанными на уравнениях Турнбулла или Келтона [3-5], через экспериментально измеренный коэффициент самодиффузии или через вязкость. Классическое молекулярно-динамическое моделирование является наиболее подходящим инструментом для получения полной информации о кристаллизующейся системе. Статистическая обработка данных моделирования может быть выполнена с использованием метода среднего времени первого появления зародыша [6, 7]. Этот метод применим для расчета скорости пристегивания частиц к растущему зародышу. Тем не менее, этот метод не позволяет

определить скорость пристегивания и скорость отрыва частиц для зародышей, размер которых два и более раза больше критического значения.

В настоящей работе мы предлагаем достаточно простой и в то же время точный подход, позволяющий оценить значения кинетических скоростных факторов без использования модельных функций и подгоночных параметров. Эффективность предложенного подхода будет продемонстрирована на примере изучения кинетики кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости.

**Детали моделирования.** Рассматривается система из  $N = 13500$  частиц, энергия взаимодействия между которыми задается потенциалом Леннард-Джонса (LJ) [2]. Частицы располагаются внутри кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями. Для интегрирования уравнений движения Ньютона и расчета траекторий частиц используется стандартный скоростной алгоритм Верле с временным шагом  $\Delta t = 0.01\tau$ . Моделирование проводится в изобарно-изотермическом ансамбле. Давление и температура контролируются с помощью баростата и термостата Нозе-Гувера.

Исходная система представляет собой кристалл с гранцентрированной кубической решеткой. Система нагревается до температуры  $T = 2.5\varepsilon/k_B$  (здесь  $k_B$  - постоянная Больцмана) при постоянном давлении  $p = 2.0\varepsilon/\sigma^3$ . Затем система приводится в состояние термодинамического равновесия. Для приготовления переохлажденного образца равновесный расплав быстро охлаждается со скоростью  $0.04\varepsilon/(k_B\tau)$  до температуры  $T = 0.5\varepsilon/k_B$ . Отметим, что температура плавления системы составляет  $T = 0.88\varepsilon/k_B$  на изобаре  $p = 2.0\varepsilon/\sigma^3$  [8]. Физические величины измеряются в параметрах потенциала:  $\sigma$  - эффективный диаметр частицы;  $\varepsilon$  - параметр, характеризующий глубину потенциальной ямы;  $\tau = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}$  - единица времени, где  $m$  - масса частицы.

Структурный анализ и идентификация кристаллических зародышей осуществляется через расчет значений параметров локального ориентационного порядка [9, 10]. Оценка значений кинетических скоростных факторов производится посредством статистической обработки траекторий роста самого крупного кристаллического зародыша по результатам 50 независимых численных экспериментов.

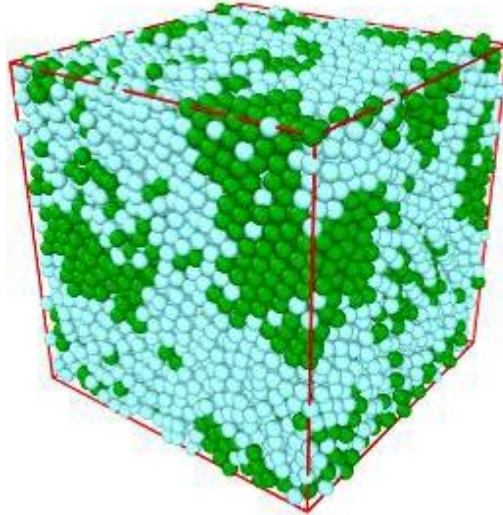
**Результаты.** Расчет кинетических скоростных факторов производится следующим образом. Результатом молекулярно-динамических расчетов будут известные траектории всех частиц в системе. Каждая частица имеет уникальный идентификационный номер (метку), который присваивается во время кластерного анализа результатов моделирования. Тогда зародыш размера  $n(t)$  в момент времени  $t$  можно представить в виде одномерного массива, состоящего из идентификационных номеров частиц зародыша. Изменение номеров в этом массиве отслеживается на каждом временном шаге моделирования. Следовательно, появление новых меток (частиц) в этом массиве является проявлением процесса прироста количества частиц в зародыше. Количество таких меток будет определять значение величины  $k^+(n)$ . Исчезновение меток из массива соответствует процессу потери частиц, а количество таких меток определяет значение величины  $k^-(n)$ .

Согласно базовому определению [11], величина  $g^+$  характеризует число частиц, прикрепленных к кристаллическому зародышу размером  $n$  за временной шаг  $\Delta t$ . Кинетический скоростной фактор  $g^-$  определяет количество частиц, оторванных от кристаллического зародыша. Таким образом, выражения для оценки значений величин  $g^+$  и  $g^-$  будут иметь следующие формы

$$g^+(n) = \frac{\langle k^+(n) \rangle}{\Delta t}, \quad g^-(n) = \frac{\langle k^-(n) \rangle}{\Delta t}. \quad (1)$$

Здесь скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение по различным молекулярно-динамическим итерациям.

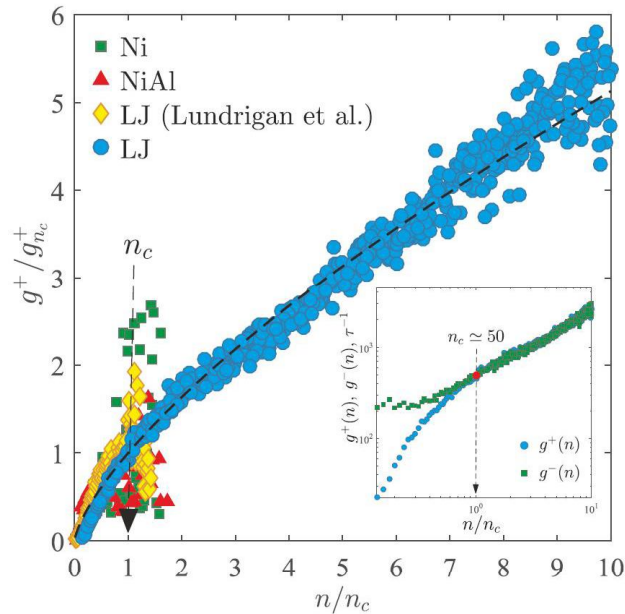
Хорошо известной особенностью однокомпонентной LJ-системы является то, что эта система плохо удерживает стекольное состояние и быстро кристаллизуется после охлаждения ниже температуры плавления. Эта особенность позволяет наблюдать процессы зарождения и роста кристаллов на временных масштабах, доступных для моделирования. Так, например, при рассматриваемых термодинамических условиях стабильные кристаллические зародыши появляются в моменты времени  $t > 10\tau$  (см. рис. 1).



**Рис. 1.** Мгновенный снимок конфигурации системы на этапе зародышеобразования. Темно-зеленые шары - частицы кристаллической фазы. Светло-синие шары - частицы родительской неупорядоченной фазы.

На рисунке 2 показана зависимость приведенной скорости пристегивания частиц  $g^+ / g_{n_c}^+$  от приведенного критического размера  $n/n_c$ . Здесь  $g_{n_c}^+$  - скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера [2]. В этой зависимости можно выделить два режима, характерных для величины  $g^+(n)$ . Первый режим охватывает диапазон размеров  $n/n_c \in [0; 1]$ , что соответствует кристаллическим зародышам субкритического размера. Второй режим при  $n/n_c > 1$  соответствует растущим зародышам сверхкритического размера. Результаты настоящей работы сравниваются с данными моделирования, полученными для LJ-системы из работы [12, 13], для чистого Ni и бинарного сплава NiAl при близких термодинамических условиях. Из рисунка 2 видно, что все зависимости имеют общую тенденцию: чем больше размер зародыша, тем больше значение величины  $g^+$ .

Во вставке к рисунку 2 показаны  $(n/n_c)$ -зависимости кинетических скоростных факторов  $g^+$  и  $g^-$  в логарифмическом масштабе. Пересечение этих зависимостей происходит в окрестности критического размера, составляющего  $n_c \approx 50$  частиц. Наличие такого пересечения согласуется с общими представлениями классической теории нуклеации.



**Рис. 2.** Приведенная скорость пристегивания частиц как функция приведенного размера зародыша  $n/n_c$ , рассчитанная для кристаллизующейся системы Леннард-Джонса (LJ), Ni и NiAl. Результаты настоящей работы обозначены круглыми маркерами. Вставка: рассчитанные скорость пристегивания частиц  $g^+$  и скорость отрыва частиц  $g^-$  как функции приведенного размера зародыша.

Таким образом, результаты настоящей работы могут быть применены при разработке более точных методов оценки скоростных характеристик структурно-фазовых превращений в системах с различными физико-химическими свойствами (например, ионные жидкости, полимерные системы). Полученные результаты также могут быть использованы при разработке строгой модели и/или теории для описания зависимости кинетических скоростных факторов  $g^+$  и  $g^-$  от размера зародыша.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-12-00022). Молекулярно-динамические расчеты выполнены на вычислительных кластерах Казанского (Приволжского) федерального университета.*

#### Список цитируемой литературы

1. Kelton K. F., Greer A. L. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 79. P. 295.
2. Yarullin D. T., Galimzyanov B. N., Mokshin A. V. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 224501.
3. Baidakov V. G., Tipeev A. O. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 302. P. 503.
4. Mokshin A. V., Galimzyanov B. N., D. T. Yarullin // JETP Lett. 2019. V. 110. P. 511.
5. Kelton K.F., Greer A.L. // *Nucleation in Condensed Matter: Application in Materials and Biology* (Pergamon, Oxford, 2010).
6. Wedekind J., Strey R., and Reguera D. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 134103.
7. Mokshin A.V., Galimzyanov B.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V.19. P. 11340.
8. Travasset A. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 164501.
9. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784.
10. ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M.J., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1996. V.104. P. 9932.
11. Kashchiev D. // *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).
12. Lundrigan S. E. M., Saika-Voivod I. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 104503.
13. Song H., Sun Y., Zhang F., Wang C. Z., Ho K. M., Mendeleev M. I. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 023401.