

УДК 539.8, 534.2

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В АМОРФООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ: УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СКЕЙЛИНГОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ

А. В. Мокшин, Б. Н. Галимзянов

Институт физики, Казанский федеральный университет,
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
е-майл: anatolii.mokshin@mail.ru

Аннотация

Кристаллизация переохлажденных жидкостей и аморфных твердых тел начинается, как правило, с процесса кристаллического зародышеобразования (нуклеации), который сопровождается процессом роста кристаллических зародышей. Ключевой особенностью этих процессов является то, что в случае кристаллизации большого количества различных материалов (металлических расплавов, ряда полимеров и др.) они протекают на нанометровых пространственных масштабах. Управление этими процессами дает возможность влиять на ряд физико-механических свойств получаемых кристаллических твердых тел. В настоящей работе показано, что температурные зависимости скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования – время нуклеации, скорость роста зародышей – воспроизводятся универсальными скейлинговыми соотношениями. Результаты подтверждаются как экспериментальными данными, так и данными моделирования молекулярной динамики для кристаллизующихся систем различного типа.

Ключевые слова: кристаллизация, кристаллическое зародышеобразование, скорость нуклеации, скорость роста, молекулярная динамика.

**CRYSTAL NUCLEATION IN GLASS-FORMING SYSTEMS:
UNIVERSAL SCALING RELATIONS**

A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov

Institute of Physics, Kazan Federal University, Kremlevskaya str., 18, Kazan 420008, Russia,
e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

Abstract

Crystallization of supercooled liquids and amorphous solids starts, as a rule, with the process of crystal nucleation, which is accompanied by the process of crystal nuclei growth. A key feature of both these processes is that in the case of the crystallization of large number of different materials (metallic melts, polymers, etc.) the processes proceed on a nanometer spatial scale. Controlling these processes makes it possible to drive by some physical and mechanical properties of the resulting crystalline solids. In the present

work, it is shown that the temperature dependences of the rate characteristics of crystal nucleation — the nucleation time, the rate of nuclei growth — are reproduced by universal scaling relations. The obtained results are confirmed by experimental data as well as molecular dynamics simulation data for crystallizing systems of various types.

Keywords: crystallization, crystal nucleation, nucleation rate, growth rate, molecular dynamics simulations.

Наиболее популярным сценарием протекания процесса кристаллизации переохлажденной жидкости является процесс кристаллического зародышеобразования (нуклеации) и последующий рост кристаллических зерен [1]. В зависимости от того, каким образом было изначально достигнуто переохлаждение и при каких условиях происходит последующая кристаллизация переохлажденной жидкости (или аморфного твердого тела), возможно получение материала, структура которого, а, следовательно, и физико-механические свойства могут быть весьма разнообразны. В связи с этим понимание механизмов инициации кристаллизации как фазового перехода представляется весьма необходимым и важным.

Ключевой особенностью кристаллического зародышеобразования является то, что оно происходит, как правило, на нанометровых пространственных масштабах; критический размер кристаллического зародыша при определенных условиях может составлять лишь несколько десятков частиц. Вследствие этого широкие возможности в исследованиях в этой области открываются для методов моделирования молекулярной динамики. Результаты, получаемые с помощью как классического, так и квантово-механического моделирования не только дополняют данные традиционных экспериментов по микроскопии, дифракции, спектроскопии и т.д., но и позволяют выявить совершенно новые закономерности в процессах кристаллического зародышеобразования.

Основной целью настоящей работы являлся расчет температурных зависимостей скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования (времени кристаллического зародышеобразования и скорости роста кристаллических зародышей) на основе результатов моделирования молекулярной динамики для таких модельных систем как бинарная леннард-джонсовская жидкость (bLJ) [2] и аморфообразующая многочастичная система Джугутова (Dz) [3], сопоставление с экспериментальными данными и выявление общих закономерностей. Детали моделирования молекулярной динамики модельных систем, процедура получения образцов переохлажденной жидкости, кластерный анализ и методы расчета характеристик кристаллизации представлены в работе [4].

Кристаллизация происходит при температурах ниже температуры плавления T_m , значения которой для разных систем будут являться разными. Кроме того, размер температурной области $(0, T_m]$ зависит от прикладываемого к системе давления. Следуя работе [4], будем фиксировать значения температуры в приведенной температурной шкале \bar{T} :

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

где T_g - температура стеклования. Определенная таким образом температура задает для произвольной системы температуру стеклования $\tilde{T} = 0.5$ и температуру плавления $\tilde{T}_m = 1$. Для перехода в \tilde{T} -шкалу необходимо знать температуры плавления и стеклования системы.

На рисунке 1 представлены температурные зависимости времен кристаллической нуклеации в температурной шкале \tilde{T} для различных систем. Отметим, что здесь приводятся как результаты, полученные из моделирования молекулярной динамики кристаллизации модельных систем bLJ и Dz, так и экспериментальные данные. Для выполнения сравнения все значения времен нуклеации масштабируются на время нуклеации при температуре стеклования τ_1^g . Как наглядно видно из результатов, представленных на данном рисунке, время кристаллической нуклеации в приведенной температурной шкале подчиняются универсальному степенному:

$$\frac{\tau_1}{\tau_1^g} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}} \right)^\gamma = \left(\frac{1}{2\tilde{T}} \right)^\gamma.$$

(Напомним, что $\tilde{T} = 0.5$). Здесь показатель степени γ соотносится с так называемым индексом хрупкости системы [2] и является фитинговым параметром.

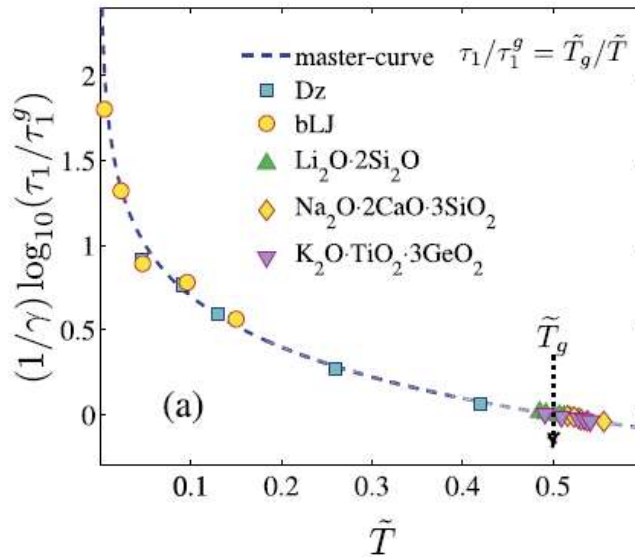


Рис. 2. Универсальная температурная зависимость времени кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стекольных системах.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости скоростей роста кристаллических зародышей $v_R^{(st)}$ в кристаллизующихся переохлажденных жидкостях и стеклах. По аналогии с предыдущим рисунком, здесь результаты моделирования молекулярной динамики для двух

модельных систем bLJ и Dz также сопоставляются с экспериментальными данными. Как видно из рисунка, для температурной области $(0, \tilde{T}_g]$ скорости роста в приведенной температурной шкале также подчиняются универсальной степенной зависимости вида:

$$\frac{v_R^{(st)}}{v_R^{(g)}} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}}\right)^X = \left(\frac{1}{2\tilde{T}}\right)^X,$$

где $v_R^{(g)}$ - скорость роста кристаллического зародыша в системе при температуре стеклования T_g , показатель степени X также является фитинговым параметром и соотносится с индексом хрупкости [4]. Примечательной особенностью здесь является наблюдаемое расхождение значений скорости роста от общей универсальной зависимости при температурах $(\tilde{T}_g, \tilde{T}_m]$, которые соответствуют малым и умеренным уровням переохлаждения. Такое поведение объясняется тем, что при данных температурах термодинамические мотивы (межфазная свободная энергия, размер зерна/зародыша, разность химических потенциалов) являются определяющими характер скорости роста как функции температуры [4].

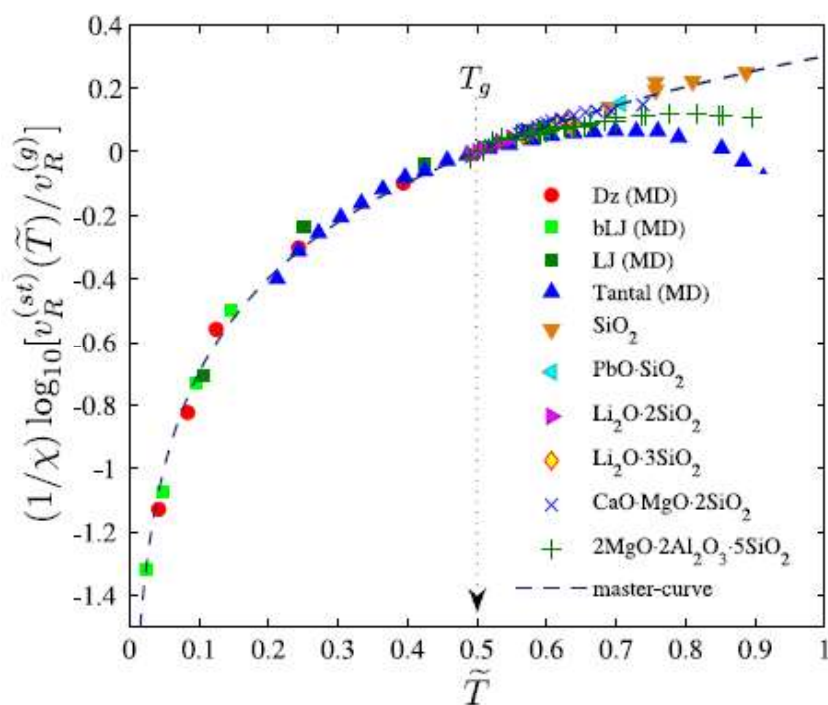


Рисунок 2. Масштабированная скорость роста как функция от приведенной температуры \tilde{T} .

Полученные результаты для модельных Dz и bLJ-систем сравниваются с результатами моделирования для кристаллизующихся однокомпонентной леннард-джонсовской (LJ) системы и тантала, а также с экспериментальными данными для силикатных стекол.

В качестве вывода можно сформулировать следующее. Представленные в работе результаты демонстрируют возможность описания температурных зависимостей скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования в кристаллизующихся системах (времени нуклеации, скорости роста) через скейлинговые соотношения: значения времен кристаллической нуклеации и

скоростей роста в приведенной температурной шкале удовлетворяют универсальным степенным зависимостям. Результаты могут служить основанием для развития обобщенной теории кристаллизации, а также для определения критериев, характеризующих аморфообразующие свойства систем.

Работа поддержана РФФИ (проект № 18-02-00407-а).

Литература

1. Kashchiev D., Nucleation: Basic Theory with Applications / - Oxford. Butterworth-Heinemann, 2000. – 529 p.
2. Scaling law for crystal nucleation time in glasses / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Chem. Phys. 142, 104502 (2015).
3. Formation of a dodecagonal quasicrystalline phase in a simple monatomic liquid / M. Dzugutov // Phys. Rev. Lett. 70, 2924-2927 (1993).
4. Kinetics of the Crystalline Nuclei Growth in Glassy Systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Physical Chemistry Chemical Physics. 19, 11340-11353 (2017).