

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) Федеральный Университет»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 03.04.02 – «Физика»
Профиль: Физика конденсированного состояния

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЗАВИСИМОСТЯХ КИНЕТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Студент 2 курса группы 06-819
«13» июня 2020 г.



(Яруллин Д.Т.)

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент
«__» _____ 2020 г.

(Галимзянов Б.Н.)

Заведующий кафедрой вычислительной физики и МФП
д.ф.-м.н., доцент
«__» _____ 2020 г.

(Мокшин А.В.)

Казань-2020

Содержание

Введение	2
Глава 1. Исследование нуклеации методами компьютерного моделирования	
1.1 Метастабильные состояния	5
1.2 Сценарий гомогенного и гетерогенного зародышеобразования	6
1.3 Классическая теория нуклеации	8
1.4 Метод молекулярной динамики	11
1.5 Потенциал межчастичного взаимодействия	14
1.6 Термостатирование и баростатирование	15
1.7 Параметры локального ориентационного порядка	18
Глава 2. Морфология и структура кристаллических зародышей при различных уровнях переохлаждения системы	
2.1 Детали моделирования. Подготовка образцов для исследования	22
2.2 Протекание кристаллизации в переохлажденной системе Джугутова	24
2.3 Морфологические особенности формирующихся кристаллических зародышей	28
Глава 3. Расчет нуклеационных характеристик	
3.1 Оценка скорости пристёгивания на основе экспериментальных данных	32
3.2 Универсальность в температурной зависимости скорости пристёгивания	36
3.3 Оригинальный метод оценки скорости пристёгивания	39
3.4 Детали моделирования. Оценка характеристик зародышеобразования	43
3.5 Скорость пристёгивания как функция от размера зародышей	45
3.6 Сопоставление скорости пристёгивания и скорости отстёгивания	48
Заключение	51
Благодарности	53
Список литературы	54
Приложение А	60

Введение

Как известно, практически любой фазовый переход в конденсированных средах инициируется с формирования очагов «дочерней» фазы, так называемых зародышей. Спектр природных явлений, в которых зародышеобразование играет ключевую роль, является поистине впечатляющим: формирование облаков [1], рост раковин моллюсков *Nautilus Pompilius* [2], извержения вулканов [3], фазовые переходы в космическом пространстве [4] и даже протекание болезни Альцгеймера и других нейродегенеративных заболеваний [5, 6]. Вместе с тем, экспериментальное исследование зародышеобразования является крайне сложной задачей, особенно на ранней стадии, когда несколько атомов или молекул начинают формирование новой фазы. Несмотря на то, что протекание зародышеобразования происходит на чрезвычайно малых пространственно-временных масштабах, именно условия зародышеобразования значительным образом влияют на физико-механические свойства получаемых материалов [7, 8, 9, 10, 11].

Отдельного внимания заслуживают кинетические характеристики зародышеобразования такие как скорость зародышеобразования J_s , скорость роста кристаллической фазы ϑ_s , а также кинетический фактор кристаллизации g^+ , так же известный как скорость пристёгивания частиц к зародышу. Из приведенных скоростных характеристик скорость пристёгивания представляет особый интерес. Во-первых, данная величина является наименее изученной, так как для экспериментального измерения скорости пристёгивания, необходимо иметь возможность следить за динамикой каждой отдельной в ходе кристаллизации. Во-вторых, скорость пристёгивания - ключевой входной параметр во многих известных кинетических теориях и теоретических моделей, описывающих процессы зародышеобразования и роста очагов новой фазы. К таким моделям относятся теория Вильсона-Френкеля [12, 13], модель Турнбулла-Фишера [14], модель Келтона-Грира [7], а также множество других моделей и теорий [15].

Несмотря на то, что прошло уже более ста лет с момента появления первой работы, в которой упоминается скорость пристёгивания частиц к зародышу, существуют вопросы, которые требуют дополнительного исследования. Так, малоизученным является вопрос о том, каким образом скорость пристёгивания зависит от размера зародыша. Одной из причин, почему данный вопрос не был разрешен, является то, что в настоящее время существует единственный симуляционный метод, позволяющий оценить скорость пристёгивания как функцию от размера зародыша, и при этом данный метод не позволяет производить оценки для зародышей, размер которых превышает критический размер зародыша в два раза [16, 17].

Цель выпускной квалификационной работы - количественная оценка значений характеристик зарождения и протекания процесса кристаллизации

неупорядоченной системы при различных уровнях переохлаждения. Теоретическое описание полученных результатов

Для достижения поставленной цели сформулированы **следующие задачи**:

- Молекулярно-динамический расчет характеристик процесса кристаллизации переохлаждённого металлического расплава.
- Кластерный и структурный анализ результатов молекулярно-динамических расчетов.
- Расчет основных нуклеационных характеристик (критического размера зародыша, времени ожидания появления зародыша критического размера)
- Разработка оригинального метода для оценки кинетических аспектов кристаллизации

Структура и объём выпускной квалификационной работы. Выпускная квалификационная работа состоит из трех глав, заключения и списка используемой литературы. Работа изложена на 65 страницах, которые включают в себя 23 рисунка, 6 таблиц и список литературы из 69 наименований.

Апробация работы. Основные результаты представленной работы докладывались на следующих конференциях, связанных непосредственно с направлением научно-исследовательской деятельности:

- 1) Международная конференция: «Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films» (г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский научный центр РАН, 2019 г.);
- 2) Всероссийская конференция с международным участием «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2019), (г. Ижевск, Удмуртский научный центр УрО РАН 2019 г.);
- 3) Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС-19, (г. Екатеринбург, Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН 2019 г.);
- 4) Международная конференция «Физика А.СПб», (г. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе 2018 г.)
- 5) Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2018» (г. Москва, Физический факультет МГУ, 2018 г.);
- 6) XLIV Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения» (г. Москва, Московский авиационный институт, 2018 г.);

- 7) Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета (г. Казань, К(П)ФУ, 2020 г.);
- 8) Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета (г. Казань, К(П)ФУ, 2019 г.);
- 9) Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2017» (г. Москва, Физический факультет МГУ, 2017г.);

Публикации. По теме выпускной квалификационной работы было опубликовано 5 научных работ, индексируемых в Scopus/Web of Science, 1 статья, индексируемая в РИНЦ, а также 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Глава 1. Исследование нуклеации методами компьютерного моделирования

1.1. Метастабильные состояния

Помимо твердого, жидкого и газообразного состояний, вещество может находиться в менее устойчивых, так называемых метастабильных состояниях. (см. Рис. 1.1). Как видно из рисунка, для нестабильного состояния достаточно ми-

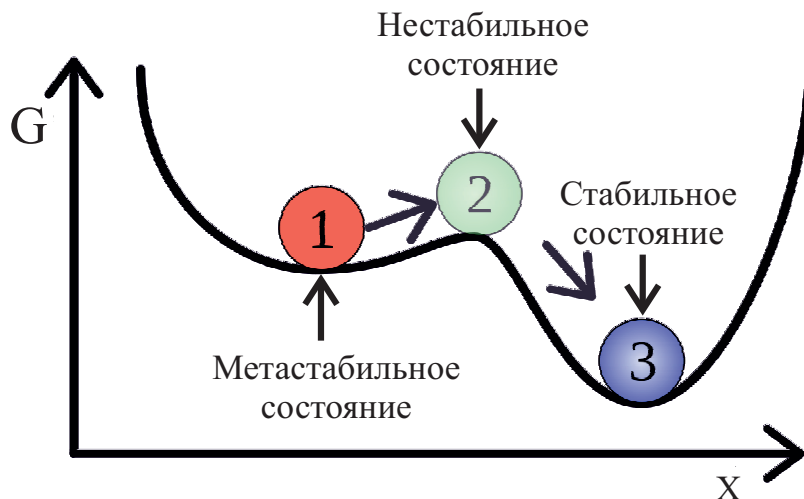


Рис. 1.1. Схематический рисунок, иллюстрирующий разницу между стабильным, нестабильным и метастабильными состояниями. Рисунок взят и адаптирован из работы [18]

нимального воздействия извне, чтобы система перешла в другое состояние. В случае метастабильного состояния сколь угодно малого возмущения уже будет недостаточно, для перевода системы в другое состояние необходимо большее возмущение. И наконец для вывода системы из стабильного состояния потребуется значительное воздействие на систему. С точки зрения термодинамики, стабильному состоянию соответствует минимум свободной энергии Гиббса G . Если при этом имеется несколько минимумов, наиболее устойчивому состоянию будет соответствовать минимум, в котором значение свободной энергии Гиббса принимает наименьшее значение [8]. На Рис. 1.1 приведено схематическое представление фазовой диаграммы воды, на которой обозначены области существования таких метастабильных состояний как перегретая жидкость и переохлажденный пар.

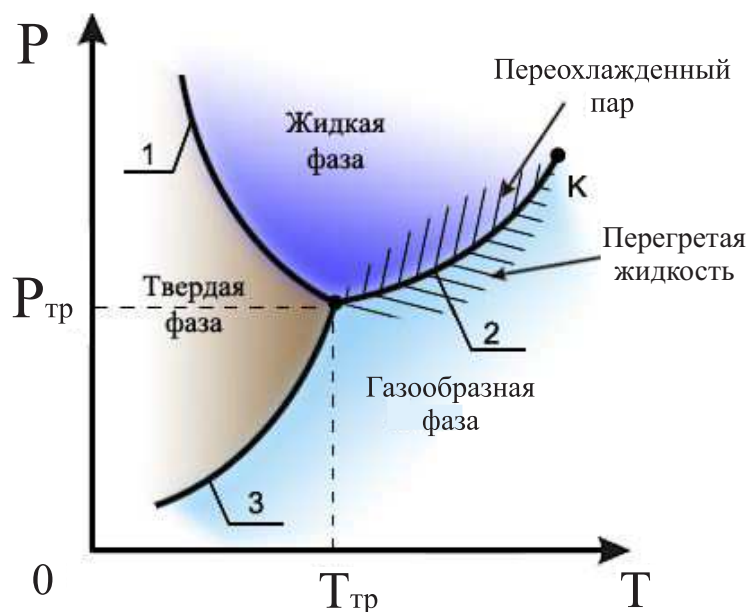


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма для воды. Здесь K - тройная точка воды. Здесь кривая: 1 - линия плавления, 2 - кривая испарения, 3 - линия сублимации. Рисунок взят из работы [19].

В нашей работе будет произведено исследование кристаллизации переохлаждённой жидкости при различных уровнях переохлаждения, то есть как вблизи кривой плавления, так и вдали от неё. Существует два метода получения переохлаждённой жидкости. Первым методом является удаление центров кристаллизации, которые способствуют инициации фазового перехода. Вторым методом заключается в быстром охлаждении системы. Охлаждение с высокой скоростью препятствует формированию упорядоченных структур. На данный момент экспериментальными методами возможно достижение скорости охлаждения в 10^{14} К/с [20]. При достаточно быстром охлаждении становится возможным получение особо класса веществ - стёкол. Стёкла обладают практически всеми свойствами, характерными для кристаллических тел, за исключением дальнего порядка. Одним из отличительных свойств стёкол является их высокая вязкость $\eta > 10^{12}$ Па·с.

1.2. Сценарий гомогенного и гетерогенного зародышеобразования

Как правило, кристаллизация системы, находящейся в метастабильном состоянии протекает через процесс зародышеобразования, то есть посредством образования очагов упорядоченной фазы. В настоящее время выделяют сцена-

рии гомогенного и гетерогенного зародышеобразования [8, 1]. При гомогенной нуклеации формирование зародышей кристаллической фазы равновероятно в

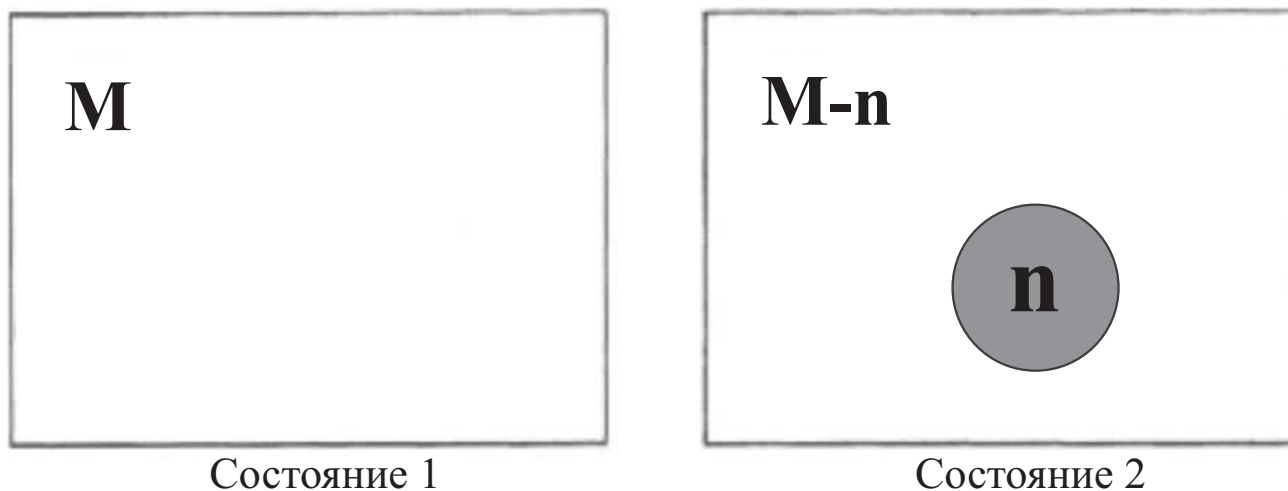


Рис. 1.3. Схематическое представление протекания гомогенной нуклеации системы. В состоянии 1 система M -частиц полностью находится в неупорядоченной фазе. После формирования кристаллического зародыша n -частиц система переходит в состояние 2. Рисунок взят и адаптирован из работы [1].

каждом элементе объёма системы, то есть процесс зародышеобразования является стохастическим процессом. На Рис. 1.3 представлено схематическое представление образования сферического зародыша размера n в системе M -частиц.

В случае гетерогенной нуклеации имеются области, вероятность формиро-

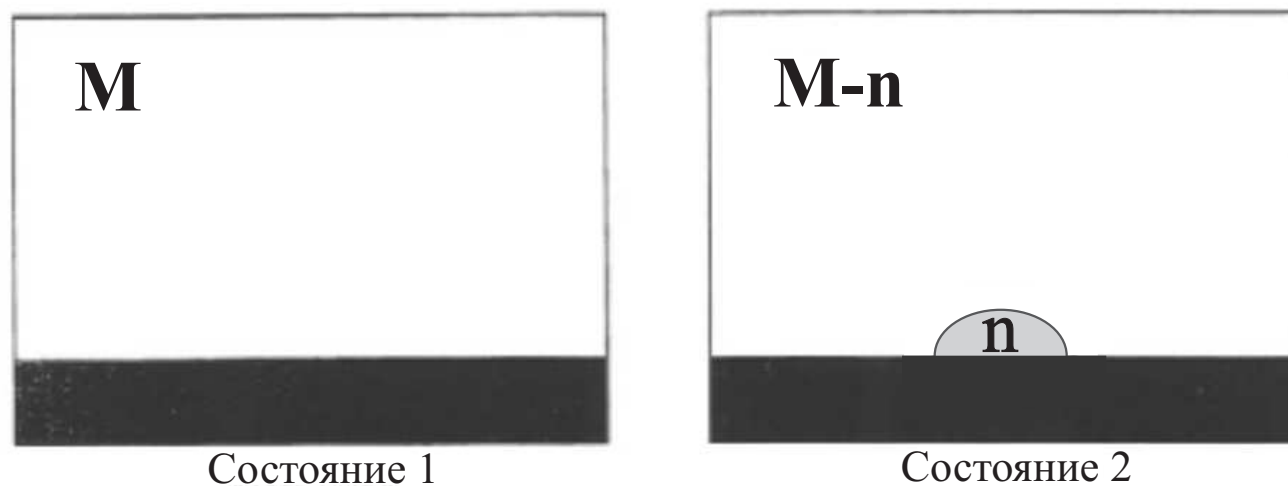


Рис. 1.4. Схематическое представление протекания гетерогенной нуклеации системы. В состоянии 1 система M -частиц полностью находится в неупорядоченной фазе. После формирования кристаллического зародыша n -частиц система переходит в состояние 2. Рисунок взят и адаптирован из работы [1].

вания упорядоченных структур в которых имеет большее значение. Такими областями могут служить стенки исследуемой системы, неровности поверхности и др. Кроме того, наличие примесных частиц также может инициировать начало протекания процессов структурного упорядочения [1]. На Рис. 1.4 представлено схематическое изображение образования зародыша размера n на стенке исследуемой системы.

1.3. Классическая теория нуклеации

Одним из инструментов для теоретического описания процессов зародышеобразования является классическая теория нуклеации (КТН), в основе которой лежит предположение о сферичности формы образующихся зародышей. Одной из ключевых величин в КТН является изменение свободной энергии ΔG , которое имеет смысл работы, необходимой для образования зародыша новой фазы. Изменение свободной энергии ΔG можно представить в виде суммы поверхностного (ΔG_{surf}) и объёмного (ΔG_{bulk}) вкладов:

$$\Delta G = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{surf}. \quad (1.1)$$

Изменение свободной энергии Гиббса, вызванное формированием зародыша новой фазы определяется следующим выражением:

$$\Delta G(r) = A(r)\gamma - |\Delta\mu|\rho V(r), \quad (1.2)$$

здесь первое слагаемое определяет поверхностный вклад ΔG_{surf} , второе - объёмный вклад ΔG_{bulk} , $\Delta\mu$ - разность химического потенциала рассматриваемых фаз, γ - коэффициент поверхностного натяжения, ρ - объёмная плотность растущей фазы, $A(r)$ и $V(r)$ - поверхность и объём образовавшегося зародыша, соответственно. Согласно КТН к устойчивому росту способны лишь зародыши, достигшие критического размера r_c [8, 21, 22]. Объясняется это тем, что при достижении зародышем критического размера, основной вклад в изменение свободной энергии Гиббса начинает вносить слагаемое, отвечающее за объёмный вклад ΔG_{bulk} , которое имеет отрицательное значение, в связи с этим дальнейший рост зародыша становится термодинамически более выгодным и зародыш начинает увеличиваться в размерах (см. рисунок 1.5). При критическом размере зародыша n_c в изменении свободной энергии Гиббса наблюдается максимум ΔG_c , значение которого определяет высоту потенциального барьера.

На Рис. 1.6 представлено схематическое изображение, иллюстрирующее эволюцию зародыша в рамках классической теории нуклеации. Здесь ΔG_c и r_c - высота потенциального барьера и размер критического зародыша соответственно. Как видно из рисунка, активный рост зародыша начинается при достижении им критического размера r_c .

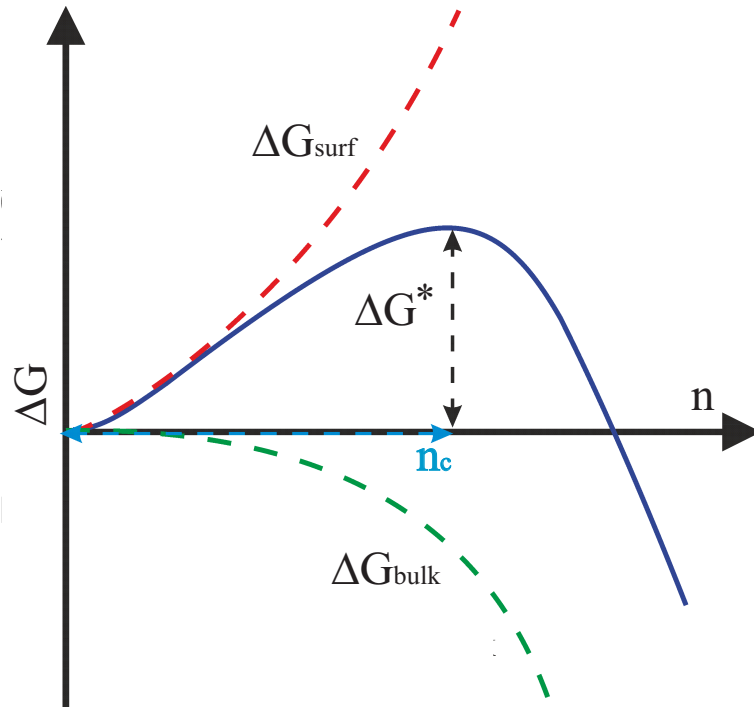


Рис. 1.5. Схематическое представление изменения энергии Гиббса ΔG как функции от размера зародыша.

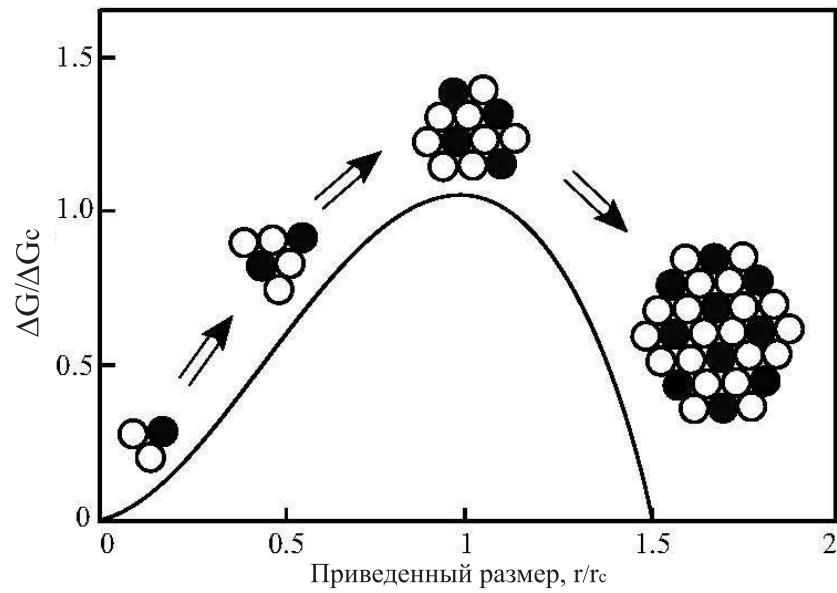


Рис. 1.6. Схематическое представление роста зародыша в рамках классической теории нуклеации. Рисунок взят из работы [1].

Значение критического размера зародыша r_c определяется путём решения задачи на нахождение экстремума функции изменения свободной энергии Гиббса ΔG :

$$\frac{d\Delta G(N)}{dN} = 0 \quad (1.3)$$

С учетом того, что $A \propto r^2$ и $V \propto r^3$, выражение для величины критического размера зародыша принимает следующий вид:

$$r_c = \frac{2\gamma}{\rho|\Delta\mu|}. \quad (1.4)$$

При этом высота потенциального барьера определяется следующим выражением:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\rho^2|\Delta\mu|^2}. \quad (1.5)$$

Часто выражение для критического размера зародыша даётся в размерности числа частиц n . С учетом того, что $n = \rho V$, выражение для значения критического размера зародыша приобретает вид:

$$n_c = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\rho^2|\Delta\mu|^3} \quad (1.6)$$

В рамках классической теории нуклеации, после формирования в системе зародыша критического размера, особо важное значение приобретает величина скорости пристёгивания частиц к зародышу g^+ , которая определяет число частиц присоединяющихся к кристаллическому зародышу в единицу времени. К тому же, при помощи данной величины могут быть рассчитаны такие важные характеристики протекания процесса нуклеации, как скорость зародышеобразования $J(t)$, определяющая число зародышей критического размера, образующихся в единицу времени, а также скорость роста кристаллического зародыша сверхкритического размера v_N .

В настоящее время экспериментальные методы не позволяют производить прямое измерение величины скорости пристёгивания частиц к зародышу g^+ , а для её расчета используются различные модели. Так, в работе [23] предлагается алгоритм, основанный на расчете среднеквадратичного изменения числа частиц в зародыше критического размера. Согласно данному методу, скорость пристёгивания частиц к зародышу определяется следующим образом:

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle [N(t) - n_c]^2 \rangle}{\tau_w}. \quad (1.7)$$

Здесь $N(t)$ - размер зародыша в момент времени t , n_c - критический размер зародыша, τ_w - временной интервал, в котором происходит расчет нуклеационной характеристики n_c . Усреднение происходит по различным молекулярно-динамическим итерациям. Значение скорости пристёгивания частиц к зародышу определяется углом наклона полученной кривой.

1.4. Метод молекулярной динамики

Для количественной оценки характеристик процессов зародышеобразования, как правило, используется метод молекулярной динамики, основной идеей которого является численное решение уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц [24, 25, 26].

$$m \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i, \quad (1.8)$$

$$m \dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i, \quad (1.9)$$

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

здесь \vec{r}_i -координата i -ой частицы, \vec{F}_i - сила, действующая на i -ую частицу со стороны остальных частиц системы в момент времени t , \vec{p}_i -импульс i -ой частицы, N -количество частиц в системе. При использовании метода молекулярной динамики для определения ускорения каждой частицы используется связь силы, действующей на частицу и потенциала межчастичного взаимодействия который является известным:

$$\vec{F}_i = - \sum_{j>i}^N \nabla U(\vec{r}_{ij}), \quad (1.10)$$

здесь U -энергия межчастичного взаимодействия. Применение интегрирования уравнений движения позволяет получить значение координат и импульсов всех частиц в последующие моменты времени, что позволяет извлечь практически любую информацию об исследуемой системе. Одним из наиболее известных методов численного интегрирования уравнений движения, является алгоритм Верле в скоростной форме [26], при использовании которого расчет координат частиц происходит на временном шаге $t + \Delta t$, а расчет импульсов производится на половинном шаге $t + \Delta t/2$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{p}_i(t) \frac{\Delta t}{m} + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2m}, \quad (1.11)$$

$$\vec{p}_i(t + \Delta t/2) = \vec{p}_i(t) + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t}{2}, \quad (1.12)$$

$$\vec{p}_i(t + \Delta t) = \vec{p}_i(t + \Delta t/2) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2}. \quad (1.13)$$

В начальный момент времени импульсы задаются таким образом, чтобы полное значение кинетической энергии системы соответствовало полной энергии системы при данной температуре [33].

В 2008 году было произведено моделирование системы, состоящей из триллиона леннард-джонсовских частиц, расположенных в кубе с размерами $2.5 \times 2.5 \times 2.5 \mu\text{м}^3$ [32]. Не так давно, в 2014 году, методом молекулярной динамики была смоделирована система $4.125 \cdot 10^{12}$ частиц, что в четыре раза превышает предыдущий рекорд [28]. Тем не менее размер систем рекордных размеров не может сравниться с числом частиц $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$, содержащихся в одном моле вещества при нормальных условиях. Однако, учитывая, что свойства макросистемы обладают однородностью в некотором пространстве, становится возможным извлечение свойств системы лишь на основе моделирования её произвольной части. Для имитации взаимодействия с остальными фрагментами системы, используются граничные условия. В настоящее время существует большое количество видов граничных условий, однако, наиболее используемыми являются зеркальные и периодические граничные условия. При использовании зеркальных граничных условий частицы, достигающие границ моделируемой ячейки, испытывают абсолютное упругое соударение со стенкой, являющейся воображаемой поверхностью моделируемой ячейки [см. Рис. 1.7(a)].

Использование периодических граничных условий позволяет моделировать 'псевдобесконечные' системы. В ячейке с периодическими граничными условиями частицы способны пересекать границы исследуемой ячейки моделирования, однако, когда это происходит, с противоположной грани в систему вводится частица с таким же импульсом. Таким образом выполняется сохранение общего количества частиц в системе. Корректировка координат частиц при использовании периодических граничных условий реализуется следующим образом:

$$\begin{aligned} x_i(t) \geq L_x &\Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - L_x, \\ x_i(t) < 0 &\Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + L_x, \\ y_i(t) \geq L_y &\Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) - L_y, \\ y_i(t) < 0 &\Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) + L_y, \\ z_i(t) \geq L_z &\Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) - L_z, \end{aligned} \quad (1.14)$$

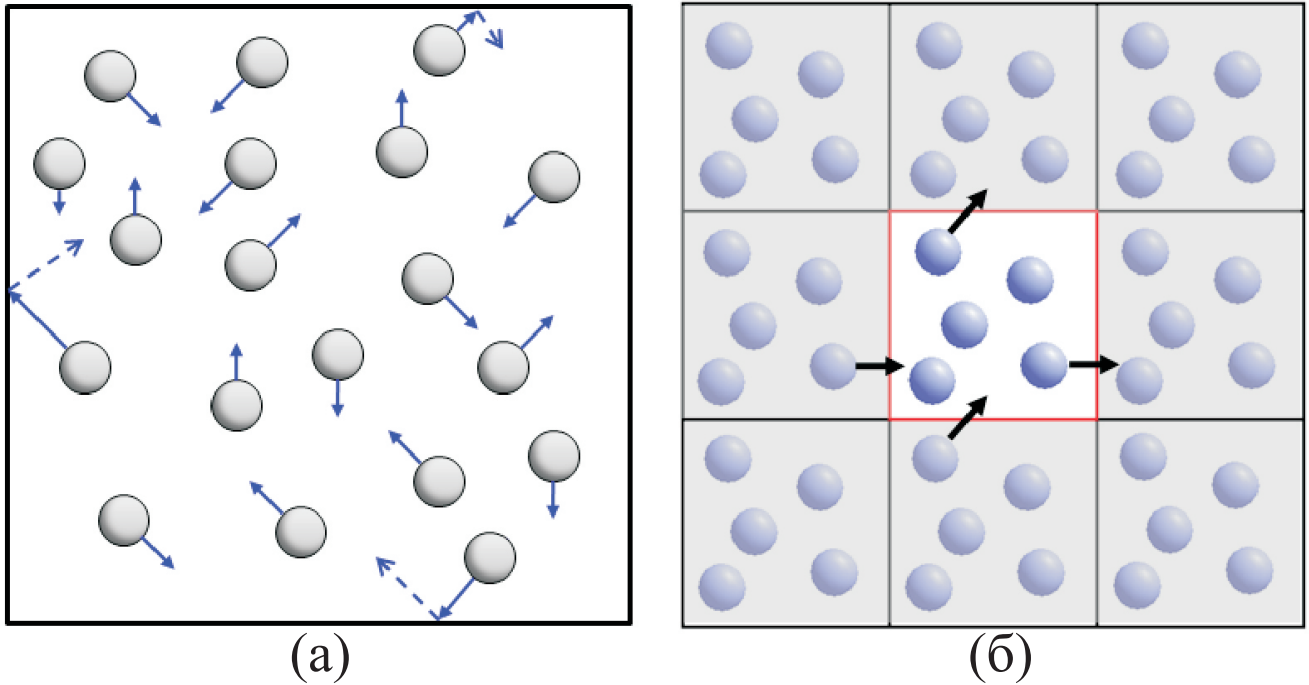


Рис. 1.7. Траектории движения частиц внутри ячейки моделирования при использовании: (а)- зеркальных граничных условий; (б)- периодических граничных условий.

$$z_i(t) < 0 \Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) + L_z.$$

Здесь L_x, L_y, L_z - длины рёбер системы, $x_i(t), y_i(t), z_i(t)$ - координаты i -ой частицы в момент времени t , Δt - размер временного шага. Стоит отметить, что именно величина размера временного шага Δt определяет время, в течение которого будет происходить исследование системы. С одной стороны, увеличение временного шага Δt позволяет увеличивать время, доступное для наблюдения за эволюцией системой, однако, при этом важно, чтобы за один временной шаг не происходило взаимного перекрытия частиц. С другой стороны, уменьшение значения временного шага Δt позволяет более подробно исследовать эволюцию системы, однако, при этом также уменьшается охватываемый временной интервал, что может быть скомпенсировано посредством увеличения числа временных шагов, что требует увеличения объёма вычислительных ресурсов. Схематическое представление траекторий движения частиц при использовании зеркальных и периодических граничных условий приведено на Рис. 1.7.

1.5. Потенциал межчастичного взаимодействия

Как было показано ранее, при использовании метода молекулярной динамики, расчет координат и импульсов частиц значительнейшим образом определяется потенциалом межчастичного взаимодействия U . Количество доступных потенциалов межчастичного взаимодействия, по-настоящему велико. Выбор потенциала, как правило, производится в соответствии с условиями решаемой задачи, а также с доступными вычислительными мощностями. Последнее условие чрезвычайно важно, так как в ходе исследования процессов кристаллизации может производиться несколько сотен тысяч временных итераций - и это лишь для одного исследуемого образца. Для качественной статистической обработки, как правило, необходимо провести усреднение по 50 образцам. Соответственно, можно сделать выводы о том, какое количество времени будет затрачено на получение результатов с хорошей статобработкой. Наиболее простыми потенциалами являются потенциалы сферического типа. В таких потенциалах энергия межчастичного взаимодействия определяется только расстоянием между частицами. Примерами потенциалов сферического типа являются потенциалы: Леннарда-Джонса, Юкавы, Джугутова и другие. Остановимся подробнее на потенциале Джугутова. Особенностью данного потенциала является, что он позволяет формировать относительно устойчивое стекольное состояние [34].

Потенциал Джугутова задается следующим образом:

$$U(r_{ij}) = U_1(r_{ij}) + U_2(r_{ij}), \quad (1.15)$$

где

$$U_1(r_{ij}) = A\epsilon \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-m} - B \right] \exp \left(\frac{\sigma c}{r_{ij} - \sigma a} \right) \Theta(a - r_{ij}/\sigma) \quad (1.16)$$

$$U_2(r_{ij}) = B\epsilon \exp \left(\frac{\sigma d}{r_{ij} - \sigma b} \right) \Theta(b - r_{ij}/\sigma) \quad (1.17)$$

Вклад U_1 описывает отталкивание при малых σ . Минимум потенциальной энергии $U(r_{ij}) = -0.581\epsilon$ наблюдается при значении $r_{ij} \simeq 1.13\sigma$. Вклад U_2 описывает взаимодействие вблизи первой координационной сферы. Максимальное значение потенциальной энергии $U(r_{ij}) \simeq 0.46\epsilon$ наблюдается при $r_{ij} = 1.63\sigma$.

Необходимо отметить, что частой практикой при описании деталей моделируемой системы является применение в качестве единиц измерения приведенных единиц Леннарда-Джонса: в качестве единиц длины - эффективный диаметр частицы σ , энергия - в ϵ - глубина потенциальной ямы, время - τ - безразмерная единица времени. Переход к единицам системы "СИ" в случае конкретной системы производится путем подстановки известных значений ϵ и σ для интересующей системы. В качестве примера в таблице 1.2 приведены соотношения между

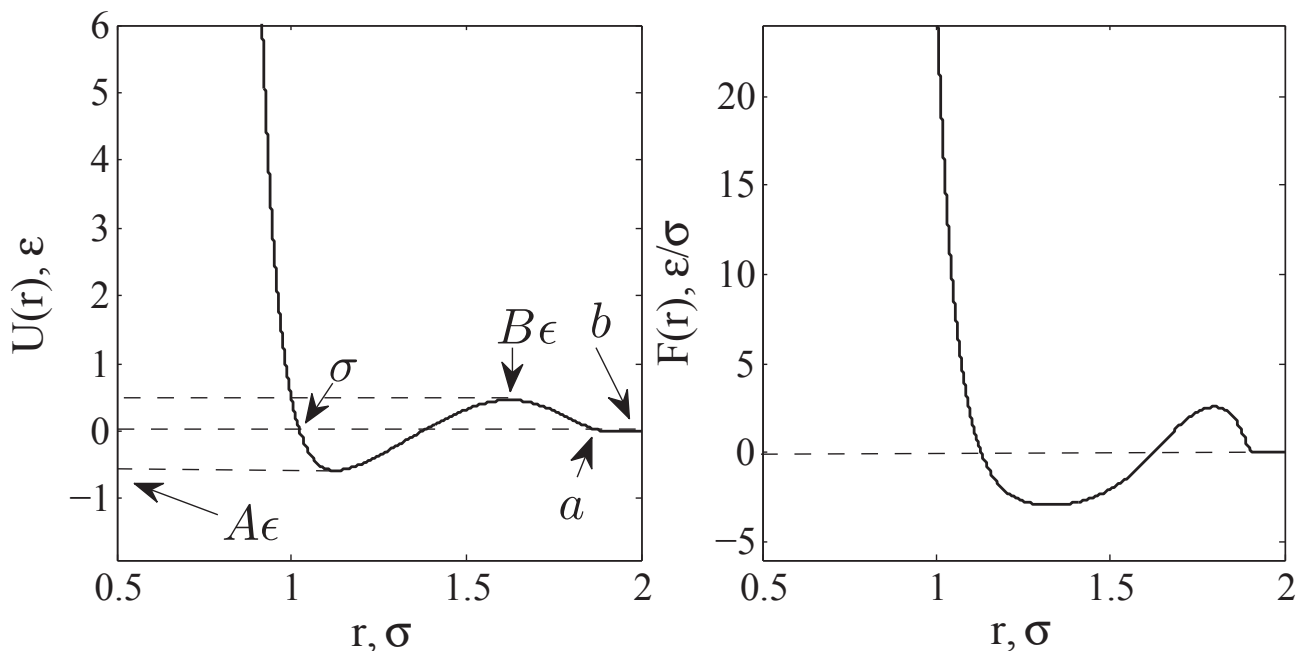


Рис. 1.8. (а)- потенциала Джугутова как функция расстояния между частицами; (б)- сила межчастичного взаимодействия, рассчитанная как градиент от потенциала Джугутова.

Таблица 1.1. Параметры потенциала Джугутова.

	A	B	a	b	c	d	m
Dz	5.82	1.28	1.87	1.94	1.1	0.27	16

приведёнными единицами Леннарда-Джонса и единицами системы "СИ" в случае аргона.

Потенциал Джугутова приведен на Рис. 1.8

Значения параметров, определяющих положение минимального и максимального значений межчастичного взаимодействия, а также других параметров, задающих форму потенциала, приведены в таблице 1.5.

В последующих главах будут представлены результаты исследования протекания кристаллизации в системе Леннарда-Джонса и системе Джугутова.

1.6. Термостатирование и баростатирование

Значительным отличием, но в то же время и сходством эксперимента натурального и численного является то, что в случае натурального эксперимента необходимо применять дополнительные усилия для того, чтобы удерживать параметры систе-

Физическая величина	LJ единицы	СИ
время	$\tau = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$	$2.17 \cdot 10^{-12} \text{с}$
масса	m	$6.69 \cdot 10^{-26} \text{кг}$
энергия	ϵ	$1.65 \cdot 10^{-21} \text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2$ (Дж)
давление	ϵ/σ^3	$4.2 \cdot 10^7 \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с}^2)$ (Па)
расстояние	σ	$3.4 \cdot 10^{-10} \text{м}$
сила	ϵ/σ	$4.85 \cdot 10^{-12} \text{кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2$ (Н)
скорость	σ/τ	$1.57 \cdot 10^2 \text{м} / \text{с}$
температура	ϵ/k_B	119.8K

Таблица 1.2. Соотношение между приведенными единицами Леннарда-Джонса и единицами системы "СИ". Леннард-джонсовские единицы измерения определены для случая аргона с параметрами $\sigma = 0.341 \text{нм}$, $\epsilon = 119.8 \text{K} \cdot k_B$.

мы: температуру, давление вблизи исследуемого значения, а в случае численного эксперимента усилия применяются с целью создать флуктуации температуры и давления, присущие натурным экспериментам. В случае моделирования молекулярной динамики с данной задачей справляются термостат и баростат, соответственно. Ханс Андерсен в своей пионерской работе допустил флуктуации объёма исследуемой ячейки моделирования [29]. Таким образом, объём мог изменяться в ходе исследования. В последствии, эта идея легла в основу большого количества термостатов и баростатов [30, 31].

Одним из наиболее популярных термостатов при исследовании кристаллизации симуляционными методами, является **термостат Нозе-Гувера**. Достоинством данного термостата является то, что выполняется сохранение гамильтониана \mathcal{H} , полного импульса \mathbf{P} , а также полного момента импульса $\mathbf{M}[\text{NH}]$. Уравнения движения при использовании данного термостата принимают следующий вид:

$$m \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \lambda \vec{p}, \quad (1.18)$$

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p}. \quad (1.19)$$

Изменения в скорости частиц производится через λ - параметр термостата. Параметр термостата может быть определен на основе следующего выражения:

$$\dot{\lambda} = \frac{1}{Q_T} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - 3Nk_B T_{ext} \right). \quad (1.20)$$

Параметр Q_T определяет интенсивность, с которой термостат будет взаимодействовать с исследуемой ячейкой моделирования - меньшему значению пара-

метра Q_T соответствуют наиболее выраженные осцилляции температуры. Для трёхмерной системы оптимально использовать значение Q_T , определяемое выражением

$$Q_T \simeq 3Nk_B T_{ext} \tau_r^2, \quad (1.21)$$

где τ_r - время структурной релаксации системы.

Гамильтониан системы при использовании термостата Нозе-Гувера принимает следующий вид [26]:

$$H = E_{kin} + E_{pot} + \frac{\xi Q_T}{2} + 3Nk_B T S_f, \quad (1.22)$$

здесь S_f выполняет функцию параметра термостата и определяется выражением

$$\dot{S}_f = \xi + \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - 3Nk_B T \right) \frac{\Delta t}{Q_T}. \quad (1.23)$$

Режим работы термостата определяется соотношением между целевой температурой T_{ext} и температурой системы в момент времени t - $T_0(t)$:

$$T_0(t) < T_{ext} \implies T'_0(t + \Delta t) = T_0(t) + v_T \Delta t. \quad (1.24)$$

Здесь v_T - скорость нагрева или охлаждения системы. Аналогично для охлаждения системы:

$$T_0(t) > T_{ext} \implies T'_0(t + \Delta t) = T_0(t) - v_T \Delta t. \quad (1.25)$$

По аналогии с термостатом определяется **баростат Нозе-Гувера**. С той лишь разницей, что вводится поправка в выражение для ускорения через введение параметра ξ :

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p} + m\xi\vec{r}, \quad (1.26)$$

$$m \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \xi\vec{p}. \quad (1.27)$$

ξ определяется следующим выражением [35, 37]:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V(t)}{Q_p} [P(t) - P_{ext}], \quad (1.28)$$

Оптимальное значение баростата Q_P определяется как

$$Q_P \approx Nk_B T_{ext} \tau_p^2. \quad (1.29)$$

Здесь τ_p является количественной мерой колебаний давления.

Как уже говорилось ранее, Андерсен в своей работе допустил изменение объёма исследуемой ячейки моделирования. Баростат Нозе-Гувера создавался на основе данной идеи. Флуктуация объёма системы в ходе моделирования определяется следующим выражением [33]:

$$\Delta V = V(t) - V = 3\xi_B V \Delta t. \quad (1.30)$$

Соответствующие изменения в размер параметров ячейки определяются выражениями:

$$L_x(t + \Delta t) = L_x(t) + L_x(t)\xi\Delta t, \quad (1.31)$$

$$L_y(t + \Delta t) = L_y(t) + L_y(t)\xi\Delta t, \quad (1.32)$$

$$L_z(t + \Delta t) = L_z(t) + L_z(t)\xi\Delta t. \quad (1.33)$$

1.7. Параметры локального ориентационного порядка

Ранее были рассмотрены основы метода молекулярной динамики. Разумеется, что проведения одних лишь молекулярно-динамических расчетов недостаточно для исследования процессов кристаллизации и зародышеобразования. Необходимо проводить дополнительные процедуры, позволяющие определять формирования кристаллических структур. Как правило, для решения данной задачи производится кластерный анализ. Наиболее близким по принципу действия к молекулярной динамике является кластерный анализ, связанный с расчетом параметров локального и глобального ориентационного порядков [40, 42]. В рамках данного метода был развит подход, позволяющий описать окружение каждой отдельной частицы через расчет параметра локального ориентационного порядка q_{lm} :

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}), \quad (1.34)$$

Здесь $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ - сферические гармоники.

О протекании процессов структурного упорядочения можно судить как по значению параметров локального ориентационного порядка $q_6(i)$ для каждой отдельной частицы, так и по усредненному значению параметра $q_6(i)$ для всех частиц. В таком случае говорят о параметре глобального ориентационного порядка Q_l :

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}|^2 \right]. \quad (1.35)$$

Таблица 1.3. Параметр глобального ориентационного порядка Q_6 для различных типов упаковки атомов.

Тип решетки	ГЦК	БЦК	ГПУ	ОЦК
Значения параметра Q_6	0.5745	0.5106	0.4848	0.3536

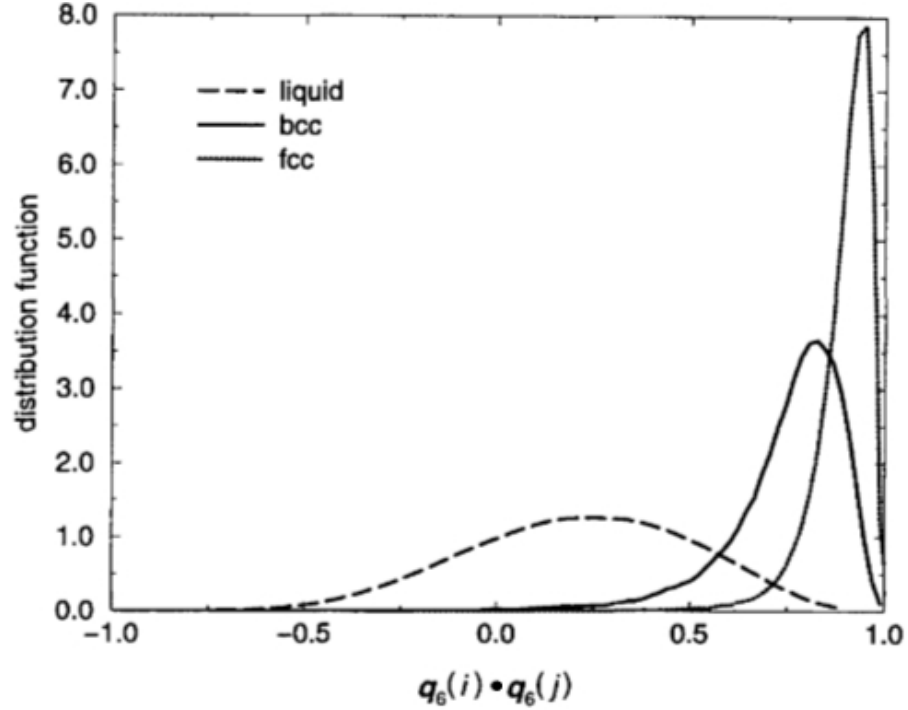


Рис. 1.9. Функция распределения для соотношение 1.37 в случае жидкости, ОЦК и ГЦК структур. Рисунок взят из работы [41].

В случае $l = 6$ выражение приобретает следующий вид:

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \left| \frac{\sum_{m=-6}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \phi_{ij})}{\sum_{i=1}^N n_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}. \quad (1.36)$$

В случае определенного вида упаковки атомов, параметр Q_6 принимает конкретное значение, определяемое типом решетки (см. табл. 1.3). В случае отсутствия упорядочения в системе данный параметр стремится к нулю.

Исследование отдельных кристаллических зародышей остается недоступным, при условии применения лишь параметра глобального ориентационного порядка Q_6 . Интересующая информация о каждом кристаллическом зародыше системы может быть получена лишь в том случае, если имеется возможность проверять каждую отдельную частицу на участие в формировании упорядоченных структур. Такую возможность открывает дополнительная процедура проверки

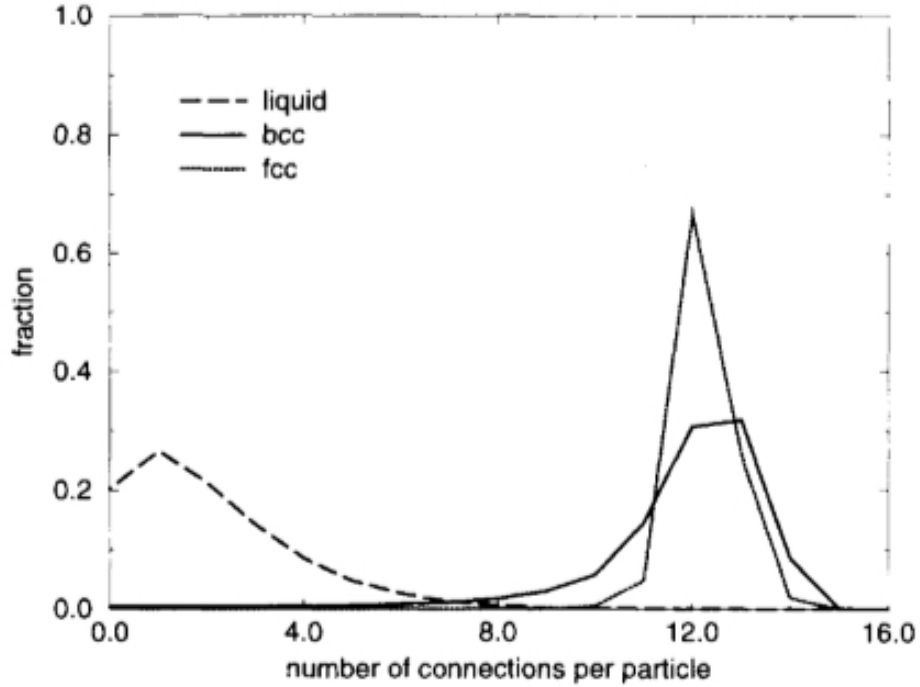


Рис. 1.10. Распределение количества частиц в окружении, для которых выполняется условие коррелированности, для случаев жидкости, ОЦК и ГЦК структур. Рисунок взят из работы [41].

выполнения коррелированности в расположении частиц

$$\left| \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) \cdot q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad (1.37)$$

где

$$q_{6m}^*(j) = q_{6m}(j) \left[\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right]^{-1/2}. \quad (1.38)$$

Дело в том, что в работе [41] на примере системы Леннарда-Джонса было показано что соотношение 1.37 для жидкости, как правило, принимает значение вблизи 0.1 (см. 1.9). На рисунке 1.9 представлена функция распределения для соотношения 1.37 в случае жидкости, ОЦК и ГЦК структур. Как видно из рисунка, скалярное произведение $q_{6m}(i) \cdot q_{6m}^*(j)$ для частиц, соответствующих жидкости, может превышать пороговое значение в 0.5. В этом, действительно, нет никаких противоречий, потому что помимо значения скалярного произведения должно соблюдаться количество соседей, для которых будет соблюдаться условие коррелированности. Как видно из рисунка 1.10 в случае жидкости, количество "соседей" с выполняющимся условием коррелированности не превышает 6 частиц, в то время, как для ОЦК и ГЦК структур количество таких "сосе-

дей"около 12. Вот почему метод [41] так эффективен для детектирования отдельных частиц, участвующих в зародышеобразовании. В дальнейшем будут представлены результаты визуализации кристаллизации системы Джугутова, полученные на основе модифицированного метода локального ориентационного порядка [41] и программы VMD.

Стоит отметить, что в настоящее время существуют готовые программные пакеты для визуализации результатов молекулярно-динамических расчетов, в которых реализованы наиболее известные методы кластерного анализа. Одним из таких пакетов является бесплатный пакет OVITO (Open Visualization Tool).

Глава 2. Морфология и структура кристаллических зародышей при различных уровнях переохлаждения системы

Настоящая глава посвящена исследованию структурных и морфологических особенностей кристаллических зародышей, формирующихся при различных уровнях переохлаждения в однокомпонентной системе Джугутова.

Результаты, представленные в данной главе, были опубликованы в виде статей: *Acta Materialia*, 2019, Vol. 169, P. 184 – 192, *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2018, том 107, страницы 662 – 667.

2.1. Детали моделирования. Подготовка образцов для исследования

Исследование морфологических и структурных особенностей формирующихся кристаллических зародышей производится на примере системы Джугутова, состоящей из 14700 частиц. Вид исследуемой ячейки моделирования приведен на рисунке 2.1. Система представляет ячейку моделирования с параметрами: $58.66\sigma \times 58.66\sigma \times 5.03\sigma$ (см. Рис. 2.1). Здесь σ - эффективный диаметр частицы. Межчастичное взаимодействие задается потенциалом Джугутова. Потенциал Джугутова был восстановлен на основе экспериментальных данных по оценке структурного фактора для жидкого свинца, поэтому данный потенциал подходит для описания поведения жидких металлов.

Для исследования было выбрано 10 состояний, соответствующих различным уровням переохлаждения: от температуры $T = 0.5\epsilon/k_B$ до $T = 1.4\epsilon/k_B$ при постоянном давлении $p = 15\epsilon/\sigma^3$. Высокие давления были применены с целью ускорить процессы кристаллизации. Необходимо отметить, что исследуемые термодинамические состояния достижимы при помощи современного экспериментального оборудования [20]. На рисунке 2.2 представлена фазовая диаграмма системы Джугутова [44]. На фазовой диаграмме отмечена температура стеклования T_g , оцененная на основе параметра Вендта-Абрахама r_{WA} . Кроме того, красными точками отмечены исследуемые термодинамические состояния. Температура плавления при заданном давлении составляет $T_m \simeq 1.72\epsilon/k_B$. В качестве термостата и баростата используются одноименные термостат и баростат Нозе-Гувера.

Каждый исследуемый образец в ходе исследования проходит несколько этапов:

- На начальном этапе координаты частиц исследуемого образца задаются в

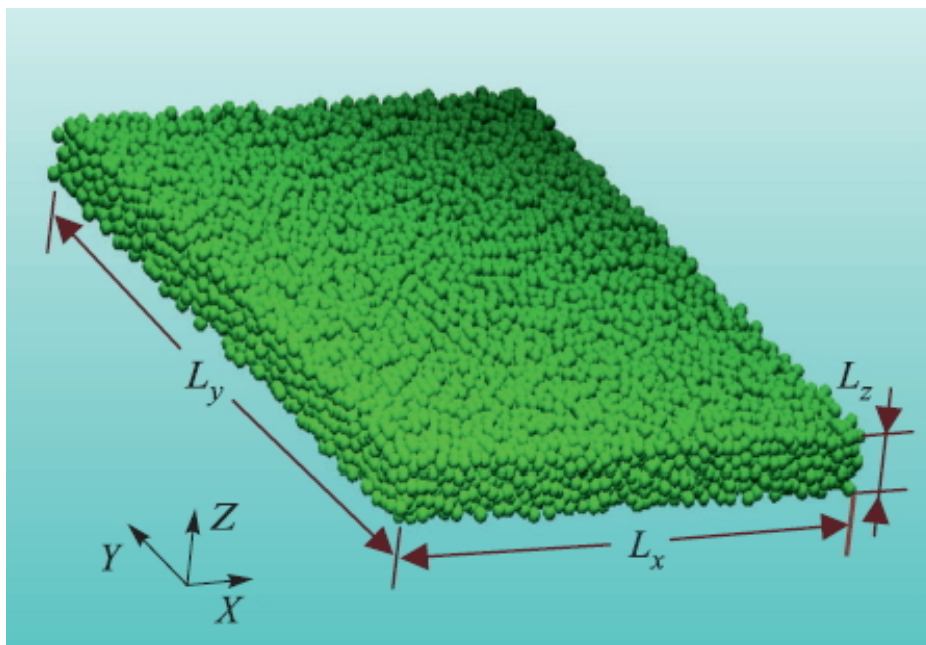


Рис. 2.1. Вид исследуемой ячейки моделирования. Рисунок взят из работы [43].

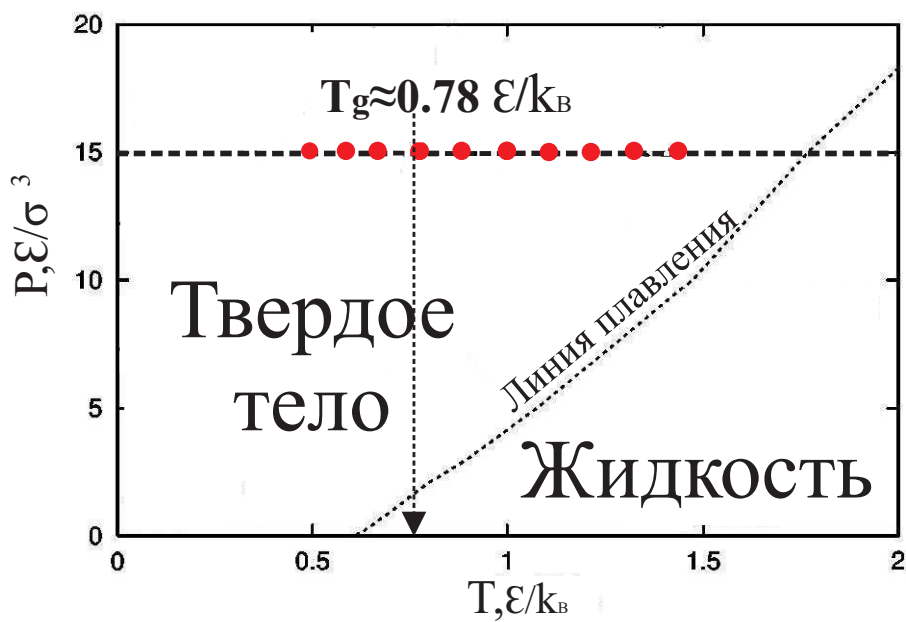


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма для системы Джугутова. На изобаре $p = 15\epsilon/\sigma^3$ Красными кружками отмечены исследуемые температурные точки. Рисунок взят и адаптирован из работы [44].

виде кристаллической решетки с ГЦК симметрией.

- На следующем этапе производится нагревание системы до температуры $3.0\epsilon/k_B$, что приводит к переходу системы в жидкое состояние. Полученная неупорядоченная система приводится в состояние термодинамического равновесия в течение $N = 20000$ временных шагов, что соответствует временному масштабу $t = 200\tau$.
- На третьем этапе происходит охлаждение полученного жидкого образца до исследуемых температур
- На заключительном этапе выполняется кластерный и структурный анализ, а также расчет основных нуклеационных характеристик, а также расчет параметра сферичности f

В приложении представлены скрипт-файлы для вычислительного пакета LAMMPS, позволяющие выполнить подготовку образцов для исследования кристаллизации системы Леннарда-Джонса.

2.2. Протекание кристаллизации в переохлажденной системе Джугутова

В настоящем параграфе представлены результаты визуализации кристаллизации исследуемой системы Джугутова. Визуализация производилась на основе результатов кластерного анализа и программного обеспечения VMD (Visual Molecular Dynamics). Детали кластерного анализа представлены в параграфе 1.7. Особенностью проведенной визуализации является то, что дампы-файлы были получены непосредственно после охлаждения исследуемых образцов. При этом применялся минимальный шаг интегрирования уравнений движения. Впоследствии, кластерный анализ производился для каждой временной итерации, что позволило получить максимально "плавную" картину кристаллизации. Разумеется, что далее будут представлены лишь некоторые из полученных снимков системы. В ходе кластерного анализа на основе проверки выполнения условия коррелированности в расположении частиц 1.37, частицы идентифицировались по принципу: условие коррелированности выполняется/не выполняется. Кроме того, в дальнейшем каждая частица проверялась на наличие частиц-соседей, которые находятся в неупорядоченной материнской фазе. В случае, если для частицы выполняется условие коррелированности и нет "соседей" неупорядоченной фазы, частица на этапе визуализации отмечалась жёлтым цветом, если "соседи" были - синим. Необходимо отметить, что оба вида частиц относятся к упорядоченной фазе. Синие частицы необходимы лишь для того, чтобы ограничить

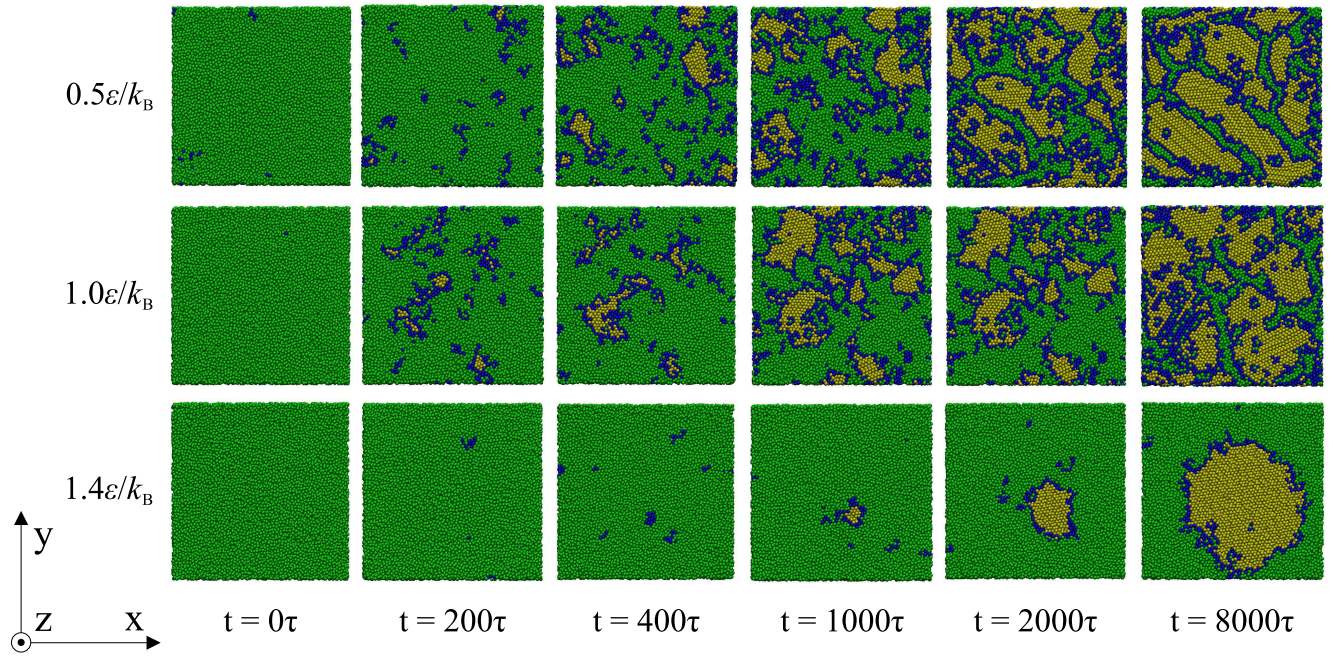


Рис. 2.3. Конфигурации системы в различные моменты времени после охлаждения образца при температурах: (верхняя панель) $T = 0.5\epsilon/k_B$, (средняя панель) $T = 1.0\epsilon/k_B$, (нижняя панель) $T = 1.4\epsilon/k_B$.

границы кристаллических зародышей. Соответственно, зеленым цветом обозначаются частицы материнской неупорядоченной фазы.

На рисунке 2.3 представлены снимки исследуемой системы, полученные через времена $t = 0, 200, 400, 1000, 2000$ и 8000τ после охлаждения исследуемых образцов. Представлены температуры $T = 0.5, 1.0$ и $1.4\epsilon/k_B$. Как видно из представленных рисунков, после охлаждения исследуемые образцы представляют собой неупорядоченную систему, т.е. жидкость. Лишь для глубоких уровней переохлаждения наблюдается формирование относительно маленьких зародышей. Это связано с маленьким значением высоты потенциального барьера ΔG при данном уровне переохлаждения. Через 200τ после охлаждения образцов для всех наблюдаемых уровней переохлаждения наблюдается формирование кристаллических зародышей. Стоит отметить, что при глубоких и умеренных уровнях переохлаждения ($T = 0.5\epsilon/k_B, T = 1.0\epsilon/k_B$) концентрация зародышей намного выше, чем в случае низких уровней переохлаждения. Впоследствии происходит рост зародышей как за счет процессов пристегивания частиц к поверхности зародышей, так и в результате коалесценции (слияния) зародышей между собой. На заключительных этапах кристаллизации в системе, как правило, остается единственный зародыш, являющийся результатом объединения всех зародышей системы.

Из рисунка можно определить интервалы времени, при которых рост зародышей

дышей происходит в результате пристегивания, и интервал, при котором рост преимущественно происходит в результате коалесценции зародышей. Режим роста зародышей в результате пристегивания частиц соответствует интервалу времени от начального момента времени $t = 0\tau$ до момента появления зародышей критического размера n_c . В данном режиме в системе преобладают процессы зародышеобразования. С появлением зародышей критического размера, более активно начинают проявляться процессы коалесценции. Таким образом, рост зародышей происходит в результате слияния зародышей между собой.

Как видно из рис. 2.3 (нижние панели) при малых переохлаждениях, т.е. при $T = 1.4\epsilon/k_B$, процесс кристаллизации системы протекает через формирование и рост единственного зародыша, форма которого является относительно сглаженной. Такая особенность зародышеобразования присуща сценарию, который хорошо известен в классической теории и обозначается как моонуклеарное зародышеобразование [8, 1]. При переходе к умеренному уровню переохлаждения $\Delta T/T_m = 0.42$, соответствующему температуре $T = 1.0\epsilon/k_B$, процесс кристаллизации протекает через полинуклеарный механизм [8], при котором достаточно быстро увеличивается концентрация зародышей сверхкритического размера. На Рис.2.3 (средние панели) видно, что реализация такого механизма сопровождается процессом слияния зародышей. В результате, полная кристаллизация системы происходит через образование монокристалла с небольшим количеством дислокаций. Примечательно, что процесс слияния зародышей протекает в соответствии с *моделью ориентированного присоединения* (oriented attachment model), подробно описанной в работах [45, 46]. Согласно данной модели процесс слияния происходит в результате смещений и вращений зародышей относительно друг друга [45]. Наконец, при глубоком уровне переохлаждения, представленном температурой $T = 0.5\epsilon/k_B$, [см. Рис. 2.3 (верхние панели)] на начальном этапе структурного упорядочения формируется большое количество кристаллических зародышей малого размера, что в некоторых работах интерпретируется как признак фазового расслоения [47, 48]. Как видно из рисунка, при глубоком уровне переохлаждения на завершающих этапах структурного упорядочения, в результате неполного слияния зародышей в системе образуются фрагментированные структуры, содержащие дислокации, которые препятствуют формированию кристаллического монокристалла. На основе данного рисунка возможно делать выводы о величине τ_c , которая определяет время, необходимое для формирования зародыша критического размера. Так, из рисунка видно, что наибольшее время для формирования зародыша критического размера требуется в случае низкого уровня переохлаждения (при $T = 1.4\epsilon/k_B$) и происходит при $t > 400\tau$, в то время, как в случае глубоких и умеренных переохлаждений для формирования зародыша критического размера требуется время порядка $t \approx 200\tau$.

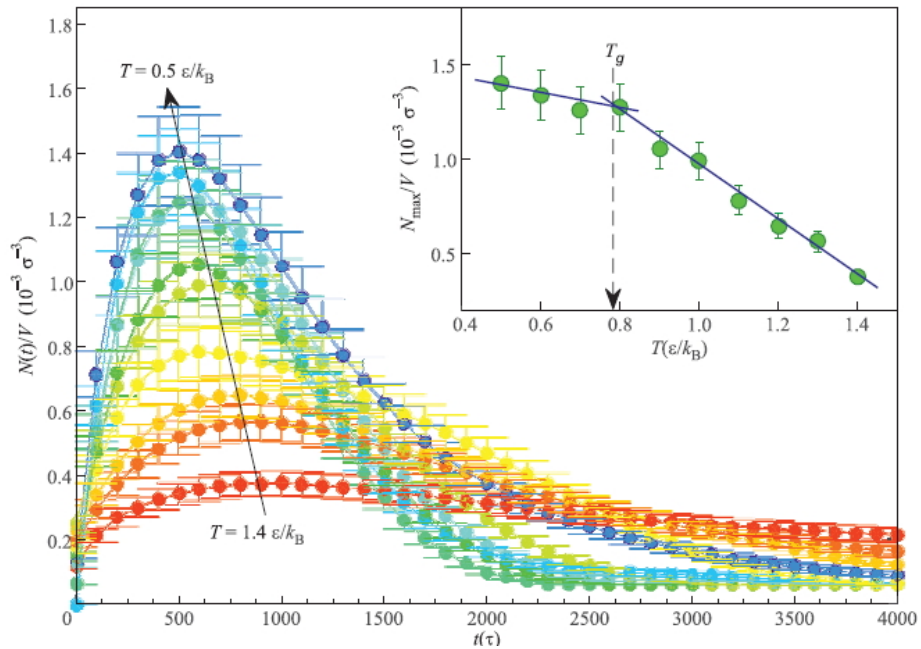


Рис. 2.4. Температурная зависимость плотности зародышей сверхкритического размера. Рисунок-вставка температурная зависимость максимумов плотности зародышей сверхкритического размера. Пунктирной линией отмечено положение температуры стеклования, являющейся кроссовером между наблюдаемыми температурными режимами.

Интересной численной характеристикой, позволяющей описать структурное упорядочение системы, является плотность зародышей сверхкритического размера. Изменение количества зародышей в системе происходит в результате двух процессов: в результате образования новых зародышей - количество зародышей в системе увеличивается. Противоположный процесс - коалесценция (слияние) зародышей, в результате чего количество кристаллических зародышей в системе уменьшается.

На рисунке 2.4 показана временная зависимость усреднённого количества кристаллических зародышей сверхкритического размера, рассчитанная при различных температурах системы. Усреднение проводилось по десяти образцам. Интервал времени до достижения максимума количества зародышей в системе соответствует режиму появления и роста зародышей. Последующее уменьшение количества зародышей в системе, происходит в интервал времени, соответствующий переходу к режиму коалесценции, то есть слияния зародышей. Как правило, в результате многократных слияний в системе формируется кристаллический монокристалл, однако, в случаях, когда ориентации поликристаллических структур не совпадают, их слияние может быть затруднено, соответственно, образования монокристалла может и не произойти и в таком случае значение на плато будет отлично от единицы. Из рисунка видно, что при увеличении

температуры системы (или уменьшении уровня переохлаждения) количество зародышей сверхкритического размера уменьшается, что согласуется с классической теорией нуклеации, в рамках которой величина потенциального барьера находится в обратной пропорциональности с величиной переохлаждения: $\Delta G \sim 1/\Delta T$, где $\Delta T = T_m - T$ - величина, характеризующая переохлаждение системы [1, 22, 49], то есть при увеличении температуры увеличивается величина потенциального барьера ΔG и всё меньшее количество кристаллических зародышей минуют его, достигая критического размера. Также стоит отметить, что максимумы в зависимостях $N_{cls}(t)$ смещаются в сторону больших времён, что обусловлено увеличением времени задержки процесса коалесценции, что в свою очередь связано с тем что для начала процесса коалесценции необходимо соприкосновение поверхностных частиц зародышей, однако, при уменьшении количества зародышей в системе, для их соприкосновения, как правило, требуется достижение больших размеров, что требует дополнительного времени. В полученной зависимости выделяются два режима. Так, в интервале температур $T \in [0.8; 1.4]\epsilon/k_B$, соответствующему области переохлаждённой жидкости, значение максимума количества кристаллических зёрен N_{max}/V по линейному закону убывает с уменьшением температуры, в то время как в интервале $T \leq 0.8\epsilon/k_B$ изменение значения максимума количества N_{max}/V с понижением температуры имеет не такой ярко выраженный характер. Любопытным результатом является то, что пересечение линий, характеризующих эти два режима, лежит на значении, практически совпадающем с температурой стеклования $T_g \simeq 0.78\epsilon/k_B$.

2.3. Морфологические особенности формирующихся кристаллических зародышей

Рассмотрим морфологические характеристики кристаллических зародышей сверхкритического и критического размера n_c . Схема расчёта таких морфологических характеристик как радиус зародыша R_{cl} , радиус однородной части зародыша R_v , а также толщина поверхностного слоя d_{surf} представлена на рисунке 2.5. Схематический рисунок показывает зависимость количества частиц N , находящихся внутри сферы увеличивающегося радиуса R от увеличивающегося радиуса R для зародыша размером $N_{cl} = 1568$ частиц с линейным размером $R_{cl} \simeq 14\sigma$. Как видно из рисунка, полученная кривая $\log N$ от $\log[R/R_0]$ состоит из двух линейных участков, наклон которых определяет значение параметра сферичности f . Переход между участками с различным наклоном происходит при радиусе $R = R_d$, где R_d - радиуса ядра зародыша. Значение параметра сферичности $f \simeq 3$ типично для зародышей, размер которых не превышает R_d ,

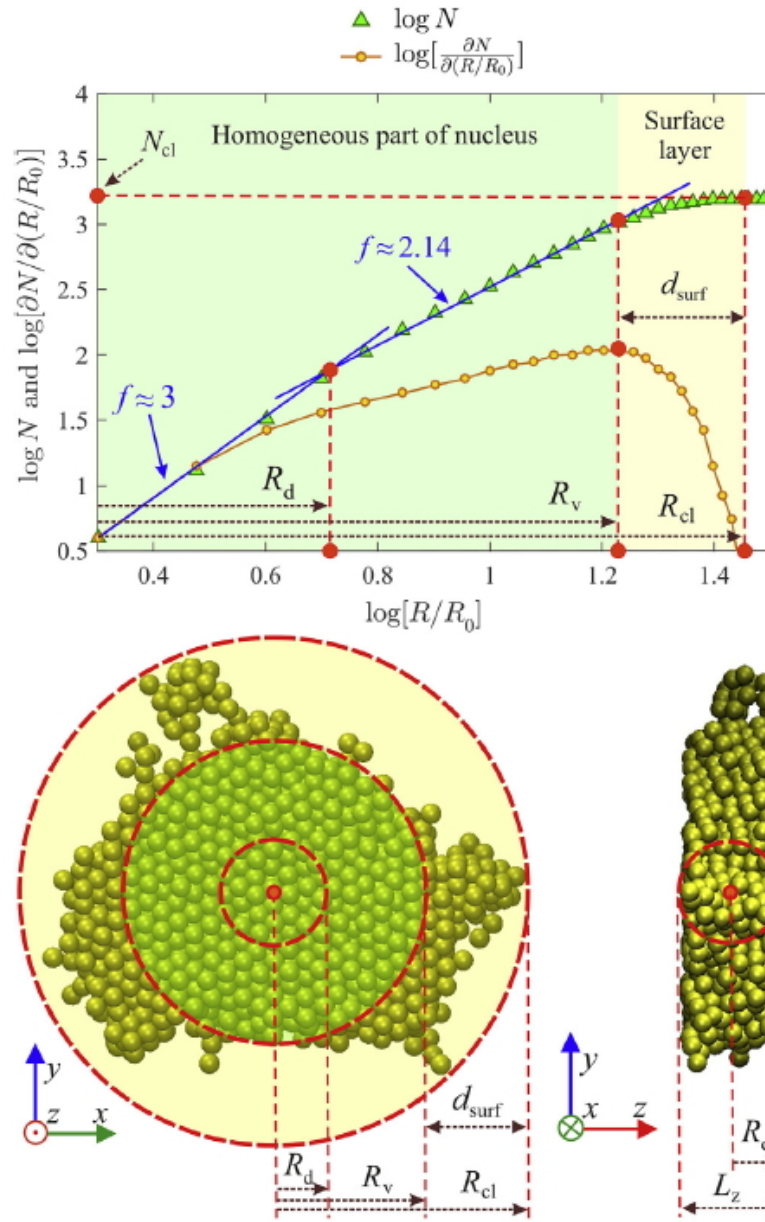


Рис. 2.5. Верхняя панель: сплошной линией обозначена кривая $N(R/R_0)$, пунктирной линией - производная $\partial/\partial(R/R_0)$. Нижняя панель: схематическое определение ядра зародыша R_d , однородной части R_v и толщины поверхностного слоя d_{surf} для зародыша размером $N_{cl} = 1568$ частиц и радиусом $R_{cl} \simeq 14\sigma$. Рисунок взят из работы [50].

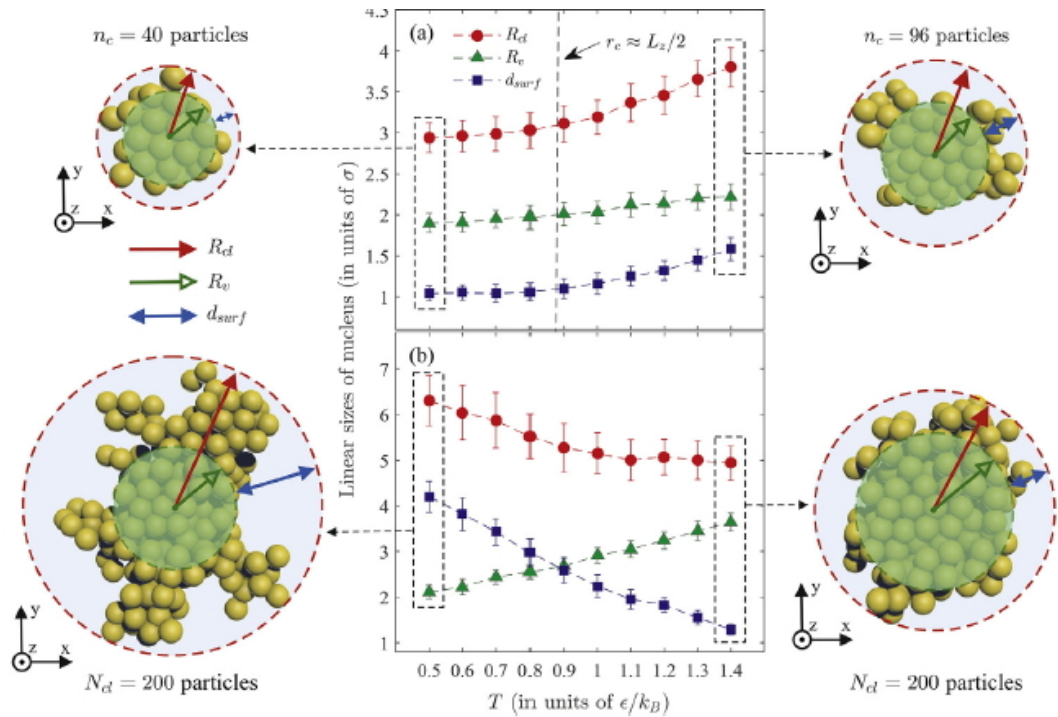


Рис. 2.6. Температурная зависимость морфологических характеристик R_{cl} , R_v , d_{surf} для зародышей: (а) критического размера n_c (б) размером $N = 200$ частиц. Рисунки-вставки: вид зародышей при исследуемых температурах. Рисунок взят из работы [50].

который, в свою очередь, определяется половиной длины исследуемой ячейки моделирования в направлении z (см. нижнюю панель рис. 2.5). Участок, соответствующий параметру фрактальности $f \simeq 2.14$ соответствует зародышам, линейный которых не превышает радиуса однородной части R_v . Зависимость $\log[N](\log[R/R_0])$ выходит на насыщение, когда размер зародыша R принимает максимально возможное значение. Таким образом, начало плато определяет радиус зародыша R_{cl} . Стоит отметить, что d_{surf} не определяет толщину поверхностного слоя в случае реальной границы жидкость-твердое тело, под толщиной d_{surf} понимается величина, определяемая разностью $d_{surf} = R_{cl} - R_v$, где R_{cl} - радиус зародыша, R_v - радиус однородной части (см. рис.2.5). Очевидно, что толщина поверхностного слоя d_{surf} определяется непосредственно неровностью поверхности кристаллического зародыша. Более точная оценка величин R_{cl} и R_v может быть произведена при рассмотрении графика зависимости производной $\partial N/\partial(R/R_0)$ от логарифма радиуса $\log R/R_0$. Такой график имеет выраженный максимум при $R = R_v$, а при $R \geq$ кривая устремляется к нулю.

Рассмотрим, как морфологические характеристики изменяются с изменением температуры исследуемой системы. Для исследования данного вопроса оценим введенные морфологические характеристики R_{cl} , R_v и d_{surf} для зародыша

критического размера $N = n_c$ и зародыша размером $N = 200$ частиц при различных температурах исследуемой системы. Для каждой исследуемой температуры результаты оценки морфологических характеристик были усреднены по 10 независимым образцам. Результаты оценки морфологических характеристик представлены на рисунке 2.6.

Как видно из рисунка 2.6(а), для систем, находящихся при температуре ниже температуры $T \simeq 0.9\epsilon/k_B$ радиус зародыша слабо изменяется с увеличением температуры, а толщина поверхностного слоя d_{surf} практически не изменяется в данном температурном интервале и принимает значение, равное одному атомному слою. Это связано с тем, что радиус критического размера в системах с температурой $T \simeq 0.9\epsilon/k_B$ практически совпадает с толщиной исследуемой системы L_z . В связи с этим для систем, температура, которых превышает кроссовер-температуру $T \simeq 0.9\epsilon/k_B$ наблюдается резкое увеличение поверхностного слоя d_{surf} .

Кристаллические зародыши, размером в $N = 200$ частиц имеют линейные размеры, значительно превышающие толщину исследуемой пленки L_z , поэтому параметры R_{cl} , R_v и d_{surf} более точно характеризуют морфологические особенности формирующихся кристаллических зародышей. Как видно из рисунка-вставки 2.6(б), влияние температуры на морфологию зародышей сверхкритического размера является более явным. Так, зародыши, формирующиеся при глубоких уровнях переохлаждения, характеризуются более разветвленным строением, и, вместе с тем, меньшей областью R_v , в которой происходит однородный рост зародыша [50].

Глава 3. Расчет нуклеационных характеристик

3.1. Оценка скорости пристёгивания на основе экспериментальных данных

Выполнить прямое измерение кинетических скоростных факторов g^+ (скорость пристёгивания) и g^- (скорость отстёгивания) практически невозможно даже самыми современными экспериментальными установками. Это обусловлено тем, что для совершения подобных измерений, необходимо отслеживать динамику отдельных атомов на чрезвычайно малых пространственно-временных масштабах. Тем не менее, существуют экспериментально измеряемые величины, которые несут в себе информацию о кинетике кристаллизации исследуемой системы [10, ?]. Одной из таких величин является поверхностная диффузия D_s , значение величины g^+ может быть оценено в рамках следующего приближения:

$$g^+ = CD_s, \quad (3.1)$$

где коэффициент C связан с длиной диффузии и имеет размерность квадрата обратной длины. Применение приближения 3.1 позволяет производить оценку скорости пристёгивания на основе имеющихся экспериментальных данных по оценке поверхностной диффузии D_s . Стоит, однако, отметить, что применение данной методики в некоторых случаях (например, для переохлажденных структурно-неоднородных систем, для систем при глубоких уровнях переохлаждения) производит очень приближенные, а иногда и некорректные оценки.

На рисунке 3.1(а) представлены графики температурной зависимости поверхностной диффузии D_s для следующих кристаллизующихся молекулярных стекол: орто-терфенил (ОТР), гризеофульвин (GSF), олигомеры полистирола с молярными массами 1110 и 1700 г/моль (PS1110 и PS1700), тринафтил-бензол (ТНВ), индометацин (ИМС) и нефидипин (НИФ). Стоит отметить, что представленные системы обладают совершенно различными структурами. Представленные результаты получены для температурной области $T \leq T_g$, где T_g - температура стеклования системы. Как видно из рисунка 3.1(а) коэффициент D_s для рассматриваемых систем повышается с увеличением температуры, что является вполне ожидаемым. Экспериментальные данные $D_s(T)$ в рассматриваемом температурном интервале могут быть воспроизведены как выражением

$$\log D_s(T) = \log D_s^{(0)} + AT, \quad (3.2)$$

так и известным выражением Эйринга-Френкеля для самодиффузии:

$$\log D_s(T) = \log D_s^{(\infty)} - \frac{E}{k_B T} \log e. \quad (3.3)$$

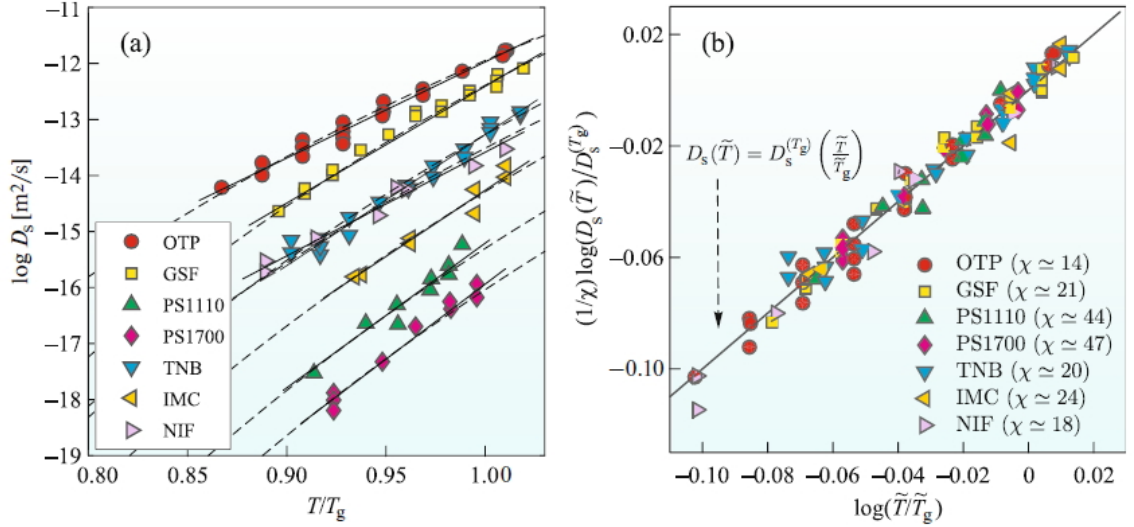


Рис. 3.1. (а) Логарифм коэффициента поверхностной самодиффузии как функция от приведенной температуры T/T_g для кристаллизующихся молекулярных стекол. Сплошной линией обозначен результат построения уравнения (3.2), пунктирной линией - результат построения уравнения (3.3). Данные взяты из работ [53, 54, 52] (б) Масштабированный коэффициент поверхностной самодиффузии $D_s/D_s^{(T_g)}$ как функция приведенной температуры T/T_g в $\log - \log$ шкале. Сплошная линия соответствует выражению (3.7) с $\chi = 1$.

Здесь коэффициенты A , $D_s^{(0)}$, $D_s^{(\infty)}$, а также энергия активации E не зависят от температуры; k_B - постоянная Больцмана, e - число Эйлера. Схожий вид экспериментальных кривых наталкивает на наличие универсальности в температурных зависимостях поверхностной диффузии $D_s(T)$. Для проверки наличия универсальности в поведении температурных зависимостей каких-либо величин, удобно применять приведенную температурную шкалу, предложенную в работе [11]. Переход к такой шкале осуществляется следующим выражением:

$$\tilde{T} = K_1 \left(\frac{T}{T_g} \right) + K_2 \left(\frac{T}{T_g} \right)^2, \quad (3.4)$$

где коэффициенты K_1 и K_2 определяются следующими выражениями:

$$K_1 = \left(\frac{0.5 - \left(\frac{T_g^2}{T_m^2} \right)}{1 - \frac{T_g}{T_m}} \right), \quad (3.5)$$

$$K_2 = \left(\frac{\frac{T_g}{T_m} - 0.5}{\frac{T_m}{T_g} - 1} \right). \quad (3.6)$$

System	T_g , K	T_m , K	$K_1(T_m, T_g)$	$D_s^{(T_g)}$, m^2/s	χ	m	ξ
OTP	246	331	-0.204	1.1×10^{-12}	14 ± 3	78 ± 10	0.187
GSF	361	493	-0.135	4.4×10^{-13}	21 ± 3	73 ± 12	0.282
PS1110	307	513	0.353	7.1×10^{-16}	44 ± 5	140 ± 15	0.176
PS1700	320	533	0.349	1.1×10^{-16}	47 ± 5	141 ± 15	0.188
TNB	347	467	-0.203	5.2 ± 10^{-14}	20 ± 3	76 ± 10	0.273
IMC	315	431	-0.127	2.1 ± 10^{-14}	24 ± 3	78 ± 5	0.299
NIF	315	446	0.004	5.9×10^{-15}	18 ± 2	70 ± 13	0.221

Таблица 3.1. Некоторые параметры и характеристики рассмотренных кристаллизующихся молекулярных систем: температура стеклования T_g (в градусах К); температура плавления T_m (в градусах К); температурный коэффициент $K_1(T_m, T_g)$ в выражениях (3.4) и (3.9); коэффициент поверхностной самодиффузии $D_s^{(T_g)}$ (в единицах m^2/s) при температуре стеклования T_g ; показатель степени χ в выражении (3.7); индекс хрупкости m ; показатель степени ξ в обобщенном уравнении Эйнштейна–Стокса в выражении (3.9). Значения параметров T_g , T_m и m взяты из работ [52, 53, 54, 55, 56, 58, 59].

Все экспериментальные данные, имеющиеся на рисунке 3.1(а) были представлены в виде зависимости масштабированного коэффициента поверхностной самодиффузии $D_s/D_s^{T_g}$ от приведенной температуры \tilde{T}/\tilde{T}_g . Здесь $D_s^{T_g}$ - значение коэффициента поверхностной самодиффузии при температуре стеклования T_g . Как видно из рисунка 3.1(б) все экспериментальные данные могут быть воспроизведены степенной функцией:

$$D_s(\tilde{T}) = D_s^{(T_g)} \left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g} \right)^\chi. \quad (3.7)$$

Здесь подгоночным коэффициентом является показатель степени χ . Для приведения экспериментальных кривых к единому виду для каждой системы использовалось различное значение параметра χ . Показатель χ принимает только положительные значения и зависит от давления, при котором находится система [?]. Для представленных молекулярных стёкол параметр χ принимает значение от $\chi \simeq 14$ для ортотерфенила (OTP) до $\chi \simeq 47$ в случае олигомера полистирола с молярной массой 1700 г/моль (PS1700). Важно отметить, что ортотерфенил характеризуется наименьшей молярной массой 230 г/моль, в то время, как олигомер полистирола характеризуется наибольшей молярной массой из всех представленных систем.

При введении какого-либо подгоночного коэффициента крайне важно провести связь с уже существующими физическими величинами. Из выражения 3.7

следует, что параметр χ определяет насколько быстро коэффициент поверхностной самодиффузии изменяется с изменением температуры. В связи с этим, возникает предположение о том, что параметр χ характеризует стеклообразующие свойства системы, и, соответственно, должен коррелировать с ранее известными критериями, которые характеризуют стеклообразующие свойства системы [60]. Предположим, что коэффициент поверхностной самодиффузии D_s может быть определен обобщенным соотношением Эйнштейна-Стокса:

$$D_s = (CT/\eta_s)^\xi, 0 < \xi \leq 1, \quad (3.8)$$

где C - коэффициент пропорциональности, η_s - вязкость поверхностного слоя. Выразим из данного выражения вязкость, учитывая соотношения (3.4), (3.7), (3.8), получаем

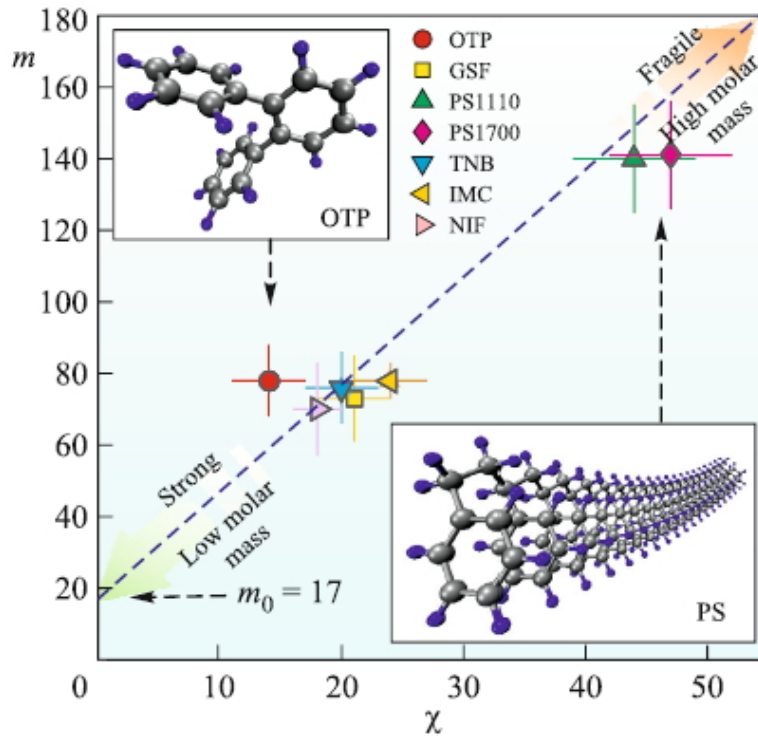


Рис. 3.2. Связь между подгоночным коэффициентом χ и индексом хрупкости m . Пунктирная линия - построение функции 3.12. Рисунки-вставки: структура ортотерфенила (ОТР) и олигомера полистирола. Рисунок взят из работы [63].

$$\eta_s(T) = CT \left[\left(\frac{T}{T_g} \right) + 2K_2 \left(\frac{T}{T_g} \right)^2 \right]^{-\chi/\xi}. \quad (3.9)$$

Из данного выражения может быть получено аналитическое выражения для индекса хрупкости m , который характеризует склонность высоковязких жид-

костей к стеклованию [61]

$$m = \left. \frac{\partial \lg \eta(T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (3.10)$$

Индекс хрупкости принимает значения в интервале $m \in [17, 250]$; Малыми значениями индекса хрупкости характеризуются так называемые "сильные" аморфообразующие системы. Температурная зависимость вязкости для таких систем описывается уравнением Аррениуса. Системы, характеризующиеся большими значениями m , называют "хрупкими" [61]. Из (3.9, 3.10) может быть выражен индекс хрупкости m :

$$m = \frac{1}{\ln 10} \left[\frac{\chi}{\xi} \left(2 - \frac{1 - 2(T_g/T_m)^2}{1 - (T_g/T_m)} \right) - 1 \right]. \quad (3.11)$$

Полученное выражение связывает искусственно введенный подгоночный коэффициент χ с известной физической характеристикой - индексом хрупкости m и показателем степени ξ в обобщенном соотношении Эйнштейна-Стокса.

На рисунке 3.2 представлен график, иллюстрирующий корреляцию между введенным подгоночным коэффициентом χ и индексом хрупкости m . Как видно из (m, χ) -диаграммы, "сильные" стеклообразователи характеризуются относительно низким значением подгоночного коэффициента χ , в то время, как "слабым" стеклообразователям соответствуют относительно высокие значения параметра χ . Примечательно, что практически все исследуемые системы на (m, χ) -диаграмме расположены вдоль прямой

$$m = 3\chi + m_0, \quad (3.12)$$

где m_0 - индекс хрупкости идеальной "сильной" жидкости, температурное поведение вязкости которой имеет строго аррениусовское поведение [62]. Важно отметить, что выражение 3.12, связывающее индекс хрупкости m и подгоночный коэффициент χ , не является всеобъемлющим, так как было получено лишь на основе имеющихся экспериментальных данных. Вместе с тем, данное выражение является достаточно простым. Более общим и строгим является выражение 3.11 [63].

3.2. Универсальность в температурной зависимости скорости пристёгивания

В предыдущем параграфе было представлено обсуждение результатов измерения коэффициента поверхностной самодиффузии для кристаллизующихся

молекулярных стекол. В данном параграфе внимание будет уделено исследованию температурной зависимости скорости пристёгивания методами компьютерного моделирования. Одним из наиболее часто используемых методов для оценки температурной зависимости скорости пристёгивания является метод, предложенный Ауером и Френкелем [23]. Согласно данному методу, скорость пристёгивания оценивается посредством оценки среднеквадратичного изменения числа частиц в зародыше критического размера

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle [N(t) - n_c]^2 \rangle}{\tau_w}. \quad (3.13)$$

Выражение в числителе $\langle [N(t) - n_c]^2 \rangle$ - среднеквадратичное изменение числа частиц в зародыше критического размера, $N(t)$ - размер зародыша в момент времени t , n_c - критический размер зародыша, τ_w - время измерения. Стоит отметить, что данный метод позволяет оценить скорость пристёгивания лишь для зародышей критического размера. О методах, позволяющих оценить скорость пристёгивания как функцию от размера зародыша, речь пойдет в следующих параграфах.

На рисунке 3.3 представлены результаты оценки скорости пристёгивания в широком температурном интервале для трех модельных систем: объёмная бинарная система Леннард-Джонса, пленочная система Джугутова, объёмная система Джугутова. Как видно из рисунка, функция $g_{n_c}^+(T)$ возрастает с увеличением температуры для всех рассматриваемых систем. Это согласуется с представленными ранее результатами экспериментального измерения коэффициента поверхностной самодиффузии $D_s(T)$ (см. рис. 3.1).

Представленные ранее данные по экспериментальному измерению коэффициента поверхностной самодиффузии, а также данные по оценке скорости пристёгивания для кристаллизующихся модельных систем были представлены в приведенной температурной шкале \tilde{T} .

Как видно из рисунка, все приведенные симуляционные и экспериментальные кривые характеризуются единым поведением и могут быть воспроизведены следующим соотношением:

$$\frac{1}{\chi} \log \left[\frac{g_{n_c}^+(\tilde{T})}{g_{n_c}^{(g)}} \right] = \log \left[\frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g} \right]. \quad (3.14)$$

Здесь, как и в случае с коэффициентом поверхностной самодиффузии показатель степени χ является подгоночным коэффициентом. Значения постоянных, использованных при построении рис. 3.4, представлены в таблице 3.2.

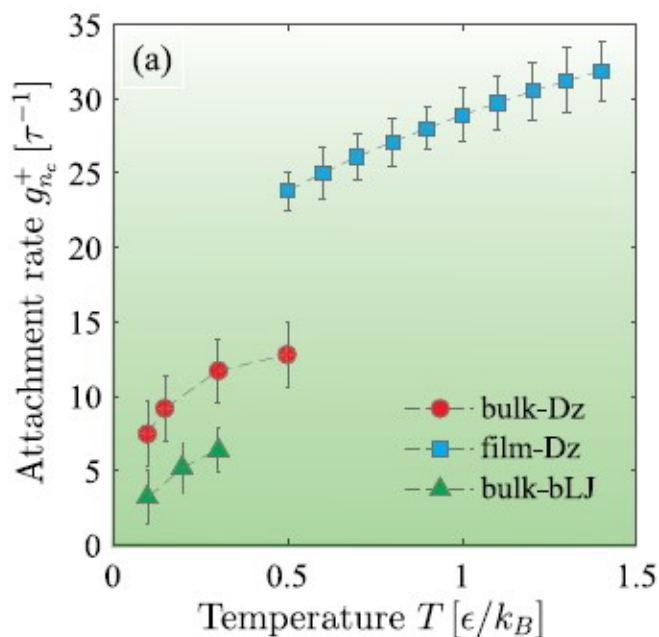


Рис. 3.3. Скорость пристёгивания $g_{n_c}^+$ как функция от температуры для модельных кристаллизующихся систем: объёмная система Джугутова, объёмная бинарная система Леннард-Джонса, пленочная система Джугутова.

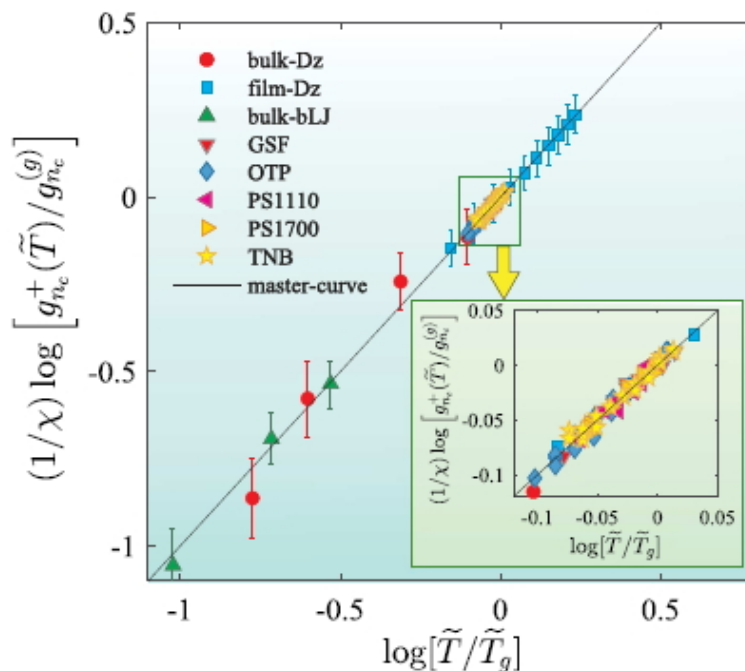


Рис. 3.4. Масштабированный график зависимости скорости пристёгивания и коэффициента поверхностной самодиффузии от приведенной температуры в двойной логарифмической шкале. Сплошная линия - результат построения универсального скейлингового соотношения 3.14 при $\chi = 1$.

System	χ	T_g	T_m	Источник
bulk-bLJ ($P = 17\epsilon/\sigma^3$)	0.31 ± 0.04	$0.92\epsilon/k_B$	$1.65\epsilon/k_B$	[11]
bulk-Dz ($P = 14\epsilon/\sigma^3$)	0.58 ± 0.06	$0.65\epsilon/k_B$	$1.51\epsilon/k_B$	[11]
film-Dz (our work) ($P = 15\epsilon/\sigma^3$)	0.34 ± 0.03	$0.78\epsilon/k_B$	$1.72\epsilon/k_B$	-
Griseofulvin (GSF)	21 ± 3	361 K	493 K	[53]
Ortho-terphenyl (OTP)	14 ± 2	246 K	331 K	[53]
Polystyrene oligomer PS1110	45 ± 4	307 K	513 K	[53]
Polystyrene oligomer PS1170	45 ± 4	320 K	533 K	[53]
Tris-naphthyl benzene (TNB)	20 ± 3	347 K	467 K	[53]

Таблица 3.2. Параметры, использованные при построении графика 3.4.

3.3. Оригинальный метод оценки скорости пристёгивания

Как уже было сказано ранее, для оценки скорости пристёгивания необходимо иметь доступ к координатам частиц в каждый отдельный момент времени. Такую возможность предоставляет методы компьютерного моделирования, а именно, метод молекулярной динамики. В связи с этим, весьма разумной является идея об оценке скорости пристёгивания g^+ и скорости отстёгивания g^- на основе результатов молекулярно-динамических расчетов. Однако, необходимо дополнительно применить кластерный анализ, который позволит детектировать частицы, участвующие в формировании кристаллических зародышей, от тех, что составляют "материнскую" (неупорядоченную) фазу.

Рассмотрим идеализированный случай, когда внутри объемной переохлажденной жидкости происходит рост одного единственного кристаллического зародыша. Рост этого зародыша происходит преимущественно за счет локальных перегруппировок частиц родительской (неупорядоченной) фазы, непосредственно контактирующих с поверхностью этого зародыша. Пусть величина k^+ будет определять количество частиц (мономеров), пристегнувшихся к кристаллическому зародышу некоторого размера n . Очевидно, что чем больше размер (или площадь поверхности) зародыша, тем больше частиц может к нему пристегнуться. В то же время, может происходить обратный процесс, связанный с распадом зародыша и отсоединением некоторого количества частиц от его поверхности. Количество таких частиц мы будем обозначать через k^- . Тогда при $k^+ > k^-$ размер зародыша будет увеличиваться, в то время как зародыш уменьшается в размере при $k^+ < k^-$. В случае $k^+ = k^-$ имеем ситуацию, когда размер зародыша не меняется.

Пусть траектории всех частиц, $\vec{r}_i(t)$, $i = 1, 2, \dots, N$, являются известными. Здесь N -число частиц, образующих систему. И пусть каждая частица идентифицируется уникальной меткой-номером. Эти метки-номера присваиваются

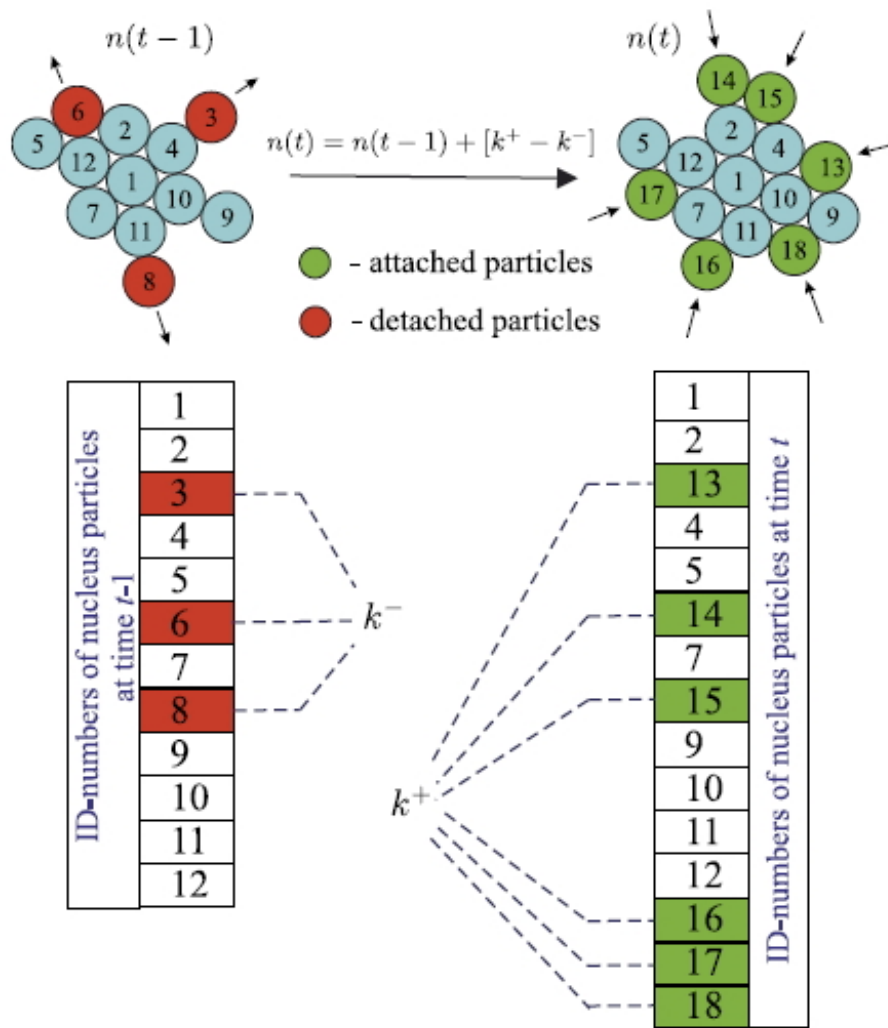


Рис. 3.5. Схематичный рисунок, показывающий оценку значений величин k^+ и k^- с учетом идентификационных номеров частиц, образующих кристаллический зародыш. Красным цветом отмечены частицы, отстегнувшиеся от зародыша. Зеленым цветом показаны частицы, которые пристегнулись к зародышу. Рисунок взят из работы [57]

частицам в результате кластерного анализа конфигурационных данных моделирования. Тогда кристаллический зародыш некоторого размера $n(t')$ в момент времени t' можно представить в виде одномерного массива, состоящего из идентификационных номеров частиц этого зародыша. На каждом временном шаге можно отслеживать изменения в этом массиве. Схематическое представление оценки количества пристёгивающихся частиц k^+ и количества отстёгивающихся частиц k^- приведена на Рис. 3.5. Так, появление новых меток (частиц) в данном массиве соответствует процессу пристёгивания. Количество этих частиц будет определять параметр $k^+(n)$. Тогда исчезновение меток (частиц) из массива соответствует процессу отстёгивания, и количество этих частиц определяет параметр $k^-(n)$.

В действительности, описанный выше моноклеарный сценарий кристаллизации является очень специфическим и реализуется при низких уровнях переохлаждения. При более высоких уровнях переохлаждения, как правило, реализуется полинуклеарный сценарий кристаллизации, при котором в объеме системы формируются и стабильно растут несколько кристаллических очагов [43]. При большой концентрации кристаллических зародышей, их рост происходит не только за счет пристегивания отдельных частиц, но и за счет сращивания нескольких зародышей. Сращивание кристаллитов может привести к резкому увеличению количества пристегнувшихся частиц k^+ . С другой стороны, в случае, когда происходит неполное сращивание кристаллитов или зародыш имеет сильно разветвленную форму, может произойти распад кристаллита на отдельные части, что приводит к увеличению количества частиц, отсоединившихся от зародыша.

Как было сказано ранее, приведенный метод оценки количества пристегнувшихся/отстегнувшихся частиц крайне чувствителен к процессам коалесценции и распада кристаллических зародышей, так как данные процессы приводят к резким скачкам "измеряемых" величин k^+ и k^- . С одной стороны, это является недостатком, так как в случае реализации алгоритма в условиях полинуклеарного режима, получаемые результаты $k^+(n)$ и $k^-(n)$ (n - размер зародыша) будут отображать как режим свободного роста, при котором зародыш растет только благодаря пристёгиванию/отстёгиванию частиц материнской фазы, так и режимы коалесценции/распада кристаллитов. Это, как правило, приводит к появлению резких пиков на графиках исследуемых функций $k^+(n)$, $k^-(n)$. Расположение пиков при этом определяется случайным образом, так как возможность коалесценции/распада кристаллитов определяется лишь конфигурацией исследуемого образца. Теоретически, данный недостаток возможно избежать в случае кристаллизации через единственный кристаллический зародыш, что однако, значительно ограничивает применимость данного метода. Одним из упрощений, позволяющих минимизировать количество случаев коалесценции/распада, яв-

ляется рассмотрение лишь зародыша самого крупного размера в исследуемой системе. В дальнейшем, все рассуждения будут приводиться именно для такого случая. Другим решением является введение дополнительных процедур проверки кристаллических зародышей, а точнее - состава, т.е. частиц, из которых состоит кристаллический зародыш, с целью определения частиц, переходящих из одного кристаллического зародыша в другой. Так, в случае, если в момент времени t частица с номером i находится в составе зародыша CLS_1 , а в момент времени $t + \Delta t$ - в составе зародыша CLS_2 , становится очевидным, что рассматриваемая частица перешла из одного зародыша в другой. Переход единственной частицы из одного зародыша в другой за один временной шаг является довольно редким событием, дальнейшее исследование подобных ситуаций показывает, что, как правило, в таких переходах участвует большое количество частиц, то есть происходят процессы коалесценции. Для численной оценки масштабов коалесценции разумно оценивать отношение числа перешедших частиц к размеру зародыша, к которому произошло пристегивание. В случае зародыша самого крупного зародыша данное отношение выглядит следующим образом: a^+/n_L (n_L —размер самого крупного зародыша), $a^+[i]$ - число частиц, перешедших от зародыша i к зародышу самого крупного размера за один шаг Δt . Значение соотношения лежит в интервале 0 до 1. Чем меньше данное соотношение, тем менее значительно влияние конкретного случая коалесценции на результат оценки скорости пристегивания. Для того, чтобы минимизировать влияние коалесценции на результаты оценки скорости пристегивания, мы исключаем из рассмотрения все моменты времени, при которых к зародышу самого крупного размера пристегивается хотя бы одна частица. Таким образом, недостаток, связанный с влиянием процессов коалесценции на результаты оценки скорости пристегивания является устранимым.

Аналогичные проблемы/решения имеются в случае оценки количества отстегивающихся частиц k^- . Единственным отличием процедур оценки k^+ и k^- является этап оценки количества "перешедших" частиц. Так, в случае процессов коалесценции рассматривается i -й зародыш в момент времени t и самый крупный зародыш в момент времени $t + \Delta t$. Оценивается число частиц, перешедших из i -го зародыша в самый крупный зародыш. В случае процессов распада рассматривается самый крупный зародыш в момент времени t и i -й зародыш в момент времени $t + \Delta t$. Оценивается число частиц $d^-[i]$ перешедших из самого крупного зародыша в i -й зародыш. Далее рассчитывается соотношение $d^-[i]/n_L$ для каждого кристаллического зародыша и в зависимости от значения проверочного соотношения производится сортировка полученных данных.

Несомненным достоинством предложенного метода является возможность сортировки полученных данных в соответствии с заданным значением проверочного соотношения, что позволяет исключать из рассмотрения все момен-

ты времени, не удовлетворяющим условиям решаемой задачи. Это открывает огромные возможности как для исследования процессов коалесценции, так и процессов распада кристаллитов. Ввиду того, что данные процессы практически не исследовались при помощи методов компьютерного моделирования, особо интересными выглядели бы результаты оценки количества случаев коалесценции/распада в ходе кристаллизации системы, зависимость количества случаев коалесценции/распада от размера зародышей. Далее интересно было бы посмотреть, как выглядят данные зависимости для случаев разных уровней переохлаждения. Все это становится возможным исследовать при помощи предложенного метода.

Ранее обсуждался метод, позволяющий оценить количество частиц k^+ , пристегнувшихся к зародышу, и число частиц отстегнувшихся от зародыша k^- . Как же теперь оценить скорость пристёгивания g^+ и скорость отстёгивания g^- ?

Согласно базовому определению [8], кинетический скоростной фактор g^+ характеризует число частиц (мономеров), перешедших из родительской неупорядоченной фазы в дочернюю упорядоченную фазу и пристегнувшихся к кристаллическому зародышу размера n за некоторый малый промежуток времени $\Delta\tau$. Кинетический скоростной фактор g^- определяет число частиц, отсоединившихся от кристаллического зародыша размера n и перешедших в родительскую фазу за время $\Delta\tau$. Тогда выражения для оценки значений величин g^+ и g^- будут иметь следующий вид:

$$g^+(n) = \frac{\langle k^+(n) \rangle}{\Delta\tau}, \quad (3.15)$$

$$g^-(n) = \frac{\langle k^-(n) \rangle}{\Delta\tau}. \quad (3.16)$$

Здесь величина $\Delta\tau$ – есть малое временное окно, в котором происходит оценка значений величин $k^+(n)$ и $k^-(n)$. В настоящей работе используется временное окно $\Delta\tau = 0.01 \tau$, равное временному шагу интегрирования уравнений движения частиц [в случае аргона временной шаг составит $\Delta t \simeq 0.0215$ ps]. Скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по различным молекулярно-динамическим итерациям. Статистическая обработка получаемых результатов производится по 50 независимым траекториям роста $n(t)$, рассчитанным для зародыша самого крупного размера.

3.4. Детали моделирования. Оценка характеристик зародышеобразования

В настоящей главе рассматривается процесс кристаллизации переохлажденной жидкости, взаимодействие между частицами в которой задается потенциа-

лом Леннард-Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.17)$$

, здесь r - расстояние между частицами, σ - эффективный диаметр частицы, ϵ - параметр, характеризующий глубину потенциальной ямы. Единицы физических величин выражаются через потенциальные параметры σ и ϵ : температура T в единицах ϵ/k_B , давление p в единицах ϵ/σ^3 , кинетические коэффициенты скорости g^+ и g^- в единицах τ^{-1} , где $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ - единица времени, m - масса частицы, k_B - постоянная Больцмана. Для аргона с параметрами $m = 6,63 \times 10^{-26}$ кг, $\sigma = 0,341$ нм и $\epsilon/k_B = 119,8$ К мы имеем значение $\tau = 2,15$ пс. Система содержит $N = 13500$ частиц, которые находятся внутри кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями во всех трех направлениях. Начальные положения частиц расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки при температуре $T = 0$ К. Далее система нагревается до температуры $T = 2,5 \epsilon/k_B$ при постоянном давлении $p = 2.0 \epsilon/\sigma^3$, и система приводится в равновесное термодинамическое состояние. Для приготовления переохлажденного образца жидкую систему быстро охлаждают со скоростью $0,04 \epsilon/(k_B\tau)$ до температуры $T = 0,5 \epsilon/k_B$. При этой температуре глубина переохлаждения системы составляет $\Delta T/T_m = 0,43$, где $\Delta T = T_m - T$, а температура плавления составляет $T_m = 0,88 \epsilon/k_B$ на изобаре $p = 2.0 \epsilon/\sigma^3$. Числовая плотность системы на такой изобаре составляет $\rho \simeq 0.92 \sigma^{-3}$ [см. Фазовую диаграмму LJ-системы в [64]]. Наблюдение за структурными изменениями внутри системы начинается сразу после получения переохлажденного жидкого состояния. В ходе исследований рассматривается состояние с температурой $T = 0.5 \epsilon/k_B$ при изобаре $p = 2.0 \epsilon/\sigma^3$. Особенностью однокомпонентной LJ-системы является то, что эта система плохо удерживает переохлажденное жидкое состояние и достаточно быстро кристаллизуется [65, 66]. Это позволяет наблюдать процессы зарождения и роста кристаллической фазы в доступных для моделирования временных масштабах. Из результатов кластерного анализа следует, что полная кристаллизация системы при рассматриваемых термодинамических условиях происходит за время $t \simeq 500 \tau$. Очаги кристаллической фазы начинают формироваться при $t > 10 \tau$ [см. рисунки 3.6(a) и 3.6(b)]. На временах $t > 50 \tau$ большая концентрация кристаллических зародышей приводит к их сращиванию и образованию кристаллитов с разветвленной формой [см. рисунок 3.6(c)]. Из рисунка 3.6(d) видно, что на временах $t \geq 100 \tau$ система образует поликристалл, что характерно для случая кристаллизации в условиях умеренных уровней переохлаждения [43]. Поэтому для минимизации влияния эффектов коалесценции и распада кристаллитов на значения оцениваемых кинетических факторов далее в работе мы будем рассматривать формирование и

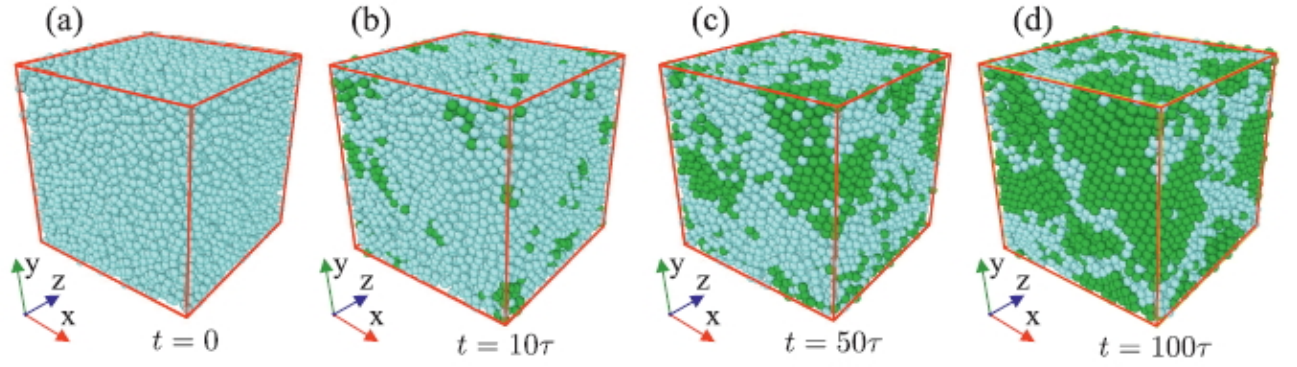


Рис. 3.6. Мгновенные снимки системы в различные моменты времени: (a) $t = 0$, (b) $t = 10\tau$, (c) $t = 50\tau$ and (d) $t = 100\tau$. Светло-синими кружками обозначены частицы, образующие неупорядоченную фазу. Темно-зелеными кружками обозначены частицы, участвующие в формировании кристаллических зародышей.

рост зародышей на временном отрезке $t \in [0; 50]\tau$.

Рисунок 3.7 показывает зависимость среднего времени первого появления $\bar{\tau}$ самого крупного кристаллического зародыша от его размера n [11]. Из рисунка 3.7(a) видно, что кривая $\bar{\tau}(n)$ имеет выраженный перегиб. Отметим, что такая форма кривой $\bar{\tau}(n)$ является типичной для процессов активационного типа [17]. Производная от этой кривой имеет один выраженный максимум [см. рисунке 3.7(b)]. По положению этого максимума мы находим, что критический размер зародыша $n_c \simeq 50 \pm 3$ частиц. Найденное значение критического размера является вполне ожидаемым для спонтанно кристаллизующейся LJ-системы при рассматриваемом (p, T) -состоянии [10]. Время появления зародыша с указанным критическим размером равно $\tau_c \simeq (11.5 \pm 1.2)\tau$, что в случае аргона составляет (24.7 ± 2.58) ps. Такое относительно малое значение величины τ_c связано с высокой скоростью спонтанного кристаллического зародышеобразования в LJ-системе [65].

3.5. Скорость пристегивания как функция от размера зародышей

На рисунке 3.8(a) показана зависимость приведенного кинетического фактора $g^+/g_{n_c}^+$ от приведенного размера зародыша n/n_c . Здесь величина $g_{n_c}^+$ характеризует скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера n_c [см. таблицу 3.3]. Форма полученной зависимости является типичной для величины g^+ и в этой зависимости можно выделить два характерных режима [8]. Первый режим охватывает диапазон размеров $n/n_c \in [0; 1]$, соответствующий

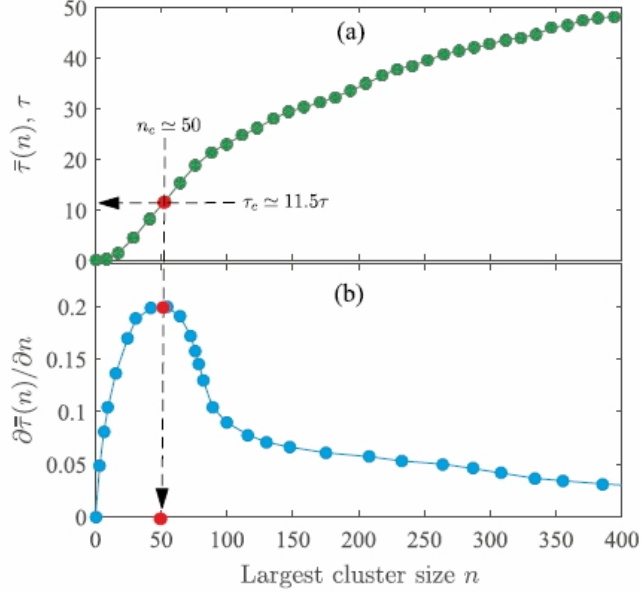


Рис. 3.7. (а) Среднее время первого появления самого крупного зародыша $\bar{\tau}$ как функция размера этого зародыша n . (б) Производная функции $\bar{\tau}(n)$. Стрелками показаны положения точки перегиба и максимума кривых $\bar{\tau}$ and $\partial\bar{\tau}/\partial n$, соответственно.

кристаллическим зародышам субкритического размера, не способным к устойчивому росту. Второй режим при $n/n_c > 1$ соответствует стабильно растущим зародышам сверхкритического размера.

Найденная n/n_c -зависимость приведенного кинетического фактора $g^+/g_{n_c}^+$ сравнивается с данными моделирования других авторов, полученными для LJ-системы с переохлаждением $\Delta T/T_m = 0.49$ и количественной плотностью $\rho = 0.95 \sigma^{-3}$ [Ref. [17]], а также с данными, полученными для чистого Ni и сплава NiAl с переохлаждением $\Delta T/T_m = 0.3$ [Ref. [16]]. Значения критического размера n_c и кинетического фактора $g_{n_c}^+$, оцененные для этих систем, приведены в таблице 3.3. В работах [17, 16], скорость пристёгивания g^+ как функция от размера зародыша n получена при помощи MFPT анализа [?]. Из-за особенностей MFPT метода, в этих работах расчеты выполнены для зародышей, размеры которых не превышают $2n_c$ частиц. Выполненные нами прямые расчеты позволили оценить значение кинетического фактора g^+ для зародышей размером до $10n_c$ частиц [см. Рис. 3.8(a)].

Из рисунка 3.8(a) видно, что n/n_c -зависимость скорости пристёгивания g^+ воспроизводятся степенным законом [11]

$$g^+(n) = g_{n_c}^+ \left(\frac{n}{n_c} \right)^{(3-\xi)/3}, \quad 0 < \xi \leq 3. \quad (3.18)$$

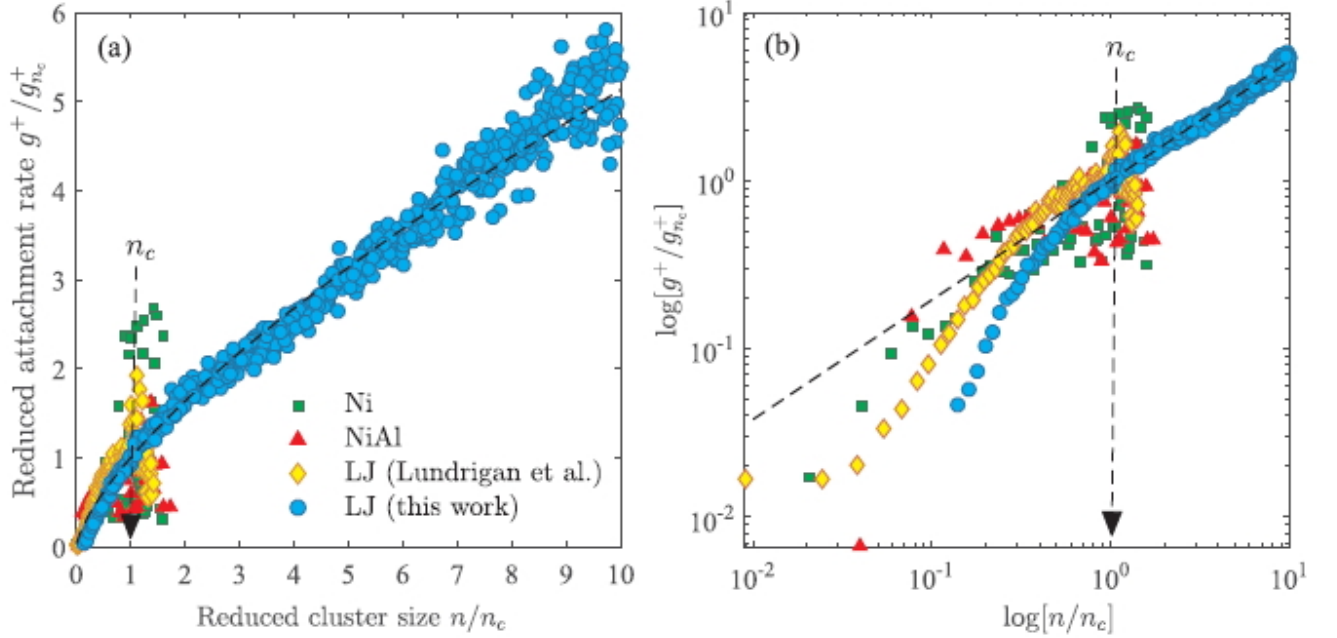


Рис. 3.8. (а) Приведенный кинетический скоростной фактор $g^+/g_{n_c}^+$ как функция приведенного размера зародыша n/n_c для кристаллизующейся LJ-системы с переохлаждением $\Delta T/T_m = 0.43$. Результаты сравниваются с данными моделирования других авторов, полученными для кристаллизующихся объемных систем: для LJ-системы с переохлаждением $\Delta T/T_m = 0.49$ [17], для чистого Ni [16] и для бинарного сплава NiAl при переохлаждении $\Delta T/T_m = 0.3$ [16]. Ярко выраженный разброс в значениях кинетического скоростного фактора при $n \approx n_c$ обусловлен тем, что оценка значений производится вблизи максимума барьера нуклеации, при котором зародыш находится в неустойчивом равновесном состоянии. (b) $\log[g^+/g_{n_c}^+]$ vs. $\log[n/n_c]$ зависимости для рассматриваемых систем. Пунктирная кривая – результат воспроизведения выражением. (3.18).

Таблица 3.3. Значения параметров рассматриваемых систем: переохлаждение $\Delta T/T_m$, температура плавления T_m , критический размер n_c , скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера $g_{n_c}^+$.

System	$\Delta T/T_m$	T_m	n_c	$g_{n_c}^+$
LJ	0.43	$0.88 \epsilon/k_B$ ($p = 2.0 \epsilon/\sigma^3$)	50	$488 \tau^{-1}$
LJ (Ref. [17])	0.49	$1.15 \epsilon/k_B$ ($\rho = 0.95 \sigma^{-3}$)	71	$43 \tau^{-1}$
Ni (Ref. [16])	0.3	1728 K ($8.4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$)	52	$1.07 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$
NiAl (Ref. [16])	0.3	1821 K ($7.66 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$)	26	$1.26 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$

Здесь показатель степени ξ характеризует режим роста кристаллического зародыша. Если показатель экспоненты равен $\xi = 3$, тогда скорость пристёгивания не зависит от размера зародыша, в то время, как скорость пристёгивания изменяется линейно с размером зародыша согласно закону $g^+(n) \sim n$ при значении $\xi = 0$. Найденное значение показателя степени составляет $\xi \simeq 0.9 \pm 0.05$, что указывает на смешение различных режимов роста зародышей (для примера, баллистический и диффузионный режимы). Нецелое значение параметра ξ соответствует случаю роста зародышей с околоскритическими размерами [11]. При таких размерах сильно выражены стохастические эффекты, что не позволяет выделить четко определенный режим роста зародыша. Примечательно, что степенной закон (3.18) является справедливым только при значениях $n \geq n_c$. Рисунок 3.8(b) показывает, что в двойной логарифмической шкале зависимость величины $g^+/g_{n_c}^+$ от приведенного размера n/n_c отклоняется от прямой с наклоном $\xi \simeq 0.9$ при значениях $n < n_c$. Это является справедливым для всех рассматриваемых систем. Таким образом, n -зависимость величины g^+ для зародышей субкритического размера сильно зависит от специфики системы и эта зависимость не воспроизводится степенным законом вида (3.18).

3.6. Сопоставление скорости пристёгивания и скорости отстёгивания

Рисунок 3.9(a) показывает n/n_c -зависимости кинетических факторов g^+ и g^- в двойной логарифмической шкале.

Как видно из рисунка 3.9(a), пересечение этих зависимостей происходит тогда, когда размер зародыша становится равным критическому значению $n = n_c$, где $n_c \simeq 50$ частиц. Это полностью согласуется с общепринятыми представлениями классической теории нуклеации [8]. Очевидно, что для растущего кристаллического зародыша значение кинетического фактора g^+ будет преобладать над значением величины g^- . Тогда, разность между g^+ и g^- будет определять скорость роста зародыша в терминах количества частиц [67]

$$\vartheta(n) = g^+(n) - g^-(n). \quad (3.19)$$

Из рисунка 3.9(b) видно, что для зародышей субкритического размера скорость роста ϑ является отрицательной. Для зародышей критического и сверхкритического размеров скорость роста принимает положительные значения и при $n \simeq 3n_c$ выходит на насыщение. Скорость роста зародышей с размером $n > 3n_c$ близка к постоянной и составляет $\vartheta_{st} \simeq 32 \tau^{-1}$. В случае аргона это значение соответствует 14.8 ps^{-1} , в то время как для однокомпонентного никеля с эффективными параметрами $\sigma = 0.228 \text{ nm}$ и $\epsilon = 0.52 \text{ eV}$ эта скорость

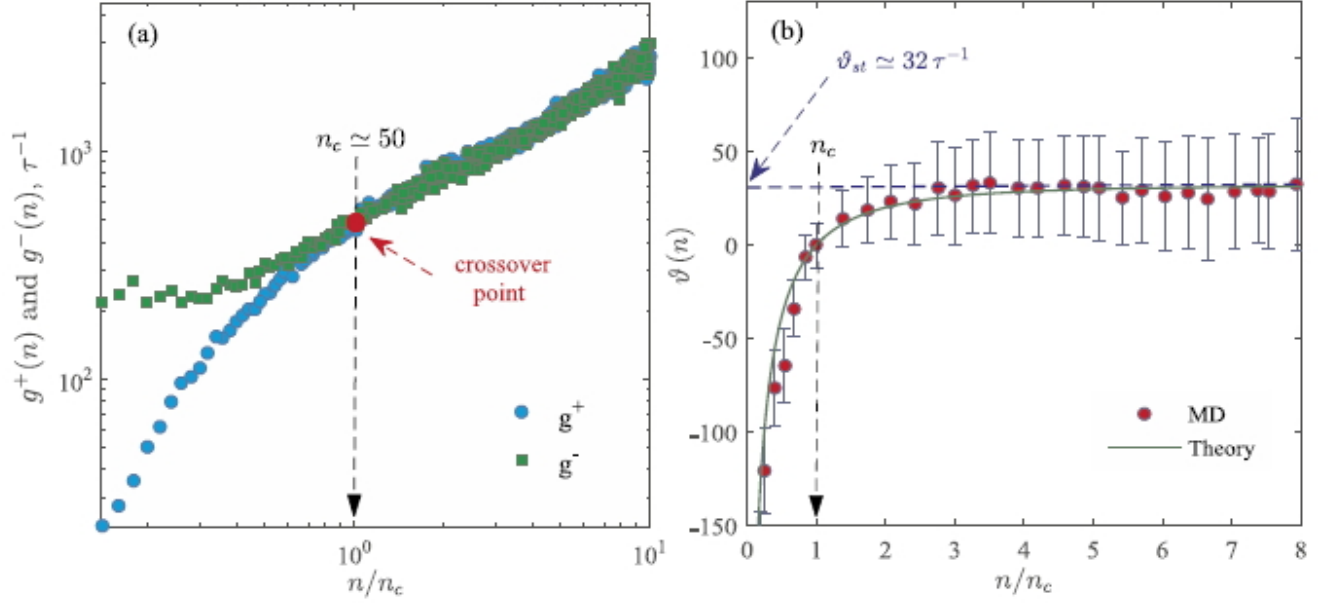


Рис. 3.9. (а) Скорость пристегивания частиц g^+ и скорость отстегивания частиц g^- как функции приведенного размера зародыша n/n_c . (б) Зависимость скорости роста ϑ от приведенного размера n/n_c , рассчитанная через выражение (3.19). Сплошная кривая является результатом теоретических расчетов через выражение (3.20).

примет значение 130 ps^{-1} . Это означает, что рост зародышей сверхкритического размера происходит стабильно за счет преобладания скорости пристегивания g^+ . Данный результат согласуется с данными, полученными ранее при исследовании кристаллизации модельной системы Джугутова и бинарной LJ-системы, где переход в режим стационарного роста происходит при размере зародыша $n \simeq [1.7; 3.0]n_c$ частиц [11]. Как правило, такой стабильный рост прекращается либо после перехода к режиму коалесценции, либо при полной кристаллизации системы [43].

Найденная n/n_c -зависимость скорости роста ϑ полностью воспроизводится известной экспоненциальной функцией

$$\vartheta(n) = \vartheta_{st} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T} \left[\left(\frac{n}{n_c} \right)^{1/3} - 1 \right] \right) \right\}, \quad (3.20)$$

являющейся базовой для многих кинетических моделей роста кристаллов [67, 12, 14, 7]. В выражении (3.20) величина $\Delta\mu/(k_B T)$ характеризует движущую силу кристаллического зародышеобразования. Здесь $\Delta\mu$ - разность химических потенциалов между материнской (неупорядоченной) и дочерней (упорядоченной) фазами. Рисунок 3.9(b) показывает хорошее согласие между данными моделирования и теории при значении $\Delta\mu/(k_B T) \simeq (2.8 \pm 0.3)$: теория воспроизводит

режим стационарного роста, а также область, соответствующую зародышам субкритического размера. Оценочное значение разности химического потенциала соответствующая условиям моделирования составляет $\Delta\mu \simeq 1.4 \epsilon$. Для сравнения, это значение существенно превосходит значение, $\Delta\mu \simeq 0.36 \epsilon$, рассчитанное ранее для переохлажденной LJ-системы при близких термодинамических условиях [68, 69]. Такое расхождение в значениях может быть связано прежде всего с высокой метастабильностью системы, при котором крайне сложно определить точное значение величины $\Delta\mu$ [69].

Заключение

В настоящей выпускной квалификационной работе был представлен оригинальный численный алгоритм оценки кинетических аспектов кристаллизации: скорости пристёгивания и скорости отстёгивания частиц от поверхности зародыша. Произведена оценка морфологических характеристик кристаллизующейся квазидвумерной системы Джугутова.

Были получены следующие результаты:

1. Разработан оригинальный метод оценки скорости пристёгивания как функции от размера зародыша.
2. Рассчитана скорость пристёгивания как функция от размера зародыша для переохлажденной неупорядоченной системы Леннарда-Джонса.
3. Определены основные нуклеационные характеристики для кристаллизующейся системы Леннарда-Джонса.
4. Обнаружена универсальность в размерной зависимости скорости пристёгивания, характерная для различных симуляционных систем.
5. Показано, что графики размерной зависимости и скорости пристёгивания пересекаются в точке, соответствующей критическому размеру зародыша.
6. Рассчитана скорость роста кристаллической фазы для кристаллизующейся системы Леннарда-Джонса.
7. Обнаружена универсальность в температурной зависимости как скорости пристёгивания, так и коэффициента поверхностной самодиффузии.
8. Определено соотношение, связывающее подгоночный коэффициент с индексом хрупкости.
9. Показано, что независимо от значения переохлаждения, структурное упорядочение системы происходит через механизм зародышеобразования.
10. Обнаружено, что в температурной зависимости максимального количества кристаллических зародышей сверхкритического размера имеется два режима, переход между которыми практически соответствует температуре стеклования системы T_g .
11. Показано, что уровень переохлаждения значительным образом влияет на форму образующихся зародышей. Зародыши, формирующиеся при низких уровнях переохлаждения характеризуются округлой формой, в то время, как при глубоких уровнях переохлаждения зародыши обладают продолговатой (фрактальной) формой.
12. Определено, что наименьшее время для формирования зародыша критического размера требуется при температурах, соответствующих умеренным уровням переохлаждения.
13. Оценены морфологические характеристики кристаллизующейся системы Джугутова при помощи параметра сферичности.

14. Показано, что зародыши, формирующиеся при глубоких уровнях переохлаждения, характеризуются более высоким значением толщины поверхностного слоя.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность моему научному руководителю - Галимзянову Булату Наилевичу за проявленное терпение и за неоценимую помощь на всех этапах выполнения настоящей выпускной квалификационной работы.

Кроме того, хочу искренне поблагодарить коллектив кафедры вычислительной физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета, в особенности, Галимзянова Булата Наилевича, а также заведующего кафедрой - Анатолия Васильевича Мокшина за помощь при подготовке к публичной защите выпускной квалификационной работы.

Список литературы

- [1] Kelton, K.F. Nucleation in Condensed Matter / K.F. Kelton, A.L. Greer; Pergamon, 2010. - 756 p.
- [2] Velazquez-Castillo, R. Nanoscale Characterization of Nautilus Shell Structure: An Example of Natural Self-Assembly / R. Velazquez-Castillo, J. Reyes-Gasga, D. I. Garcia-Gutierrez, M. Jose-Yacamán // J. Mater. Res. - 2006. - Vol.21. - P.1484–1489.
- [3] Blander, M. Bubble Nucleation in Liquids / M. Blander, J.L. Katz // AIChE Journal.-1975. - Vol.21. - №.5. - P.833.
- [4] Hogan, C.J. Nucleation of cosmological phase transitions / C.J. Hogan // Physics Letters. -1983. - Vol.133B. - №.3. - P.172-176.
- [5] Porter, D. A. Phase transformations in metals and alloys / D.A. Porter, K.E. Easterling; CRC Press, 2009. - 500 p.
- [6] Jucker, M. Self-propagation of pathogenic protein aggregates in neurodegenerative diseases / M. Jucker, L.C. Walker // Nature. -2013. - Vol.501. - P.45-51.
- [7] Kelton, K.F. Transient nucleation effects in glass formation / K. F. Kelton, A. L. Greer // J. Non-Cryst. Solids. -1986. - Vol.79. - P.295.
- [8] Kashchiev, D. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000).
- [9] Agrawal, V. Solute precipitate nucleation: A review of theory and simulation advances / V. Agrawal, B. Peters // Advances in Chemical Physics. -2014. - Vol.155. - P.97.
- [10] Baidakov, V. G. Molecular dynamics simulation of homogeneous nucleation in a superheated Lennard-Jones crystal / V.G. Baidakov, A. O. Tipeev // J. Non-Cryst. Solids. -2019. - Vol.503. - P.302-307.

- [11] Mokshin, A.V. Kinetics of crystalline nuclei growth in glassy systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Physical Chemistry Chemical Physics. -2017. -Vol.19. - P.11340.
- [12] Wilson, H.A. XX. On the velocity of solidification and viscosity of super-cooled liquids / H.A. Wilson // Philos. Mag. -1900. -Vol.50. - P.238-250.
- [13] Frenkel, J. // Phys. Z. Sowjetunion. -1932. -Vol.1. - P.498.
- [14] Turnbull, D. Rate of Nucleation in Condensed Systems / D. Turnbull, J. C. Fisher // J. Chem. Phys. -1949. -Vol.17. - P.71.
- [15] Weinberg, M. C. Crystal growth and classical nucleation theory / M.C. Weinberg, W. Howard Poisl, L. Granasy // C. R. Chimie. -2002. -Vol.5. - P.765.
- [16] Song, H. Nucleation of stoichiometric compounds from liquid: Role of the kinetic factor / H.Song, Y. Sun, F. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, M. I. Mendelev // Phys. Rev. Materials. -2018. -Vol.2. - P.023401.
- [17] Lundrigan, S. E. M. Test of classical nucleation theory and mean first-passage time formalism on crystallization in the Lennard-Jones liquid / S.E.M. Lundrigan, I. Saika-Voivod // J. Chem. Phys. -2009. -Vol.131. - P.104503.
- [18] Saglam, C.O. Metastable legged locomotion: methods to quantify and optimize reliability / C.O. Saglam, K. Byl // Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VII. - 2015. - Vol.9467. - P.9467.
- [19] Глаголев, К.В., Морозов, А.Н. Физическая термодинамика - 2-е изд. - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана - 2002 [Электронный ресурс]. URL: http://fn.bmstu.ru/data-physics/library/physbook/tom2/ch7/texthtml/ch_5_text.htm (дата обращения: 11.05.2020).
- [20] Zhong, L. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching / L. Zhong, J. Wang, H. Sheng, et al. // Nature. - 2014. - Vol.512. - P.177.
- [21] Becker, Von R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen / Von R. Becker, W. Döring // Annalen der Physik - 1935. - Vol.24. - P.719-752.
- [22] Fokin, V.M. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective / V.M. Fokin, E.D. Zanutto, N.S. Yuritsyn, et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. -2006. - Vol.352 - P.2681-2714.

- [23] Auer, S. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids / S. Auer, D.Frenkel // Journal of Chemical Physics. -2004. -Vol.120. - P.3015.
- [24] Alder, B.J. Phase Transition for a Hard Sphere System / B.J. Alder, T.E. Wainwright // Journal of Chemical Physics. -1957. - Vol.27. - P.1208.
- [25] Rahman, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon / A. Rahman // Physical Review A. -1964. - Vol.136. - P.405.
- [26] Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation / D. Frenkel, B. Smit ; San Diego: Academic Press, 2001. - 664 p.
- [27] Рапапорт, Д.К. Искусство молекулярной динамики / Д.К. Рапапорт; пер. с англ. А.Н. Дьяконовой под науч. ред. Р.Г. Ефремова. - Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2012. - 632с.
- [28] Niethammer, C. ls1 mardyn: The massively parallel molecular dynamics code for large systems / C. Niethammer, S. Becker, M. Bernreuther, et al. // Journal of Chemical Theory and Computation. -2014. - Vol.10. - P.4455.
- [29] Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H. C. Andersen // The Journal of Chemical Physics. -1980. - Vol.72. - P.2384-2393.
- [30] Woodcock, L.V. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts / L. V. Woodcock // Chemical Physics Letters. -1971. - Vol.10. - P.257-261.
- [31] Abraham, F.F. Computer-Simulation Dynamics of an Unstable Two-Dimensional Fluid: Time-Dependent Morphology and Scaling / F.F Abraham, S.W. Koch, R.C. Desai // Phys. Rev. Lett. -1982. -Vol.49. - P.923.
- [32] Germann, T.C. Trillion-atom molecular dynamics becomes a reality / T.C. Germann, K. Kadau // International Journal of Modern Physics C. -2008. - Vol.19. - P.1315.
- [33] Галимзянов, Б.Н. Основы моделирования молекулярной динамики: учебное пособие / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин ; Казань: КФУ, 2016. - 107с.
- [34] Dzugutov, M. Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order / M. Dzugutov // Physical Review A. -1992. -Vol.46. - P.R2984.

- [35] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S.Nose // Journal of Chemical Physics. -1984. -Vol.81. - P.511.
- [36] Woodcok, L.V. Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts / L.V.WoodCock // Chemical Physics Letters. - 1971. - Vol.10. - P.257.
- [37] Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Physical Review A. -1985. -Vol.31. - P.1695.
- [38] Berendsen, H.J.C. Intermolecular forces / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, et al. // Dordrecht: Riedel. -1981. 1981. - P.330.
- [39] Berendsen, H.J.C. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, et al. // Journal of Chemical Physics. - 1984. -Vol.81. - P.3684.
- [40] Steinhardt, P.J. Bond-orientational order in liquids and glasses / P.J.Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti // Physical Review B. -1983. -Vol.28. - P.784.
- [41] ten Wolde, P.R. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling / P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero, D. Frenkel // Journal of Chemical Physics. -1996. -Vol.104. - P.9932.
- [42] Mickel, W. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter / W. Mickel, S.C. Kapfer, G.E. Schröder-Turk, et al. // Journal of Chemical Physics. -2013. -Vol.138. - P.044501.
- [43] Галимзянов, Б.Н. Изменение характера кристаллизации металлического расплава с увеличением уровня переохлаждения / Б.Н. Галимзянов, Д.Т. Яруллин, А.В. Мокшин // Письма в ЖЭТФ. -2018. -т.107. - С.662-667.
- [44] Roth, J. Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential / J. Roth, A.R. Denton // Physica Review E. -2000. -Vol.61. - P.6845.
- [45] Ivanov, V.K. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth / V.K. Ivanov, P.P. Fedorov, A.Ye. Baranchikov, et al. // Russian Chemical Reviews. -2014. -Vol.83. - P.1204.
- [46] Fedorov, P.P. Nucleation and growth of fluoride crystals by agglomeration of the nanoparticles / P.P. Fedorov, V.V. Osiko, S.V. Kuznetsov, et al. // Journal of Crystal Growth. -2014. -Vol.401. - P.63-66.

- [47] Trudu, F. Freezing of a Lennard-Jones fluid: from nucleation to spinodal regime / F. Trudu, D. Donadio, M. Parrinello // *Physical Review Letters*. -2006. -Vol.97. - P.105701.
- [48] Bartell, L.S. Do supercooled liquids freeze by spinodal decomposition? / L.S. Bartell, D.T. Wu // *Journal of Chemical Physics*. -2007. -Vol.127. - P.174507.
- [49] Fomin, Yu.D. Isoviscosity lines and the liquid-glass transition in simple liquids / Yu.D. Fomin, V.V. Brazhkin, V.N. Ryzhov // *Physical Review E*. -2012. -Vol.86. - P.011503.
- [50] Galimzyanov B. N. Structure and Morphology of Crystalline Nuclei arising in a Crystallizing Liquid Metallic Film / B. N. Galimzyanov, D. T. Yarullin, A. V. Mokshin // *Acta Materialia*. - 2019. - Vol.169. - P.184-192
- [51] Mokshin, A. V. Scaling Relations for Temperature Dependences of the Surface Self-Diffusion Coefficient in Crystallized Molecular Glasses / A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov, D. T. Yarullin // *JETP Letters*. - 2019. - Vol.110. Issue 7. - P.511–516.
- [52] Zhang, W. Fast Surface Diffusion of Amorphous o-Terphenyl and Its Competition with Viscous Flow in Surface Evolution / W. Zhang, C. W. Brian, L. Yu // *J. Phys. Chem. B*. - 2015. - Vol.119. - P.5071.
- [53] Huang, C. Fast Surface Diffusion and Crystallization of Amorphous Griseofulvin / C. Huang, S.Ruan, T. Cai, et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. - 2017. -Vol.121. - P.9463-9468.
- [54] Zhang, W. Surface Diffusion of Polymer Glasses / W. Zhang, L. Yu // *Macromolecules*. - 2016. - Vol.49. - P.731.
- [55] Mirigian, S. Elastically cooperative activated barrier hopping theory of relaxation in viscous fluids. II. Thermal liquids / S. Mirigian, K. S. Schweizer // *J. Chem. Phys.* - 2014. - Vol.140. - P.194507.
- [56] Santangelo, P. G. Molecular Weight Dependence of Fragility in Polystyrene / P.G. Santangelo, C. M. Roland // *Macromolecules*. - 1988. - Vol.31. - P.4581. 31, 4581 (1988).
- [57] Yarullin, D.T. Direct evaluation of attachment and detachment rate factors of atoms in crystallizing supercooled liquids / D.T. Yarullin, B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin // *Journal of Chemical Physics*. - 2020. - Vol.152. - P.224501.

- [58] Swallen, S.F. Self-diffusion of the amorphous pharmaceutical indomethacin near T_g / S.F. Swallen, M.D. Ediger // *Soft Matter*. - 2011. - Vol.7. - P.10339.
- [59] Wang, L.-M. Fragility and thermodynamics in nonpolymeric glass-forming liquids / L.-M. Wang, C. A. Angell, R. Richert // *J. Chem. Phys.* - 2006. - Vol.125. - P.074505.
- [60] Brazhkin, V. V. / V.V. Brazhkin // *Phys. Usp.* - 2019. - Vol.62. - P.623.
- [61] Angell, C.A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers / C.A. Angell // *Science*. - 1995. - Vol.267. - P.1924.
- [62] Kozmidis-Petrović, A. F. Modified Angell Plot of Viscous Flow with Application to Silicate and Metallic Glass-Forming Liquids / A. F. Kozmidis-Petrović // *Int. J. Appl. Glass Sci.* - 2014. - Vol.5. - P.193.
- [63] Mokshin A.V. Unified scaling law for rate factor of crystallization kinetics / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, D.T. Yarullin // *European Physical Journal: Special Topics*. - 2020. - Vol.229. Is.2-3. - P.427-432.
- [64] Travesset, A. Phase diagram of power law and Lennard-Jones systems: Crystal phases / A. Travesset // *The J. of Chem. Phys.* - 2014. - Vol.141. - P.164501.
- [65] Baidakov, V. G. Spontaneous Crystallization of a Supercooled Lennard-Jones Liquid: Molecular Dynamics Simulation / V.G. Baidakov, K.R. Protsenko // *J. Phys. Chem. B*. - 2019. - Vol.123. - P.8103.
- [66] Stephan, S. Thermophysical Properties of the Lennard-Jones Fluid: Database and Data Assessment / S. Stephan, M. Thol, J. Vrabec, H. Hasse // *J. Chem. Inf. Model.* - 2019. - Vol.59. - P.4248.
- [67] Mydlarz, J. On the estimation of size-dependent crystal growth rate functions in MSMPR crystallizers / J. Mydlarz, A. G. Jones // *Chem. Eng. J.* - 1993. - Vol.53. - P.125.
- [68] Pedersen, U. R. Direct calculation of the solid-liquid Gibbs free energy difference in a single equilibrium simulation / U.R. Pedersen // *J. Chem. Phys.* - 2013. - Vol.139. - P.104102.
- [69] Gunawardana, K. G. S. H. Theoretical prediction of crystallization kinetics of a supercooled Lennard-Jones fluid / K. G. S. H. Gunawardana, X. Song // *J. Chem. Phys.* - 2018. - Vol.148. - P.204506.

Приложение А

В настоящем приложении будут представлены скрипт-файлы пакета вычислительного пакета LAMMPS подготовки образцов для исследования кристаллизации переохлажденной системы Леннарда-Джонса. Первый скрипт-файл применяется для создания системы 13500 частиц, формирующих гранецентрированную кристаллическую решетку. В качестве единиц измерения применяются приведенные единицы Леннарда-Джонса. В начальный момент времени система находится при температуре $T = 2.5 \epsilon/k_B$ и давлении $p = 2\epsilon/\sigma^3$. Стоит отметить,

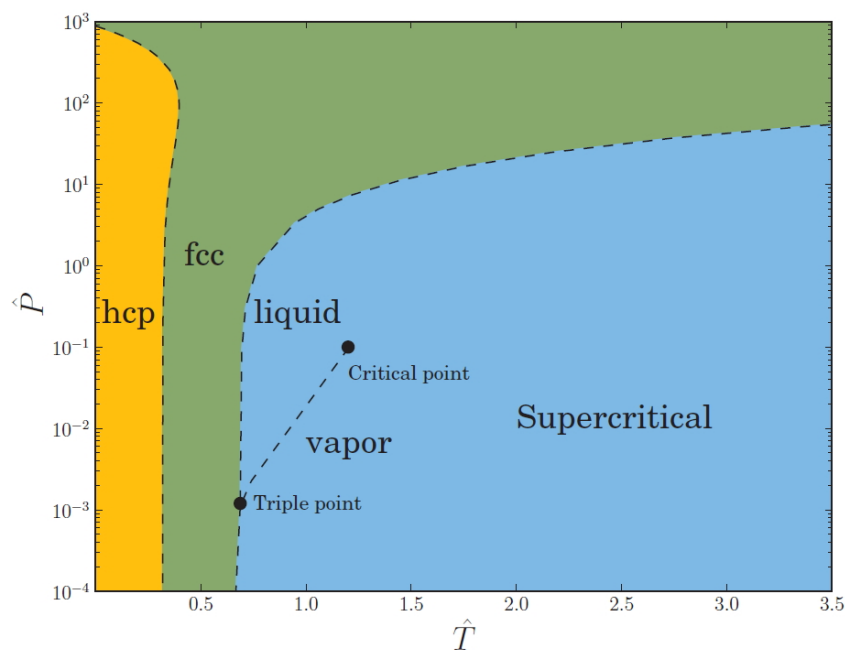


Рис. 4.1. Фазовая диаграмма системы Леннарда-Джонса в приведенных единицах Леннарда-Джонса. Рисунок взят из работы [64].

что изначально было решение исследовать кристаллизацию системы Леннарда-Джонса при изобаре $p = 1.0\epsilon/\sigma^3$, однако, как видно из фазовой диаграммы (см.рис.4.1, такое состояние соответствует меньшим уровням переохлаждения, что приводит к увеличению количества молекулярно-динамических итераций, необходимых для полного охвата процесса кристаллизации. Дополнительные неудобства вызваны тем, что не каждый исследуемый образец кристаллизуется при более низком давлении, а это может многократно увеличивать затраты вычислительных мощностей. Временной шаг интегрирования уравнений движения на начальном этапе составляет $\Delta t = 0.005\tau$. Конфигурация изначальной системы сохраняется каждые 10'000 шагов. Далее, каждая сохраненная конфигурация (исследуемый образец) охлаждается до температуры $T = 0.5 \epsilon/k_B$, что соответствует уровню переохлаждения $\Delta T/T_m = 0.43$.

Скрипт-файл #1: инициализация исследуемой ячейки моделирования

```
units lj
atom_style atomic

lattice fcc 0.8442
region box block 0 15 0 15 0 15
create_box 1 box
create_atoms 1 box
mass 1 1.0

#read_restart
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15\1_LJ_restart_files\
EquiFiles\restart_ljmelt_T2.5_file.equil.100000

velocity all create 2.5 87287

pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

timestep 0.005
fix 1 all npt temp 2.5 2.5 (100*dt) iso 2.0 2.0 (1000*dt)

thermo_style custom step temp pe press

restart 10000
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15p2\1_LJ_restart
_files\EquiFiles/restart_S1_lj_T2.5_PT.equil

#dump 1 all custom 100
C://LMP_LJ_Gplus/cooling_lj/dump_S10_T0.5_stp500_dt1tau.txt id type
x y z

thermo 1000
run 1000000
```

После инициализации системы каждая сохраненная конфигурация (исследуемый образец) охлаждается до температуры $T = 0.5 \epsilon/k_B$ на неизменной изо-баре $p = 2.0 \epsilon/\sigma^3$. Скрипт-файл второго этапа подготовки образцов представлен далее.

Скрипт-файл #2: охлаждение исследуемых образцов

```
units lj
atom_style atomic

read_restart
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15p2\1_LJ_restart_files
\EquiFiles/restart_S1_lj_T2.5_PT.equil.10000

pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

timestep 0.005
fix 1 all npt temp 2.5 0.5 (100*dt) iso 2.0 2.0 (1000*dt)

thermo_style custom step temp pe press density

restart 10000
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15p2\2_LJ_cooling\Samples/re

#dump 1 all custom 100
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples
\Cooling\Equi100000\0.005/dump_S1_T0.5_stp1000_dt005tau.txt id type x
y z

thermo 1000
run 10000
```

Конфигурации, полученные после проведения охлаждения, используются для получения дамп-файлов, которые впоследствии будут обработаны при помощи методов кластерного анализа.

Скрипт-файл #3: получение dump-файлов

```
units lj
atom_style atomic

read_restart
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15p2\2_LJ_cooling\Samples
/restart_S1_lj_T0.5_PT.equil.20000

pair_style lj/cut 2.5
pair_coeff 1 1 1.0 1.0 2.5

neighbor 0.3 bin
neigh_modify every 20 delay 0 check no

timestep 0.01
fix 1 all npt temp 0.5 0.5 (100*dt) iso 2.0 2.0 (1000*dt)

thermo_style custom step temp pe press
#restart 10000
C://Lammps/NewCalculations/NewSamples
/restart_S1_lj_T2.5_PT.equil

dump 1 all custom 1
C:\Lammps\NewCalculations\NewSamples\15x15x15p2
\3_dump_files/S1_dump_ljmelt_T0.5_file.txt id type x y z

thermo 100
run 10000
```

После выполнения третьего скрипт-файла молекулярно-динамические расчеты можно считать оконченными. В дальнейшем, как правило, задействуется кластерный анализ, позволяющий детектировать структурно упорядоченные формирования. Одним из готовых решений является применение программы OVITO (Open Visualisation Tool), в которой реализовано большое количество регулируемых методов идентификации кристаллических зародышей.