

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

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Направление: 03.03.02 – «Физика»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССА
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЫ ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ»

Студент 4 курса

Группы 06 – 404

«__» _____ 2018 г. _____ (Яруллин Д.Т.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

«__» _____ 2018 г. _____ (Галимзянов Б.Н.)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., доцент

«__» _____ 2018 г. _____ (Мокшин А.В.)

Казань-2018

Содержание

Введение	3
Цель и задачи выпускной квалификационной работы	5
Глава 1. Исследование нуклеации методами компьютерного моделирования	
1.1 Метастабильные состояния	6
1.2 Сценарий гомогенного и гетерогенного зародышеобразования	8
1.3 Классическая теория нуклеации	9
1.4 Метод молекулярной динамики	13
1.5 Потенциал Джугутова	16
1.6 Термостатирование и баростатирование	18
1.7 Определение температуры стеклования	21
Глава 2. Морфология и структура кристаллических зародышей при различных уровнях переохлаждения системы	
2.1 Детали расчетов и подготовка образцов для исследования	25
2.2 Расчет значений параметров локального и глобального ориентационного порядка	28
2.3 Визуализация протекания процесса кристаллизации	31
2.4 Влияние переохлаждения на формирование кристаллических ГЦК и ГПУ-структур	34
Глава 3. Расчет нуклеационных характеристик	
3.1 Метод среднего времени первого появления	36
3.2 Временная зависимость размера самого крупного зародыша	37
3.3 Критический размер и время появления зародыша критического размера	38

3.4	Временная зависимость количества зародышей сверхкритического размера	44
3.5	Скорость пристёгивания частиц к зародышу	46
	Заключение	52
	Апробация работы	53
	Благодарности	55
	Список литературы	56
	Приложение А	63

Введение

Начальным этапом практического любого фазового перехода в конденсированных средах является нуклеация, то есть образование очагов «дочерней» фазы, которые принято называть зародышами. Широко известно, что нуклеация играет одну из ключевых ролей в таких природных явлениях, как извержение вулкана [1], землетрясения [2], а также в протекании космологических фазовых переходов [3]. Первая работа, посвященная исследованию процесса нуклеации вышла более ста лет назад, и, несмотря на огромный прогресс в создании экспериментальных установок для изучения процессов нуклеации, идентификация зародышей на начальном этапе нуклеации всё еще является крайне сложной задачей. Из этого вытекает одна из актуальных проблем при исследовании зародышеобразования экспериментальными методами - невозможность прямого измерения экспериментальными методами такой важной нуклеационной характеристики как критический размер зародыша, который определяет размер, при достижении которого начинается стабильный рост очага кристаллической фазы. Одной из главных причин этого является чрезвычайно малый размер таких упорядоченных структур. В 1982 году был разработан метод, позволяющий производить оценку критического размера зародыша посредством дифференцирования величины скорости нуклеации J по величине перенасыщения S [4]. Однако в более поздних работах сообщается, что данный метод сопряжен с возникновением большого разброса в значениях критического размера зародыша [5].

Использование методов компьютерного моделирования, в частности, метода молекулярной динамики, позволяет исследовать практически любой этап протекания процессов нуклеации, а также производить оценку основных нуклеационных характеристик, что делает этот метод незаменимым инструментом при исследовании процессов зародышеобразования. Тем не менее, метод молекулярной динамики не лишен недостатков. Так, одним из основных этапов при использовании молекулярнодинамического моделирования является

выбор потенциала, который будет задавать межчастичное взаимодействие в системе. Однако хорошо известно, что межчастичное взаимодействие в каждой отдельной системе обладает своей спецификой. Аналогично, каждый потенциал межчастичного взаимодействия имеет характерные границы применимости. Поэтому для получения достоверных результатов в каждом отдельном случае необходимо использовать потенциал, который способен корректно отражать основные свойства исследуемой системы.

Стоит также отметить, что в настоящее время отсутствует полное понимание того, как происходит процесс кристаллизации системы в случае глубоких уровней переохлаждения [6, 7, 8, 9]. К тому же, при высоких значениях переохлаждения система переходит в так называемое аморфное (стекольное) состояние, структурное упорядочение которого происходит через формирование зародышей малого размера, закономерности роста которых практически не поддаются описанию/предсказанию в рамках классических теорий [10, 11, 12, 13].

Стоит отметить еще одну проблему, связанную с оценкой одной из ключевых величин для понимания механизмов протекания процессов нуклеации- величины скорости присоединения частиц к зародышу, которая определяет число частиц, присоединяющихся к зародышу в единицу времени. Как и величину критического размера, экспериментальные методы не позволяют произвести прямое измерение скорости присоединения частиц к зародышу. В связи с этим, для расчета данной величины предлагаются модели, учитывающие различные эффекты. В настоящее время среди предложенных моделей отсутствует общепринятая модель, поэтому разработка модели для расчета скорости присоединения, которая позволила бы объединить все достоинства предложенных ранее моделей, является актуальной задачей при исследовании зародышеобразования методами компьютерного моделирования.

Цель и задачи выпускной квалификационной работы

Цель работы: Количественная оценка значений характеристик зарождения и протекания процесса кристаллизации неупорядоченной системы при различных уровнях переохлаждения

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) для широкой температурной области.
- Расчет скорости пристёгивания частиц к критическому зародышу при различных значениях переохлаждения.

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

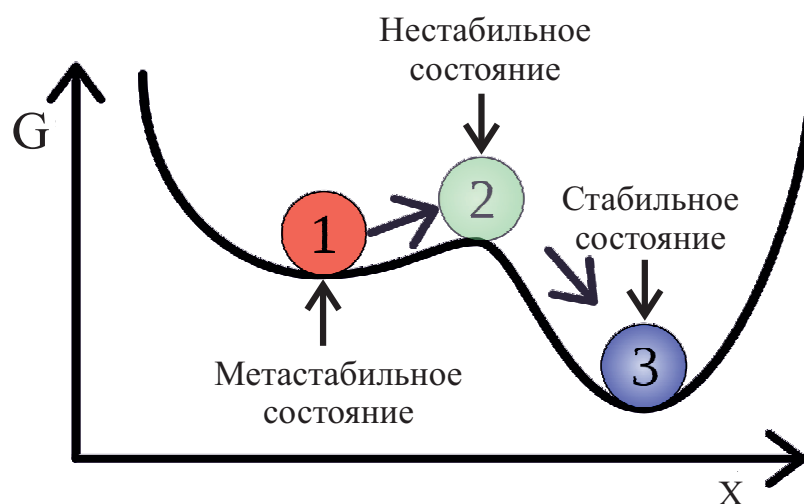


Рис. 1.1. Схематическое представление состояний, характеризующихся метастабильным, нестабильным и стабильным состояниями. Рисунок взят и адаптирован из работы [14]

минимального воздействия из вне, 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 [10]. На Рис. 1.1

приведено схематическое представление фазовой диаграммы воды, на которой обозначены области существования таких метастабильных состояний как перегретая жидкость и переохлажденный пар.

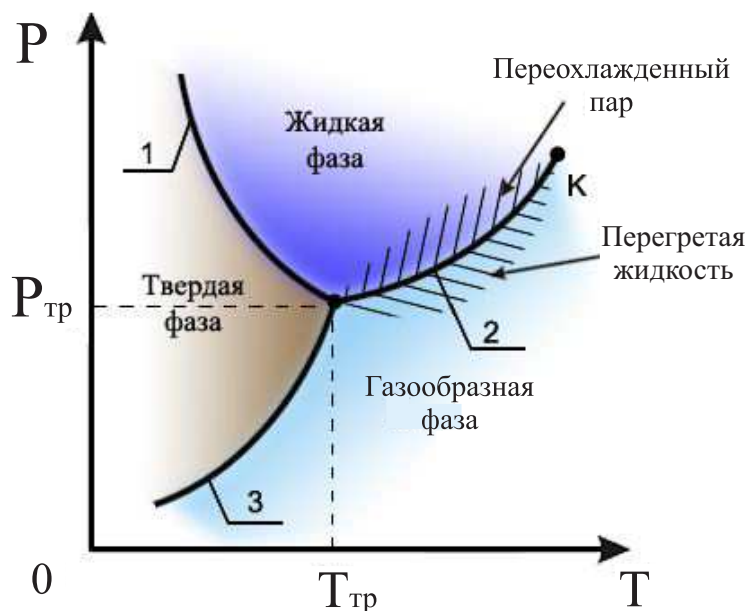


Рис. 1.2. Схематическое представление фазовой диаграммы для воды. Рисунок взят из работы [15].

В нашей работе будет произведено исследование кристаллизации переохлажденной жидкости при различных уровнях переохлаждения, то есть как вблизи кривой плавления, так и вдали от неё. Существует два метода получения переохлажденной 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 [16]. 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 яв-

ляется 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 сценарии гомогенного и гетерогенного зародышеобразования [10, 11]. При гомогенной нуклеации формирование зародышей кристаллической фазы

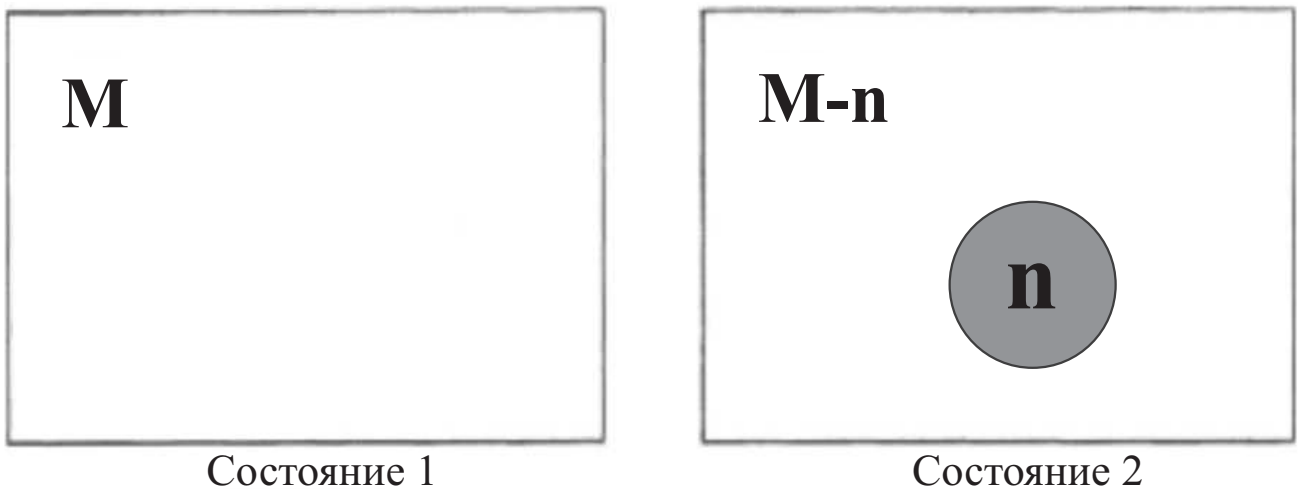


Рис. 1.3. Схематическое представление протекания гомогенной нуклеации системы. В состоянии 1 система M -частиц полностью находится в неупорядоченной фазе. После формирования кристаллического зародыша n -частиц система переходит в состояние 2. Рисунок взят и адаптирован из работы [11]

равновероятно в 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 формирования упорядоченных структур в которых имеет большее значение. Такими

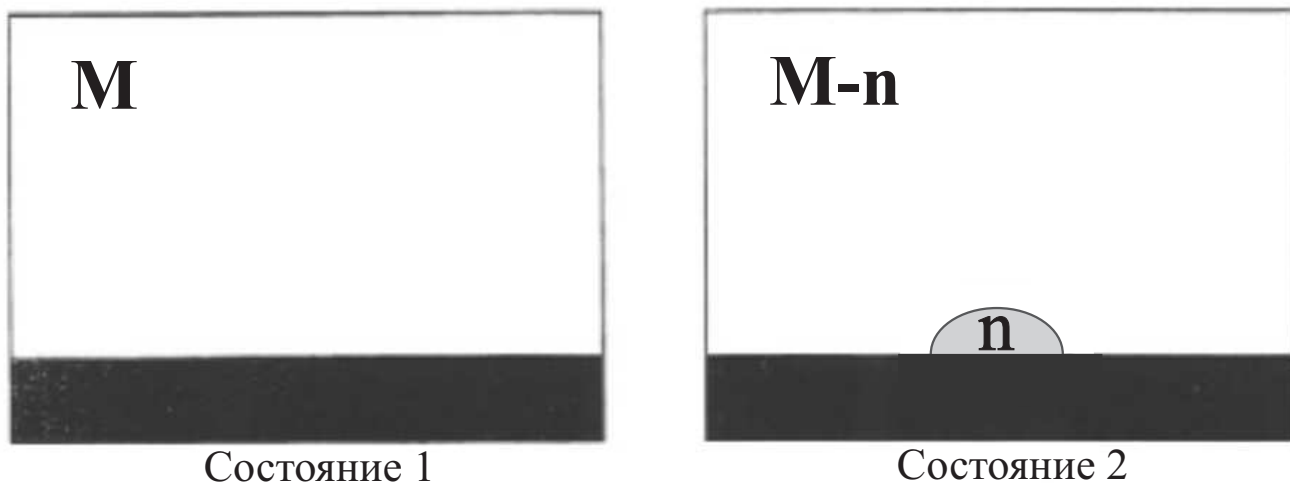


Рис. 1.4. Схематическое представление протекания гетерогенной нуклеации системы. В состоянии 1 система M -частиц полностью находится в неупорядоченной фазе. После формирования кристаллического зародыша n -частиц система переходит в состояние 2. Рисунок взят и адаптирован из работы [11]

областями могут служить стенки исследуемой системы, неровности поверхности и др. Кроме того, наличие примесных частиц также может инициировать начало протекания процессов структурного упорядочения [11]. 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 [10, 17, 12]. 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

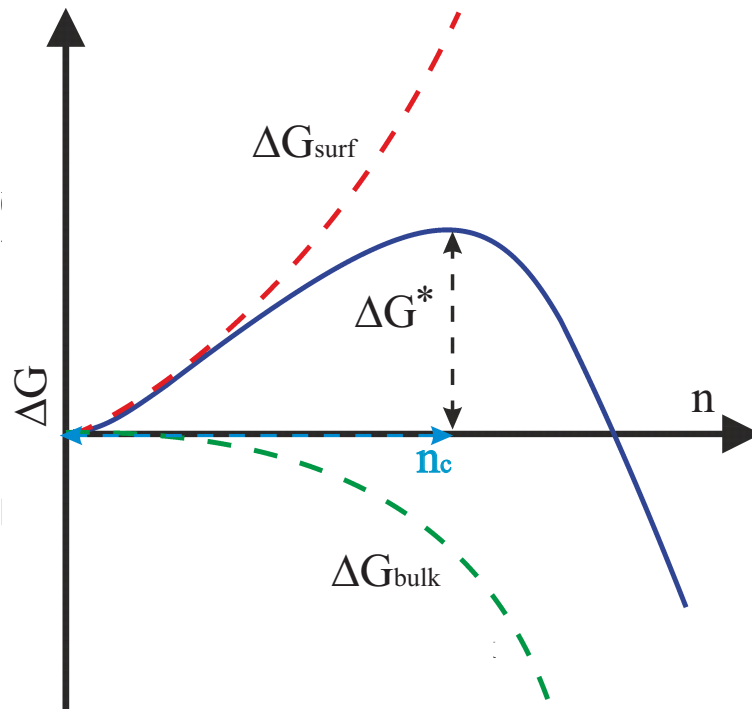


Рис. 1.5. Схематическое представление изменения энергии Гиббса ΔG как функции от размера зародыша

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 .

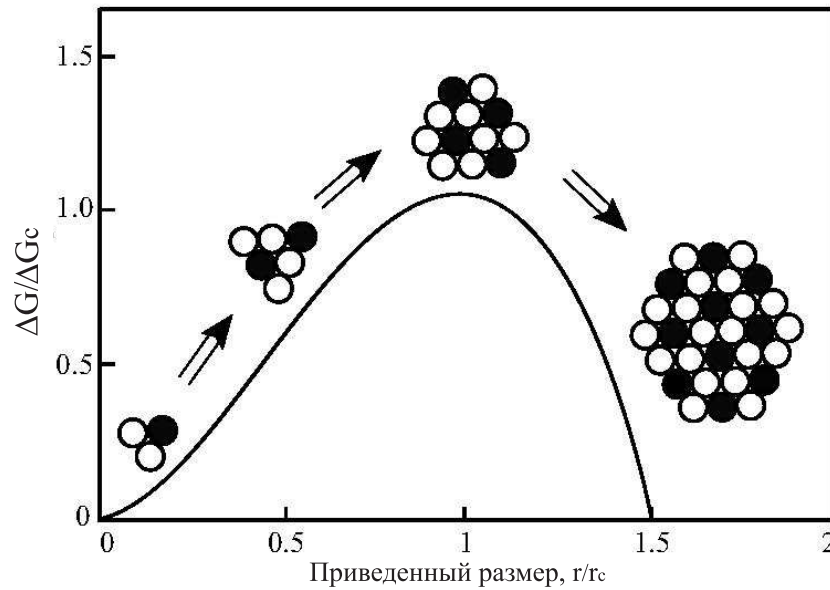


Рис. 1.6. Схематическое представление роста зародыша в рамках классической теории нуклеации. Рисунок взят из работы [11]

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 [46] 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

дышу определяется посредством линейной аппроксимации полученных результатов.

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 [18, 19, 20].

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

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

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

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 [20], 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 [24].

В 2008 году было произведено моделирование системы, состоящей из триллиона леннард-джонсовских частиц, расположенных в кубе с размерами $2.5 \times 2.5 \times 2.5 \mu\text{м}^3$ [23]. 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 [22]. 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(а)].

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:

$$x_i(t) \geq L_x \Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - L_x,$$

$$x_i(t) < 0 \Rightarrow x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + L_x,$$

$$y_i(t) \geq L_y \Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) - L_y,$$

$$y_i(t) < 0 \Rightarrow y_i(t + \Delta t) = y_i(t) + L_y, \tag{1.14}$$

$$z_i(t) \geq L_z \Rightarrow z_i(t + \Delta t) = z_i(t) - L_z,$$

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

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

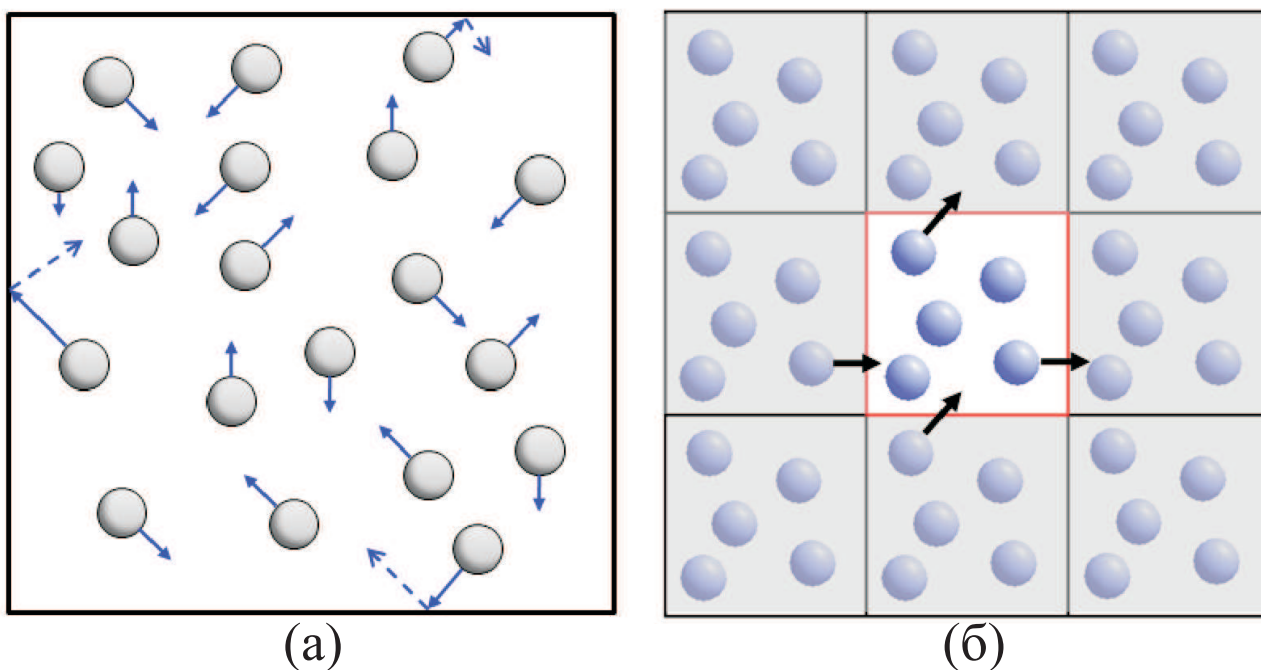


Рис. 1.7. Траектории движения частиц внутри ячейки моделирования при использовании: (а)- зеркальных граничных условий; (б)- периодических граничных условий

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 Джугутова

Так как при использовании метода молекулярной динамики кинематические характеристики всех частиц вычисляются на основе величины межчастичного взаимодействия, выбор потенциала, которым будет задаваться межчастичное взаимодействие, является одним из ключевых моментов, определяющих корректность и точность выходных значений, при использовании данного метода. В настоящее время существует большое количество потенциалов межчастичного взаимодействия, каждый из которых имеет свою область

применимости. При исследовании процессов нуклеации в конденсированных системах при глубоких уровнях переохлаждения часто используется осциллирующий потенциал Джугутова, позволяющий формировать относительно устойчивое аморфное состояние [27]. Кроме того, данный потенциала позволяет эффективным образом воспроизводить ион-ионное взаимодействие в металлических системах.

Потенциал Джугутова описывается следующими уравнениями:

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

где

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

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

Первое слагаемое U_1 описывает энергию отталкивания на малых расстояниях. Минимум потенциальной энергии $U(r_{ij}) = -0.581\epsilon$ наблюдается при значении $r_{ij} \simeq 1.13\sigma$. Слагаемое U_2 характеризует энергию взаимодействия вблизи первой координационной сферы. Максимальное значение потенциальной энергии $U(r_{ij}) \simeq 0.46\epsilon$ наблюдается при $r_{ij} = 1.63\sigma$.

Стоит отметить, что здесь и далее физические величины будут представлены в леннард-джонсовских единицах, применение которых позволяет переходить от рассмотрения модельной системы к рассмотрению конкретной системы, путём использования значений ϵ и σ для интересующего вещества. Соотношения между приведёнными единицами Леннарда-Джонса и единицами системы СИ в случае аргона приведены в таблице 1.2.

Вид потенциала Джугутова, а также график зависимости силы межчастичного взаимодействия при использовании данного потенциала приведены на Рис. 1.8

Значения параметров, определяющих положение минимального и максимального значений межчастичного взаимодействия, а также других парамет-

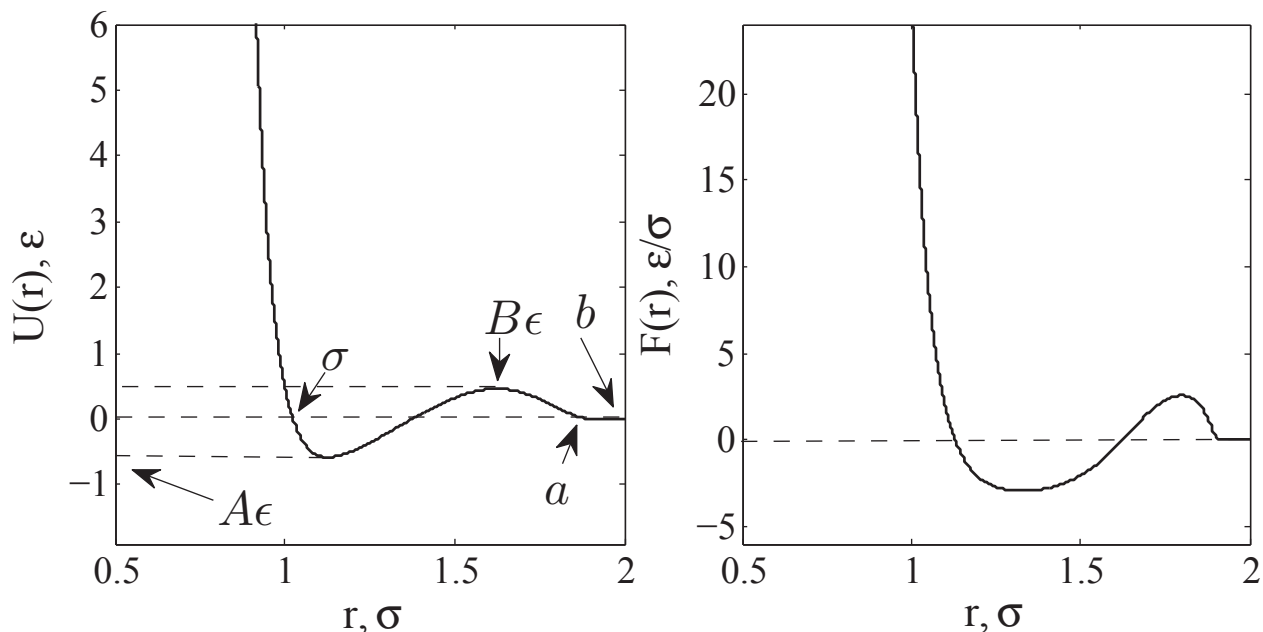


Рис. 1.8. (а)- вид потенциала Джугутова как функция от расстояния между частицами; (б)- сила межчастичного взаимодействия, рассчитанная как градиент от потенциала Джугутова

Таблица 1.1. Численные значения параметров для потенциала Джугутова

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

ров, задающих форму потенциала, приведены в таблице 1.5.

1.6. Термостатирование и баростатирование

При использовании метода молекулярной динамики для удержания температуры и давления на определенном значении или в каком-либо диапазоне значений используются термостат и баростат, соответственно. Как правило, корректировка температуры и давления системы осуществляется посредством изменения кинематических характеристик: скоростей и координат частиц, что достигается через введение в уравнения движения параметров термостата и

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. Таблица перевода физических величин из леннард-джонсовских единиц в единицы системы СИ в случае параметров потенциала $\sigma = 0.341 \text{нм}$, $\epsilon = 119.8 \text{K} \cdot k_B$.

баростата, вид которых зависит от типа используемого термостата/баростата.

Одним из способов реализации термостатирования в системе является использование **термостата Нозе-Гувера**, который широко используется при моделировании фазовых переходов в конденсированных средах. Уравнения движения при использовании данного термостата принимают следующий вид:

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

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

Здесь λ - параметр термостата, который позволяет корректировать отклонение температуры от заданного значения T_{ext} . При этом изменение этого параметра во времени определяется следующим выражением:

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

Здесь имеется параметр Q_T , который является мерой интенсивности взаимодействия термостата с системой: чем меньше параметр Q_T тем более выраженными будут осцилляции температуры, вследствие влияния термостата на

систему. Оптимальное значение для параметра термостата Q_T в случае трёхмерной системы определяется следующим образом:

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

где τ_r - время структурной релаксации системы.

Гамильтониан системы при использовании термостата Нозе-Гувера принимает следующий вид [20]:

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

где величина S_f определяет взаимосвязь системы с термостатом и определяется выражением

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

Нагревание или охлаждение системы происходит на основе соотношения между целевой T_{ext} и текущей температурой $T_0(t)$. Так, нагревание системы происходит, когда значение текущей температуры меньше желаемой температуры:

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

Здесь T_0 - температура системы в момент времени t , v_T - скорость нагрева или охлаждения системы. Аналогично запускается охлаждение системы:

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

При использовании **баростата Нозе-Гувера** в уравнения движения как и в случае метода масштабирования скоростей вводится дополнительный множитель ξ . При этом видоизменяется и выражение для расчета величины ускорения

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

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

Вводимый множитель ξ определяется следующим выражением [28, 30]:

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

где Q_P определяется аналогично параметру термостата Q_T :

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

Здесь τ_p является количественной мерой колебаний давления.

Корректировка объёма системы при использовании баростата Нозе-Гувера производится следующим образом

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

Здесь $V(t)$ - объём системы в момент времени t , V - предыдущий объём системы [24].

При этом изменение линейных размеров ячейки моделирования определяется 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. Определение температуры стеклования

Как известно, свойства системы, находящейся в кристаллическом и аморфном состояниях различны. Одной из характеристик, позволяющих обнаружить структурные особенности, присущие различным состояниям, является функция радиального распределения $g(r)$. Данная величина может быть рассчитана через выражение:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (1.34)$$

однако при использовании метода молекулярной динамики, как правило, используется вариант записи выражения 1.34 без использования векторов:

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle. \quad (1.35)$$

Здесь $\Delta n_i(r)$ - число частиц в сферическом слое толщины Δr , находящихся в пределах расстояния r от i -ой частицы. Для стекольных систем и жидкостей величина функции радиального распределения на малых расстояниях стремится к нулевому значению, в следствие невозможности сближения частиц на расстояния, меньшие их условного диаметра, а при бесконечно большом удалении - к единице:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1 \quad (1.36)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0. \quad (1.37)$$

Также стоит отметить, что в случае неупорядоченной системы функция радиального распределения $g(r)$ характеризуется осциллирующим поведением. При этом порядок максимума на полученной кривой соответствует номеру координационной сферы. В качестве примера на рисунке 1.9 приведено схематическое представление функции радиального распределения в случае кристалла, жидкости и аморфного тела. Для определения температуры, при которой происходит переход в стекольное состояние T_g , используется метод, основанный на расчете параметра Вендта-Абрахама [35]. Согласно данному методу, значение температуры стеклования T_g определяется положением точки перегиба графика температурной зависимости параметра Вендта-Абрахама, который определяется отношением минимального и максимального значения функции радиального распределения:

$$r^{WA} = \frac{g_{min}(r)}{g_{max}(r)}, \quad (1.38)$$

здесь g_{min} и g_{max} - значения функции радиального распределения в первом минимуме и максимуме, соответственно. На рисунке 1.10 приведен пример

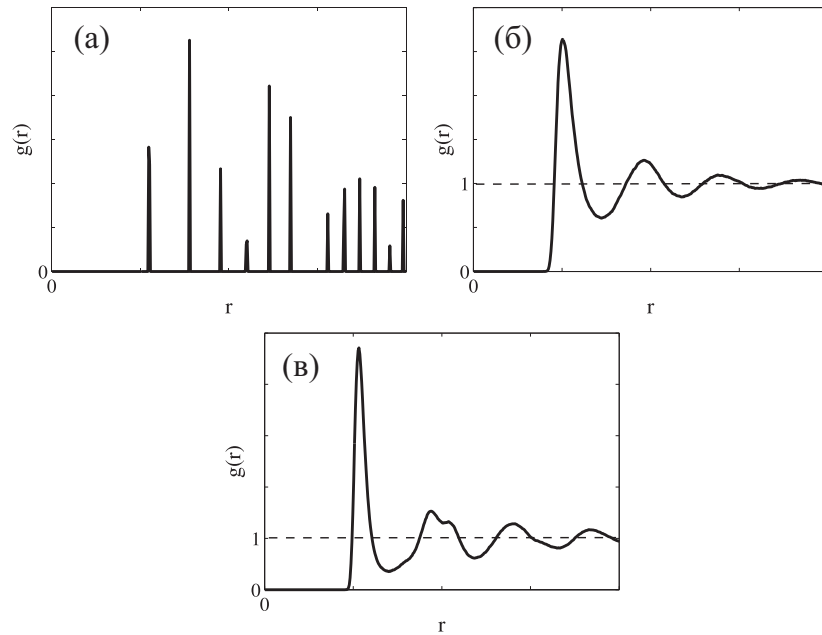


Рис. 1.9. Схематический вид функции радиального распределения в случае: (а) - кристаллической системы; (б) - неупорядоченной (жидкой) системы; (в)- стекольной системы

определения температуры стекольного перехода для металлических сплавов $Ni_{33}Zr_{67}$ и $Ni_{50}Zr_{50}$ [34].

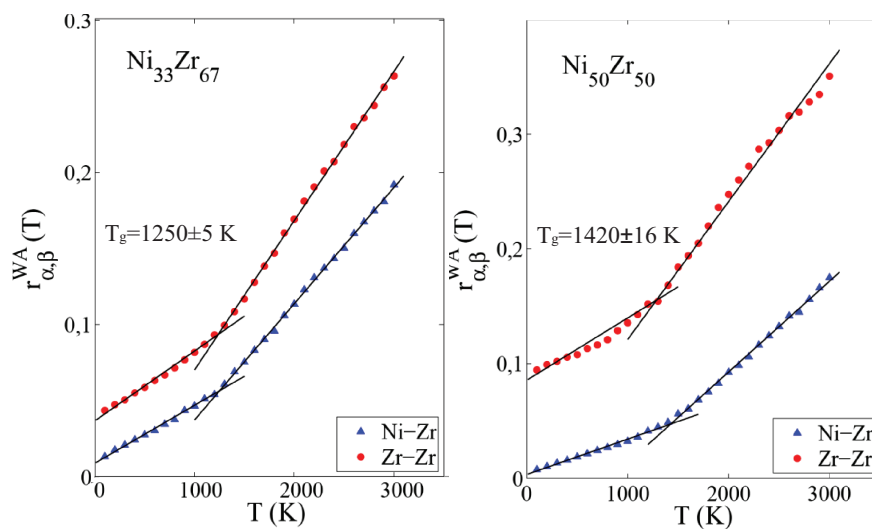


Рис. 1.10. Пример расчета параметра Вендта-Абрахама для системы $Ni_{33}Zr_{67}$ (левая панель) и $Ni_{50}Zr_{50}$ (правая панель). Рисунок взят и адаптирован из работы [34].

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

В настоящей главе будет исследовано влияние уровня переохлаждения системы на морфологию формирующихся кристаллических зародышей. Будет произведено как визуальное (при помощи графического представления конфигураций системы в процессе протекания кристаллизации системы), так и численное (посредством расчета параметров локального и глобального ориентационного порядка) исследование влияния значения переохлаждения на структуру образующихся кристаллических структур.

Результаты, представленные в этой главе, были опубликованы в журнале *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2018, том 107, страницы 662 – 667.

2.1. Детали расчетов и подготовка образцов для исследования

Рассматривается система состоит из 14700 частиц. Система представляет собой пленку с геометрическими параметрами: $58.66\sigma \times 58.66\sigma \times 5.03\sigma$ (см. Рис. 2.1). Здесь размер системы представлен в леннард-джонсовских единиц. Коэффициенты для перевода леннард-джонсовских единиц в единицы системы СИ приведены в таблице 1.2. Межчастичное взаимодействие задается осциллирующим потенциалом Джугутова, который позволяет описывать ионное взаимодействие в металлах [27]. Более подробное описание потенциала дано в главе 1.5.

В ходе исследования рассматривается температурная область от $T = 0.5$ до $1.4\epsilon/k_B$ на изобаре $p = 15\epsilon/\sigma^3$, что соответствует температурам ниже температуры плавления системы $T_m \simeq 1.72\epsilon/k_B$. Данный температурный ин-

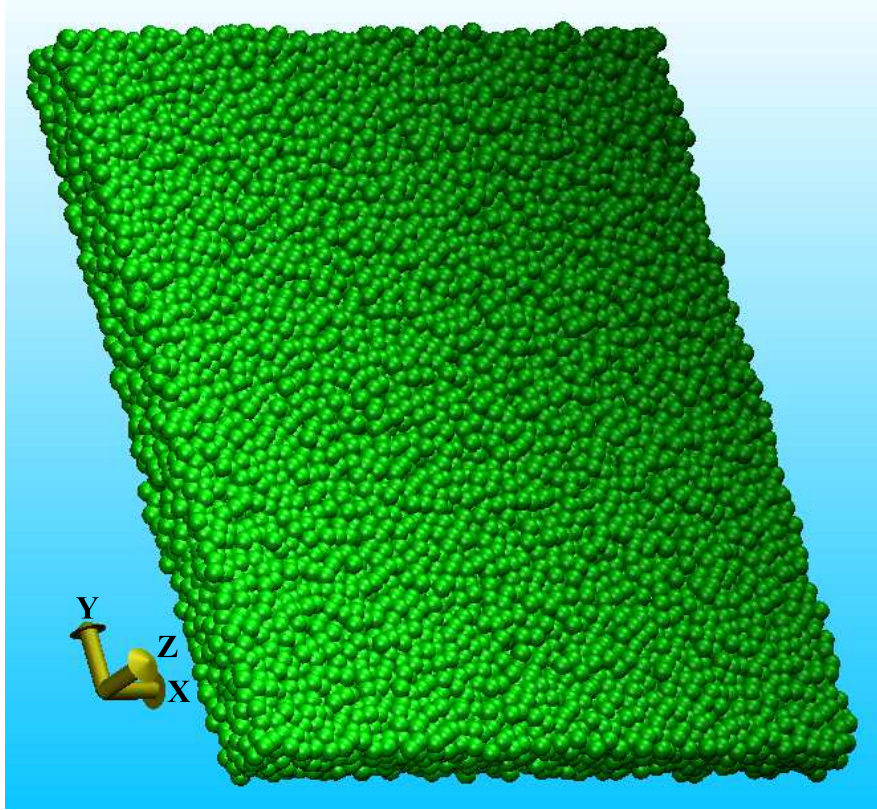


Рис. 2.1. Вид исследуемой системы

тервал охватывает области как низких и умеренных уровней переохлаждения, характеризуемых значениями переохлаждения $\Delta T/T_m \approx 0.71$ (при температуре $T = 0.5\epsilon/k_B$) и $\Delta T/T_m \approx 0.42$ (при температуре $T = 1.0\epsilon/k_B$), так и область глубоких уровней переохлаждения $\Delta T/T_m \approx 0.71$ (при температуре $T = 0.5\epsilon/k_B$) [36]. Фазовая диаграмма для системы Джугутова приведена на рисунке 2.2.

Для удержания температуры и давления на определённом значении используются термостат и баростат Нозе-Гувера, принцип работы которых описан в главе 1.6. Стоит отметить, что для ускорения процесса кристаллизации используется высокое давление $P = 15\epsilon/\sigma^3$. В качестве граничных условий используются периодические граничные условия по всем трём направлениям. Более подробное описание граничных условий находится в главе 1.4.

Подготовку образцов для исследований можно разделить на несколько этапов:

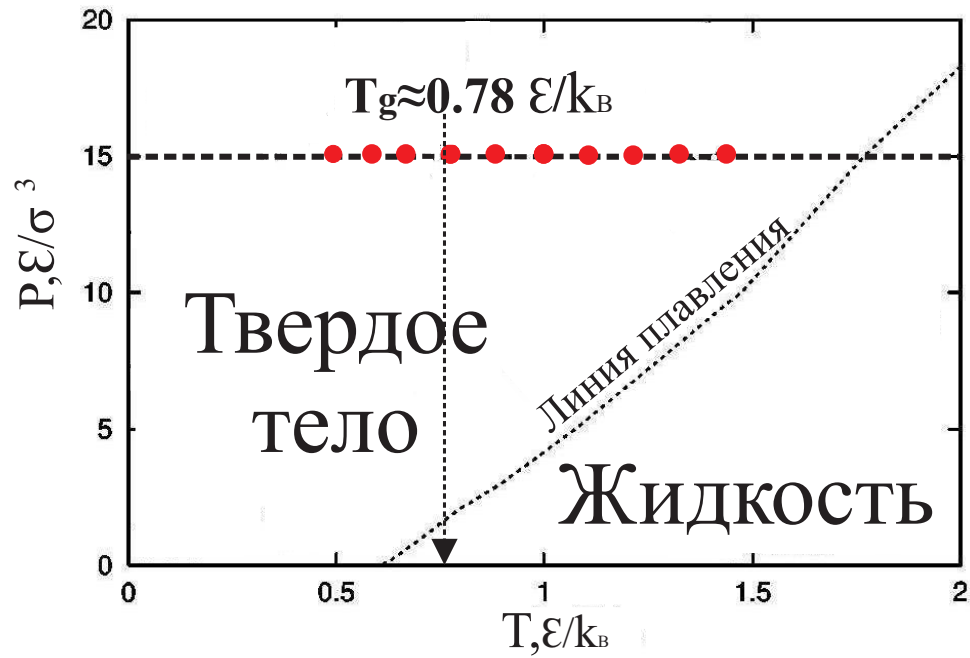


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма для системы Джугутова. На изобаре $p = 15\epsilon/\sigma^3$ Красными кружками отмечены исследуемые температурные точки . Рисунок взят и адаптирован из работы [36].

- На первом этапе координаты частиц системы задаются в 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 на временном интервале $M = 20000$, что соответствует временному масштабу $t = 200\tau$, при постоянном давлении $15\epsilon/\sigma^3$. Высокое давление необходимо для ускорения процесса кристаллизации.
- На третьем этапе происходит охлаждение полученного жидкого образца до исследуемых температур, а также производится приведение системы в состояние термодинамического равновесия.
- На заключительном этапе выполняется кластерный и структурный анализ, а также расчет таких нуклеационных характеристик как критиче-

ский размер зародыша n_c и время ожидания первого появления зародыша критического размера τ_c . Также на данном этапе производится расчет скорости пристёгивания частиц к зародышу, которая определяет число частиц переходящих в упорядоченную фазу в единицу времени.

2.2. Расчет значений параметров локального и глобального ориентационного порядка

Для численной оценки степени упорядоченности системы используется метод, основанный на расчете параметра локального ориентационного порядка [37, 40]. Согласно данному методу, локальное окружение каждой частицы характеризуется параметром локального ориентационного порядка q_i , который определяется через расчет сферических гармоник $Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$:

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) \quad (2.1)$$

Наиболее часто используемым является параметр $q_6(i)$, так как позволяет отличать ГЦК структуру от других видов упаковки. В случае, если окружение частицы находится в неупорядоченном состоянии, выполняется условие $q_6(i) < 0.4$, в то время, как в случае наличия ГЦК решетки данный параметр лежит в интервале $q_6 \in [0.52; 0.55]$, а в случае ГПУ $q_6(i) \in [0.45; 0.46]$. Усреднение параметра локального ориентационного порядка по всему образцу позволяет получить параметр глобального ориентационного порядка Q_l , который в случае неупорядоченной системы стремится к нулю, а в случае наличия кристаллической решетки, принимает определенное значение, которое зависит от типа кристаллической решетки. Для расчета величины глобального ориентационного порядка Q_l используется выражение:

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}|^2 \right]. \quad (2.2)$$

Таблица 2.1. Значения параметров глобального ориентационного порядка для различных типов кристаллической решетки

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

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

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \left| \frac{\sum_{m=-6}^6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \phi_{ij})}{\sum_{i=1}^N n_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Значения параметра глобального порядка Q_6 соответствующие различным типам кристаллических решеток приведены в таблице 2.1. Для выявления отдельных частиц, участвующих в образовании упорядоченных структур, используется модифицированный метод расчета параметра локального ориентационного порядка [38]. Согласно данному методу, частица участвует в образовании зародыша, если в её окружении, то есть на расстоянии 1.5σ (σ — эффективный диаметр частицы) имеется как минимум семь частиц, для которых выполняется условие коррелированности

$$\left| \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) \cdot q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad (2.4)$$

где

$$q_{6m}^*(j) = q_{6m}(j) \left[\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right]. \quad (2.5)$$

Помимо расчета параметра локального ориентационного порядка на этапе кластерного и структурного анализа, был также произведен расчет параметра глобального ориентационного порядка Q_6 , который также позволяет детектировать начало процессов структурного упорядочения в системе (см. главу 2.2). График временной зависимости параметра глобального ориентационного порядка Q_6 приведён на Рис. 2.3. Как видно из рисунка, в началь-

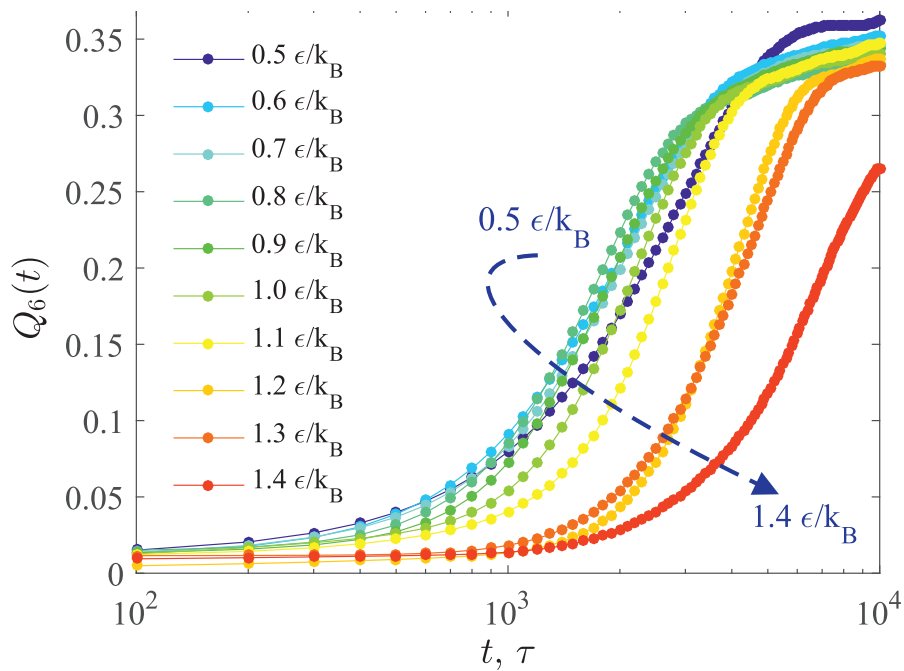


Рис. 2.3. Временная зависимость параметра глобального порядка Q_6 при различных уровнях переохлаждения

ный момент времени параметр глобального ориентационного порядка равен нулю, что является закономерным, так как исходным является жидкое состояние. С появлением зародышей критического размера происходит увеличение параметра Q_6 , что подтверждает начало протекания процессов структурного упорядочения в системе. В некоторый момент времени увеличение параметра глобального параметра прекращается – график выходит на плато. Наличие плато, означает, что кристаллизация системы практически завершена. По значению параметра Q_6 на плато возможно определить способ упаковки частиц в образовавшейся системе. К тому же значение угла наклона кривых роста параметра глобального ориентационного порядка Q_6 может быть использовано в качестве показателя скорости протекания упорядочения в системе: чем меньше угол наклона, тем менее скоротечны процессы структурного упорядочения, верно и обратное утверждение: наиболее крутой кривой будет соответствовать температура, при которой процессы кристаллизации в системе происходят за наименьшее количество времени.

2.3. Визуализация протекания процесса кристаллизации

На этапе проведения кластерного и структурного анализа был проведён расчет параметра локального ориентационного порядка q_6 (см. главу 2.2), что позволило идентифицировать частицы участвующие в образовании упорядоченных структур. На рисунке 2.4 представлены мгновенные снимки конфигурации системы, полученные в моменты времени $t = 0, 200, 400, 1000, 2000$ и 8000τ при температурах $T = 0.5, 1.0$ и $1.4 \epsilon/k_B$. Каждая температура характеризует различный уровень переохлаждения. Так, температура $T = 0.5 \epsilon/k_B$ соответствует глубокой степени переохлаждения - $(\Delta T/T_m) = 0.71$, $T = 1.0 \epsilon/k_B$ соответствует области умеренных переохлаждений - $(\Delta T/T_m) = 0.42$, температура $T = 1.4 \epsilon/k_B$ представляет область низких переохлаждений - $(\Delta T/T_m) = 0.19$. На основе проверки выполнения условия коррелированности 2.4 частицы окрашены в зеленый, синий и желтый цвета. Частицы неупорядоченной фазы имеют зелёную окраску. Частицы, у которых имеется как минимум 7 частиц с выполняющимся условием коррелированности, и у которых в окружении отсутствуют частицы неупорядоченной фазы окрашены в желтый цвет. Синим цветом обозначены частицы упорядоченной фазы, у которых в окружении имеется хотя бы одна частица неупорядоченной фазы. Введение частиц синего цвета позволяет выделить границу кристаллического зародыша. Результаты визуализации протекания процесса кристаллизации для остальных температур приведены в приложении А.

Как видно из рисунка, в начальный момент времени, при $t = 0\tau$, система практически полностью находится в жидкой, то есть неупорядоченной фазе. При $t = 200\tau$ наблюдается формирование упорядоченных структур - зародышей кристаллической фазы. Далее происходит рост зародышей, достигших критического размера. В некоторый момент времени происходит коалесценция, то есть слияние между кристаллическими зародышами. В связи с этим, количество зародышей в системе уменьшается, однако, общее число частиц участвующих в формировании упорядоченных структур продолжает расти.

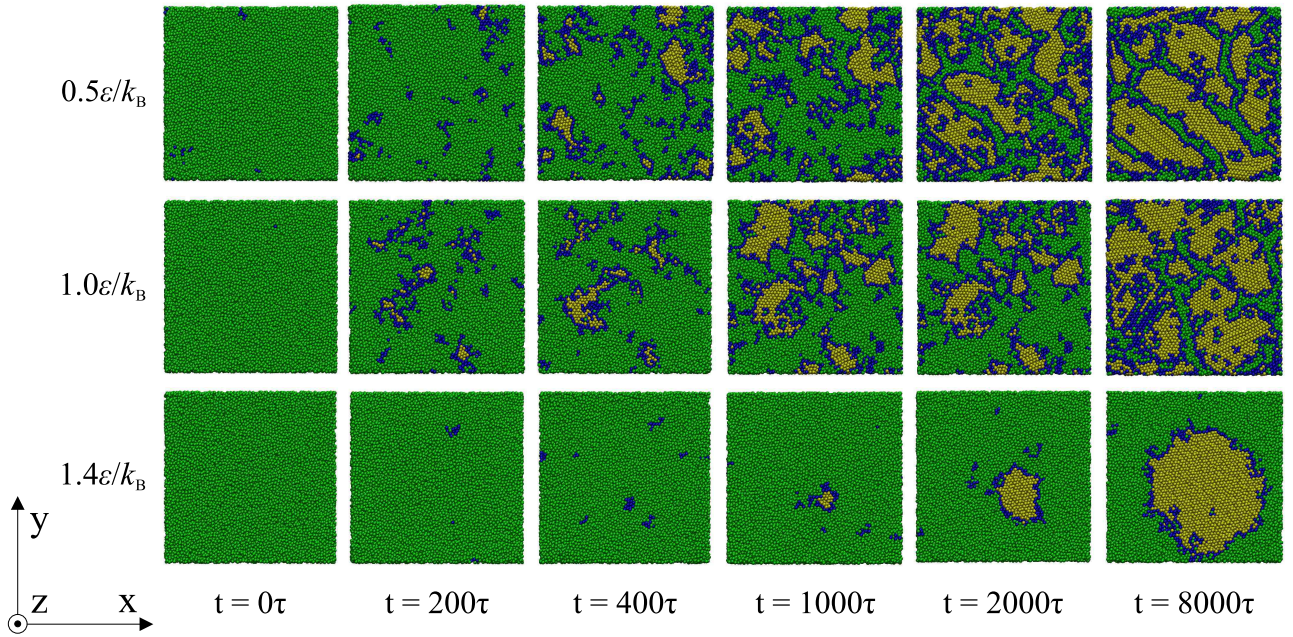


Рис. 2.4. Мгновенные конфигурации системы различные моменты времени при низком ($T = 1.4\epsilon/k_B$), умеренном ($T = 1.0\epsilon/k_B$) и глубоком ($T = 0.5\epsilon/k_B$) переохлаждениях. Результаты взяты из работы [39].

Из рисунка можно выделить несколько режимов эволюции: первый режим соответствует интервалу времени от начального момента времени $t = 0\tau$ до момента появления зародыша критического размера, при этом в системе преобладают процессы нуклеации, то есть образование зародышей кристаллической фазы. С появлением критических зародышей в системе начинает преобладать режим роста зародышей критического размера, при котором стабильные зародыши увеличиваются в размерах. Данный режим сменяется режимом слияния (или коалесценции) зародышей, при котором происходит слияние зародышей в упорядоченные структуры - кластера упорядоченной фазы. Как видно из рис. 2.4 (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 [10, 11]. 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 [10], при котором достаточно быстро увеличивается концентрация зародышей сверхкритического размера. На Рис.2.4 (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 [42, 43]. Согласно данной модели процесс слияния происходит в результате смещений и вращений зародышей относительно друг друга [42]. Наконец, при глубоком уровне переохлаждения, представленном температурой $T = 0.5\epsilon/k_B$, [см. Рис. 2.4 (верхние панели)] на начальном этапе структурного упорядочения формируется большое количество кристаллических зародышей малого размера, что в некоторых работах интерпретируется как признак фазового расслоения [44, 45]. 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 $t \approx 200\tau$.

Результаты оценки величины времени ожидания τ_c с использованием метода СВПП, а также временные зависимости количества зародышей сверхкритического размера, размера первого (самого крупного зародыша) приведены

в главе 3.

2.4. Влияние переохлаждения на формирование кристаллических ГЦК и ГПУ-структур

Как уже было показано ранее, при изменении уровня переохлаждения системы изменяется не только характер протекания начального этапа процессов нуклеации, но также и структура зародышей на этапе завершения процесса структурного упорядочения. В качестве иллюстрации на Рис. 2.5 (a) приводится конфигурация системы при температуре $T \leq T_g$ (то есть в области глубоких уровней переохлаждения) на этапе завершения структурного упорядочения. Как видно из рисунка, система представляет собой ансамбль кристаллических доменов с различной ориентацией плоскости кристаллической решетки. Иначе выглядит система в области низких и умеренных переохлаждений, то есть в температурной области $T > T_g$. В этом случае формирования поликристаллических структур не происходит и система представляет собой практически идеальный монокристалл [см. Рис 2.5 (b)]. Для определения типа симметрии кристаллической решетки формирующейся упорядоченной фазы были рассчитаны значения параметра локального ориентационного порядка. Полученные результаты структурного анализа указывают на преобладание в системе кристаллических ГЦК и ГПУ-фаз. Временные зависимости, плотности частиц, формирующих ГЦК и ГПУ-структуры, $n_{fcc}(t)/V$ и $n_{hcp}(t)/V$ приведены на Рис. 2.5(нижние панели). Результаты показывают, что соотношение между этими плотностями существенным образом зависит от уровня переохлаждения. Так, в области высоких переохлаждений, то есть при температурах $T < T_g$, доля частиц, образующих ГПУ-структуры, существенно меньше доли частиц, формирующих ГЦК-структуры. Однако уже при температуре $T = 1.4\epsilon/k_B$ плотности частиц обоих типов упаковки становятся практически равными друг другу.

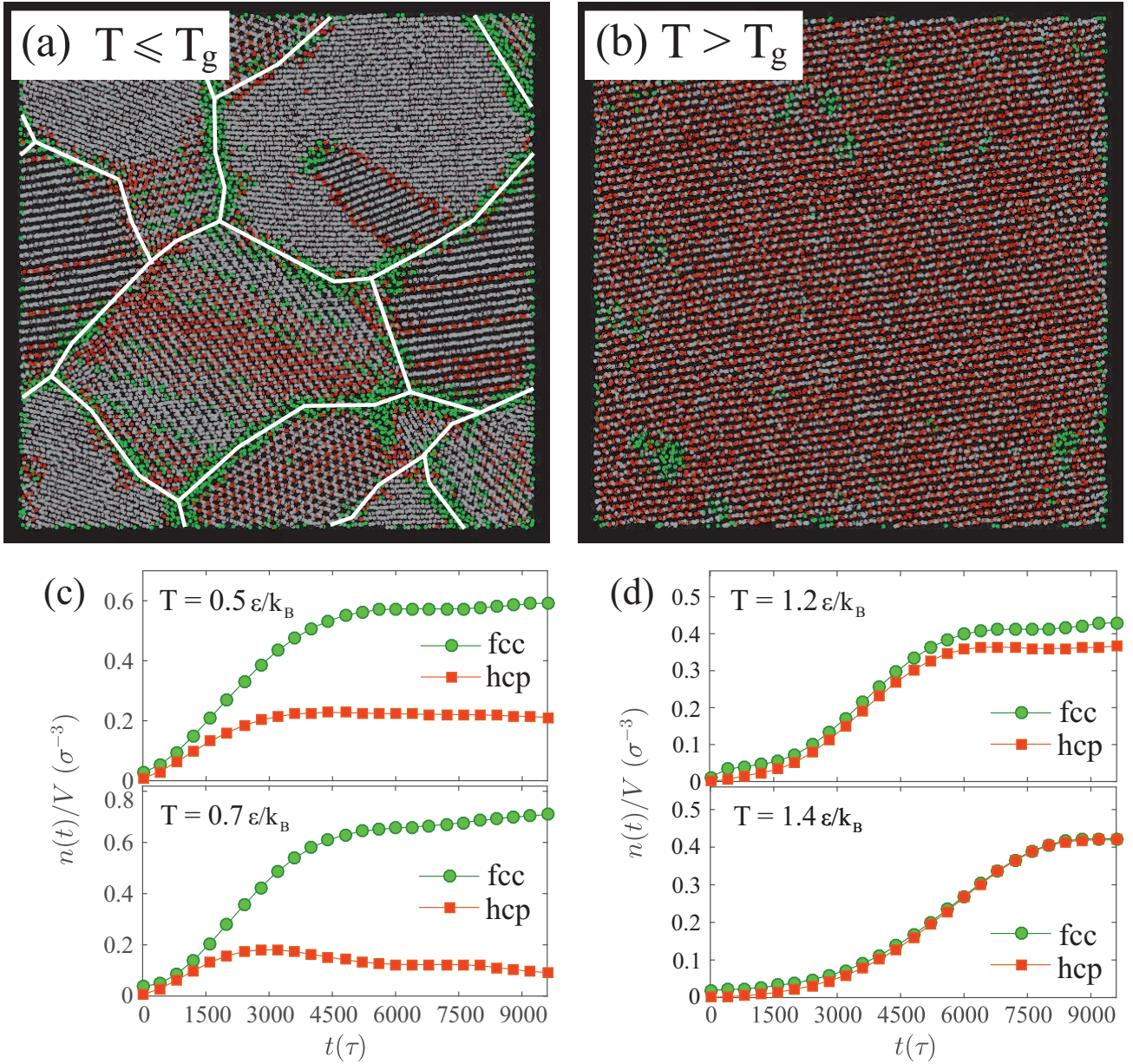


Рис. 2.5. **Верхние панели:** Конфигурации системы на этапе завершения кристаллизации при температурах (a) $T \leq T_g$ и (b) $T > T_g$. Частицы, образующие неупорядоченную фазу, обозначены зелеными закрашенными кружками. Частицы кристаллической фазы с ГЦК и ГПУ-решетками обозначены белыми и красными закрашенными кружками соответственно. Белыми линиями показаны границы между различными кристаллическими доменами. **Нижние панели:** Временные зависимости плотности частиц ГЦК и ГПУ-фаз при температурах $T = 0.5, 0.7, 1.2$ и $1.4 \epsilon/k_B$

Глава 3. Расчет нуклеационных характеристик

3.1. Метод среднего времени первого появления

В основе расчета нуклеационных характеристик кристаллизации лежит модифицированный метод СВПП [41, 49, 53], который можно представить в виде следующих этапов:

- На начальном этапе строится график временной зависимости размера самого крупного зародыша для определённой температуры. Затем на полученном графике «ступеньками» происходит последовательное соединение максимумов, значение в которых превосходит значение текущего максимума. Полученная кривая несёт в себе информацию об эволюции размера самого крупного зародыша в системе с течением времени.
- На втором этапе происходит замена местами осей. Каждая точка на полученной графике определяет время появления критического зародыша размером n .
- На третьем этапе происходит усреднение полученных графиков по всем независимым образцам для данной температуры. Численно, данный этап представляется следующим образом:

$$\tau(n) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M t_k(n) \quad (3.1)$$

Здесь M - число образцов, по которым будет происходить усреднение.

- На заключительном этапе производится дифференцирование по размеру зародыша n полученной сглаженной кривой. Горизонтальная координата максимума является значением критического размера зародыша n_c , значение времени τ на усреднённом графике соответствует времени ожидания до появления зародыша критического размера τ_c .

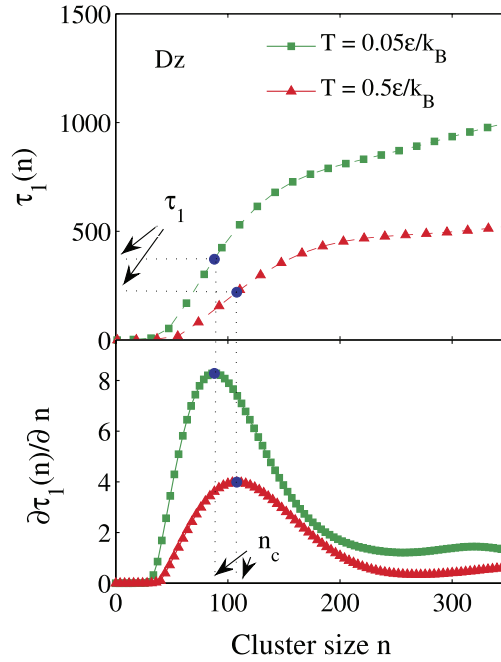


Рис. 3.1. Применение метода СВПП на примере системы Джугутова. На рисунке изображено распределение величины $\tau_1(n)$ и первой производной $\partial\tau_1(n)/\partial n$, полученной в результате моделирования системы Джугутова при температурах $T = 0.05\epsilon/k_B$ и $T = 0.5\epsilon/k_B$. Рисунок взят из работы [53]

На рисунке 3.1 приведён пример применения метода СВПП для определения критического размера и времени ожидания появления зародыша критического размера для системы Джугутова(Dz).

3.2. Временная зависимость размера самого крупного зародыша

Как уже было сказано ранее, для количественной оценки значений нуклеационных характеристик используется метод СВПП, на первом этапе которого производится наблюдение за эволюцией размера самого крупного кристаллического зародыша $\bar{n}(t)$, а затем происходит определение наиболее вероятной траектории роста $\bar{n}(t)$, которая находится через усреднение $n(t)$ -зависимостей, полученных при различных молекулярно-динамических итерациях. На рис. 3.2 приводятся $\bar{n}(t)$ -зависимости, полученные при различных

температурах. Как видно из рисунка, на начальном этапе кристаллизации системы, характеризующийся появлением зародышей малого размера, размер самого крупного зародыша практически равняется нулю, однако по прошествии некоторого времени, сопоставимого с временем ожидания появления первого зародыша критического размера τ_c , размер самого крупного зародыша начинает расти, что является следствием появления в системе зародышей критического размера. Выход на плато означает окончание процессов структурного упорядочения в системе. Кроме того, видно, что формы $\bar{n}(t)$ -кривых имеют схожий характер. Однако в зависимости от температуры (или от глубины переохлаждения) наблюдается отличие во временных масштабах, при которых начинается устойчивый рост зародыша. А именно, с уменьшением глубины переохлаждения от $\Delta T/T_m \simeq 0.71$ до $\Delta T/T_m \simeq 0.47$ время появления зародыша критического размера уменьшается, что приводит к смещению $\bar{n}(t)$ -зависимости в область малых времен t . Дальнейшее уменьшение глубины переохлаждения от $\Delta T/T_m \simeq 0.47$ до $\Delta T/T_m \simeq 0.19$ приводит к смещению $\bar{n}(t)$ -зависимости в область больших времен, что указывает на увеличение времени ожидания появления зародыша критического размера.

3.3. Критический размер и время появления зародыша критического размера

Как уже говорилось в первой главе, при исследовании процессов нуклеации особое значение имеют такие нуклеационные характеристики, как величина критического размера зародыша, а также время ожидания появления первого зародыша критического размера. Для оценки нуклеационных характеристик использовался метод СВПП. Статистическая обработка проводилась по десяти независимым образцам для исследования. Результаты оценок приведены в таблице 3.1. На рисунке 3.3 представлен график величины критического размера как функция от времени ожидания появления зародыша критического размера. Температурные точки на графике проградированы

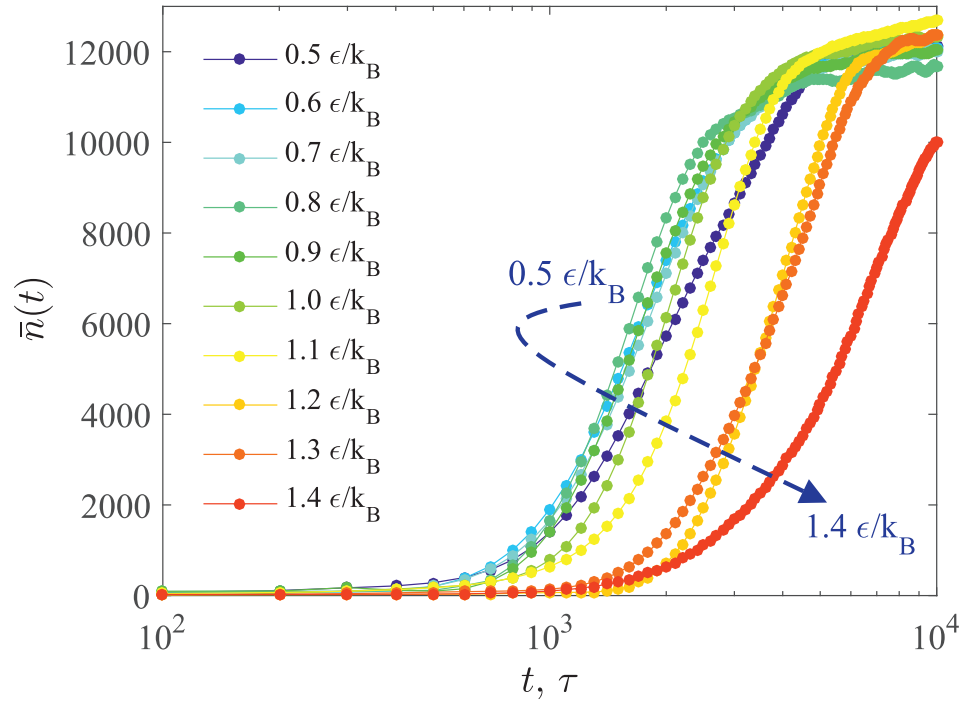


Рис. 3.2. Временная зависимость размера самого крупного зародыша в системе

$T, \epsilon/k_B$	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
τ_c, τ	230.5	194	160	149	148	173.5	227.5	295	442	775
n_c	67	68	69	70	71	73	75	77	79	83

Таблица 3.1. Результаты расчета критического размера зародыша и времени ожидания до появления зародыша критического размера, полученные на основе метода СВПП

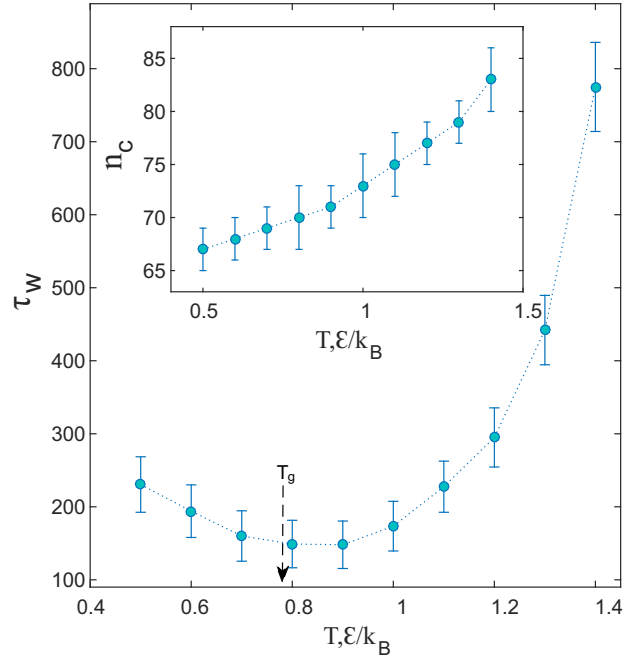


Рис. 3.3. Внешний график: температурная зависимость времени ожидания появления зародыша критического размера. Внутренний график: температурная зависимость критического размера зародыша.

по цвету. Как видно из рисунка, время ожидания появления зародыша критического размера τ_c имеет два режима температурной зависимости. Так, в температурном интервале $T \in [0.5, 0.9]\epsilon/k_B$ наблюдается уменьшение времени нуклеации при увеличении температуры, в то время, как в интервале $T \in [0.9, 1.4]\epsilon/k_B$ наблюдается обратное- время нуклеации увеличивается с увеличением температуры. В области глубоких переохлаждений происходит относительно малое изменение величины времени ожидания появления зародыша критического размера τ_c , в то время как при умеренных и низких переохлаждениях наблюдается значительное увеличение величины τ_c при уменьшении уровня переохлаждения. Особенно заметным это становится при $T \in [1.1, 1.4]\epsilon/k_B$, где величина времени ожидания появления зародыша критического размера каждый раз увеличивается на величину, практически в два раза превышающую прирост τ_c в предыдущей температурной точке. Как видно из таблицы 3.1 исследуемой системе наименьшее время для формиро-

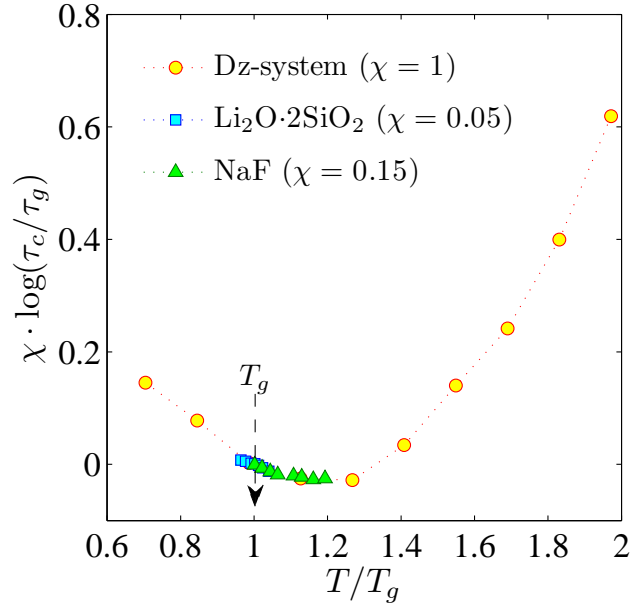


Рис. 3.4. Сопоставление полученных значений критического размера с экспериментальными данными

вания зародыша критического зародыша требуется при температуре $0.9\epsilon/k_B$. Примечательно, что данная температурная точка также является точкой перехода между различными температурными режимами и находится вблизи температуры стеклования T_g . В рассматриваемом температурном интервале наименьшее значение критического размера $n_c \simeq 67$ частиц наблюдается при глубоком уровне переохлаждения, то есть при $T = 0.5\epsilon/k_B$.

Увеличение температуры (понижение степени переохлаждения) приводит к увеличению критического размера зародыша. Так, максимальное значение критического размера зародыша $n_c \simeq 83$ наблюдается при температуре $T = 1.4\epsilon/k_B$, находящейся ближе всех к температуре плавления T_m . Как видно из таблицы 3.1, для критического размера зародыша n_c также имеются особенности в выделенных ранее температурных интервалах $T \in [0.5, 0.9]\epsilon/k_B$ и $T \in [0.9, 1.4]\epsilon/k_B$. В первом температурном интервале с увеличением температуры системы на $0.1\epsilon/k_B$ происходит прирост значения критического размера зародыша на 1, в то время как во втором температурном интервале

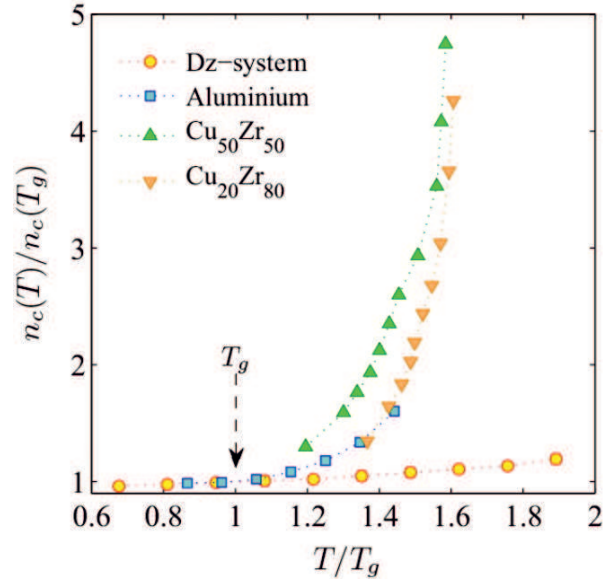


Рис. 3.5. Зависимость приведённого критического размера от приведённой температуры. Результаты сопоставляются с результатами МД-расчетов из работ [50, 51]

критический размер зародыша увеличивается на 2, а при переходе между температурой $T = 1.3\epsilon/k_B$ и $T = 1.4\epsilon/k_B$ - на 4 частицы при таком же температурном шаге $\Delta T = 0.1\epsilon/k_B$. Таким образом, в рассматриваемом температурном интервале значение критического размера зародыша изменяется в пределах всего 16 частиц. Увеличение критического размера зародыша при увеличении температуры - результат, находящийся в согласии с предсказаниями классической теории нуклеации.

Полученные результаты были построены на одном рисунке с результатами расчета времени задержки, полученными из экспериментальных работ [47, 48]. При построении графика была использована приведённая температурная шкала T/T_g , а также логарифмическая шкала по оси значений. В качестве подгоночного коэффициента используется коэффициент χ , равный единице для рассматриваемой в нашей работе системы. Полученный график приведён на Рис. 3.4.

Как видно из рисунка, путём подбора подгоночного коэффициента χ экспериментальные данные могут быть практически полностью описаны посред-

ством результатов, полученных в нашей работе. То есть температурная зависимость времени ожидания первого появления зародыша критического размера может быть воспроизведена с помощью масштабирующего соотношения.

Помимо сопоставления с экспериментальными данными было произведено сопоставление с результатами, полученными на основе моделирования металлических систем. На рисунке 3.5 представлены результаты оценки критического размера полученные в нашей работе (*Dz – system*), для двух сплавов циркония и меди ($Cu_{50}Zr_{50}$ и $Cu_{20}Zr_{80}$), а также для алюминия.

По оси абсцисс используется приведённая температурная шкала T/T_g , а по оси значений откладывается приведённый критический размер зародыша $n_c(T)/n_c(T_g)$. Как видно из рисунка, в температурной области $T > T_g$ сплав $Cu_{20}Zr_{80}$ и система алюминия имеют практически равные значения критического размера зародыша n_c . Характер полученных кривых позволяет сделать предположение о том, что в области стекольной системы $T < T_g$, значения приведённого критического размера для рассматриваемых систем будут лежать на одной кривой.

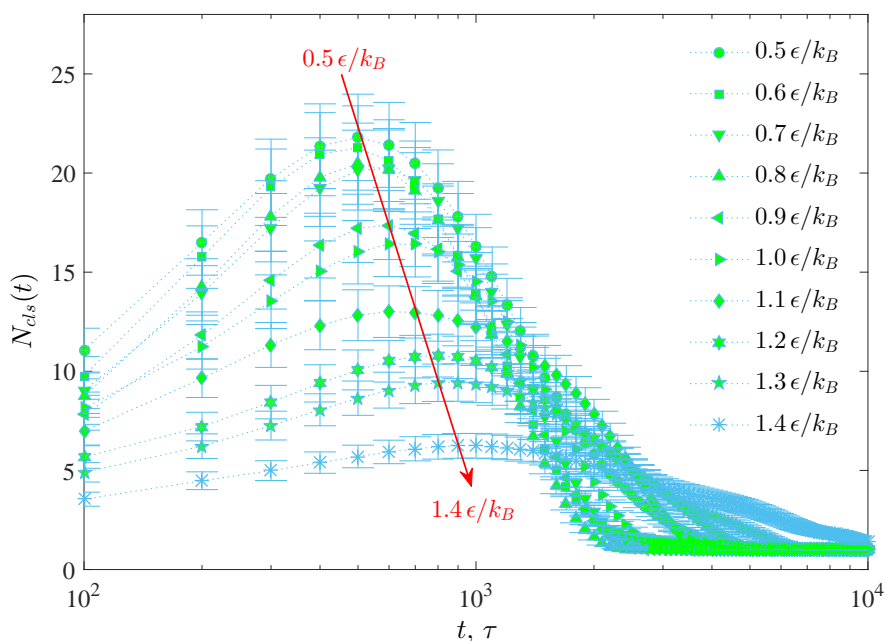


Рис. 3.6. Временная зависимость количества зародышей сверхкритического размера при различных уровнях переохлаждения

3.4. Временная зависимость количества зародышей сверхкритического размера

Помимо рассмотренных ранее нуклеационных характеристик, еще одной величиной, позволяющей оценить протекание процесса нуклеации, является количество зародышей сверхкритического размера в системе. Изменение количества зародышей в системе происходит в результате двух процессов: в результате образования новых зародышей, при этом количество зародышей в системе увеличивается. Другой процесс, который вносит вклад в изменение числа упорядоченных структур в системе- коалесценция (слияние) зародышей, в результате чего количество кристаллических зародышей сверхкритического размера в системе уменьшается. На рисунке 3.6 показана временная зависимость усреднённого количества кристаллических зародышей сверхкритического размера, рассчитанная при различных температурах системы. Усреднение проводилось по десяти образцам. Интервал времени до достиже-

ния 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 [11, 12, 33], 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.

Температурная зависимость значения максимума количества зародышей в системе N_{max}/V приведена на Рис. 3.7. 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 значе-

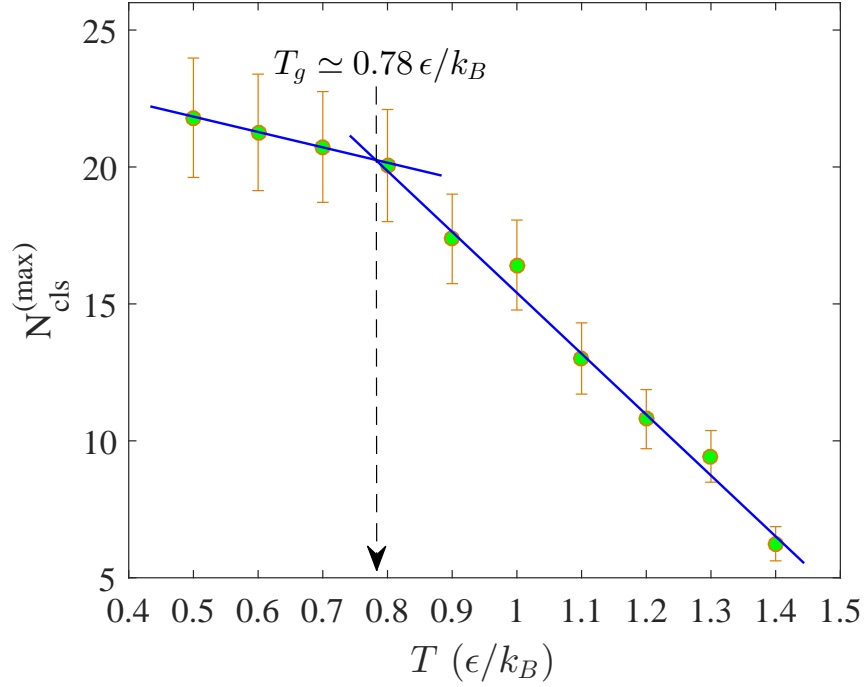


Рис. 3.7. Температурная зависимость максимального количества зародышей N_{cls}^{max}

ния 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 $T_g \simeq 0.78\epsilon/k_B$.

3.5. Скорость пристёгивания частиц к зародышу

Скорость роста зародыша сверхкритического размера может быть определена как изменение размера зародыша в единицу времени:

$$v_N = \frac{dN}{dt} \quad (3.2)$$

Увеличение размера зародыша происходит в результате пристёгивания частиц к зародышу, а уменьшение в результате открепления частиц от зародыша. Таким образом, скорость роста зародыша может быть определена как

разность этих двух вкладов:

$$v_N = g^+(N) - g^-(N), \quad (3.3)$$

здесь $g^+(N)$ -величина скорости пристёгивания частиц. Как уже было сказано ранее, в настоящее время отсутствует общепринятая модель для расчета скорости пристёгивания частиц к зародышу. В нашей работе для расчета скорости пристёгивания используется метод [46], согласно которому скорость пристёгивания частиц к зародышу определяется следующим образом:

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle [N(t) - n_c]^2 \rangle}{\tau_w}, \quad (3.4)$$

здесь 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. С использованием данного метода был произведён расчет скорости пристёгивания частиц к зародышу при различных значениях переохлаждения. Результат проведённых расчетов приведён на Рис. 3.8. Как видно из рисунка, величина скорости пристёгивания увеличивается с увеличением температуры и, так же, как и в случае величины критического размера зародыша изменяется в узком интервале значений. Так, при температуре $T = 0.5\epsilon/k_B$ скорость пристёгивания частиц к зародышу принимает $g_{n_c}^+ \simeq 23\tau^{-1}$, а наибольшее значение скорости пристёгивания, которое наблюдается при температуре $T = 1.4\epsilon/k_B$ составляет $g_{n_c}^+ \simeq 32\tau^{-1}$, то есть изменяется в пределах $9\tau^{-1}$.

На рисунке 3.9 приведен график функции скорости пристёгивания $g_{n_c}^+$ как функция от критического размера зародыша n_c . Как видно из рисунка, при увеличении критического размера зародыша также увеличивается и скорость пристёгивания частиц к зародышу, однако, при больших значениях критического размера наблюдается выход величины скорости пристёгивания на насыщение, что может являться следствием специфичности формы исследуемой системы.

Для сопоставления с экспериментальными данными была использована приведённая температурная шкала [41]. В приведённой температурной шкале

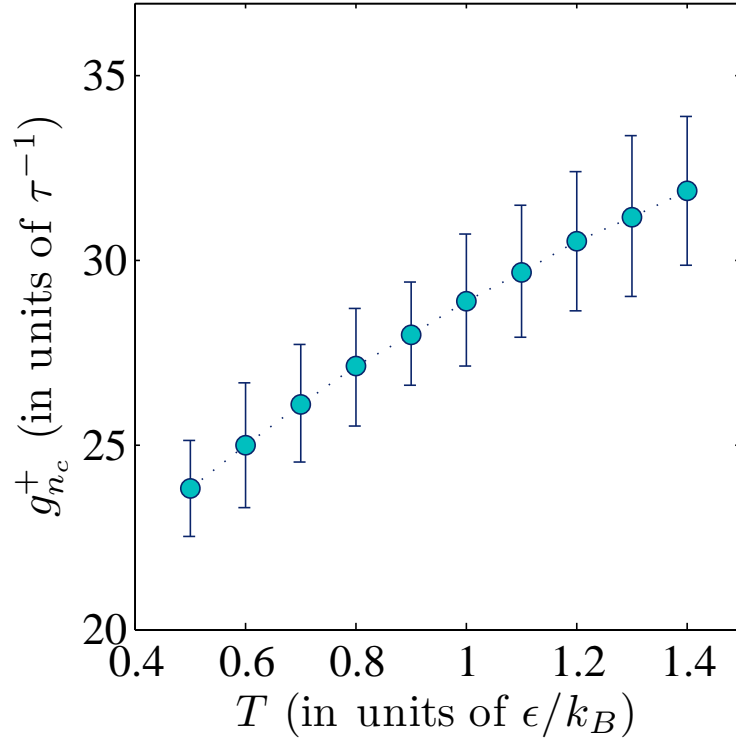


Рис. 3.8. Скорость пристёгивания частиц к зародышу $g_{n_c}^+$ как функция от температуры

температура стеклования T_g всегда находится на значении 0.5, а температура плавления T_m — на значении 1.0, что позволяет сравнивать температурные зависимости физических величин для абсолютно различных систем. Температура в такой шкале определяется следующим выражением:

$$\tilde{T} = K_1 \left(\frac{T}{T_g} \right) + K_2 \left(\frac{T}{T_g} \right)^2, \quad (3.5)$$

при этом на коэффициенты K_1 и K_2 накладывается следующее условие:

$$K_1 + K_2 = 0.5 \quad (3.6)$$

Коэффициенты K_1 и K_2 определяются следующими выражениями:

$$K_1 = \left(\frac{0.5 - \left(\frac{T_g^2}{T_m^2} \right)}{1 - \frac{T_g}{T_m}} \right), \quad (3.7)$$

$$K_2 = \left(\frac{\frac{T_g}{T_m} - 0.5}{\frac{T_m}{T_g} - 1} \right). \quad (3.8)$$

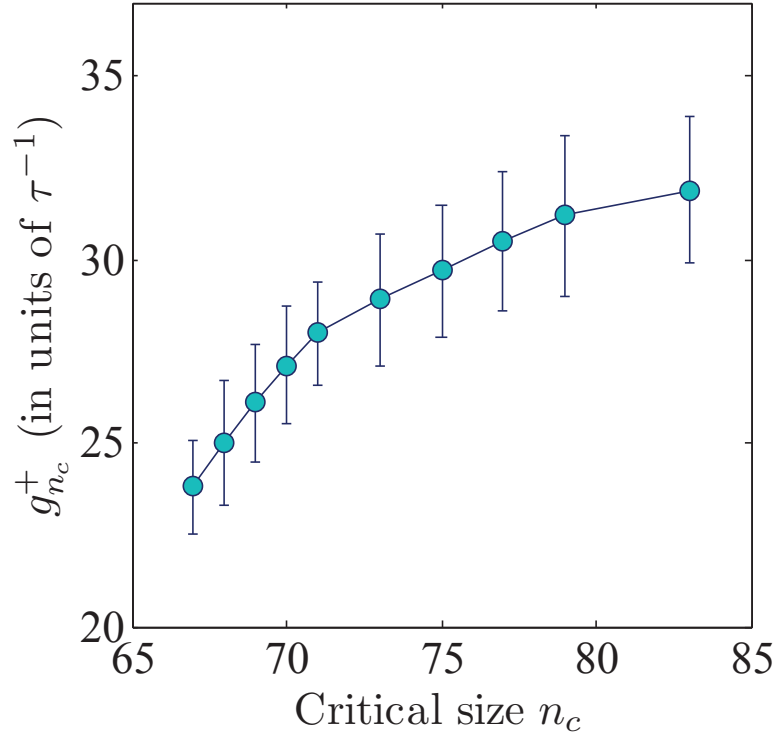


Рис. 3.9. Скорость пристёгивания частиц к зародышу как функция от критического размера зародыша

В качестве экспериментальных данных представлены результаты измерения значения коэффициента самодиффузии, который по своему определению схож со скоростью пристёгивания частиц к зародышу, и поэтому может быть представлен как альтернатива скорости пристёгивания, доступная для измерения экспериментальными методами.

В таблице 3.5 приведены названия систем, для которых были получены значения скорости пристёгивания - в случае моделирования, и коэффициента самодиффузии - в случае работы по симуляции, а также температуры плавления и стекольного перехода.

На рис. 3.10 приведен результат сопоставления результатов скорости пристёгивания с результатами других работ. Также на графике была построена обобщающая кривая, описываемая выражением

$$\frac{g_{n_c}^+(\tilde{T})}{g_{n_c}^+(\tilde{T}_g)} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g}. \quad (3.9)$$

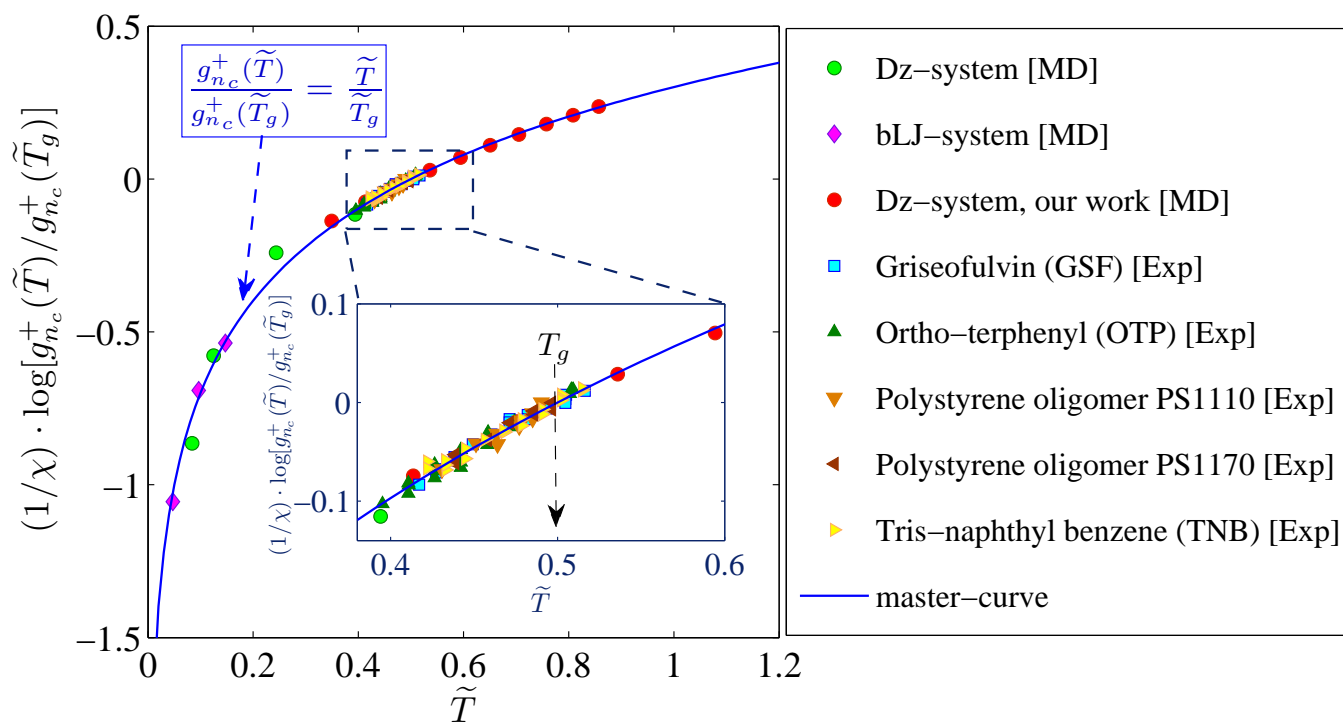


Рис. 3.10. Сопоставление полученных значений скорости пристёгивания с имеющимися экспериментальными данными и результатами симуляции

System	χ	T_g	T_m	Ссылка на работ
bLJ ($P = 17\epsilon/\sigma^3$)	0.31 ± 0.04	$0.92\epsilon/k_B$	$1.65\epsilon/k_B$	[54]
Dz ($P = 14\epsilon/\sigma^3$)	0.58 ± 0.06	$0.65\epsilon/k_B$	$1.51\epsilon/k_B$	[54]
Dz (наша работа) ($P = 15\epsilon/\sigma^3$)	0.34 ± 0.03	$0.78\epsilon/k_B$	$1.72\epsilon/k_B$	-
Griseofulvin (GSF)	21 ± 3	361 K	493 K	[55]
Ortho-terphenyl (OTP)	14 ± 2	246 K	331 K	[55]
Polystyrene oligomer PS1110	45 ± 4	307 K	513 K	[55]
Polystyrene oligomer PS1170	45 ± 4	320 K	533 K	[55]
Tris-naphthyl benzene (TNB)	20 ± 3	347 K	467 K	[55]

Таблица 3.2. Основные параметры используемые для построения графика

Как видно из рисунка, практически все точки, захватываются обобщающей кривой, которая определяется следующим выражением:

$$g_{n_c}^+(T) \sim \left[K_1 \left(\frac{T}{T_g} \right) + K_2 \left(\frac{T}{T_g} \right)^2 \right]^\chi, \quad (3.10)$$

здесь имеется лишь один подгоночный коэффициент χ , который, как мы считаем, определяет стеклообразующие свойства системы. Полученный результат свидетельствует о том, что скорость пристёгивания частиц к зародышу может быть воспроизведена с помощью универсального масштабирующего соотношения.

Заключение

В настоящей выпускной квалификационной работе выполнен расчет нуклеационных характеристик, а также проведено исследование морфологии образующихся упорядоченных структур при различных уровнях переохлаждения.

На примере модельной металлической системы были получены следующие результаты:

1. Рассчитаны значения скорости пристёгивания частиц к зародышу g^+ при различных уровнях переохлаждения системы.
2. Обнаружена универсальность в температурной зависимости скорости пристёгивания, характерная для различных систем.
3. Определено, что независимо от значения переохлаждения, структурное упорядочение системы происходит через механизм зародышеобразования.
4. 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.
5. Показано, что критический размер зародыша слабо зависит от значения переохлаждения: в рассматриваемом широком интервале температур критический размер зародыша изменяется в пределах нескольких десятков частиц.
6. Обнаружено, что в температурной зависимости максимального количества кристаллических зародышей сверхкритического размера имеется два режима, переход между которыми практически соответствует температуре стеклования системы T_g .
7. Показано, что наименьшее время для формирования зародыша критического размера требуется при температурах, соответствующих умеренным уровням переохлаждения.

Апробация работы

Результаты, представленные в настоящей выпускной квалификационной работе были опубликованы в журнале «Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики»: *Галимзянов Б.Н., Яруллин Д.Т., Мокшин А.В.* // **107** Стр.662 (2018).

Для численной оценки степени сферичности кристаллических зародышей был разработан и зарегистрирован объект интеллектуальной собственности (программа для ЭВМ, позволяющая исследовать морфологию упорядоченных структур). Свидетельство о регистрации №2018615190,

Результаты и выводы настоящей работы докладывались на следующих конференциях:

- Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2018» (г. Москва, Физический факультет МГУ, 2018 г.); [устный доклад]
- XLIV Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения» (г. Москва, Московский авиационный институт, 2018 г.); [заочное участие]
- Студенческая конференция Казанского федерального университета (г. Казань, К(П)ФУ, 2017 г.); [устный доклад]
- Итоговая научная конференция сотрудников Казанского университета (г. Казань, К(П)ФУ, 2017 г.); [устный доклад]
- Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2017» (г. Москва, Физический факультет МГУ, 2017г.); [устный доклад]

Тезисы и материалы конференций:

- «XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2018». Секция «Физика». Сборник тезисов. - М. Физический факультет МГУ, 2018. стр.753. ISBN 978 – 5 – 8279 – 0125 – 9
- «XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам Ломоносов-2017». Секция «Физика». Сборник тезисов. – М. Физический факультет МГУ, 2018. стр.272 – 274 ISBN 978 – 5 – 8279 – 0125 – 9
- Гагаринские чтения -2018: XLIV Международная молодёжная научная конференция: Сборник тезисов докладов: М.; Московский авиационный институт(национальный исследовательский университет), 2018. Том 3, стр.442 – 443 ISBN 978 – 5 – 90363 – 170 – 4.

Часть работы была выполнена при поддержке гранта РФФИ №18 – 32 – 00021: Механизмы микроскопических структурных трансформаций при зарождении и протекании фазовых переходов в неупорядоченных системах.

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 (Приволжнского) 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] Blander, M. Bubble Nucleation in Liquids / M. Blander, J. L. Katz // *AIChE Journal*.-1975. - Vol.21. - №.5. - P.833
- [2] Rundle, J.B. A Physical Model for Earthquakes / J.B. Rundle // *Journal of geophysical research*. -1989. - Vol.94. - №.B3. - P.2839-2855.
- [3] Hogan, C.J. Nucleation of cosmological phase transitions / C.J. Hogan // *Physics Letters*. -1983. - Vol.133B. - №.3. - P.172-176.
- [4] Kashchiev, D, On the relation between nucleation work, nucleus size, and nucleation rate / D. Kashchiev // *Journal of Chemical Physics*. -1982. - Vol.76. - №.10. - P.5098.
- [5] Iland, K. Argon nucleation in a cryogenic nucleation pulse chamber / K. Iland, J. Wölk, R. Strey, D. Kashchiev // *Journal of Chemical Physics*. -2007. - Vol.127. - P.154506.
- [6] Malek, S. Crystallization of Lennard-Jones nanodroplets: From near melting to deeply supercooled / S.M.A. Malek, G.P. Morrow, I. Saika-Voivod // *Journal of Chemical Physics* -2015. - Vol.142. - P.124506.
- [7] Sosso, G.C Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations / G.C. Sosso, J.C. Stephen, J.Cox, et al. // *Chemical Reviews*. -2016. - Vol.116. - P.7078-7116.

- [8] Товбин, Ю.К. Проблемы физико-химического анализа твердых тел / Ю.К. Товбин // Журнал Физической химии. -2014. - Т.88, вып.11. - С.1788-1804.
- [9] Маленков, Г.Г. Коллективные эффекты в движении молекул в жидкостях / Г.Г. Маленков, Ю.И. Наберухин, В.П. Волошин // Журнал Физической химии. -2012. -Т.86, вып.9. - С.1485-1492.
- [10] Kashchiev, D. Nucleation: Basic Theory with Applications / D. Kashchiev ; Butterworth-Heinemann, 2000. - 544 p.
- [11] Kelton, K.F. Nucleation in Condensed Matter / K.F. Kelton, A.L. Greer ; Pergamon, 2010. - 756 p.
- [12] Fokin, V.M. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective / V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. -2006. - Vol.352 - P.2681-2714.
- [13] Skripov, V.P. Metastable Liquids / V.P. Skripov ; J. Wiley, 1974. - 272 p.
- [14] 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.
- [15] 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: 11.05.2018).
- [16] 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.

- [17] Becker, Von R. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen / Von R. Becker, W. Döring // Annalen der Physik - 1935. - Vol.24. - P.719-752.
- [18] 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.
- [19] Rahman, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon / A. Rahman // Physical Review A. -1964. - Vol.136. - P.405.
- [20] Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation / D. Frenkel, B. Smit ; San Diego: Academic Press, 2001. - 664 p.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Галимзянов, Б.Н. Основы моделирования молекулярной динамики: учебное пособие / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин ; Казань: КФУ, 2016. - 107с. А.В. Мокшин, , Казань (2016)
- [25] Jones, J.E. On the Determination of Molecular Fields / J.E. Jones // Proceedings of the Royal Society A. -1924. - Vol.106. - P.441-462.
- [26] Mairhofer, J. Thermodynamic properties of supercritical n-m Lennard-Jones fluids and isochoric and isobaric heat capacity maxima and minima / J.

- Mairhofer, R.J. Sadus // Journal of Chemical Physics. -2013. -Vol.139. - P.154503.
- [27] Dzugutov, M. Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order / M. Dzugutov // Physical Review A. -1992. -Vol.46. - P.R2984.
- [28] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S.Nose // Journal of Chemical Physics. -1984. -Vol.81. - P.511.
- [29] Woodcock, L.V. Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts / L.V.WoodCock // Chemical Physics Letters. - 1971. - Vol.10. - P.257.
- [30] Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Physical Review A. -1985. -Vol.31. - P.1695.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Khusnutdinoff, R.M. Local Structural Features of Metallic Alloys: Ni₃₃Zr₆₇ and Ni₅₀Zr₅₀ / R.M. Khusnutdinoff // Acta Physica Polonica A. -2016. - Vol.129. -№3. - P.293-296.
- [35] Wendt, H.R. Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations / H.R. Wendt, F.F. Abraham // Physical Review Letters. -1978. -Vol.41. -P.18.

- [36] Roth, J. Solid-phase structures of the Dzugutov pair potential / J. Roth, A.R. Denton // *Physica Review E*. -2000. -Vol.61. -P.6845.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Mokshin, A.V. A method for analyzing the non-stationary nucleation and overall transition kinetics: A case of water / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // *Journal of Chemical Physics*. -2014. -Vol.140. -P.024104.
- [42] 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.
- [43] 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.

- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] Fokin, V.M. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: a 40 years perspective / V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. -2006. -Vol.352. -P.2681.
- [48] Dyamant, I. Crystal nucleation and growth kinetics of NaF in photo-thermo-refractive glass / I. Dyamant, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. -2013. -Vol.378. -P.115.
- [49] Mokshin, A.V. Growth Kinetics of the Homogeneously Nucleated Water Droplets: Simulation Results / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Phys.: Conf. Series. -2012. -Vol.394. -P.012023(1)-012023(4).
- [50] Sato, Y. Predictive modeling of Time-Temperature-Transformation diagram of metallic glasses based on atomistically-informed classical nucleation theory / Y. Sato, C. Nakai, M. Wakeda, et al. // Nature: Scientific Reports. -2017. -Vol.7:7194. -P.1-9.
- [51] Mahata, A. Understanding Homogeneous Nucleation in Solidification of Aluminum by Large Scale Molecular Dynamics Simulations / A. Mahata, M.A. Zaem, M.I. Baskes // arXiv preprint. -2017. -P.1706.07307.

- [52] Mokshin, A.V. Steady-State Homogeneous Nucleation and Growth of Water Droplets: Extended Numerical Treatment / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Journal of Physical Chemistry B. -2012. -Vol.116. -P.11959-11967.
- [53] Mokshin, A.V. Scaling law for crystal nucleation time in glasses / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Journal of Chemical Physics. -2015. -Vol.142. -P.104502.
- [54] 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.
- [55] 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.

Приложение А

В настоящем приложении представлены конфигурации системы в процессе протекания структурного упорядочения при различных уровнях переохлаждения. Первыми будут представлены мгновенные снимки конфигурации системы при температуре $T = 0.6\epsilon/k_B$, соответствующей переохлаждению $\Delta T = 0.65$. Система при таких уровнях переохлаждения находится в аморфном состоянии. Как видно из рисунка 4.1, на начальных этапах кристаллиза-

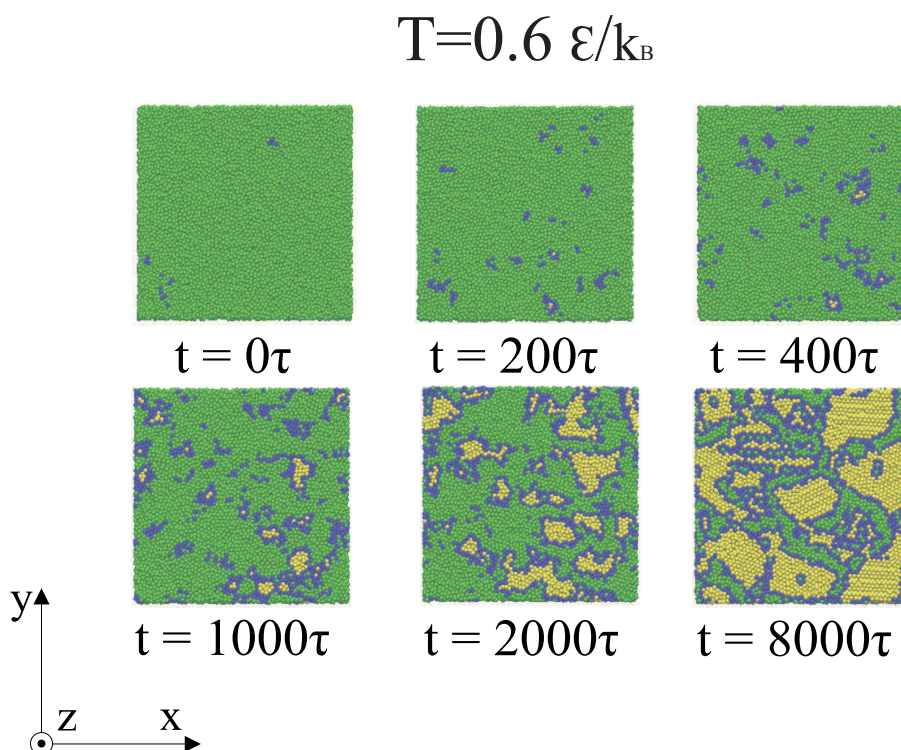


Рис. 4.1. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 0.6\epsilon/k_B$

ции формируется большое количество зародышей малого размера, а уже при $t > 400\tau$ происходит их слияние в кристаллические кластера. Как и в случае кристаллизации системы при температуре $T = 0.5\epsilon/k_B$, представленной в основной части работы, на заключительном этапе структурного упорядочения (при $t = 8000\tau$) система представляет собой поликристаллическую структуру с большим количеством дислокаций, препятствующих формированию мо-

нокристалла.

При температуре $T = 0.7\epsilon/k_B$ ($\Delta T = 0.59$) кристаллизация системы, находящейся в аморфном состоянии, также происходит через полинуклеарный механизм. На рисунке отмечен зародыш критического размера, образующийся в момент времени $t \approx 400\tau$. При $t = 2000\tau$ наблюдается слияние рассматриваемой упорядоченной структуры с близлежащими кристаллическими зародышами. То же самое происходит и в других частях системы. Как видно из рисунка мгновенной конфигурации системы, полученной при $t = 8000\tau$, составные части поликристаллической структуры связаны через «мостики», состоящие из граничных частиц, окрашенный в синий цвет.

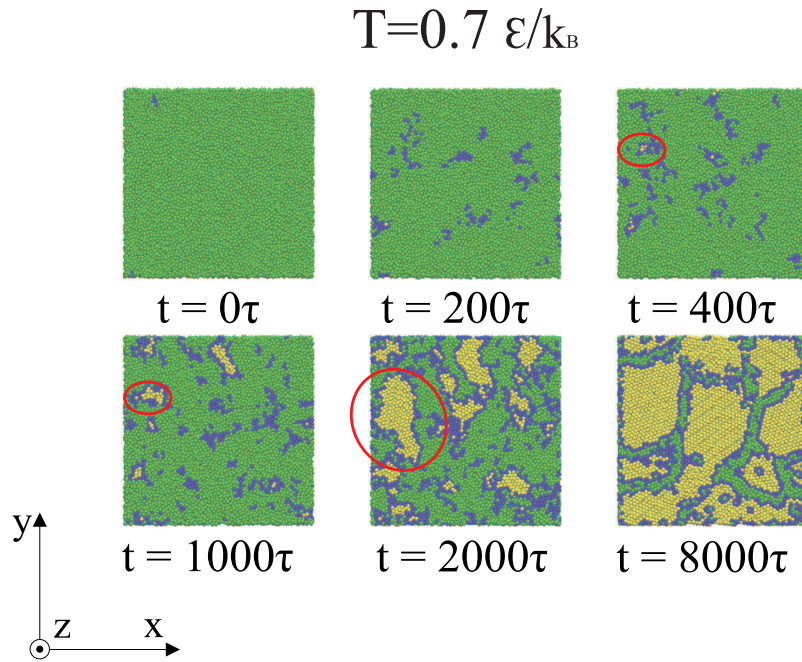


Рис. 4.2. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 0.7\epsilon/k_B$

Далее представлена визуализация процесса кристаллизации при $T = 0.8\epsilon/k_B$ ($\Delta T \approx 0.53$). Данная температура чуть выше температуры стеклования T_g . На рисунке, так же, как и для предыдущих рисунков выделен растущий зародыш критического размера. В системе на завершающем этапе кристаллизации имеется большое количество дислокаций, проявляющихся как малое скопление частиц неупорядоченной фазы в окружении упорядоченных структур.

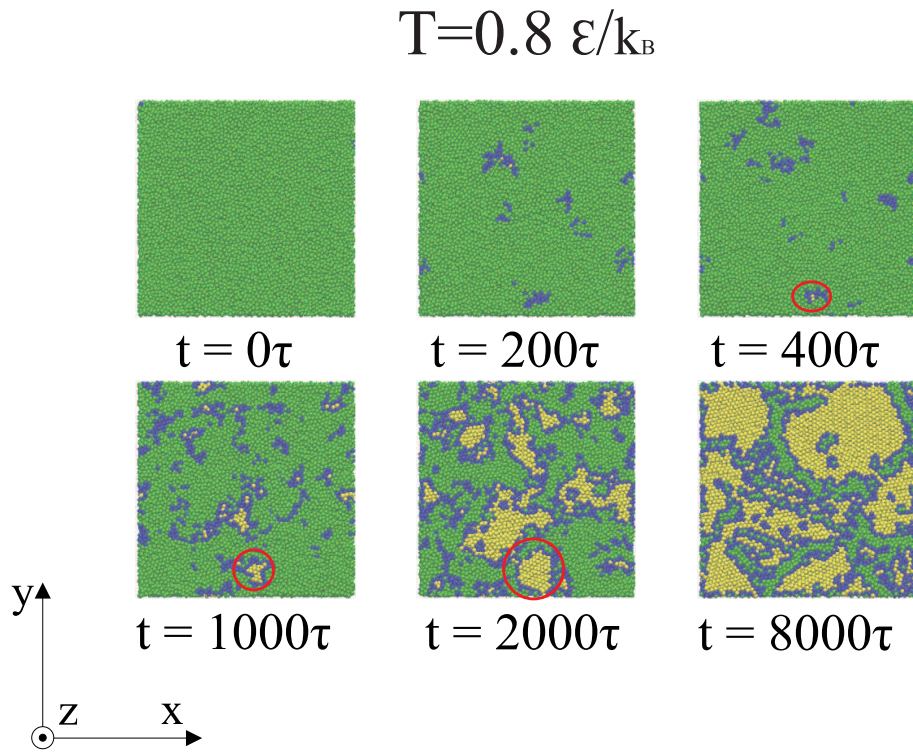


Рис. 4.3. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 0.8\epsilon/k_B$

На рисунке, иллюстрирующем кристаллизацию системы при температуре $T = 0.9\epsilon/k_B$ ($\Delta \approx 0.48$), на снимке для $t = 1000\tau$ отмечена два зародыша критического размера, которые сливаются при $t = 2000\tau$. Примечательно, что при переходе к температурному интервалу, соответствующему переохлаждённой жидкости, формирование очагов кристаллической фазы происходит в центральной области ячейки моделирования.

Так, при температуре $T = 1.1\epsilon/k_B$ ($\Delta T \approx 0.36$), практически все зародыши критического размера образуются в центральной части системы. Стоит отметить, что на завершающем этапе структурного упорядочения большая часть возникающих дислокаций, характеризующихся относительно крупным размером, располагается именно около граничной области исследуемой ячейки моделирования, в то время, как в центральной области образующиеся дислокации, как правило, имеют относительно малый размер, на снимках имеющие вид зелёной точки, находящейся в окружении упорядоченной структуры.

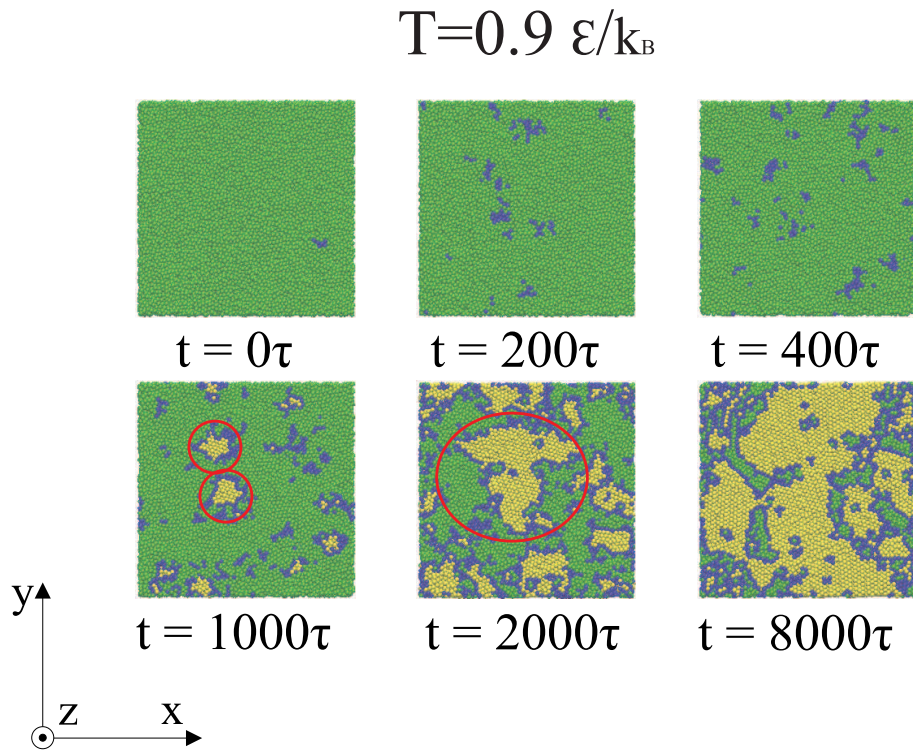


Рис. 4.4. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 0.9\epsilon/k_B$

В случае умеренных уровней переохлаждения, то есть при температуре $T = 1.2\epsilon/k_B$ ($\Delta T = 0.30$), зародыш критического размера формируется в центральной области рассматриваемой ячейки моделирования, однако, вследствие высокого значения времени ожидания появления зародыша критического размера τ_w , другие стабильные зародыши формируются только при временах $t > 2000\tau$, и поэтому не успевают достичь размеров, сопоставимых размеру первого зародыша критического размера. В следствие этого, после слияния упорядоченных структур в системе остаются области, содержащие в себе большое количество частиц неупорядоченной фазы.

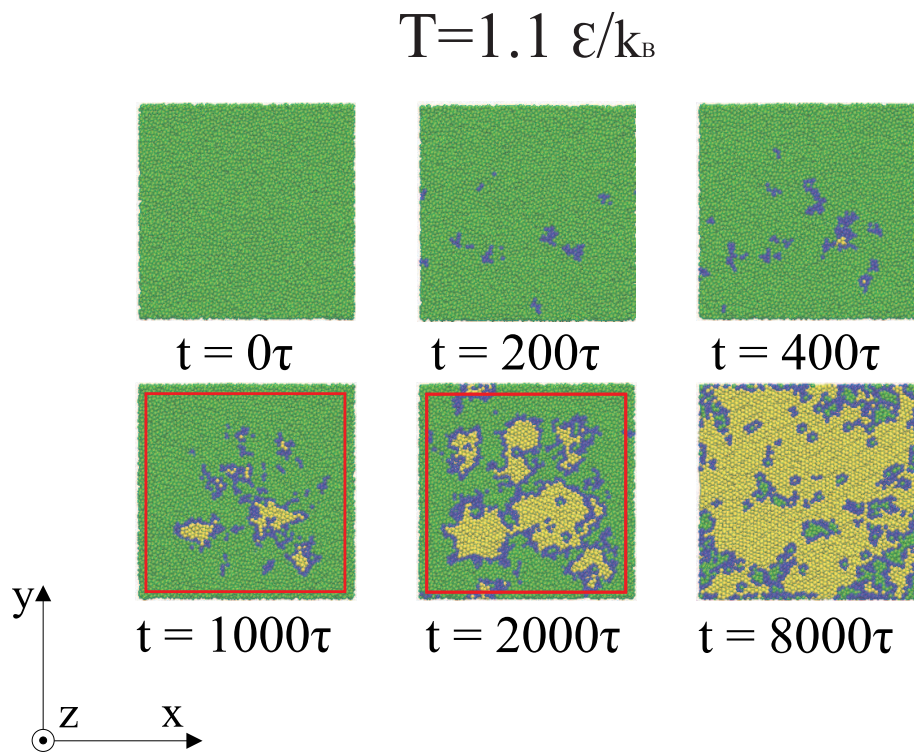


Рис. 4.5. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 1.1\epsilon/k_B$. Красным квадратом отделена граничная часть моделируемой ячейки.

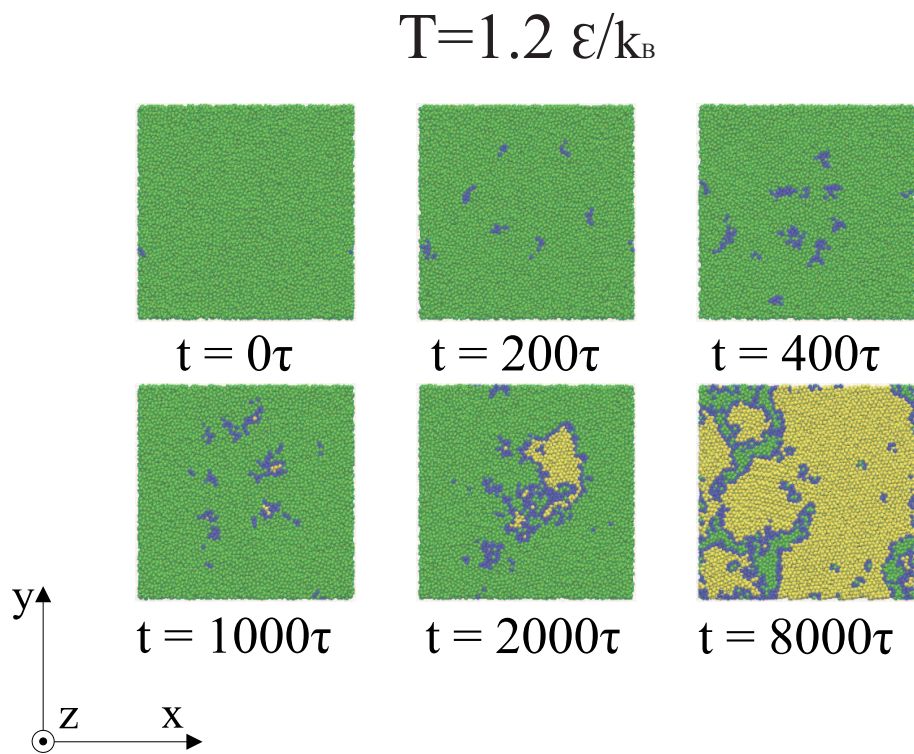


Рис. 4.6. Мгновенные конфигурации системы в различные моменты времени при температуре $T = 1.2\epsilon/k_B$