

11,17

Кинетика зарождения жидкой фазы в растянутом ГЦК-кристалле: молекулярно-динамическое моделирование

© В.Г. Байдаков, А.О. Типеев

Институт теплофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: baidakov@itp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2018 г.)

Исследована кинетика спонтанного образования жидкой фазы в растянутом (перегретом) леннард-джонсовском ГЦК-кристалле. В молекулярно-динамических экспериментах определены основные параметры процесса зародышеобразования: частота зародышеобразования J , коэффициент диффузии зародышей D_* , неравновесный фактор Зельдовича Z , размер критического зародыша R_* . Расчеты проведены при отрицательных — от конечной точки линии плавления, и положительных, до 8 раз превышающих критическое, давлениях. Результаты моделирования сопоставлены с классической теорией гомогенного зародышеобразования. Установлено, что теория качественно правильно воспроизводит динамику развития процесса. При хорошем количественном согласии теории и моделирования по скорости перехода зародыша жидкой фазы через критический размер имеет место большое расхождение по числу критических зародышей в единице объема метастабильной фазы. Для больших перегревов и отрицательных давлений вклад энергии упругих напряжений в движущую силу фазового превращения мал и в первом приближении им можно пренебречь. Рассогласование теории и результатов моделирования может быть устранено, если принять, что поверхностная свободная энергия искривленной межфазной границы кристалл–жидкая капля на 30–35% меньше, чем плоской границы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 18-19-00276).

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46402.034

1. Введение

Фазовый переход первого рода предполагает наличие метастабильных состояний. Распад метастабильного состояния начинается с образования и последующего роста зародыша новой фазы. В идеальном кристалле, как в жидкости и паре, при отсутствии открытых поверхностей и инициирующих фазовый переход полей, зародыши возникают в результате термических флуктуаций (гомогенное зародышеобразование) [1]. Реальные кристаллы практически всегда содержат дефекты, такие как дислокации, структурные комплексы, создаваемые примесями и межузельными атомами, и т.п. Дефекты понижают высоту активационного барьера, отделяющего метастабильное состояние от стабильного, облегчая тем самым процесс фазового распада.

Гомогенное зародышеобразование определяет кинетическую границу предельной прочности твердого тела на разрыв. Растяжения, близкие к предельным, реализуются в ударно-волновых экспериментах [2,3]. Малые значения характерных временных масштабов и объемов, в которых создаются такие растяжения, позволяют надеяться на достижимость в этом случае спонтанного зародышеобразования.

Другой подход к изучению гомогенного зародышеобразования в твердом теле — компьютерный эксперимент. Методом молекулярной динамики (МД) предельные перегревы кристалла при давлениях, близких к атмосферному, исследовались в работах [4–6]. По

данным Lu и Li [5] массовое образование зародышей жидкой фазы в леннард-джонсовском гранцентрированном кубическом (ГЦК) кристалле наблюдается при температуре $T_n \approx 1.2T_m$, где T_m — температура плавления. Для чистых металлов и простых соединений величина T_n варьируется в пределах $(1.08–1.43)T_m$ и слабо зависит от скорости нагрева [6]. В широком интервале давлений, включая отрицательные, информация о предельных перегревах кристаллической фазы получена в работах [7–10].

Проявляя неустойчивость к процессу зарождения новой фазы, метастабильная система сохраняет восстановительную реакцию на бесконечно малые возмущения. В работах [8,10] по данным МД-моделирования из условия $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$ определена граница устойчивости леннард-джонсовского ГЦК-кристалла относительно однородных объемных деформаций — спинодаль. Соответствующие этой границе значения растягивающих напряжений известны как „идеальная“ или „теоретическая“ прочность кристалла.

В данной работе методом МД-моделирования исследуется кинетика фазового распада в растянутом леннард-джонсовском ГЦК-кристалле.

Полученные данные интерпретируются в рамках классической теории гомогенного зародышеобразования (КТГЗ).

Статья построена следующим образом. В разд. 2 изложены основы КТГЗ применительно к фазовому переходу твердое тело–жидкость. В разд. 3 описаны детали моде-

лирования. Результатам расчетов и их сопоставлению с КТГЗ посвящен разд. 4. Раздел 5 — заключение.

2. Теория гомогенного зародышеобразования

При постоянстве температуры T_0 и давления p_0 минимальная работа образования зародыша жидкой фазы в изотропной упругой среде определяется суммой поверхностной, объемной, молекулярной и деформационной работ [1]:

$$W = \gamma A + (p_0 - p_l)V_l + (\mu_l - \mu_0)N_l + eV_l, \quad (1)$$

где A , V_l и N_l — площадь поверхности, объем и число частиц зародыша, γ — эффективная поверхностная свободная энергия границы раздела твердое тело–жидкость, и p_l и μ_l — давление и химический потенциал в зародыше, e — плотность упругой энергии системы зародыш–твердое тело.

Упругая энергия, как и поверхностная, при заданных T_0 , p_0 и V_l зависит от формы зародыша и в общем случае должна быть определена из условия минимума W . В отличие от флюидной фазы, сферическая форма зародыша в упругой среде не всегда является энергетически наиболее выгодной [11,12]. Она оптимальна при больших перегревах (растяжениях) [12], но при малой степени метастабильности приводит к нефизическому решению (упругому термодинамическому гистерезису [13]). В данной работе рассматриваются перегревы (растяжения), близкие к спинопальным. Результаты МД-моделирования процесса образования жидкой фазы в леннард-джонсовском ГЦК-кристалле свидетельствуют, что при больших перегревах зародыши имеют форму, близкую к сферической [14].

Возникновение зародыша жидкой фазы в твердом теле сопровождается его деформациями. Расчет упругой энергии связан с определением полей деформаций и напряжений. В качестве исходного состояния обычно выбирается недеформированное твердое тело ($p = 0$), которое при определенных температурах может оказаться термодинамически неустойчивым. Как показано в работах [12,13], для удельной упругой энергии внутренних напряжений, возникающих при контакте двух фаз, различающихся собственной деформацией, можно записать

$$e = \frac{2K_l\mu_s}{3K_l + 4\mu_s} \left(\frac{\Delta\rho_0}{\rho_{s0}} + \frac{K_s - K_l}{K_s K_l} p_0 \right)^2. \quad (2)$$

Здесь μ_s — модуль сдвига твердого тела, K_s , K_l и $\Delta\rho_0 = \rho_{s0} - \rho_{l0}$ — модули объемного сжатия и разность плотностей твердой и жидкой фаз. Зародыш жидкой фазы считается сферическим. Величины, входящие в формулу (2), берутся при $p = 0$ и температуре T_0 .

Учитывая малую сжимаемость жидкой и твердой фаз, разность химических потенциалов в предпослед-

нем члене (1) можно представить в виде $\mu_l - \mu_0 = \vartheta_{lm}(p_l - p_m) - \vartheta_{sm}(p_0 - p_m)$, где p_m — давление, а $\vartheta_{lm} = \rho_{lm}^{-1}$, $\vartheta_{sm} = \rho_{sm}^{-1}$ — удельные объемы жидкости и кристалла на линии плавления при температуре T_0 . После подстановки этого соотношения в (1) получаем

$$W = \gamma A + [(p_0 - p_m)\Delta\rho_m/\rho_{sm} + e]V_l. \quad (3)$$

Критический зародыш находится в неустойчивом равновесии с окружающей средой. Из условия равновесия и (3) для радиуса критического зародыша имеем

$$R_* = \frac{-2\gamma}{(p_0 - p_m) \frac{\Delta\rho_m}{\rho_{sm}} + e}. \quad (4)$$

Подстановка (4) в (3) дает работу образования критического зародыша

$$W_* = \frac{16\pi\gamma^3}{3 \left[(p_0 - p_m) \frac{\Delta\rho_m}{\rho_{sm}} + e \right]^2}. \quad (5)$$

Определяющей стадией нуклеации является прохождение зародышем вершины активационного барьера W . В КТГЗ движение зародыша через активационный барьер трактуется как процесс диффузии по оси его размера [15]. Задача определения частоты зародышеобразования — числа жизнеспособных зародышей новой фазы, образующихся в единице объема метастабильной системы за единицу времени, помимо определения величины активационного барьера, требует нахождения коэффициента диффузии зародышей.

Коэффициент диффузии на вершине активационного барьера определяется через макроскопическую скорость его роста dR/dt из условия отсутствия потока зародышей вдоль оси размера [16]:

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{D_*}{k_B T_0} \frac{dW}{dR}, \quad (6)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Для нахождения dR/dt нужно принять модель определяющего процесса вблизи растущего зародыша. Будем полагать, что фактором, сдерживающим рост жидкой капли в упругой среде, является кинетика обмена частиц между твердой и жидкой фазами. По аналогии с теорией кристаллизации [17] считаем механизм плавления (роста жидкой капли) нормальным. В этом случае для скорости движения границы раздела фаз можно записать

$$\frac{dR}{dt} = \kappa \left\{ [p_l(T_0) - p] - \frac{2\gamma}{R} \right\}, \quad (7)$$

где κ — кинетический коэффициент, характеризующий частоту обмена частицами между твердой и жидкой фазами.

Линеаризуя уравнение (7) и производную dW/dR вблизи вершины активационного барьера для коэффициента диффузии зародышей вдоль оси R из (6), имеем

$$D_* = \frac{3\kappa k_B T_0}{2\pi R_*^2}. \quad (8)$$

Зависимость κ от термодинамических параметров состояния найдем, воспользовавшись теорией абсолютных скоростей реакций [18]. Аналогично тому, как это сделано для зародыша кристаллической фазы в переохлажденной жидкости [19], можно записать

$$\kappa = \frac{\nu_0}{k_B T_0 \rho_0^{4/3}} \exp(-U/k_B T_0), \quad (9)$$

где ν_0 — частота колебаний частиц на поверхности зародыша, U — энергия активации, которая принимается равной теплоте плавления в расчете на одну частицу. Величину ν_0 можно оценить из соотношения $h\nu_0 \approx k_B T_0$, где h — постоянная Планка.

Частота зародышеобразования — конечный результат стационарной КТГЗ, определяется выражением [15]:

$$J = CZD_* \exp(-W_*/k_B T_0) = J_0 \exp(-W_*/k_B T_0), \quad (10)$$

где C — нормировочный множитель равновесной функции распределения зародышей по размерам, Z — неравновесный фактор Зельдовича.

Величина C пропорциональна плотности числа частиц в твердой фазе ρ_0 и производной dN_l/dR , т. е.

$$C \approx \rho_0 \left. \frac{dN_l}{dR} \right|_* = 4\pi R_*^2 \rho_0 \rho_l \approx 4\pi R_*^2 \rho_0^2. \quad (11)$$

Неравновесный фактор Зельдовича определяет кризису потенциального барьера в его вершине и равен

$$Z = \left[- \left(\frac{d^2 W}{dR^2} \right)_* \frac{1}{2\pi k_B T_0} \right]^{1/2} = 2 \left(\frac{\gamma}{k_B T_0} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Таким образом, из (8), (11) и (12) для предэкспоненциального множителя в (10) имеем

$$J_0 = 12\kappa\rho_0^2 (\gamma k_B T_0)^{1/2}. \quad (13)$$

Эта формула подобна аналогичному выражению для J_0 , используемому в теории кристаллизации переохлажденной жидкости [19].

Альтернативой КТГЗ является теория переходного состояния, предполагающая инерционное движение зародыша через активационный барьер. Данная теория дает оценку сверху для величины предэкспоненциального множителя и согласно [20]:

$$J_0 = \rho_0 \left(\frac{2\rho_0 R_* k_B T_0}{m} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где m — масса молекулы. В отсутствие трения инерционное движение зародыша приводит к независимости потока через барьер от формы вершины барьера.

3. Молекулярно-динамическое моделирование

Фазовый распад кристаллического состояния исследовался в системе леннард-джонсовских (ЛД) частиц.

Частицы размещались в узлах гранцентрированной кубической решетки. Число частиц в системе N варьировалось от 2048 до 500 000. Радиус обрезания потенциала взаимодействия составлял 6.58σ , где σ — параметр ЛД-потенциала. На границы системы, которая имела форму куба, налагались периодические граничные условия. Расчет модулей упругости проводился в NVT -ансамбле, фазовый распад протекал в NVE условиях. Температура в NVT ансамбле контролировалась с помощью термостата Ноэ-Хувера [21]. При интегрировании уравнений движения частиц использовался ускоренный алгоритм Верле [22]. Шаг интегрирования по времени Δt составлял $0.002\tau_{LJ}$ ЛД-единиц (ЛД — единица времени $\tau_{LJ} = (m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$, где ε — параметр потенциала). Далее все рассчитываемые величины приводятся в безразмерном виде и отмечаются верхним индексом (*). Единицами приведения выступают параметры потенциала ЛД σ и ε , масса частицы m и постоянная Больцмана k_B . Приведенные температура $T^* = k_B T/\varepsilon$, давление $p^* = p\sigma^3/\varepsilon$, плотность $\rho^* = \rho\sigma^3$, частота зародышеобразования $J^* = J\sigma^4(m/\varepsilon)^{1/2}$. Методика МД-расчета термодинамических величин подробно описана в [8,14].

Появление в однородной метастабильной системе зародыша новой фазы — случайное событие. Для описания потока таких событий в эксперименте необходимо определить функцию распределения и ее первые моменты. При заданных ρ_0 , T_0 время ожидания первого критического зародыша распределено по показательному закону Пуассона [23]. Среднее время ожидания жизнеспособного зародыша связано с частотой зародышеобразования соотношением $\bar{\tau} = (JV)^{-1}$, где V — объем кристалла.

При МД-моделировании, после перевода системы в заданное метастабильное состояние (ρ_0 , $T_0 = \text{const}$), определялось время ожидания до начала фазового распада τ_m . Момент разрушения метастабильной фазы фиксировался по изменениям давления и температуры системы, вызванных зародышеобразованием. Время τ_m есть сумма времен ожидания первого жизнеспособного зародыша τ и его последующего роста τ_p до момента фиксации фазового распада. Моделирование показало [14], что при больших степенях метастабильности фазовый распад инициируется одним зародышем, а время $\tau_p \ll \tau$. Поэтому принималось, что $\tau \approx \tau_m$.

4. Результаты

4.1. Частота зародышеобразования. Кинетика зарождения жидкой фазы в леннард-джонсовском ГЦК-кристалле исследована при температурах $T_0^* = 0.55, 0.7, 0.85, 1.0$. Температура тройной точки $T_t^* = 0.692$ [8]. Заход в метастабильную область осуществлялся путем изотермического растяжения кристалла. Первоначально кристалл переводился в некоторое промежуточное слабometастабильное состояние

($p_0 < p_+ < p_m, T_0$), в котором его время жизни было более чем 10^6 МД-шагов и строился ансамбль начальных конфигураций частиц. Для этого на фазовой траектории через каждые 20 000 МД-шагов записывались координаты и скорости частиц в ячейке. Выделенные микроскопические состояния принимались за начальные. Из каждого такого начального состояния путем линейного масштабирования координат всех частиц в ячейке (уменьшением плотности системы) осуществлялся переход к исследуемому состоянию (p_0, T_0). С целью сокращения времени релаксации и сохранения начальной температуры T_0 в течение первых 5000 МД-шагов после перехода производилась коррекция температуры.

Максимальное время ожидания появления первого закритического зародыша составляло около 10^7 МД-шагов или $0.05 \mu s$. В процессе фазового распада по 100 МД-шкагам производилось усреднение полученных значений давления, температуры и внутренней энергии.

Образование в кристалле закритического зародыша жидкой фазы приводило к резкому росту давления и понижению температуры (рис. 1). За время жизни метастабильного состояния принималось время от перехода к состоянию (p_0, T_0) до момента понижения температуры кристалла на $0.01T_0$.

В каждом из исследуемых состояний (p_0, T_0) регистрировалось от $n = 50$ до 200 независимых событий плавления и определялось среднее время жизни $\bar{\tau} = \sum \tau/n$. В системах, содержащих разное число частиц, величина $\bar{\tau}$ была обратна пропорциональной объему системы: $\bar{\tau} \sim 1/V$. Это свидетельствует об объемном характере зародышеобразования и отсутствии влияния периодических граничных условий.

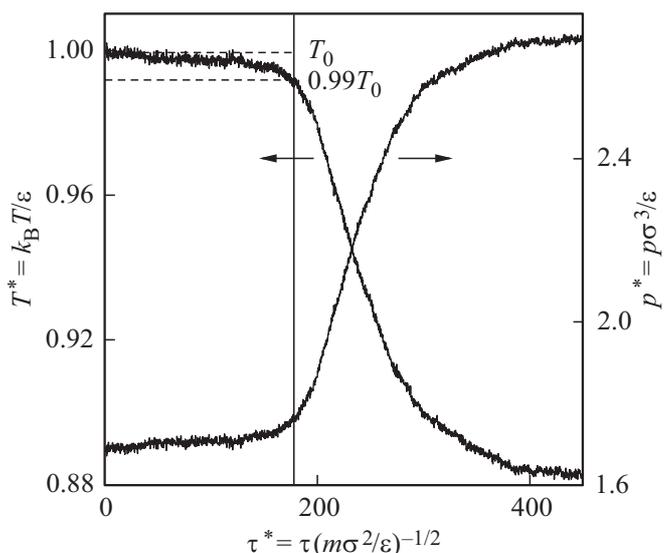


Рис. 1. Зависимость температуры и давления от времени при появлении зародыша жидкой фазы: $T_0^* = 1.0, \rho_0^* = 0.930, n = 108\,000$. Вертикальной линией отмечено время начала фазового распада $\tau^* = 178$.

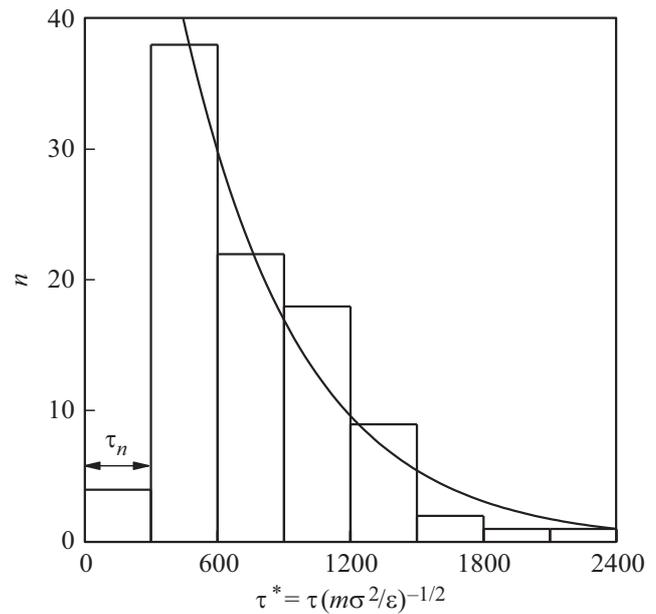


Рис. 2. Гистограмма распределения событий плавления ЛД-кристалла: $T_0^* = 1.0, \rho_0^* = 0.935, n = 100, \bar{\tau}^* = 805, N = 108\,000$. Плавная кривая — пуассоновское распределение с учетом времени запаздывания τ_n .

При $T_0^* = 0.55$ падение температуры в начале плавления затем сменялось ее резким ростом. Последнее связано с образованием кавитационной полости внутри закритического зародыша жидкой фазы. Основанный на использовании параметра центросимметрии анализ формы образующихся зародышей показал, что она близка к сферической [14].

На рис. 2 представлено распределение событий плавления n по времени τ . При малых τ имеет место отклонение от пуассоновского распределения (плавная кривая), связанное с установлением заданного термодинамического состояния (p_0, T_0).

По данным о среднем времени ожидания плавления $\bar{\tau}$ определена частота зародышеобразования. Значения гамильтона частоты зародышеобразования J как функции плотности представлены на рис. 3. Погрешность определения J сопоставима с размером точек рисунка. В приведенных единицах минимальное и максимальное значения J составили соответственно 10^{-9} и 10^{-5} , в размерных — 10^{31} и $10^{35} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$.

Продвижение в область высоких частот зародышеобразования $J^* > 10^{-5}$ ($10^{35} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$, большие перегревы) ограничено условием стационарности процесса и числом частиц в модели. Принятое значение радиуса обрезания потенциала $r_c = 6.58\sigma$ при $N \leq 2048$ и $\rho_0^* > 0.9$ из-за периодических граничных условий приводит к появлению нефизических взаимодействий. Уменьшение радиуса обрезания потенциала позволит сократить допустимое число частиц в системе, но приведет к изменению ее термодинамического состояния (p_0, T_0). При $T_0^* = 0.85, 1.0$ и $\rho_0^* \approx 0.90-0.94$ минимальное число частиц в

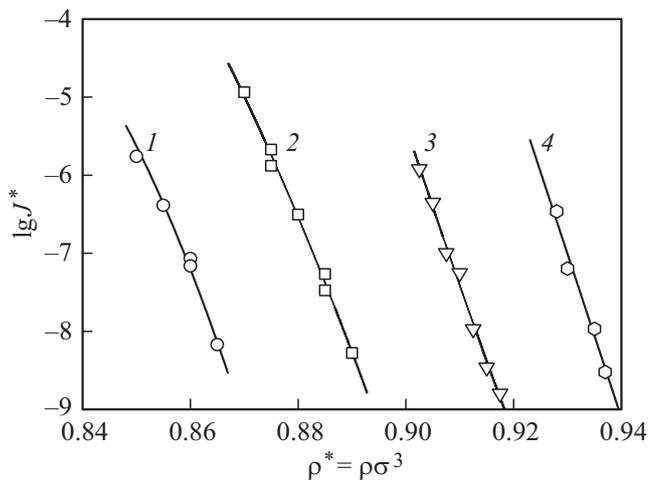


Рис. 3. Логарифм частоты зародышеобразования в перегретом ЛД-кристалле как функция плотности: 1 — $T_0^* = 0.55$, 2 — 0.7, 3 — 0.85, 4 — 1.0.

системе составило $N = 8788$. Расчет частоты зародышеобразования в области меньших перегревов, которым отвечает $J^* < 10^{-9}$ ($10^{31} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$), связан с существенным ростом затрат компьютерного времени.

4.2. Критический зародыш, неравновесный фактор Зельдовича и коэффициент диффузии зародышей. При МД-моделировании независимым образом может быть определен каждый из входящих в предэкспоненциальный множитель $J_0 = CZD^*$ параметров.

Число частиц в критическом зародыше N_* и неравновесный фактор Зельдовича Z рассчитаны методом среднего времени первого перехода [24]. Для этого в каждом акте флуктуационного плавления ЛД-кристалла через каждые 1000 МД-шагов сохранялись координаты всех частиц в ячейке. Затем с помощью алгоритма q_6 [25] в сохраненных конфигурациях производился поиск кристаллоподобных частиц (частиц, которые могут быть отнесены к кристаллической фазе). Параметры алгоритма q_6 были выбраны такими же, как при поиске кристаллических структур в переохлажденной жидкости [26]. В каждой конфигурации число частиц, принадлежащих жидкой фазе N_l , определялось как разность общего числа частиц в системе N и числа частиц, принадлежащих кристаллической фазе N_s . Величина N_s далее использовалась в качестве параметра порядка. Во всех термодинамических состояниях времена ожидания появления первого зародыша жидкой фазы, содержащего N_l частиц, усреднялись по 30 событиям плавления. Средние значения времен ожидания зародыша $\langle t \rangle$ с N_l частицами аппроксимировались функцией

$$\langle t(N_l) \rangle = \frac{\bar{\tau}}{2} \{ 1 - \text{erf}[\pi^{1/2} Z_* (N_l - N_*)] \}, \quad (15)$$

где $\text{erf}(x)$ — функция ошибок.

Результаты расчета $\langle t(N_l) \rangle$ представлены на рис. 4. Аппроксимация зависимости $\langle t \rangle$ от N_l уравнением (15) (сплошная линия) дает $Z = (5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$, $N_* = 295 \pm 5$ ($T_0^* = 0.7$, $\rho_0^* = 0.885$) и $Z = (3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$, $N_* = 494 \pm 4$ ($T_0^* = 1.0$, $\rho_0^* = 0.930$).

Коэффициент диффузии зародышей вблизи критического размера рассчитывался как [27]:

$$D_* = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta N_l^2(\tau) \rangle}{\tau}, \quad (16)$$

где $\Delta N_l(\tau) = [N_l(\tau) - N_l(0)]$ — изменение числа частиц в зародыше жидкой фазы за время τ .

Для определения величины D_* использовались конфигурации частиц, содержащие околокритические зародыши и сохраненные в алгоритме q_6 при расчетах N_* и Z . В каждом состоянии отбиралось 5 случайных конфигураций с N_l , близких к N_* : $N_l = N_* \pm 20$, которые выступали как стартовые для новых МД-конфигураций с измененными значениями начальных скоростей частиц. Начало отсчета времени переопределялось каждый раз, когда N_l было равно N_* . Расчеты прекращались при $N_l < 100$ либо при $N_l > 2N_*$.

При $T_0^* = 0.7$ и $\rho_0^* = 0.885$ получено $D_*^* = 48 \pm 10$; при $T_0^* = 1.0$ и $\rho_0^* = 0.930$ величина $D_*^* = 142 \pm 56$. Большая погрешность в определении D_* при $T_0^* = 1.0$ связана со значительными флуктуациями числа частиц в зародыше жидкой фазы. Для более точного определения коэффициента диффузии зародышей необходимо существенно увеличить частоту запусков алгоритма расчета.

Таким образом, при прямом МД-моделировании для предэкспоненциального множителя получено

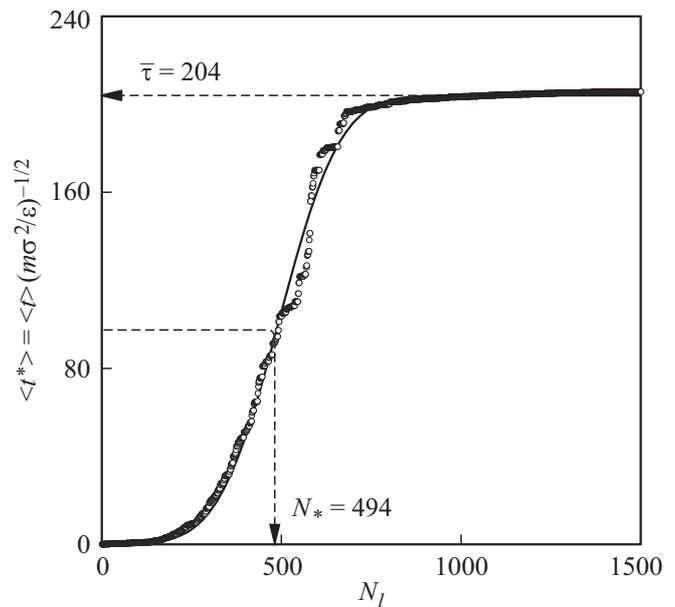


Рис. 4. Время ожидания появления в кристалле зародыша жидкой фазы определенного размера как функция числа содержащихся в нем частиц: $T_0^* = 1.0$, $\rho_0^* = 0.930$, $\bar{\tau}^* = 204$, $N_* = 494$, $N = 32000$. Сплошная линия — расчет по уравнению (15).

$J_0^* = 0.21 \pm 0.05$ ($T_0^* = 0.7$, $\rho_0^* = 0.885$) и $J_0^* = 0.40 \pm 0.16$ ($T_0^* = 1.0$, $\rho_0^* = 0.930$).

4.3. Сопоставление результатов моделирования и КТГЗ. При сопоставлении результатов МД-моделирования и КТГЗ величина поверхностной свободной энергии на границе кристалл–жидкая капля принималась равной ее значению на плоской межфазной границе кристалл–жидкость [28]. Параметры линии плавления леннард-джонсовского кристалла ρ_m , ρ_{sm} , ρ_{lm} и значения ρ_{s0} , ρ_{l0} на нулевой изобаре определены в работах [8,29].

Для бездефектного ЛД ГЦК-кристалла, находящегося под гидростатическим давлением, модули сдвига μ_s и объемного сжатия K_s рассчитаны в работе [30]. Модуль объемного сжатия жидкой фазы $K_l = \rho(\partial p/\partial \rho)_T$ найден из уравнения состояния ЛД-флюида [31]. Упругая энергия e определена из уравнения (2) по данным МД-моделирования. При изотермическом увеличении объема кристалла на 1–2% величина e понижается на 6–19%. Вклад упругой энергии в движущую силу процесса фазового распада $(\mu_l - \mu_0)$ убывает с понижением температуры. Он составляет 30–36% при $T_0^* = 1.0$ и 4–5% при $T_0^* = 0.55$.

Согласно уравнению (4), в исследованном диапазоне параметров состояния радиусы критических зародышей жидкой фазы $R_*^* = 4.5$ –9.2. Меньшее значение R_* соответствует более низкой температуре. На изотерме величина R_* уменьшается с ростом растяжения. Число частиц в критическом зародыше при $T_0^* = 0.7$ и $\rho_0^* = 0.885$ составляет $N_* = 910$, а при $T_0^* = 1.0$ и $\rho_0^* = 0.930$ величина $N_* = 2060$. Эти значения примерно в 3–4 раза больше полученных при МД-моделировании методом среднего времени первого перехода (см. разд. 4.2). Пренебрежение упругой энергией в уравнении (4) уменьшает величину рассогласования с данными МД-моделирования до 1.3–1.7 раз.

Рассчитанные с учетом упругой энергии по уравнениям (13) и (14) значения предэкспоненциального множителя J_0 в выражении для частоты зародышеобразования (10) составляют $J_0^* = 2.6$ –9.5 и $J_0^* = 1.7$ –3.9 соответственно. Пренебрежение упругой энергией приводит к повышению J_0 на (5–10)%.

Результаты прямого МД-расчета (см. разд. 4.2) отличаются от данных уравнений (13), (14) примерно на порядок. Ввиду очень сильной зависимости частоты зародышеобразования от давления (плотности) указанные различия в J_0 незначительно сказываются на величине предельного растяжения кристалла.

Учет упругих напряжений повышает устойчивость метастабильного кристалла по отношению к фазовому распаду. Образование критического зародыша жидкой фазы в этом случае требует большей затраты работы. Рассчитанная по уравнению (3) приведенная величина активационного барьера $W_*/k_B T_0$ (число Гиббса) с повышением температуры возрастает от 52–57 ($T_0^* = 0.55$) до 147–204 ($T_0^* = 1.0$). Пренебрежение упругой энергией дает $W_*/k_B T_0 = 48$ –83. В исследованных системах

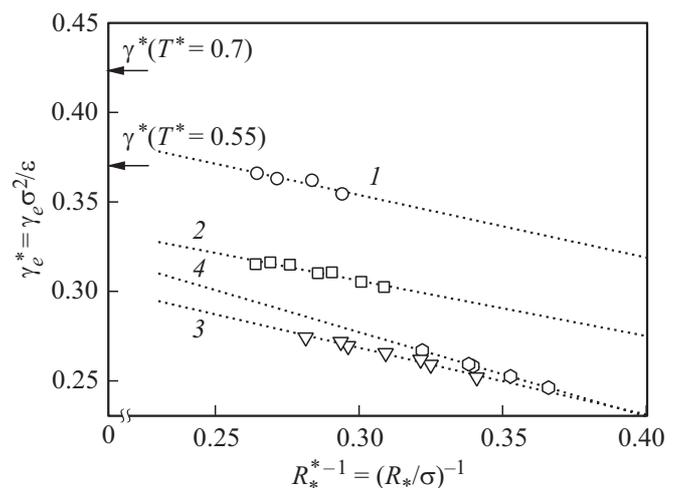


Рис. 5. Зависимость эффективной поверхностной свободной энергии на межфазной границе кристалл–зародыш жидкой фазы от кривизны поверхности натяжения. 1 — $T_0^* = 1.0$ ($\gamma^* = 0.569$), 2 — 0.85 (0.491), 3 — 0.7 (0.424), 4 — 0.55 (0.369). Стрелками отмечены значения γ на плоской межфазной границе кристалл–жидкость.

из $N = 32\,000$ –500 000 частиц столь высокие активационные барьеры не могут быть преодолены за характерные времена МД-экспериментов (10^7 МД-шагов). При прямом МД-моделировании процессов кипения, конденсации и кристаллизации величина $W_*/k_B T_0$ обычно не превышает 20–25 [32–34].

Таким образом, КТГЗ дает для J значения на 16–70 порядков ниже полученных при МД-моделировании методом среднего времени жизни. Отклонения тем больше, чем выше температура. Если пренебречь упругой энергией в работе образования критического зародыша (5), то рассогласование по J составит 14–27 порядков.

Расхождения КТГЗ и результатов МД-моделирования можно устранить, если принять, что величина поверхностной свободной энергии критического зародыша зависит от его размера, т.е. $\gamma = \gamma(R)$. По МД-данным о частоте зародышеобразования из уравнений (5), (10), (13) рассчитана эффективная поверхностная свободная энергия γ_e межфазной границы перегретый кристалл–критический зародыш. Результаты расчетов γ_e для случая $e = 0$ представлены на рис. 5 в зависимости от кривизны поверхности натяжения. Значение γ_e при $e = 0$ на 30–35% меньше, чем на плоской межфазной границе. Учет упругой энергии увеличивает это расхождение. При температурах $T^* = 0.85$, 1.0 отклонения составляют уже 50% и меняется характер зависимости γ_e от R . Величина $\gamma_e(R)$ становится не убывающей, а возрастающей функцией кривизны.

При учете размерной зависимости поверхностной свободной энергии критического зародыша во всем исследованном диапазоне параметров состояния $W_*/k_B T = 13$ –22.

5. Заключение

При положительных и отрицательных давлениях исследована кинетика спонтанного плавления леннард-джонсовского ГЦК-кристалла. В молекулярно-динамических экспериментах рассчитана частота зародышеобразования, коэффициент диффузии зародышей, неравновесный фактор Зельдовича, размер критического зародыша. Расчеты проведены по четырем изотермам. Две изотермы имели температуру выше температуры тройной точки. У двух других температуры были близки к температуре тройной точки и конечной точки линии плавления — точки, в которой метастабильное продолжение линии плавления встречается со спинопалью растянутой жидкости (рис. 6). Температура предельного перегрева (предельного растяжения) определена в интервале приведенных частот зародышеобразования 10^{-9} – 10^{-5} . При $p = 0$ и $J^* = 10^{-7}$ предельный перегрев кристаллической фазы составил $1.2T_m$, что хорошо согласуется с данными работы [5]. Спинопальному состоянию кристалла отвечает при этом температура перегрева $T_{s,p} = 1.29T_m$. Изменение давления приводит к незначительному изменению относительной величины перегрева кристаллической фазы ($T_n/T_m = 1.19$ – 1.28). По мере приближения к температуре конечной точки линии плавления происходит сближение границы предельного перегрева и спинопали кристалла [8,10,35].

Теория гомогенного зарождения жидкой фазы в перегретом кристалле строится на тех же принципах, что и теория кристаллизации, конденсации и кипения [1,11–13,15,36]. Мы сопоставили результаты молекулярно-динамического расчета основных характеристик процесса зародышеобразования с их значениями, полученными по формулам КТГЗ. Прямой МД-расчет величин Z и D_* , а также радиуса критического зародыша R_* показал, что определенный через них предэкспоненциальный множитель J_0 в уравнении (10) хорошо (в пределах 1–2 порядков) согласуется с его значением, рассчитанным по формулам КТГЗ (13), (14).

В твердом теле, в отличие от газа и жидкости, образование новой фазы связано с появлением упругой энергии внутренних напряжений. Мы определили величину упругой энергии для изотропной твердой фазы, находящейся под равномерным внешним давлением, считая зародыш сферическим. Вклад упругой энергии в работу образования критического зародыша уменьшается по мере понижения температуры (приближения к конечной точке кривой плавления) и роста величины перегрева (растяжения) кристаллической фазы. Рассчитанные прямым МД-моделированием размеры критических зародышей оказались несколько ниже полученных с помощью формулы КТГЗ (4). Причем, если при учете упругой энергии эти расхождения для $T^* = 1.0$ достигали 50%, то при $e = 0$ они составили уже всего 10% и уменьшались по мере снижения температуры. Поскольку размер критического зародыша в существенной мере определяет работу его образования, а работа зародышеобразования

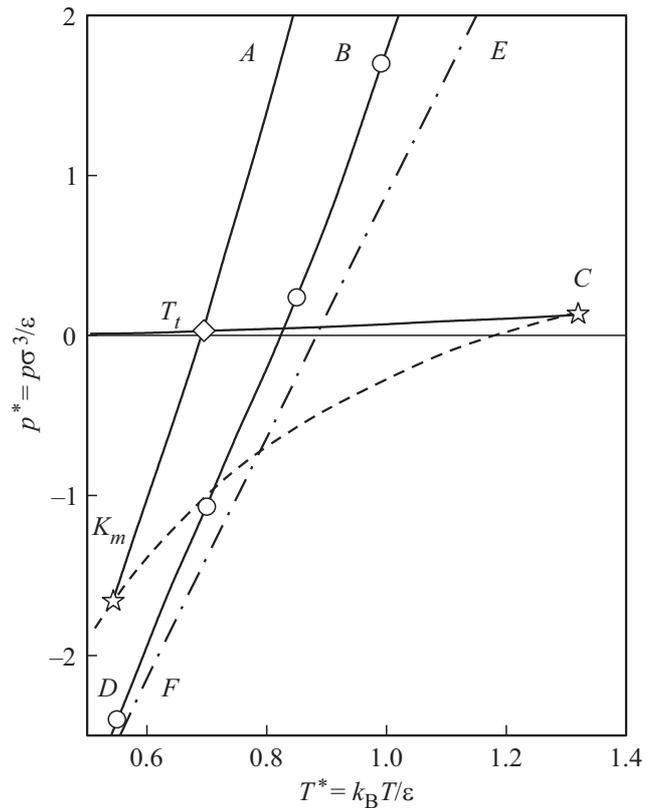


Рис. 6. Фазовая диаграмма леннард-джонсовской системы в координатах p, T . AT_i — линия плавления и ее метастабильное продолжение $T_i K_m$; $T_i C$ — линия насыщения; $K_m C$ — спинопаль перегретой жидкости; $B D$ — линия предельного перегрева, $J^* = 10^{-7}$; $E F$ — спинопаль перегретого кристалла; T_i — тройная точка; C — критическая точка; K_m — конечная точка линии плавления.

входит в показатель экспоненты формулы для частоты зародышеобразования (10), то это приводит к значительным (до 70 порядков в J при $e \neq 0$) отличиям в частоте зарождения новой фазы по данным МД-моделирования и КТГЗ. Столь значительные расхождения не наблюдаются для конденсации пересыщенного пара [24,33] и кристаллизации переохлажденной жидкости [26,34]. В случае кавитации в растянутой леннард-джонсовской жидкости отличия в значениях J МД-моделирования и КТГЗ достигали 20 порядков при $T^* = 0.35$ и составили 9–10 порядков вблизи температуры тройной точки [32,37]. В работах [32,37] показано, что столь существенные расхождения связаны с учетом в КТГЗ зависимости поверхностной свободной энергии зародышей новой фазы от их размера.

Мы определили размерную зависимость эффективной поверхностной свободной энергии зародышей жидкой фазы в ЛД-кристалле из КТГЗ по данным МД-моделирования. Установлено, что если $e = 0$, то величина γ_e на изотерме убывает с уменьшением радиуса жидкой капли, причем отличия в значениях γ_e и γ составляют 30–35%.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в отсутствие свободных поверхностей спонтанное плавление кристаллической фазы, по крайней мере качественно, может быть описано КТГЗ. Для более детального сопоставления КТГЗ и результатов МД-моделирования необходимо провести прямой расчет высоты активационного барьера и получить независимые данные о размерной зависимости поверхностной свободной энергии на границе кристалл–жидкая капля.

Список литературы

- [1] И.М. Лифшиц, Л.С. Гулида. ДАН СССР **87**, 3, 377 (1952).
- [2] Г.И. Канель, В.Е. Фортов, С.В. Разоренов. УФН **177**, 8, 809 (2007).
- [3] С.И. Ашитков, П.С. Комаров, М.Б. Агранат, Г.И. Канель, В.Е. Фортов. Письма в ЖЭТФ **98**, 7, 439 (2013).
- [4] В.Г. Байдаков, А.Е. Галашев, В.П. Скрипов. ФТТ **2**, 9, 2681 (1980).
- [5] K. Lu, Y. Li. Phys. Rev. Lett. **80**, 20, 4474 (1998).
- [6] S.-N. Luo, T.J. Ahres, T. Cagin, A. Strachan, W.A. Goddard, D.C. Swift. Phys. Rev. B **68**, 134206 (2003).
- [7] J. Wang, J. Li, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf. Phys. Rev. B **52**, 17, 12627 (1995).
- [8] V.G. Baidakov, S.P. Protsenko. Phys. Rev. Lett. **95**, 015701 (2005).
- [9] S.-N. Luo, L. Zheng, A. Strachan, D.C. Swift. J. Chem. Phys. **126**, 034505 (2007).
- [10] А.Ю. Куksин, Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов. ТВТ **45**, 1, 43 (2007).
- [11] В.И. Моторин. ФТТ **29**, 4, 1227 (1987).
- [12] E.A. Brener, S.V. Iordanskii, V.I. Marchenko. Phys. Rev. Lett. **82**, 7, 1506 (1999).
- [13] А.Л. Ройтбурд, Д.Е. Темкин. ФТТ **28**, 3, 775 (1986).
- [14] V.G. Baidakov, A.O. Tipeev. J. Chem. Phys. **143**, 124501 (2015).
- [15] Я.Б. Зельдович. ЖЭТФ **12**, 11/12, 525 (1942).
- [16] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). Т. 10. 528 с.
- [17] Б.Я. Любов. Теория кристаллизации в больших объемах. Наука, М. (1975). 256 с.
- [18] С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, М. (1948). 293 с.
- [19] В.П. Скрипов, В.П. Коверда. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Наука, М. (1984). 232 с.
- [20] А.В. Прохоров. ДАН СССР **239**, 6, 1323 (1978).
- [21] D. Frenkel, B. Smit. Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications. Academic Press, San Diego, San Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Tokyo (1996). 443 p.
- [22] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 1, 98 (1967).
- [23] В.П. Скрипов. Метастабильная жидкость. Наука, М. (1972). 312 с.
- [24] J. Wedekind, R. Strey, D. Reguera. J. Chem. Phys. **126**, 134103 (2007).
- [25] W. Lechner, C. Dellago. J. Chem. Phys. **129**, 114707 (2008).
- [26] V.G. Baidakov, A.O. Tipeev. J. Chem. Phys. **136**, 174510 (2012).
- [27] S. Auer, D. Frenkel. J. Chem. Phys. **120**, 3015 (2004).
- [28] V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, A.O. Tipeev. J. Chem. Phys. **139**, 224703 (2013).
- [29] V.G. Baidakov, Z.R. Kozlova, S.P. Protsenko. Fluid Phase Equilib. **263**, 55 (2008).
- [30] В.Г. Байдаков, А.О. Типеев. ТВТ **56**, 2, 193 (2018).
- [31] Г.Ш. Болгачев, В.Г. Байдаков. ТВТ **41**, 2, 314 (2003).
- [32] V.G. Baidakov. J. Chem. Phys. **144**, 074502 (2016).
- [33] B.J. Block, S.K. Das, M. Oettel, P. Virnau, K. Binder. J. Chem. Phys. **133**, 154702 (2010).
- [34] V.G. Baidakov, A.O. Tipeev, K.S. Bobrov, G.V. Ionov. J. Chem. Phys. **132**, 234505 (2010).
- [35] А.Ю. Куksин, Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов. Molecular Dynamics Modelling of Lifetime and Decay of Metastable Crystals Under Superheating or Stretching. in Computational Physics: Proceedings of the Joint Conference of ICCP6 and CCP2003. Rinton Press Inc., Beijing (2004). P. 126–129.
- [36] V.I. Motorin, S.L. Musher. J. Chem. Phys. **91**, 465 (1984).
- [37] V.G. Baidakov, K.S. Bobrov. J. Chem. Phys. **140**, 184506 (2014).

Редактор Д.В. Жуманов