



КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетические аспекты структурного упорядочения в переохлажденных ЖИДКОСТЯХ

Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра вычислительной физики

Казань, Россия

## Цель работы:

Выполнить оценку основных кинетических характеристик процесса структурного упорядочения в аморфных переохлажденных жидкостях

---

## Задачи:

● Каким образом можно выявить очаги (или зародыши) формирующейся кристаллической фазы в стекольных системах (в том числе и критического размера)?

● Как выполнить численную оценку параметров, характеризующих кинетику процесса кристаллической нуклеации в стеклах при глубоких переохлаждениях? (скорость стационарного зародышеобразования, скорость пристегивания, ...)

---

Будут предложены оригинальные методы, позволяющие выполнить численные расчеты через компьютерное моделирование атомарной/молекулярной динамики (МД).

# МД моделирование процесса кристаллической нуклеации

Рассматриваются две различные модельные системы:

1. Однокомпонентная система Дзугутова (**Dz**):

$$U(r^*) / \varepsilon = A(r^{*-m} - B) \exp\left(\frac{c}{r^* - a}\right) \Theta(a - r^*) + B \exp\left(\frac{d}{r^* - b}\right) \Theta(b - r^*)$$

Параметры:  $r^* = r / \sigma$ ,  $A = 5.82$ ,  $B = 1.28$ ,  $m = 16$ ,  $a = 1.87$ ,  $b = 1.94$ ,  $c = 1.1$ ,  $d = 0.27$

2. Двухкомпонентная система Леннард-Джонса (**bLJ**), состоящая из частиц  $A$  (80%) и  $B$  (20%) типа:

$$U_{\alpha\beta}^{bLJ}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[ \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r}\right)^6 \right] \quad \alpha, \beta = \{A, B\}$$

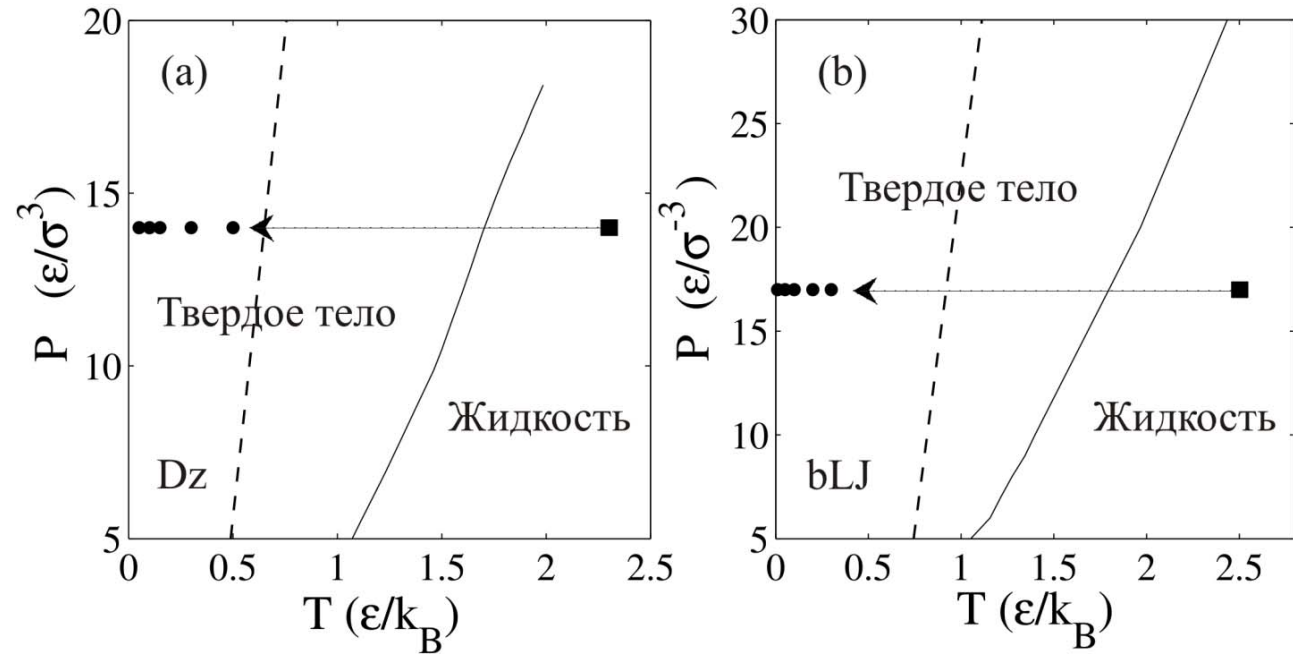
Параметры:  $\varepsilon_{BB} = 0.5\varepsilon_{AA}$ ,  $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}$ ,  $\sigma_{BB} = 0.8\sigma_{AA}$ ,  
 $\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) / 2$ ,  $\sigma_{AA} = 1\sigma$ ,  $\varepsilon_{AA} = 1\varepsilon$

# МД моделирование процесса кристаллической нуклеации

## Равновесные фазовые диаграммы для Dz и bLJ-систем:

Скорость  
охлаждения:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0.001\varepsilon / (k_B \tau)$$



### Параметры системы:

**Dz:**  $N = 7000$ ,  $\rho = 0.86\sigma^{-3}$ ,  $P = 14\varepsilon / \sigma^3$ ,  $T \in [0.05, 0.5]\varepsilon / k_B$ ,  $T_m \approx 1.51\varepsilon / k_B$ ,  $T_g \approx 0.65\varepsilon / k_B$

**bLJ:**  $N = 7000$ ,  $\rho = 1.2\sigma^{-3}$ ,  $P = 17\varepsilon / \sigma^3$ ,  $T \in [0.01, 0.3]\varepsilon / k_B$ ,  $T_m \approx 1.65\varepsilon / k_B$ ,  $T_g \approx 0.92\varepsilon / k_B$

$N$  - число частиц

$\rho$  - численная плотность

$P$  - давление

$T$  - температура системы

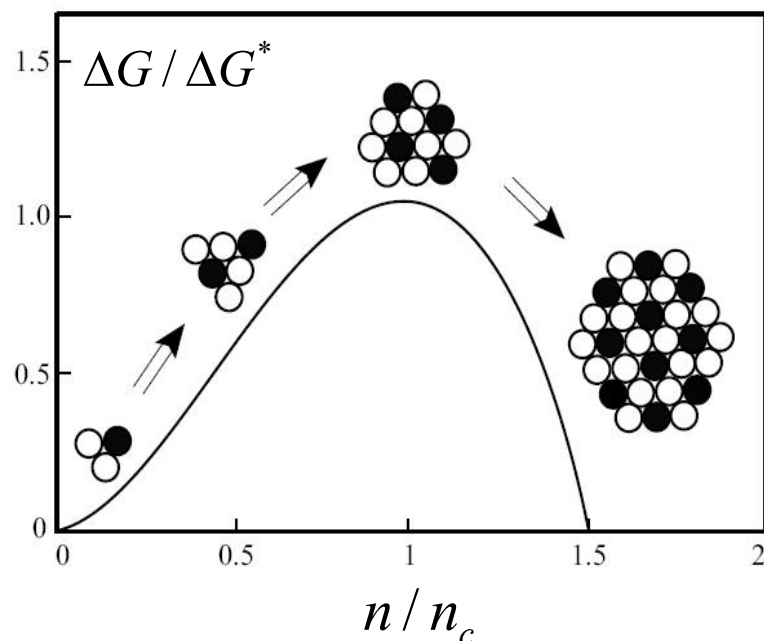
$T_m$  - температура плавления

$T_g$  - температура стеклования

(единицы измерения физических величин приводятся в леннард-джонсовских единицах)

## Механизмы кристаллической нуклеации

Переход стекольной системы в упорядоченную кристаллическую фазу происходит через образование зародышей (или кластеров).



$\Delta G$  - свободная энергия,  
необходимая для образования  
зародыша размером  $n$ .

Скорость фазового перехода зависит от количества возникших «жизнеспособных» зародышей, называемых **критическими**, способных преодолеть термодинамический нуклеационный барьер.

$n_c$  - критический размер

$\tau_1$  - время ожидания

$J_{st}$  - скорость стационарной нуклеации

$g^+$  - скорость пристегивания атомов/молекул к зародышу новой фазы

$$J_{st} \propto g^+ \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

## Кластерный анализ

*Метод молекулярной динамики позволяет моделировать процессы зарождения и протекания фазовых переходов в аморфных системах при глубоких переохлаждениях.*

*Как определить частицы, образующие упорядоченную кристаллическую фазу из данных МД моделирования?*

Метод расчета параметров ориентационного порядка

$$q_6(i) = \left( \frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad q_{6m}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}),$$
$$Q_6 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_6(i)$$

$$\left| \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad q_{6m}^*(j) = \frac{q_{6m}(j)}{\left[ \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right]^{1/2}}$$

Частица  $i$  считается входящей в кристаллическую фазу, если она формирует упорядоченную структуру с четырьмя и более частицами из ближайшего окружения.

P.J. Steinhardt, D.R. Nelson and M. Ronchetti, Phys. Rev. B **28**, 2 (1983).

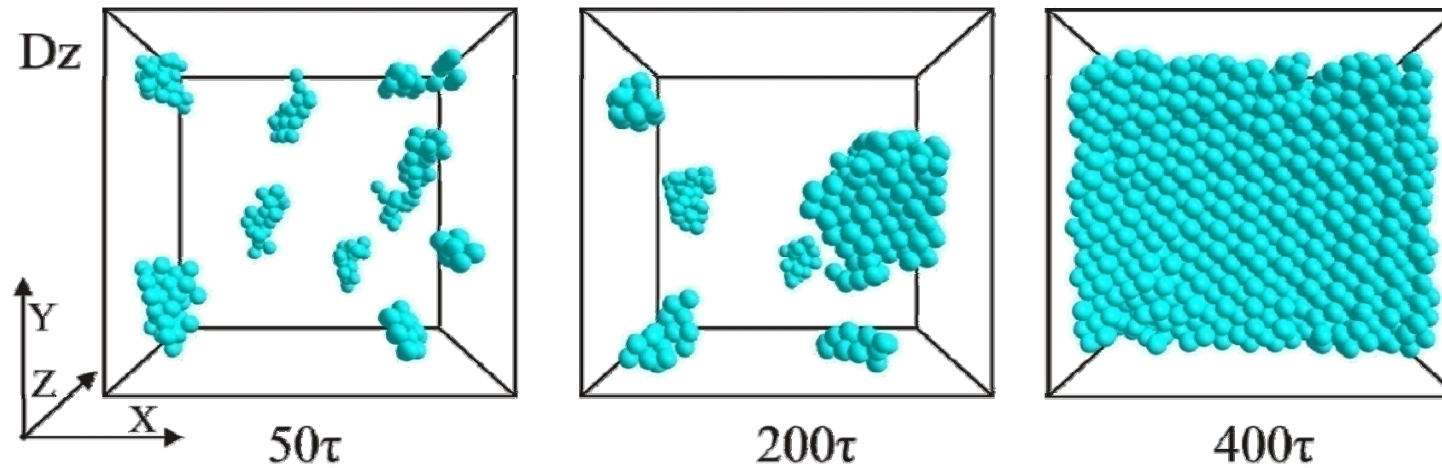
P. ten Wolde, M. Ruiz-Montero and D. Frenkel, Phys. Rev. Lett. **75**, 2714 (1995).

S. Auer and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **120**, 3015 (2004).

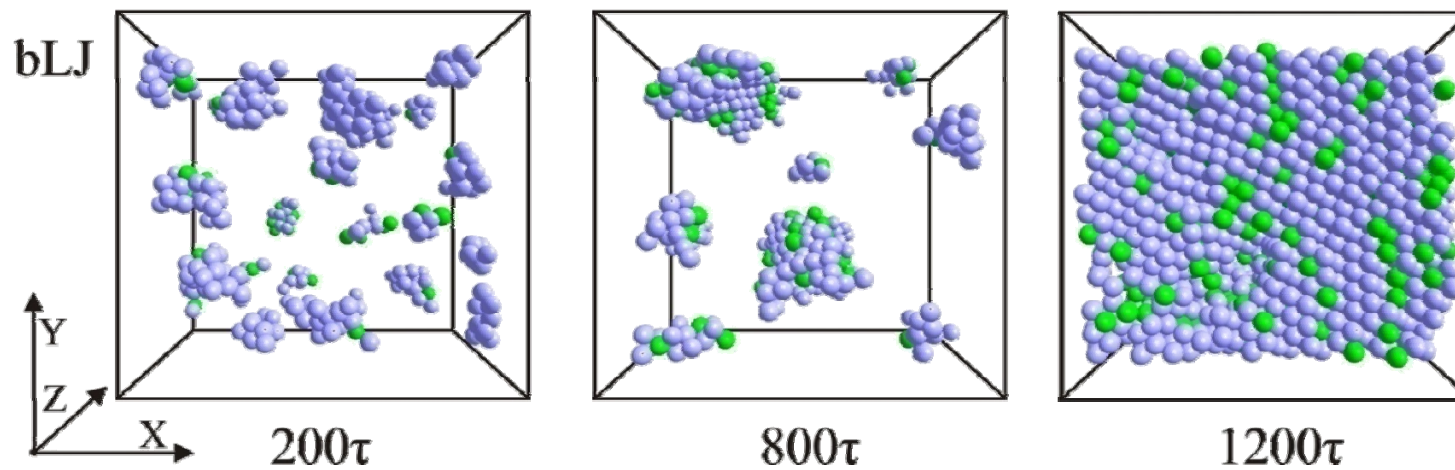
## Результаты кластерного анализа

Трёхмерные конфигурации Dz и bLJ-систем  
в различные моменты времени.

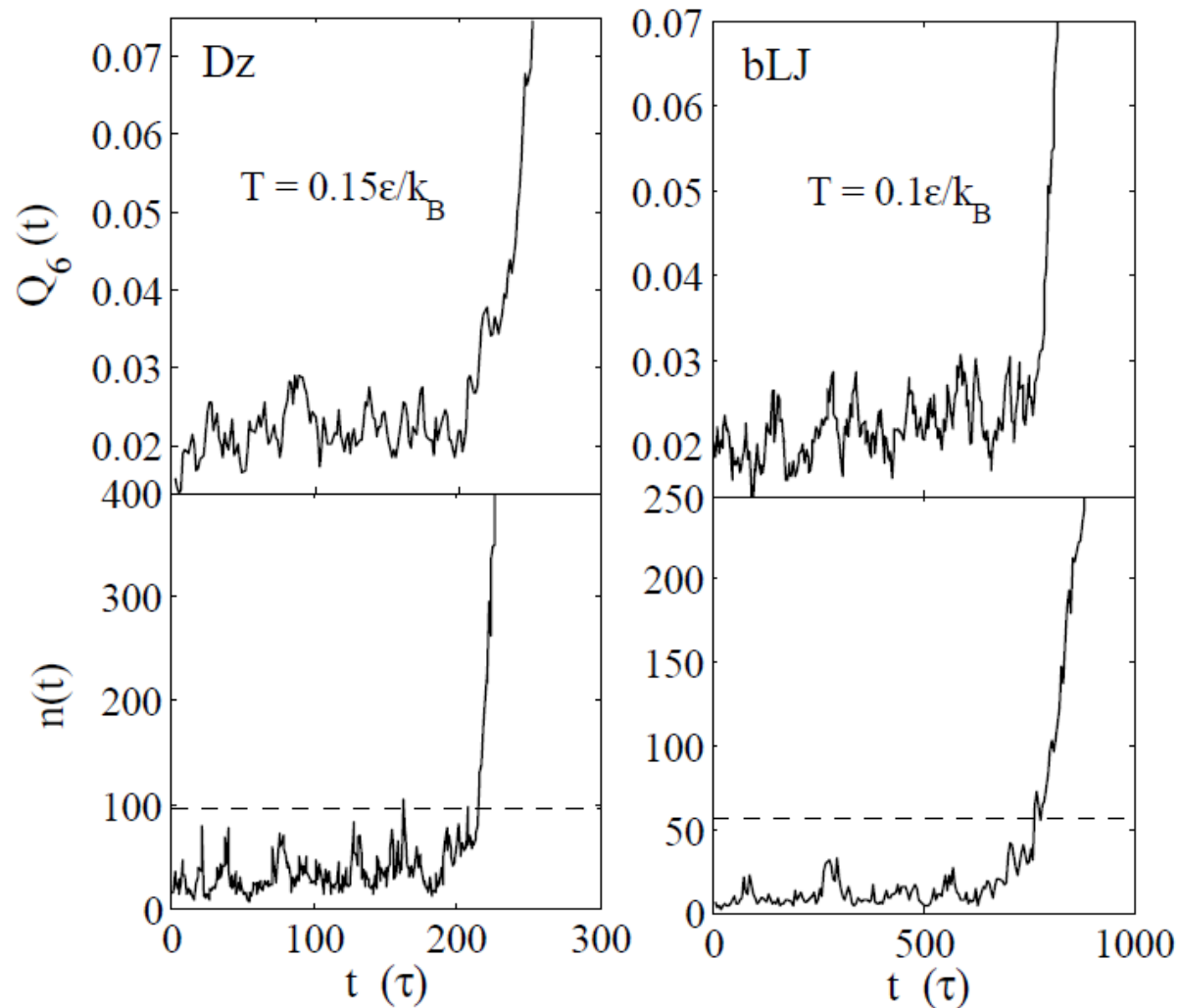
$$T = 0.5\varepsilon/k_B$$



$$T = 0.3\varepsilon/k_B$$



## Результаты кластерного анализа



$Q_6$  — глобальный параметр ориентационного порядка

$n(t)$  — временная зависимость размера самого крупного кристаллического зародыша



## Обработка результатов кластерного анализа

---

Как определить характеристики кристаллической нуклеации из результатов кластерного анализа (критический размер, скорость нуклеации, ... )?

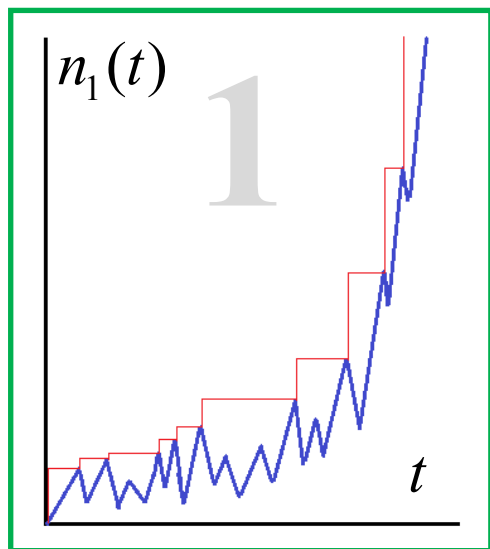
*Метод анализа среднего времени первого появления (СВПТ)  
(mean first-passage time analysis)*

[J. Wedekind, R. Strey and D. Reguera, J. Chem. Phys. **126**, 134103 (2007)]

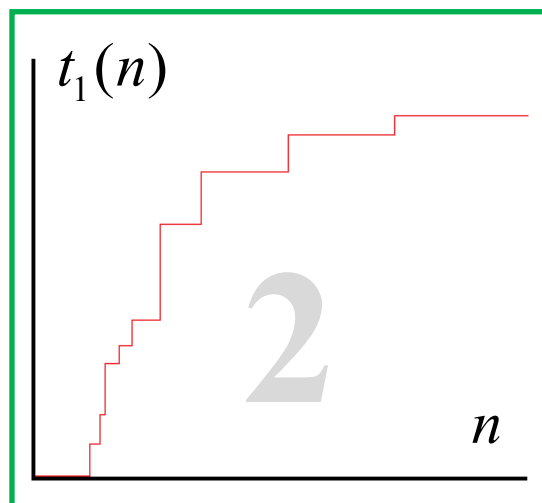
*Модифицированный метод СВПТ*

[A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Phys. Chem. B **116**, 11959 (2012)]

---



1  
Временная зависимость размера первого крупного зародыша для одного численного эксперимента (определяется из кластерного анализа)

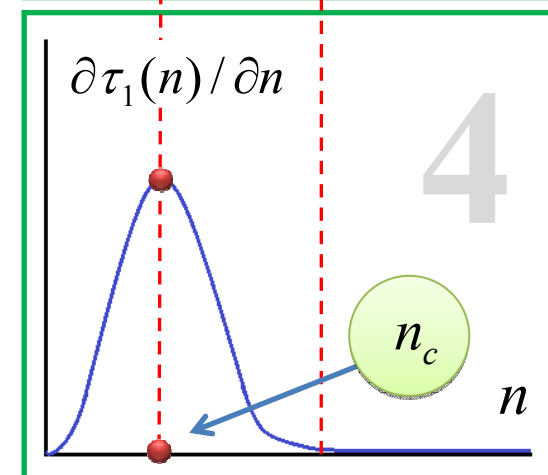
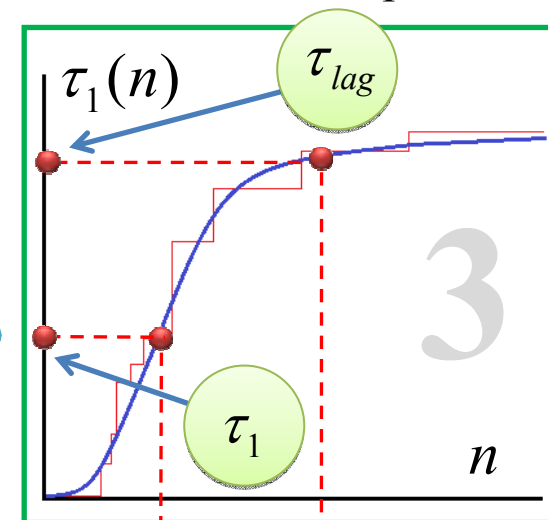


2  
Время эволюции размера зародыша – СВПП-кривая.

$$J_{st} \approx \frac{1}{\tau_{lag} V}$$

$$\tau_i(n) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M t_{k,i}(n) \quad i = 1, 2, \dots - \text{порядковый номер зародыша.}$$

Выполняется усреднение по  $M$  численным экспериментам

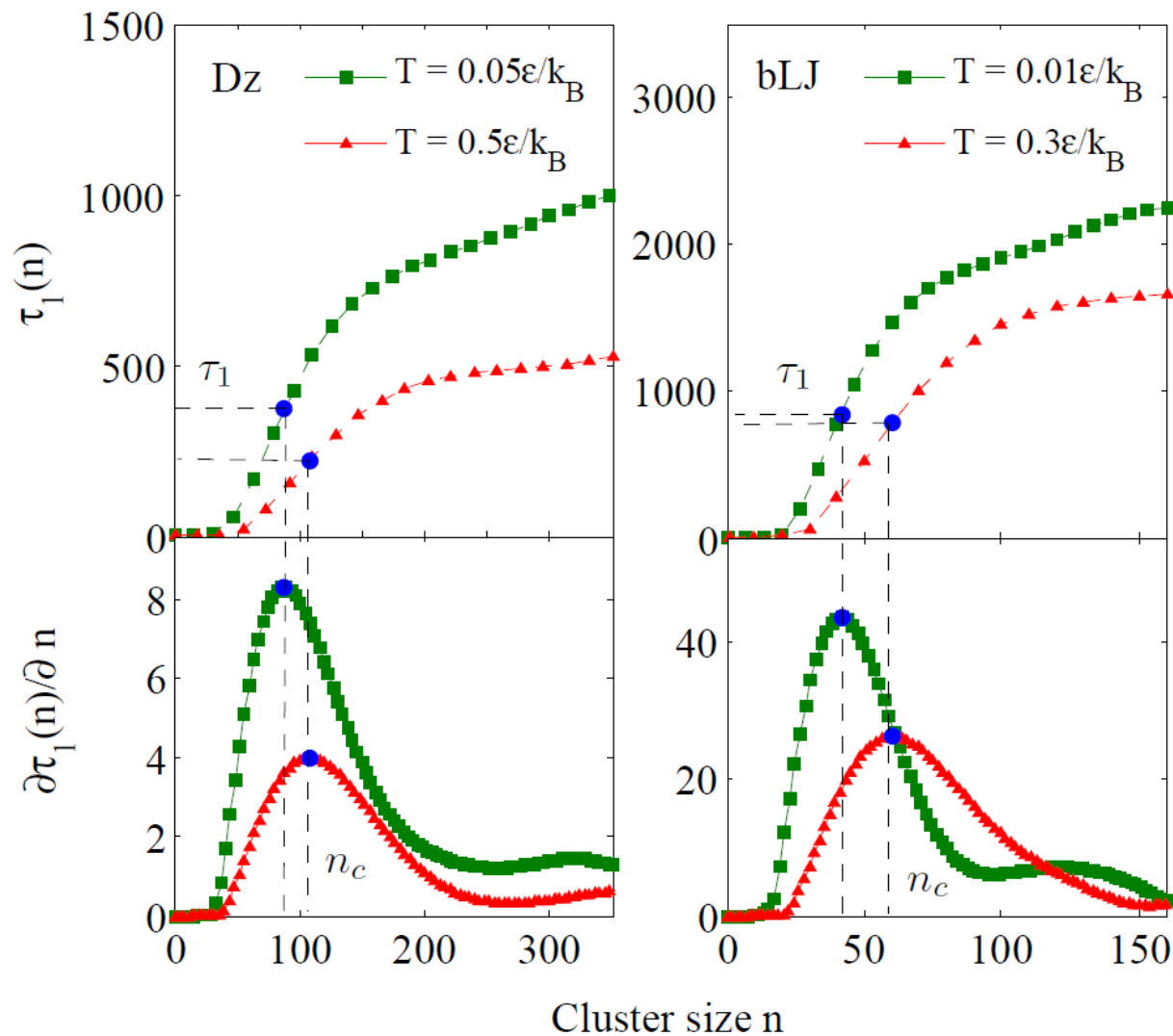


3  
4  
Производная по размеру от усредненной СВПП-кривой

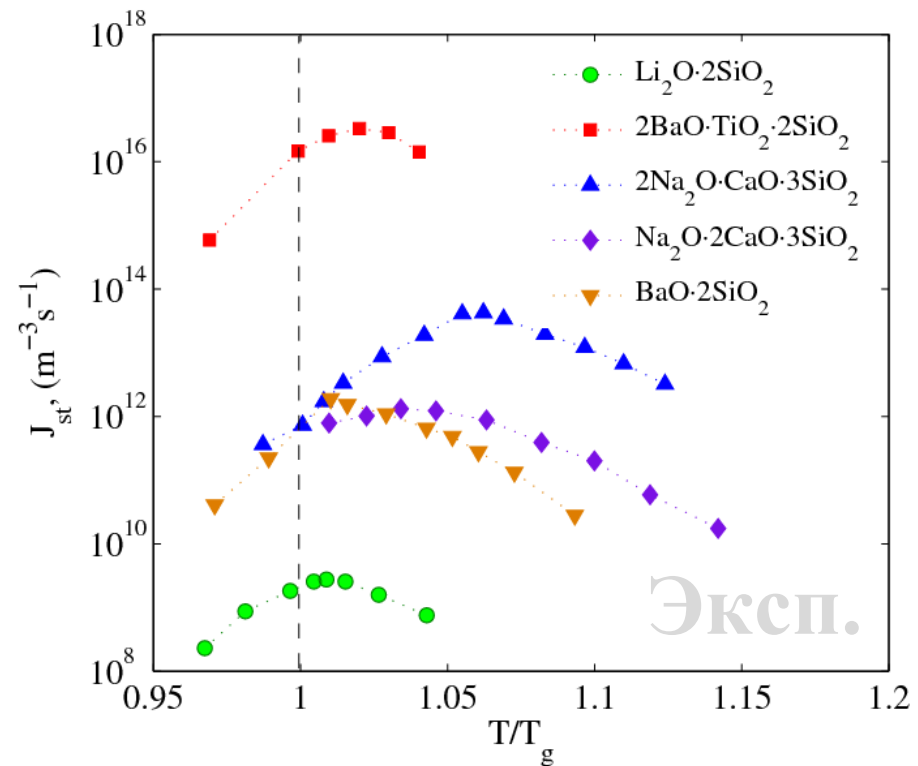
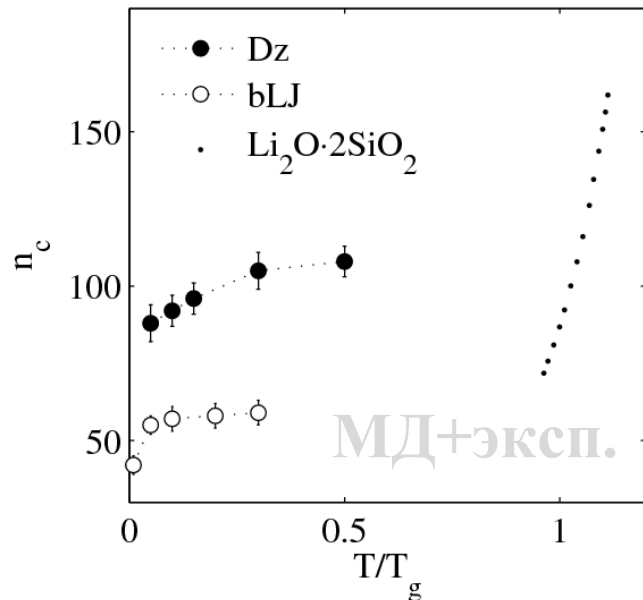
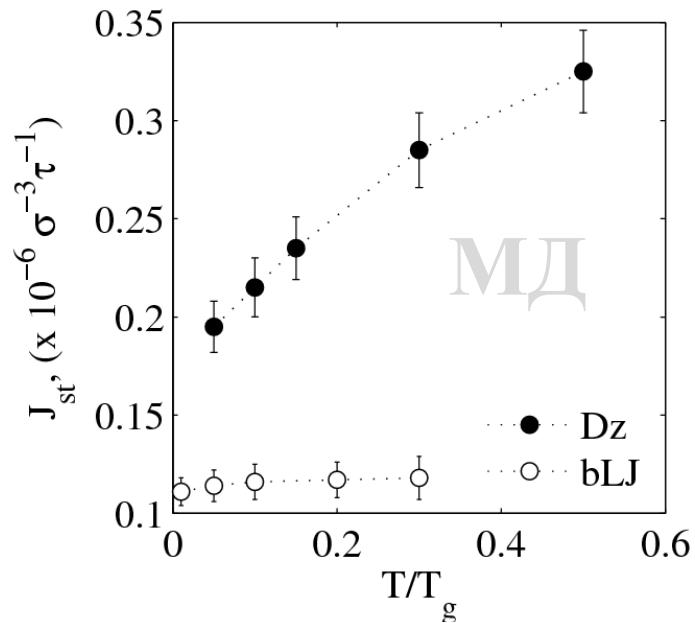
## Результат СВПП-анализа

СВПП-кривые, полученные для самого крупного зародыша при различных температурах.

(статистическое усреднение выполнено по  $M=50$  численным экспериментам)



## Температурные зависимости: скорость стационарной нуклеации и критический размер



*Температурное поведение скорости стационарной нуклеации и критического размера находит согласие с экспериментальными данными по исследованию кристаллизации в силикатных стеклах.*

[A.A. Cabral et al. / J. Non-Cryst. Solids, **343** (2004) 85]

## Расчет скорости пристегивания

Согласно классической теории нуклеации (КТН) скорость зародышеобразования определяется кинетическим и термодинамическим вкладами

$$J_{st} \propto \underbrace{g_{n_c}^+}_{\text{кинетический вклад}} \cdot \underbrace{\exp(-\Delta G / k_B T)}_{\text{термодинамический вклад}}$$

[Ya.B. Zeldovich, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **12**, 525 (1942)]

$$g_{n_c}^+ = \frac{i^* k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

$i^*$  - число частиц на поверхности критического зародыша

[D. Turnbull, J.C. Fisher, J. Chem. Phys. **17**, 71 (1949)]

$$g_{n_c}^+ = \frac{3}{4} \frac{k_B T \rho n_c}{\eta}$$

$\eta$  - вязкость системы

[V.G. Baidakov, A.O. Tipeev, J. Chem. Phys. **136**, 074510 (2012)]

Скорость пристегивания невозможно определить экспериментально.

При глубоких переохлаждениях скорость пристегивания сложно оценить в рамках КТН

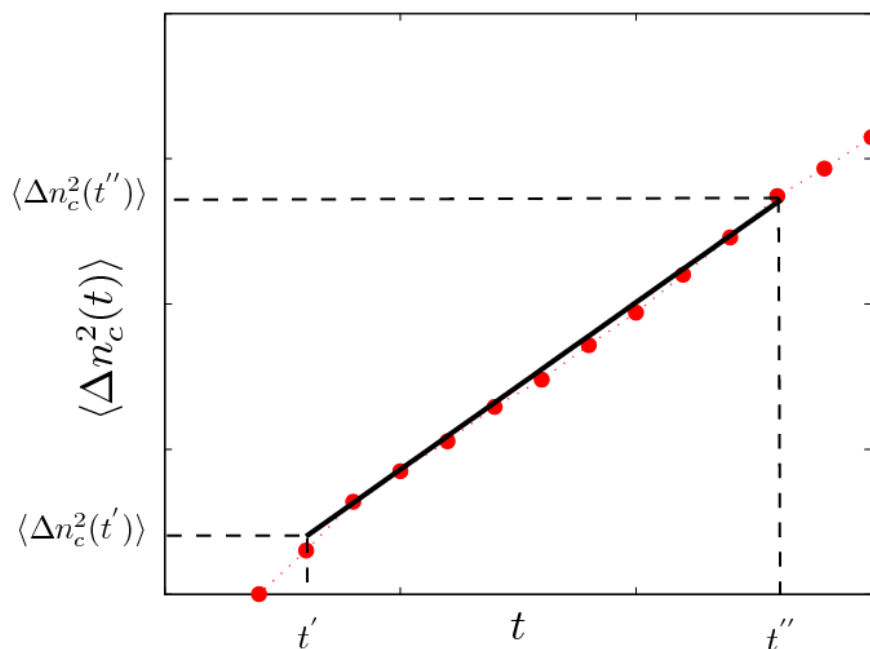
## Расчет скорости пристегивания

Как оценить скорость пристегивания частиц к зародышу через МД моделирование системы с глубоким переохлаждением?

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta n_c^2(t) \rangle}{t}, \quad \Delta n_c^2(t) = [n_c(t) - n_c]^2, \quad t \in [\tau_1 - \Delta t, \tau_1 + \Delta t]$$

$\Delta n_c^2(t)$  - среднеквадратичное изменение числа частиц в критическом зародыше

[S.Auer and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **120**, 3015 (2004)]



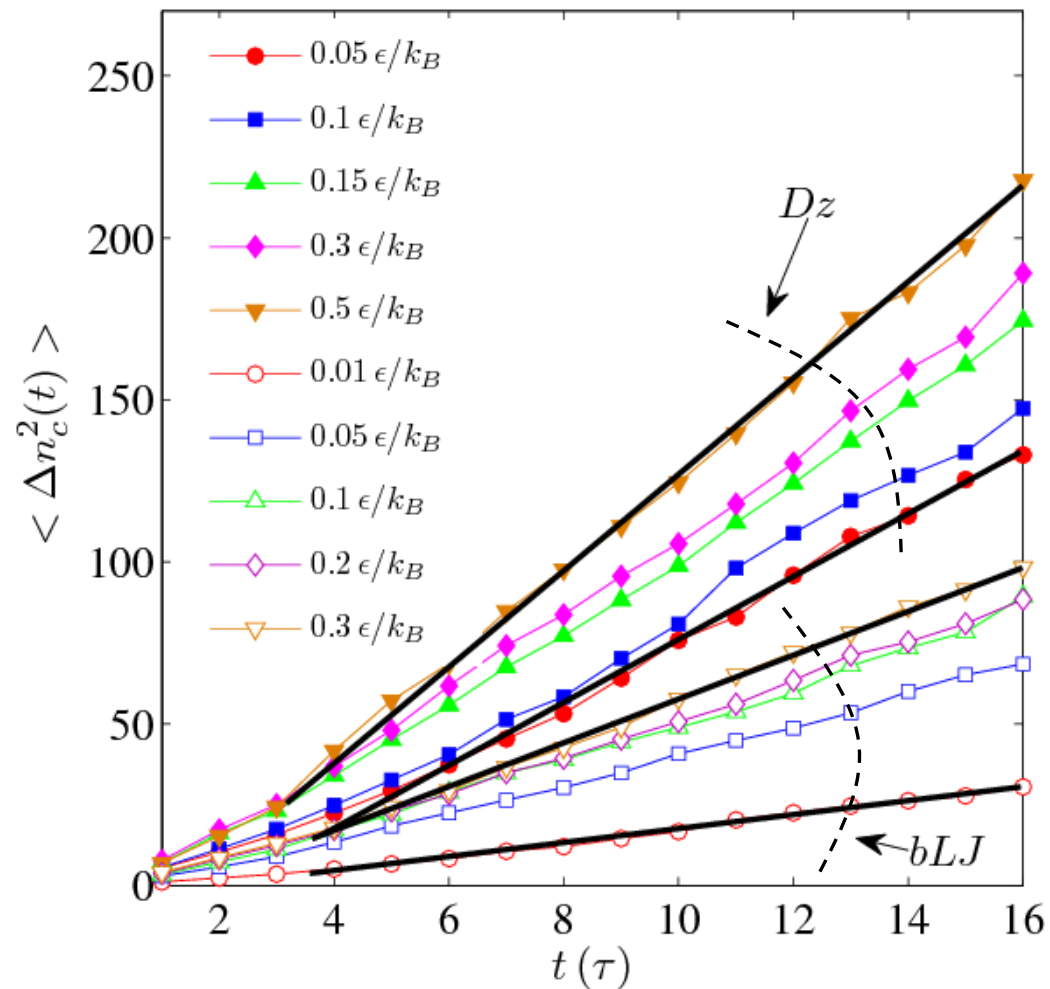
$\Delta t$  - временное окно, в котором происходит изменение  $n_c(t)$ .

$$\langle \Delta n_c^2(t) \rangle = \langle \Delta n_c^2(t') \rangle + 2g_{n_c}^+ (t - t')$$

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta n_c^2(t'') \rangle - \langle \Delta n_c^2(t') \rangle}{t'' - t'}$$

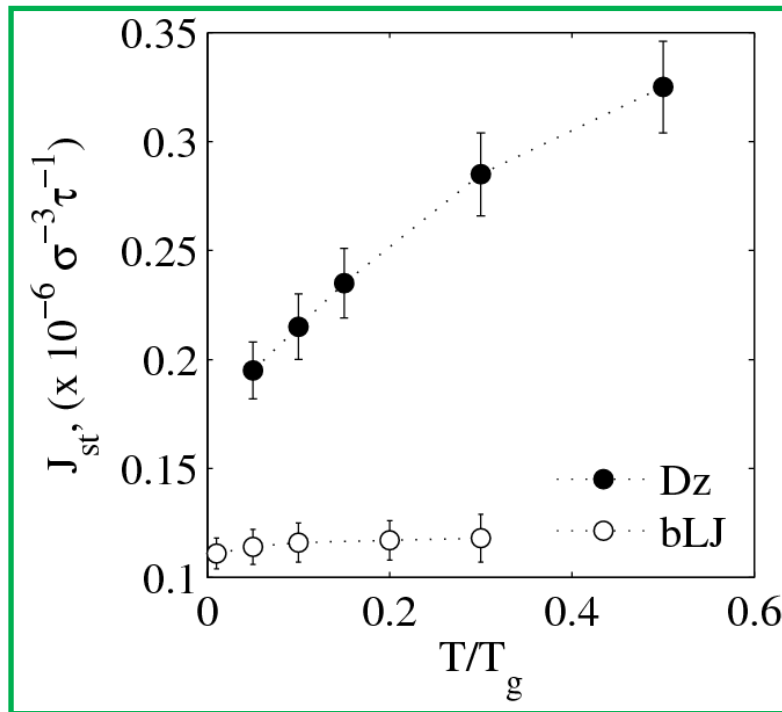
Наклон линейного участка  $\langle \Delta n_c^2(t) \rangle$  определяет величину  $g_{n_c}^+$ .

## Расчет среднеквадратичного изменения числа частиц в критическом зародыше

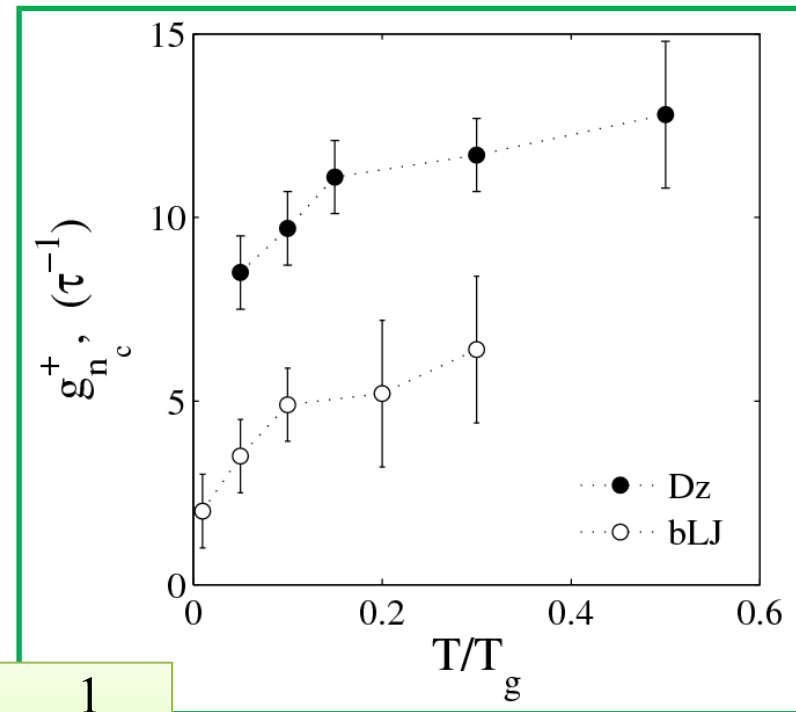


*В однокомпонентной системе Джугутова процесс структурного упорядочения протекает быстрее по сравнению с двухкомпонентной системой Леннард-Джонса*

## Кинетические характеристики нуклеации



~



$$g_{n_c}^+(T) \sim \frac{1}{\eta(T)}$$

*Для стекольных Dz и bLJ-систем температурные зависимости скорости стационарной нуклеации и скорости пристегивания сильно коррелируют.*

*При глубоких переохлаждениях процесс структурного упорядочения в стеклах преимущественно определяется кинетическими характеристиками (вязкость, время структурной релаксации).*





КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Спасибо за внимание**