

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ФИЗИКИ
И МОДЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА
ПРИ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЯХ
И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

МОНОГРАФИЯ

Казань-2017

Издается по решению Учёного совета Института физики
Казанского федерального университета

*Часть представленных результатов получена при финансовой поддержке гранта
Президента Российской Федерации (проект № МД-5792.2016.2)*

Научный редактор:

д-р. физ.-мат. наук, проф. **П. В. Прудников**

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук, доц. **Р. М. Хуснутдинов**

канд. физ.-мат. наук, доц. **С. С. Харинцев**

Молекулярная динамика при структурных трансформациях и фазовых переходах в неупорядоченных системах / Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин. - Казань: Казан. ун-т, 2017. - 159 с.

В книге представлены оригинальные результаты исследований структурных трансформаций при фазовых переходах в неупорядоченных системах, полученные через моделирование методом равновесной и неравновесной молекулярной динамики. Отдельное внимание уделяется изложению методов анализа и обработки конфигурационных данных моделирования, которые применяются для количественной оценке ключевых характеристик зарождения и протекания фазовых переходов. Так, представлены методы кластерного и структурного анализа, методы трехчастичного структурного анализа и инвертированного усреднения, а также подход к оценке поверхностных характеристик зародышей формирующейся фазы, основанный на термодинамическом интегрировании. Основное внимание уделяется обсуждению результатов молекулярно-динамических расчетов характеристик процесса кристаллизации в переохлажденных жидкостях и стекольных системах, а также процесса конденсации пересыщенного водяного пара.

Книга предназначена для научных работников, аспирантов естественно-научных специальностей и студентов магистратуры высших учебных заведений, интересующихся вычислительной физикой и проблемами фазовых переходов в неупорядоченных системах.

© Б. Н. Галимзянов, А. В. Мокшин, 2017

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Метод молекулярной динамики	8
1.1. Вводные замечания	8
1.2. Моделирование равновесной молекулярной динамики	10
1.3. Реализация термостатирования и баростатирования	15
1.4. Неравновесная молекулярная динамика	19
1.5. Потенциалы межчастичного взаимодействия	22
1.6. Эффективные потенциалы. Методы параметризации	27
1.7. Монте-Карло моделирование	29
Глава 2. Структурно-динамические характеристики системы	32
2.1. Введение	32
2.2. Кинетическая, потенциальная и полная энергии системы	33
2.3. Температура и давление	34
2.4. Функция радиального распределения частиц	36
2.5. Параметр Вендта-Абрахама. Расчет температуры стеклования	38
2.6. Статический структурный фактор	40
2.7. Диффузия и вязкость	44
2.8. Функции когерентного и некогерентного рассеяния. Динамический структурный фактор	49
2.9. Термодинамическое интегрирование в оценке свободной энергии	54
2.10. Энтальпия, энтропия и теплопроводность	57
Глава 3. Расчет параметров и характеристик фазовых переходов	61
3.1. Введение	61
3.2. Кластерный и структурный анализ на основе конфигурационных данных	61
3.2.1. Метод многогранников Вороного	62
3.2.2. Метод треугольников Делоне	64
3.2.3. Метод определения параметров ориентационного порядка	66
3.2.4. Характеризация формы структурных образований	69
3.3. Трехчастичный структурный анализ	70
3.4. Динамика трехчастичных корреляций	75
3.5. Методы определения характеристик нуклеации	79
3.5.1. Скорость стационарного зародышеобразования	81
3.5.2. Скорость пристегивания частиц к зародышу	82
3.5.3. Расчет времени задержки нуклеации и времени индукции	84
3.6. Анализ среднего времени первого появления зародыша новой фазы	85
3.7. Термодинамическое интегрирование в оценке поверхностного натяжения	89

Глава 4. Кристаллическая нуклеация в модельных переохлажденных жидкостях и стеклах	92
4.1. Введение	92
4.2. Приведенная температурная шкала	93
4.3. Кристаллизация модельных стекол	96
4.4. Процессы структурного упорядочения и СВПП-анализ	100
4.5. Характеристики кристаллической нуклеации	103
4.6. Кинетические аспекты нуклеации	107
Глава 5. Кристаллическая нуклеация в модельных системах в условиях устойчивого неравновесия. Сдвиг Куэтта	112
5.1. Вводные замечания	112
5.2. Кристаллизация стекол под сдвигом	112
5.2.1. Детали моделирования молекулярной динамики	112
5.2.2. Результаты кластерного анализа	113
5.3. Механизмы структурного упорядочения	117
5.4. Внутреннее давление в аморфной системе под однородным сдвигом . .	119
5.5. Термодинамические и кинетические характеристики аморфной системы под однородным сдвигом	122
Глава 6. Молекулярно-динамические расчеты конденсации паров воды	128
6.1. Введение	128
6.2. Детали моделирования капельной нуклеации паров воды	129
6.3. Расчет характеристик капельной нуклеации воды	131
6.4. Расчет поверхностных характеристик капель	135
6.5. Скорость нестационарной капельной нуклеации	138
6.6. Кинетические характеристики нуклеации и роста капель	139
Заключение	143
Литература	145

Предисловие

Одной из актуальных задач в области фазовых переходов является характеристика и описание кинетики структурных трансформаций в неупорядоченных конденсированных системах, что подтверждается большим количеством исследований в данной области [1–11]. Так, например, особый интерес представляет выявление единых механизмов в поведении скоростных характеристик кристаллического зародышеобразования в переохлажденных жидкостях и стекольных системах [1, 6, 10, 12]. В частности, универсальные закономерности были обнаружены ранее из анализа результатов компьютерного моделирования и экспериментальных измерений по кристаллизации стекольных систем для таких характеристик, как скорость зародышеобразования и скорость роста кристаллических зародышей [3, 13]. В этих работах было показано, что единое описание кинетики структурного упорядочения является возможным только при правильной оценке таких ключевых нуклеационных характеристик, как критический размер, время ожидания нуклеации, скорость пристегивания частиц к поверхности зародышей формирующейся фазы.

Несмотря на интенсивные теоретические и экспериментальные исследования, отсутствует ясное понимание механизмов структурных трансформаций на этапе зарождения фазовых переходов. Так, например, необходима корректировка существующих кинетических моделей для скорости нуклеации и роста с учетом морфологических свойств формирующихся зародышей, что позволит осуществить корректную оценку ключевых нуклеационных характеристик. А именно, в большинстве используемых методов и теоретических моделях описания нуклеационных процессов, например, в классической теории нуклеации, предполагается, что зародыши формирующейся фазы характеризуются сферической формой [1, 10]. В реальных условиях, где система преимущественно находится под действием различных внешних сил, например, под высоким давлением, сдвиговой деформацией, такое предположение может нарушаться [6, 8, 12, 14–19]. С другой стороны, отсутствует ясное понимание механизмов зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядо-

ченных системах при глубоких переохлаждениях, где требуется количественный расчет и теоретическое описание характеристик кристаллического зародышеобразования. При этом численные значения этих характеристик практически не представляется возможным рассчитать с помощью экспериментальных методов. Одной из причин этого является малый размер зародышей, которых крайне сложно идентифицировать с помощью традиционных экспериментальных методов структурного анализа [1, 3, 5, 6]. Поэтому значительную роль в исследовании структурных трансформаций в неупорядоченных системах приобретает численный метод моделирования молекулярной динамики, который позволяет достаточно точно рассчитать практически все характеристики зарождения и протекания фазовых переходов [1, 3, 12].

Достаточно интересной представляется задача, связанная с выявлением механизмов кристаллизации неупорядоченных систем под влиянием внешних воздействий [8, 12, 16–22]. Несмотря на достаточно большое количество работ в этой области, отсутствует ясное понимание особенностей микроскопического структурирования в переохлажденных жидкостях и стекольных системах, подвергающихся однородному сдвигу. Так, например, отсутствует детальный анализ и объяснение результатов экспериментальных исследований по кристаллизации полимеров и коллоидных суспензий при сдвиговом воздействии [7, 23]. Классическая теория нуклеации не позволяет объяснить все особенности, наблюдаемые на эксперименте, например, анизотропный рост зародышей новой фазы под сдвигом. Очевидно, что понимание этих процессов будет способствовать развитию методов управления протеканием фазовых переходов [20, 24–26].

В настоящее время интенсивно развивается идея реконструкции и применения эффективных потенциалов межчастичного взаимодействия для моделирования структурных трансформаций в неупорядоченных конденсированных системах [27–30]. В частности, одна из интересных и перспективных задач современной физики связана с реконструкцией так называемых крупнозернистых потенциалов взаимодействия для описания физических свойств и структурных характеристик многокомпонентных неорганических и органических систем [28–30]. Так, например, до недавнего времени отсутствовали исследования кинетических и термодинамических характеристик конденсации насыщенного водяного пара с использованием крупнозернистых моделей; как правило в большинстве работ, посвященных симуляционным исследованиям свойств воды, за основу берутся атомистические потенциалы, такие как TIP4P, SPC/E и

др. [31–33]. Использование крупнозернистой модели позволило достаточно точно рассчитать кинетические и термодинамические характеристики капельной нуклеации в водяном паре; при этом результаты, полученные с помощью крупнозернистой модели воды, показали наилучшее согласие с экспериментальными данными, по сравнению с результатами известных атомистических моделей [2, 34, 35].

В настоящей книге представлены оригинальные результаты исследования структурных трансформаций при фазовых переходах в неупорядоченных системах, полученные методом моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики. Основное внимание уделяется рассмотрению процесса кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стекольных системах, а также процесса конденсации пересыщенного водяного пара. Отдельное внимание уделяется изложению оригинальных методов оценки кинетических и термодинамических характеристик зародышеобразования, основанных на анализе и обработке конфигурационных данных, получаемых как через моделирование, так и через эксперимент.

Книга состоит из шести глав. В первой главе представлен краткий обзор современных алгоритмов и методов моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики. Во второй главе представлены основные методы расчета структурно-динамических характеристик многочастичных систем на основе анализа конфигурационных данных, получаемых из результатов молекулярно-динамических расчетов. В третьей главе обсуждаются методы расчета параметров и характеристик фазовых переходов в неупорядоченных системах. В четвертой главе представлены результаты моделирования процесса кристаллической нуклеации в модельных стеклах в случае равновесного фазового перехода. В пятой главе представлены результаты молекулярно-динамических расчетов характеристик кристаллической нуклеации при устойчивом однородном сдвиге аморфной системы. В шестой главе даны оригинальные результаты расчета характеристик процесса конденсации пересыщенного пара, где впервые выполнено моделирование равновесной молекулярной динамики с использованием крупнозернистой модели воды.

Авторы выражают искреннюю благодарность д-р. физ.-мат. наук., профессору В. Н. Рыжову, д-р. физ.-мат. наук., профессору Л. Д. Со-ну, д-р. физ.-мат. наук. Ю. Д. Фомину, канд. физ.-мат. наук, доценту Р. Е. Рыльцову и канд. физ.-мат. наук Л. В. Камаевой за ценные обсуждения результатов, изложенных в настоящей книге.

Глава 1. Метод молекулярной динамики

1.1 Вводные замечания

В последние десятилетия развитие методов компьютерного моделирования и его активное внедрение в науку открыли новые возможности в исследовании разнообразных фундаментальных проблем современной физики, например, связанных с фазовыми переходами в неупорядоченных системах [1, 7, 14, 27, 36–38]. В некоторых случаях эти методы выступают в качестве замены традиционному эксперименту, применимость которого иногда может быть ограниченной [3, 19, 27, 38]. Также эти методы успешно применяются для воспроизведения структурно-механических свойств в атомарных и молекулярных системах при условиях, наиболее приближенных к реальным [39–43].

На сегодняшний день наиболее популярными методами компьютерного моделирования являются:

- *метод молекулярной динамики*, основанный на законах классической механики [27, 37, 44, 45];
- метод *ab-initio* моделирования (моделирование из первых принципов), где силы межчастичного взаимодействия определяются через решение квантово-механических уравнений [46];
- *метод стохастической динамики*, который преимущественно используется для моделирования броуновского движения частиц (в коллоидном растворе) на основе стохастических дифференциальных уравнений [47];
- *метод Монте-Карло*, где моделирование осуществляется на основе стохастических численных методов и вероятностных распределений [48, 49].

Указанные методы позволяют определить траекторию движения частиц и отслеживать временную эволюцию многочастичной системы [27]. При этом можно проследить за движением всех частиц системы, что экспериментально выполнить практически не представляется возможным. Тра-

ектории частиц могут быть детерминированными или определяться на основе различных вероятностных параметров (или распределений) [49]. Здесь под термином «частицы» подразумеваются атомы, молекулы или ионы, из которых состоит система.

При изучении свойств реальных систем методами компьютерного моделирования применяются различные упрощения. Например, в случае идеального газа взаимодействие между частицами до их столкновения не учитывается, а рассматриваются лишь парные соударения. В твердых телах и жидкостях парные и трехчастичные корреляции учитываются лишь в пределах второй координационной сферы. В кристаллах используется идентичность свойств во всех направлениях (изотропность) и строгая регулярность кристаллической ячейки в пространстве (периодичность) [27, 37, 45]. В случае моделирования конденсированных систем необходимо учитывать взаимодействие большого числа частиц, где упрощение достигается за счет пренебрежения различными силами при расчете потенциальной энергии межчастичного взаимодействия (например, силами межчастичного взаимодействия на больших расстояниях, электростатическим взаимодействием).

как правило, сложности при реализации моделирования молекулярной динамики связаны с выбором модельного потенциала межчастичного взаимодействия, подходящего для исследуемой системы. Большинство реальных систем состоят из огромного числа частиц различных сортов, которые могут образовывать соединения со сложной структурой и геометрией, свойства которых сложно описать с помощью сферических парных или трехчастичных потенциалов. При этом большинство потенциалов позволяют рассматривать только ограниченную область фазовой диаграммы исследуемой системы. Поэтому задача, связанная с реконструкцией эффективных потенциалов межчастичного взаимодействия, адаптированных для изучения структурно-механических свойств конденсированных систем в широкой области фазовой диаграммы, является крайне важной [28, 29, 34].

Приведем некоторые основные преимущества и уникальные особенности метода молекулярной динамики:

1. Позволяет получить практически любую информацию об исследуемой системе и рассчитать термодинамические, структурные, механические, динамические, транспортные характеристики. Система, при этом, может находиться в твердом, жидком или в газообразном состояниях;

2. Достаточно несколько сотен или тысяч частиц, чтобы смоделировать и воспроизвести основные свойства модели реальной системы. Несмотря на возможные погрешности можно достаточно легко и быстро выполнить статистическую обработку результатов на основе серии различных (независимых) численных экспериментов;
3. Имеется прямая связь с моделью реальной системы и физическими свойствами, что является полезной для области материаловедения, а также для понимания природы вещества;
4. Имеется полный доступ к входным, текущим и выходным параметрам системы, которые можно контролировать, проверять и обрабатывать на любом этапе моделирования. Это делает моделирование полезным в сочетании с экспериментом и теорией;
5. Известны траектории движения, координаты и скорости всех частиц системы в любой момент времени, которые на эксперименте определить крайне сложно;

Метод молекулярной динамики не лишен от недостатков, к которым относятся:

- необходимость в корректном потенциале межчастичного взаимодействия для исследуемой системы. Как правило, потенциал взаимодействия позволяет задать основные свойства и поведение физической системы.
- необходимы существенные вычислительные ресурсы при моделировании систем больших размеров, состоящих из большого количества частиц. Расчеты сильно замедляются при выполнении большого количества вычислительных операций.

1.2 Моделирование равновесной молекулярной динамики

Развитие классического метода моделирования равновесной молекулярной динамики непосредственно связано с работами Б. Дж. Олдера и Т. Э. Уэйнрайта [50], которые моделировали свойства системы твердых сфер в различных агрегатных состояниях. В 1964 году А. Рахманом впервые были выполнены молекулярно-динамические расчеты для жидкого аргона на основе потенциала Леннард-Джонса с 864 атомами [44]. На

основе этого же потенциала в 1967 году Л. Верле рассчитал фазовую диаграмму для аргона [45]. В известной монографии М. П. Аллена и Д. Дж. Тилдесля [37] были системно изложены базовые алгоритмы метода молекулярной динамики, которые позволили наглядно продемонстрировать применимость этого метода как для самостоятельных исследований, так и для интерпретации экспериментальных результатов. Несмотря на то, что первые шаги к использованию метода молекулярной динамики были сделаны полвека назад, на сегодняшний день этот метод является весьма популярным [27].

Рассмотрим реализацию метода моделирования равновесной молекулярной динамики на примере простой модельной системы. В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из N идентичных частиц с одинаковой массой m , расположенных внутри симуляционной ячейки. В зависимости от условий решаемой задачи симуляционная ячейка может быть задана произвольной формой (например, кубической, сферической, ромбической). В случае трехмерной прямоугольной ячейки с длинами ребер L_x , L_y , L_z и объемом $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$ система будет характеризоваться численной плотностью $\rho_n = N/V$. На начальном этапе положения частиц внутри этой ячейки определяются либо произвольным образом, например, с помощью генератора случайных чисел, либо задаются в соответствии с геометрией кристаллической решетки (гранцентрированной кубической, гексагональной плотно упакованной, объемноцентрированной кубической и т. д.) [37].

В классическом равновесном случае моделирование молекулярной динамики сводится к решению уравнения движения Ньютона

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i, \quad (1)$$

где $\vec{r}_i = \vec{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ определяет координату i -ой частицы, \vec{F}_i – есть сила, действующая на частицу i со стороны остальных частиц. Величину \vec{F}_i можно определить через первую производную от потенциальной энергии

$$\vec{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial U(\vec{r}_{ij})}{\partial \vec{r}_i}, \quad (2)$$

где $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Для решения уравнений движения используются алгоритмы численного интегрирования. Например, одними из наиболее известных являются классические (стандартные) алгоритмы численного интегрирования уравнений движения А. Рахмана и Л. Верле [44, 45]. В алгоритме

Верле для определения положений частиц в момент времени $t + \Delta t$ используются координаты и скорости частиц в момент времени t , а также на предыдущем временном шаге $t - \Delta t$. Здесь Δt определяет шаг интегрирования уравнений движения. Алгоритм А. Рахмана используется в молекулярно-динамических расчетах с непрерывными потенциалами, где на первой стадии рассчитываются новые положения частиц. Далее численные значения скорости движения и координаты частиц обновляются с учетом их ускорения [44]. Однако в этом методе решение уравнений движения является менее точным.

В настоящее время наиболее эффективным методом численного интегрирования уравнений движения является так называемый *алгоритм Верле в скоростной форме* [51]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2}, \quad (3)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t/2) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t}{2}, \quad (4)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{\vec{F}_i}{m}, \quad (5)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \Delta t/2) + \vec{a}_i(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2}, \quad (6)$$

который позволяет рассчитать координаты и скорости движения частиц достаточно корректно. Здесь координаты частиц определяются на временном шаге $t + \Delta t$ (3), а скорости движения частиц рассчитываются на половинном шаге $t + \Delta t/2$ (4). В начальный момент времени ускорение частиц $\vec{a}_i(t)$ считается известным или равным нулю. На втором этапе вычисляются силы взаимодействия частиц и их ускорение $\vec{a}_i(t + \Delta t)$ для временного шага $t + \Delta t$ (5). Далее определяются скорости движения частиц на шаге $t + \Delta t$ (6).

При интегрировании уравнений движения достаточно важным является правильный выбор временного шага Δt . С одной стороны, величина Δt должна быть очень малой. С другой стороны, слишком малое значение не позволит охватить достаточный временной интервал, на котором система эволюционирует. Практика показывает, что величина Δt выбирается таким образом, чтобы за один временной шаг не происходило перекрывания частиц. Если моделирование физических процессов осуществляется при температурах, превышающих температуру плавления системы (например, процессы плавления твердого тела и кипения жидкости), то желательно использовать малые временные шаги (порядка

$\Delta t < 10^{-15}$ с). Для низкотемпературной области (например, при моделировании переохлажденных жидкостей, стекольных систем) можно использовать довольно большой шаг дискретизации. Однако следует иметь в виду, что при использовании чрезмерно больших значений Δt систему сложно привести в состояние термодинамического равновесия. С другой стороны, как было замечено выше, шаг Δt определяет реальное время наблюдения за системой. Поэтому при малых значениях величины Δt потребуется значительный объем вычислительных ресурсов. В большинстве случаев в ходе моделирования молекулярной динамики многочастичных систем, состоящих из сферически симметричных частиц, используется временной шаг $\Delta t \simeq 10^{-15}$ с [27, 37, 38].

Периодические граничные условия. Моделирование молекулярной динамики удобнее всего выполнить с использованием симуляционной ячейки кубической или прямоугольной формы с длинами сторон L_x , L_y и L_z [37]. В большинстве случаев размеры системы являются конечными. Поэтому в процессе моделирования могут возникнуть граничные эффекты, которые вносят искусственные корректировки в результаты расчетов. Это особенно заметно при рассмотрении фазовых переходов в небольших системах, состоящих из нескольких тысяч частиц. Например, при моделировании сдвиговой деформации могут нарушаться процессы протекания однородного зародышеобразования в переохлажденных жидкостях и стеклах [19, 22, 38]. В связи с этим, в случае моделирования равновесной молекулярной динамики используются так называемые *периодические граничные (краевые) условия* [27], суть которых заключается в следующем:

- Симуляционная ячейка транслируется по всем направлениям, образуя бесконечную решетку. В результате этого движение «образов» частиц, расположенных в соседних ячейках, происходит аналогичным образом, как и в основной ячейке;
- Частица, покидающая основную ячейку с одной стороны, попадает в нее в виде ее «образа» с противоположной грани ячейки. Таким образом, число частиц в системе остается постоянным.

Для кубической или прямоугольной системы периодические гранич-

ные условия выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \Delta x_{ij} > L_x, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} - L_x, \\
 \Delta x_{ij} < 0, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} + L_x, \\
 \Delta y_{ij} > L_y, & \quad \Delta y_{ij} = \Delta y_{ij} - L_y, \\
 \Delta y_{ij} < 0, & \quad \Delta y_{ij} = \Delta y_{ij} + L_y, \\
 \Delta z_{ij} > L_z, & \quad \Delta z_{ij} = \Delta z_{ij} - L_z, \\
 \Delta z_{ij} < 0, & \quad \Delta z_{ij} = \Delta z_{ij} + L_z.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Эти граничные условия применяются на каждом временном шаге моделирования. Размер моделируемой ячейки и число частиц необходимо выбирать таким образом, чтобы при использовании периодических граничных условий была возможность для образования идеальной кристаллической решетки в соответствии с фазовой диаграммой исследуемой системы. Например, для системы, образующей гранецентрированную кубическую решетку, число частиц определяется как $N = 4n_x n_y n_z$, а для простой кубической решетки $N = n_x n_y n_z$, где n_x , n_y , n_z – положительные целые числа [27, 37, 41].

Реализация метода моделирования молекулярной динамики состоит из следующих этапов:

1. Задается начальная конфигурация системы, параметры потенциала межчастичного взаимодействия, число частиц, размеры моделируемой системы, количество численных итераций и т. д.
 - *Применение периодических граничных условий.*
 - *Интегрирование уравнений движения на половинном временном шаге $t + \Delta t/2$, например, через скоростной алгоритм Верле.*
 - *Вычисление силы на основе заданного потенциала межчастичного взаимодействия.*
 - *На основе термостата и баростата (в зависимости от ансамбля) корректируются температура и давление системы.*
 - *Интегрирование уравнений движения на временном шаге $t + \Delta t$.*
 - *Вычисление термодинамических и кинетических параметров, характеризующих состояние системы (внутреннее давление, объем системы, потенциальная энергия, кинетическая энергия и т. д.).*

- *Полученная конфигурация системы сохраняется и цикл повторяется заданное число раз. Процесс моделирования может прерваться в любой момент, в зависимости от заданных условий и решаемой задачи.*
2. Статистическое усреднение и сохранение результатов моделирования.
 3. В зависимости от целей и задач моделирования, рассчитываются транспортные и структурные характеристики системы.

Представленные выше этапы являются общими и применимыми практически во всех равновесных и неравновесных молекулярно-динамических расчетах. Однако в зависимости от условий моделирования и решаемой задачи этот алгоритм может быть упрощен или дополнен другими расчетными этапами.

1.3 Реализация термостатирования и баростатирования

При моделировании на многочастичную систему могут накладываться дополнительные условия, которые позволяют учитывать взаимодействие этой системы с окружающей средой. В большинстве случаев моделирование молекулярной динамики реализуется в следующих статистических ансамблях:

1. Микрoканонический «NVE-ансамбль» – число частиц N , объем V и полная энергия E системы остаются постоянными. Здесь происходит обмен между потенциальной и кинетической энергиями системы.
2. Канонический «NVT-ансамбль» – помимо числа частиц и объема, постоянной величиной является температура T системы. В данном случае происходят эндо- и экзотермические процессы обмена энергии с термостатом.
3. Изобарический-изотермический «NPT-ансамбль» – температура T и давление P системы являются постоянными. Данный ансамбль наиболее приближен к реальным условиям, реализуемым в экспериментах, где кроме температуры учитывается давление. Здесь давление контролируется через баростат.

В случае NVT и NPT ансамблей на каждом временном шаге моделирования (или через определенный промежуток времени) необходимо определять мгновенные значения давления $P(t)$ и температуры $T(t)$ системы. При этом на основе некоторого заданного давления P_{ext} и температуры T_{ext} баростат и термостат корректируют траектории и скорости движения частиц, а также размеры симуляционной ячейки. Это способствует тому, что давление и температура исследуемой системы приближаются к своим заданным значениям [27, 37, 41, 52, 53].

Термостаты. Одним из основных термодинамических параметров, характеризующих состояние системы, является температура T . В реальных системах частицы активно взаимодействуют друг с другом, где постоянная температура удерживается за счет обмена энергии с окружающей средой. Однако при моделировании в NVT и NPT ансамблях учитывать такой обмен достаточно сложно. Поэтому для поддержания температуры в определенном заданном значении применяются алгоритмы термостатирования.

Термостаты позволяют фиксировать среднее значение температуры системы T с допустимыми флуктуациями вблизи некоторого значения T_{ext} , которое определяется задачей. Существует множество термостатов, наиболее популярными среди которых являются такие как метод масштабирования скоростей [52], термостаты Берендсена [53], Андерсена [54], Нозе-Гувера [55, 56].

Метод масштабирования скоростей, который предложен в 1971 году Л. В. Вудкоком [52], является наиболее удобным инструментом термостатирования. Предположим, что величина $T(t)$ определяет температуру многочастичной системы в момент времени t . Тогда разность между заданным и мгновенным значениями температуры $\Delta T(t) = T_{ext} - T(t)$ будет определяться следующим образом:

$$\Delta T(t) = \frac{m}{3Nk_B} \left[\sum_{i=1}^N (\lambda_{sc} \vec{v}_i)^2 - \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2 \right] \quad (8)$$

или

$$\Delta T(t) = [\lambda_{sc}^2 - 1]T(t), \quad (9)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Корректировка скорости движения частиц на каждом временном шаге Δt будет происходить на величину

$$\lambda_{sc} = \sqrt{\frac{T_{ext}}{T(t)}}. \quad (10)$$

В соотношении (10) мгновенное значение температуры не должно быть равным нулю. Поэтому на начальном этапе моделирования скорости движения частиц должны быть заранее заданы.

Термостат Берендсена, предложенный в 1984 году, имитирует теплообмен с источником тепловой энергии [53]. В этом случае скорости движения частиц масштабируются на каждом временном шаге через параметр

$$\lambda_B = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{Q_T^{(B)}} \left(\frac{T_{ext}}{T(t)} - 1 \right)}, \quad (11)$$

где $Q_T^{(B)}$ определяет интенсивность взаимодействия системы с термостатом [53]. С ростом значения параметра $Q_T^{(B)}$ флуктуации температуры вблизи заданного значения T_{ext} уменьшаются. В противном случае взаимодействие системы с термостатом уменьшается, что может привести к существенным температурным флуктуациям.

Термостат Нозе-Гувера реализуется через введение искусственных координат и импульсов частиц, которые связаны через параметр $Q_T^{(NH)}$ [55, 56]. Термостат использует дополнительные степени свободы, которые интегрированы вместе с обычными уравнениями движения. Таким образом, происходит обмен кинетической энергии между системой и тепловым резервуаром (или термостатом). Отклонение температуры от заданного значения T_{ext} корректируется через параметр

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{Q_T^{(NH)}} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - 3Nk_B T_{ext} \right), \quad (12)$$

где $Q_T^{(NH)}$ определяет интенсивность взаимодействия термостата Нозе-Гувера с системой.

При использовании термостата Нозе-Гувера уравнения движения частиц записываются следующим образом:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (13)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \lambda\vec{p}. \quad (14)$$

Энергия поступает в систему некоторыми порциями, что может привести к периодическим колебаниям температуры. При больших значениях параметра $Q_T^{(NH)}$ осцилляции температуры уменьшаются. Однако малые значения $Q_T^{(NH)}$ могут привести к выраженным температурным флуктуациям. В большинстве случаев значение параметра $Q_T^{(NH)}$ выбирается

из области значений от $0.1\epsilon\tau^2$ до $10^3\epsilon\tau^2$, представленных в леннард-джонсовских единицах ¹, в то время как оптимальное значение (для трехмерной системы) определяется через соотношение

$$Q_T^{(NH)} \simeq \frac{6Nk_B T_{ext}}{\omega^2}, \quad (15)$$

где ω^2 – есть так называемая внутренняя частота колебаний частиц системы (например, для системы Леннард-Джонса с ГЦК-решеткой $\omega^2 \simeq 114\tau^{-2}$) [55].

Баростаты. Численное моделирование многочастичной системы при внешнем давлении преимущественно осуществляется в NPT-ансамбле. Здесь давление системы может удерживаться вблизи некоторого заданного значения P_{ext} с помощью баростатов, наиболее удобными в реализации среди которых являются баростат Андерсена [54], Паринелло-Рахмана [57], Берендсена [53] и Нозе-Гувера [56].

Баростат Берендсена (также как и термостат Берендсена) использует принцип локального возмущения [53], где скорость изменения давления системы определяется соотношением

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{Q_P^{(B)}} [P_{ext} - P(t)]. \quad (16)$$

Здесь параметр $Q_P^{(B)}$ определяет интенсивность взаимодействия баростата с системой. Величина P_{ext} характеризует внешнее давление (давление баростата), $P(t)$ – есть мгновенное значение внутреннего давления системы.

Корректировка размера (или плотности) системы и координат частиц осуществляется через масштабирующий фактор ξ_B , который связан с изотермической сжимаемостью β_T через соотношение

$$\xi_B = \frac{\beta_T}{3Q_P^{(B)}} [P(t) - P_{ext}]. \quad (17)$$

В случае равновесной молекулярной динамики при использовании баростата Берендсена уравнения движения записываются следующим образом:

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p} - m\xi_B \vec{r}, \quad (18)$$

¹В данной книге используются стандартные леннард-джонсовские единицы измерения физических величин: σ – эффективный диаметр частицы; ϵ – единица энергии, которая соотносится с глубиной ямы парного потенциала межчастичного взаимодействия; $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ – единица времени, где m – есть масса частицы; температура T измеряется в единицах ϵ/k_B , где k_B – постоянная Больцмана; давление P в единицах ϵ/σ^3

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}. \quad (19)$$

Изменение объема системы будет определяться соотношением [27, 37]

$$\Delta V = 3\xi_B V \Delta t. \quad (20)$$

Следует отметить, что баростат Берендсена можно использовать в случае изотропного и анизотропного сжатия. В первом случае масштабирование координат всех частиц и объема системы выполняется по всем направлениям одинаково. Во втором случае масштабирование происходит в направлении приложенного давления [38].

При использовании *баростата Нозе-Гувера* в уравнения движения вводится дополнительный множитель ξ , который определяется через соотношение

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V}{Q_P^{(NH)}} [P(t) - P_{ext}]. \quad (21)$$

Здесь

$$Q_P^{(NH)} \propto 30N \left(\frac{V^{1/3}}{\pi} \right)^2, \quad (22)$$

где N – число частиц системы объемом V . В итоге уравнения движения принимают следующий вид:

$$m \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{p} + m\xi\vec{r}, \quad (23)$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} - \xi\vec{p}. \quad (24)$$

Объем системы будет масштабироваться через соотношение (20).

Баростат Нозе-Гувера допускает флуктуации давления вблизи заданного значения P_{ext} . Поэтому для систем с малым числом частиц (от $N \simeq 100$ до 1000 частиц) используются малые значения параметра $Q_P^{(NH)}$. Баростат Нозе-Гувера можно использовать при моделировании систем, испытывающих внешние деформирующие воздействия (например, сдвиговую деформацию, растяжение, сжатие), а также при рассмотрении фазовых переходов, связанных с плавлением, конденсацией, кристаллизацией [19, 58] и т. д.

1.4 Неравновесная молекулярная динамика

Многие физические процессы, происходящие в природе, являются неравновесными и необратимыми. Поэтому системы, находящиеся в состоянии

термодинамического (а также механического) равновесия представляют собой некую идеализацию, которая помимо прочего позволяет изучать механизмы, сопутствующие тем или иным неравновесным ситуациям [37, 38, 59, 60]. Начиная со второй половины XX века были развиты методы моделирования неравновесной молекулярной динамики (nonequilibrium molecular dynamics – NEMD), которые с 1970 года стали активно использоваться для изучения неравновесных термодинамических и механических процессов. Некоторые обсуждения методов NEMD представлены в монографии [37]. Основным этапом становления неравновесной молекулярной динамики можно связывать с 1990 годом, когда была издана монография Д. Дж. Эванса и Г. Морриса «*Статистическая механика неравновесных жидкостей*», в которой впервые представлен набор методов моделирования неравновесных процессов, включая теории линейного и нелинейного откликов [38]. Метод NEMD моделирования с успехом применяется при изучении механизмов распространения ударных волн в твердых телах [61], фильтрации и разделении смесей [62], ламинарных потоков вязкой жидкости между двумя параллельными пластинами (сдвиг Куэтта) [63] и т. д. Также этот метод позволяет моделировать процессы структурного упорядочения в переохлажденных жидкостях и стеклах, где фазовый переход индуцируется внешним однородным или неоднородным сдвиговым воздействием [12, 17, 18].

Рассмотрим более подробно реализацию внешнего однородного сдвига в моделировании неравновесной молекулярной динамики. При однородном сдвиге частицы системы подвергаются внешнему воздействию в некотором заданном направлении с одинаковой силой или сдвиговой скоростью. Предположим, что исследуемая система состоит из N частиц, расположенных в кубической ячейке с длинами ребер L_x , L_y и L_z . По направлению оси Ox система подвергается однородному сдвиговому воздействию со стороны внешних деформирующих сил. Однородный сдвиг задается через так называемый Sllod алгоритм, который базируется на уравнениях движения следующего вида [59, 63]:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m} + \dot{\gamma} y_i \vec{e}_x, \quad (25)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i - \dot{\gamma} p_{yi} \vec{e}_x, \quad (26)$$

где $\dot{\gamma}$ – есть скорость сдвига ($i = 1, 2, \dots, N$). Схематичное изображение реализации однородного сдвига показано на рисунке 1.

Для избежания нежелательных эффектов, связанных с конечным размером моделируемой системы, в процессе однородного сдвига совместно

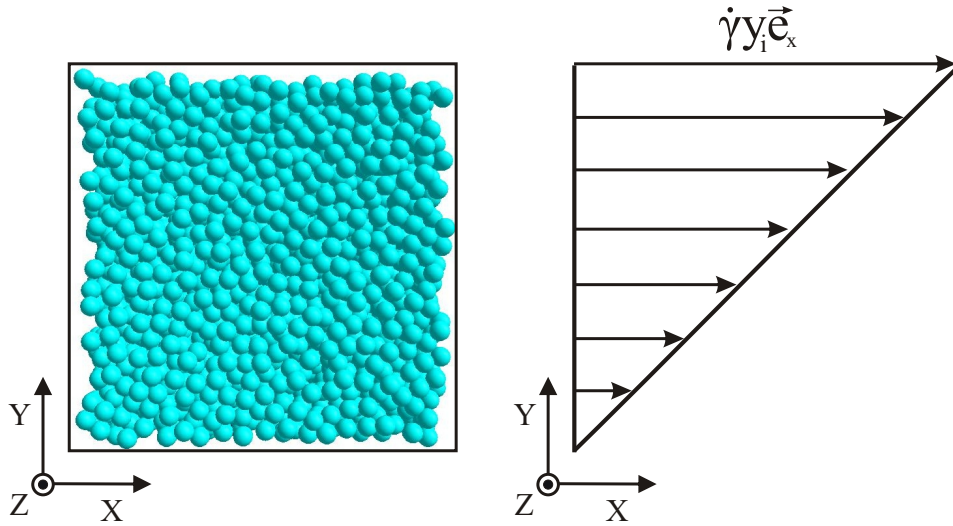


Рис. 1: Схематичное изображение реализации однородного сдвига со скоростью $\dot{\gamma} y_i \vec{e}_x$ через Sllod алгоритм. Слева показана конфигурация многочастичной системы. Справа представлена схема, показывающая деформацию системы по направлению оси OX вследствие внешнего сдвигового воздействия.

с Sllod уравнениями движения (25) и (26) используются периодические граничные условия А. В. Лиза и С. Ф. Эдвардса (Lees-Edwards boundary conditions) [60, 64]:

$$\begin{aligned}
 \Delta x_{ij} > L_x, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} - L_x, \\
 \Delta x_{ij} < 0, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} + L_x, \\
 \Delta y_{ij} > L_y, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} - \dot{\gamma} \cdot L_y \Delta t, \\
 \Delta y_{ij} < 0, & \quad \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} + \dot{\gamma} \cdot L_y \Delta t, \\
 \Delta y_{ij} > L_y, & \quad \Delta y_{ij} = \Delta y_{ij} - L_y, \\
 \Delta y_{ij} < 0, & \quad \Delta y_{ij} = \Delta y_{ij} + L_y, \\
 \Delta z_{ij} > L_z, & \quad \Delta z_{ij} = \Delta z_{ij} - L_z, \\
 \Delta z_{ij} < 0, & \quad \Delta z_{ij} = \Delta z_{ij} + L_z.
 \end{aligned} \tag{27}$$

Таким образом, симуляционная ячейка транслируется по всем направлениям пространства, где потоковое и собственное движение «образов» частиц происходит аналогичным образом, как и в основной ячейке. Частица, покидающая основную ячейку по направлению осей OX и OZ , входит в ячейку с противоположной стороны. Частица, покидающая ячейку по градиентному направлению (ось OY), входит с противоположной стороны, сдвигаясь на величину $\dot{\gamma} \cdot L_y \Delta t$. В итоге при использовании уравнений (25) и (26) совместно с периодическими граничными условиями Лиз-Эдвардса однородный сдвиг будет формировать линейный профиль скорости $|\vec{v}_x(y)|$ по градиентному направлению [19, 60].

Также при реализации NVT и NPT ансамблей однородное сдвиговое воздействие не должно оказывать влияние на температуру системы. В противном случае это может привести к «перегреву» системы и скачкообразному изменению скоростей движения частиц. Поэтому при определении мгновенной температуры системы $T(t)$ величина $\dot{\gamma}y_i\vec{e}_x$ вычитается от компоненты скорости v_x на протяжении всего времени моделирования:

$$T(t) = \frac{m}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i - \dot{\gamma}y_i\vec{e}_x)^2. \quad (28)$$

1.5 Потенциалы межчастичного взаимодействия

Одной из важных этапов моделирования молекулярной динамики является правильный выбор потенциала межчастичного (межатомного или межмолекулярного) взаимодействия. Потенциал должен правильно отражать основные свойства исследуемой системы и характеризовать его физическую природу. От этого зависит корректность и точность полученных результатов. При этом потенциал должен быть достаточно простым и удобным, а также содержать минимальное количество свободных (подгоночных) параметров.

В настоящее время разработано множество потенциалов, которые позволяют рассчитать энергию и силу взаимодействия частиц различных систем, начиная от простых атомарных и заканчивая сложными молекулярными. В случае классических одноатомных систем, взаимодействие частиц описывается через парные потенциалы, которые в основном получены аналитическими методами. Например, модельный потенциал Юкавы (или экранированный кулоновский потенциал) [65], потенциал Морзе [66], хорошо известный потенциал Леннард-Джонса для инертных газов [67] и т. д.

Следует отметить, что парные потенциалы плохо описывают межатомные взаимодействия в более сложных многочастичных системах, например, в металлах, сплавах и полупроводниках. Причиной тому является наличие коллективного воздействия со стороны остальных (соседних) атомов. Поэтому используются многочастичные потенциалы, содержащие большое число подгоночных параметров и функций, задающих равновесные и структурно-динамические свойства моделируемой системы. В качестве примера можно привести потенциал погруженного атома (Embedded Atom Method – EAM), где учитывается плотность электронного облака в металлах [68], потенциал Терсофа для полупроводни-

ков [69], потенциал Джугутова [70] и т. д.

Большинство потенциалов зависят от размера атомов или молекул. Однако при рассмотрении сложных молекулярных систем используются многочастичные потенциалы, где кроме парного взаимодействия учитывается взаимная ориентация и расположение атомов друг относительно друга. Примерами являются: атомистические модели потенциалов SPC и SPC/E (simple point charge), TIP3P и TIP4P (transferable intermolecular potential with three/four points) для воды, где она рассматривается как смесь атомов кислорода и водорода [71, 72]; потенциал Стиллинжера-Вебера для полупроводникового кремния, германия [73, 74].

Потенциал Леннард-Джонса (LJ) – простая модель парного взаимодействия частиц, предложенная в 1924 году Д. Э. Леннард-Джонсом, которая достаточно точно воспроизводит свойства реального взаимодействия в таких системах как инертные газы [67]. Потенциал Леннард-Джонса имеет вид

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U(r_{cut}), \quad r \leq r_{cut}. \quad (29)$$

Здесь r_{ij} характеризует расстояние между i и j частицами. Более общий вид этого потенциала (n - m Lennard-Jones potential) имеет вид [75]

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{\left(\frac{m}{n-m} \right)} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m \right] - U(r_{cut}), \quad (30)$$

где $n > m$ (в случае потенциала LJ $n = 12$ и $m = 6$). Первое слагаемое в выражении (29), $\epsilon[\sigma/r_{ij}]^{12}$ характеризует энергию отталкивания между частицами, а второе слагаемое, $-\epsilon[\sigma/r_{ij}]^6$ – энергию притяжения между ними. Таким образом, потенциал LJ имеет минимум в точке $r_{min} = \sigma\sqrt[6]{2}$ (см. рисунок 2). На расстоянии $r_{ij} \simeq 2.5\sigma$ энергия взаимодействия составляет малое значение, равное $\approx -0.063\epsilon$. Поэтому LJ-потенциал «обрезается» на расстоянии $r_{cut} > 2.5\sigma$ и сдвигается на величину $-U(r_{cut})$.

Для бинарных систем, состоящих из сферически симметричных частиц α и β сортов, выражение для LJ-потенциала имеет вид

$$U_{bLJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - U_{bLJ}(r_{cut}). \quad (31)$$

Параметры $\epsilon_{\alpha\beta}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$ характеризуют перекрестное взаимодействие между компонентами и определяются на основе так называемых правил смешивания. Например, полуэмпирические комбинационные правила смешивания Лоренца-Бертло [76–78]

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}}, \quad (32)$$

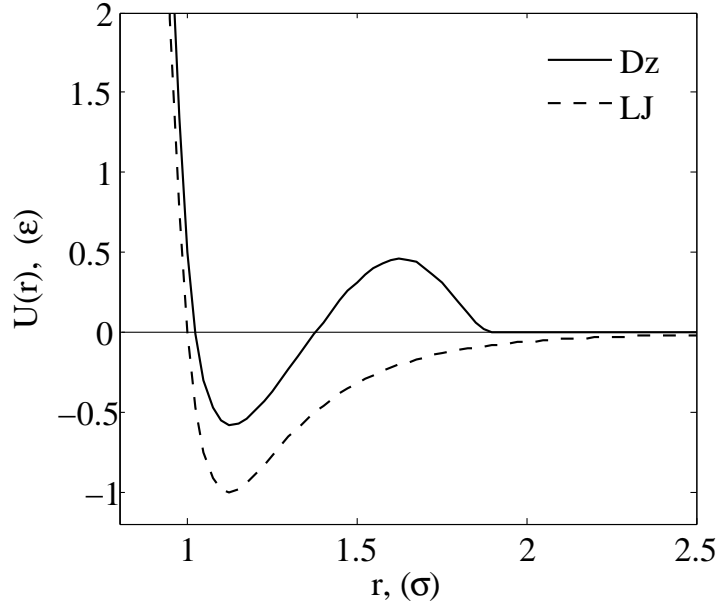


Рис. 2: Сферические парные потенциалы Леннарда-Джонса (LJ) и Джугутова (Dz).

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}}{2}. \quad (33)$$

Эти правила смешивания используются при моделировании бинарных систем, например, смесей инертных газов Ar, Kr, Xe с различными углерод и водородсодержащими соединениями, HF-H₂O, H₂O-CO [40, 79–81]. В качестве примера можно привести бинарную систему Ванстрема, где энергия связи и размеры частиц различных сортов подбираются на основе правил смешивания (32) и (33): $\sigma_{\alpha\alpha} = 1.0\sigma$, $\sigma_{\beta\beta} = 0.8\sigma$, $\sigma_{\alpha\beta} = 0.9\sigma$ и $\epsilon_{\alpha\alpha} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{\beta\beta} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{\alpha\beta} = 1.0\epsilon$ [80].

Бинарная система Коба-Андерсена, предложенная в 1995 году для моделирования свойств различных смесей газов (например, таких как Ar-CH₄, Xe-CF₄, CO-C₂H₆), характеризуется следующими параметрами: $\sigma_{\alpha\alpha} = 1.0\sigma$, $\sigma_{\beta\beta} = 0.88\sigma$, $\sigma_{\alpha\beta} = 0.8\sigma$ и $\epsilon_{\alpha\alpha} = 1.0\epsilon$, $\epsilon_{\beta\beta} = 0.5\epsilon$, $\epsilon_{\alpha\beta} = 1.5\epsilon$ [79]. Система Коба-Андерсена и Ванстрема хорошо аморфизуются. Их используют для моделирования стеклования и кристаллизации в сплавах Ni₈₀P₂₀, MgZn₂, CsCl [80] и т. д.

Потенциал Джугутова (Dz) был предложен в 90-е годы XX века для моделирования свойств аморфных систем [70]. Этот потенциал используется для воспроизведения структурных характеристик свинца (Pb), а также для исследования процессов образования стабильной квазикристаллической фазы в системах V₃Ni₂, V₁₅Ni₁₀Si [82–84].

Потенциал Джугутова имеет следующий вид [83, 84]

$$U_{Dz}(r_{ij}) = \Phi_1(r_{ij}) + \Phi_2(r_{ij}), \quad (34)$$

где

$$\Phi_1(r_{ij}) = A \left[\left(\frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-m} - B \right] \exp \left(\frac{c}{r_{ij} - a} \right) \Theta(a - r_{ij}), \quad (35)$$

$$\Phi_2(r_{ij}) = B \exp \left(\frac{d}{r_{ij} - b} \right) \Theta(b - r_{ij}). \quad (36)$$

Численные значения параметров Dz-потенциала представлены в таблице 1. Величина Φ_1 характеризует энергию отталкивания на малых расстояниях с характерной потенциальной ямой при $r_{ij} \simeq 1.13\sigma$ и $\epsilon = -0.581$ (см. рисунок 2). Вклад Φ_2 определяет энергию взаимодействия вблизи первой координационной сферы с максимумом потенциальной энергии на расстоянии $r_{ij} \simeq 1.63\sigma$, высота которого составляет $\simeq 0.46\epsilon$. Следует отметить, что наличие узкого первого минимума в потенциале Джугутова может препятствовать формированию квазикристаллической структуры. Поэтому потенциал Джугутова имеет m-Dz модификацию с более широкой потенциальной ямой, чем в оригинальной версии. Этот тип потенциала, в свою очередь, позволяет моделировать процессы образования кристаллических кластеров в стеклах с политетраэдрической и икосаэдрической решетками [85].

Таблица 1: Численные значения параметров Dz и m-Dz потенциалов.

Модель	A	B	a	b	c	d	m
Dz	5.82	1.28	1.87	1.94	1.1	0.27	16
m-Dz	3.00	2.109	1.65	1.94	0.52	0.55	4

Трехчастичный потенциал Стиллинжера-Вебера (SW). Данный потенциал был предложен в 1985 году для изучения свойств полупроводникового кремния, а также для численного моделирования процессов образования тетраэдрических структур в твердых телах и жидкостях [73]. Существует множество модификаций SW-потенциала применительно к германию (Ge), железу (Fe), никелю (Ni), соединениям Si-O-Cl и Si-O-F [86, 87].

Потенциал Стиллинжера-Вебера состоит из суммы двух вкладов – парного ϕ_2 и трехчастичного ϕ_3 :

$$U_{SW} = \sum_{i,j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (37)$$

где θ_{ijk} определяет угол между частицами i , j и k . Выражение для пар-

ного вклада имеет вид

$$\phi_2(r_{ij}) = A\epsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^q \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - r_{cut}} \right). \quad (38)$$

Выражение для трехчастичного вклада может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \\ = \lambda\epsilon [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0ijk}]^2 \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ij} - r_{cut}} \right) \exp \left(\frac{\gamma\sigma}{r_{ik} - r_{cut}} \right). \end{aligned} \quad (39)$$

Параметры A , B , p , q , λ , γ , θ_{0ijk} задаются таким образом, чтобы потенциал мог воспроизводить структурно-динамические свойства исследуемой системы максимально приближенно к реальным условиям. В зависимости от типа исследуемой системы и решаемых задач эти параметры определяются на основе экспериментальных данных или аналитическими методами. Наличие угловой зависимости в выражении (39) позволяет учитывать структурные характеристики системы: например, образование тетраэдрической структуры в кристаллическом кремнии. В качестве примера в таблице 2 представлены численные значения параметров SW-потенциала для Si, Ge и одноатомной (mW) модели воды [73, 74, 87].

Таблица 2: Численные значения параметров потенциала Стиллинжера-Вебера для Si, Ge, а также для mW-модели воды.

Параметры	Si	Ge	mW
A	$\simeq 7.049$	$\simeq 7.049$	$\simeq 7.049$
B	$\simeq 0.602$	$\simeq 0.602$	$\simeq 0.602$
p	4	4	4
q	0	0	0
λ	21	31	23.15
γ	1.2	1.2	1.2
θ_{0ijk}	109.47°	109.47°	109.47°
σ	$\simeq 2.095 \text{ \AA}$	$\simeq 2.18 \text{ \AA}$	$\simeq 2.39 \text{ \AA}$
ϵ	$\simeq 2.168 \text{ eV}$	$\simeq 1.93 \text{ eV}$	$\simeq 0.268 \text{ eV}$

Потенциал Стиллинжера-Вебера является короткодействующим, где усечение осуществляется на расстоянии $r_{cut} = 1.8\sigma$. К недостаткам можно отнести наличие большого количества подгоночных параметров (в SW потенциале их число равно 7) и использование больших вычислительных ресурсов.

1.6 Эффективные потенциалы. Методы параметризации

Большое количество имеющихся на сегодняшний день потенциалов межчастичного взаимодействия получены аналитическими методами. Их параметризация осуществляется на основе экспериментальных данных и через квантово-механические расчеты [88]. Однако области применения потенциалов сильно ограничены и, в основном, зависят от типа исследуемой системы, а также от агрегатного состояния. Например, потенциал Стиллинжера-Вебера хорошо воспроизводит свойства одноатомной модели воды в области температур от $T \simeq 0^\circ\text{C}$ до $T \simeq 100^\circ\text{C}$. Подтверждением тому служит расхождение в результатах моделирования и эксперимента на (ρ, T) -диаграмме воды (где ρ – плотность) при температурах $T < 0^\circ\text{C}$ и $T > 100^\circ\text{C}$ [28, 29, 74]. Кроме того, из-за наличия узкой потенциальной ямы потенциал Джугутова может быть непригодным для моделирования систем, образующих политетраэдрические и икосаэдрические упорядоченные структуры [82, 83]. Поэтому большинство потенциалов межчастичного взаимодействия имеют модификации (например, потенциалы Dz и m-Dz, SW и mW-SW). Здесь возникает задача, связанная с разработкой потенциалов и их параметризацией. Решение этой задачи может быть найдено на основе усовершенствования алгоритмов реконструкции эффективных потенциалов межчастичного взаимодействия. Такие потенциалы содержат некоторое количество подгоночных параметров, которые могут быть рассчитаны на основе данных моделирования и эксперимента: функции радиальной распределения частиц, статического структурного фактора, углового распределения частиц и т. д.

Существуют две наиболее известные подходы, которые используются для реконструкции и параметризации эффективных потенциалов межчастичного взаимодействия:

1. Подход, основанный на обратном методе Монте-Карло (reverse Monte-Carlo – RMC), реализуется через минимизацию энергии системы с последующей реконструкцией потенциала межчастичного взаимодействия на основе некоторой заданной конфигурации системы. Например, в работах А. П. Любарцева этот метод использовался при конструировании эффективного потенциала для водного раствора соли NaCl [88]. Основным преимуществом RMC-метода является высокая производительность при использовании большого числа частиц. Однако этот метод можно использовать преимущественно для

моделирования газообразной фазы. При рассмотрении конденсированных систем RMS-метод может привести к погрешностям, в частности, при расчете энергии системы [88, 89].

2. Подход, реализуемый в рамках метода молекулярной динамики, является более универсальным и корректным по сравнению с RMS-методом. Здесь расчет энергии межчастичного взаимодействия осуществляется на основе некоторого известного аналитического выражения с конечным числом подгоночных параметров (например, это может быть потенциал Леннард-Джонса, Стиллинжера-Вебера) [89]. Параметризация эффективного потенциала происходит в процессе моделирования равновесной молекулярной динамики. Через определенный промежуток времени выполняется корректировка параметров и сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными (преимущественно через функцию радиального распределения частиц или статический структурный фактор) [88, 89].

На примере второго подхода рассмотрим более подробно результаты, полученные при реконструкции крупнозернистого модельного эффективного потенциала для жидкой воды. В качестве исходного аналитического выражения выбран потенциал Стиллинжера-Вебера (37), где параметры A , B , p , q , λ и γ взяты в качестве подгоночных. Значения этих параметров корректируются через сопоставление функций радиального распределения, полученных через моделирование и эксперимент [90]. Рассматривается температурная область $273 \text{ K} \leq T \leq 373 \text{ K}$ при давлении 1 атм.

На рисунке 3 изображены функции радиального распределения частиц $g(r)$, полученные из моделирования и эксперимента. Значения параметров эффективного потенциала корректируются таким образом, чтобы функции $g(r)$ моделирования и эксперимента имели наилучшее согласие друг с другом. Из рисунка видно, что эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, полученными В. Молинерой и Е. Б. Мур для одноатомной mW-модели воды [28, 29, 74]. Таким образом, показано, что в одноатомной mW-модели используются оптимальные значения параметров потенциала, что позволяет корректно воспроизвести структурные характеристики жидкой воды в рассмотренной температурной области (см. таблицу 3) [2, 28, 74].

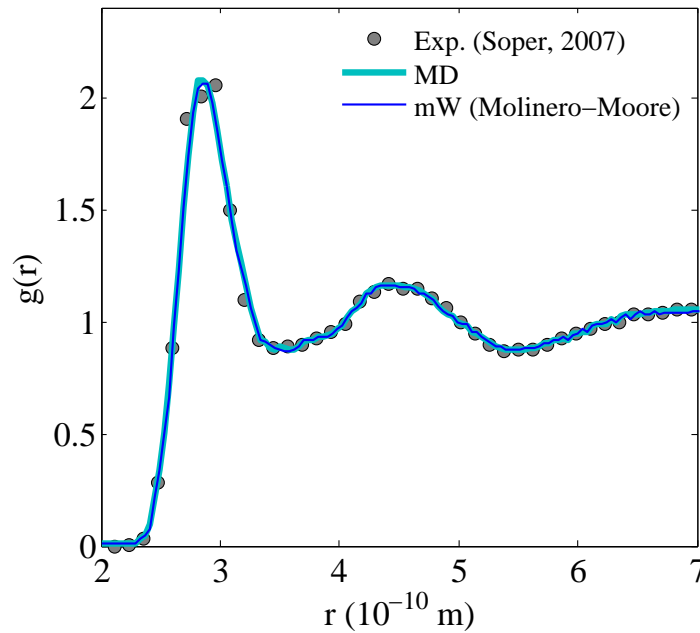


Рис. 3: Функции радиального распределения частиц, полученные на основе экспериментальных данных (Exp.), из результатов моделирования для крупнозернистой модели воды (MD) и данные, полученные для одноатомной модели воды (mW) в работе [28, 74] при температуре $T = 293$ K и давлении 1 атм.

1.7 Монте-Карло моделирование

В отличие от классической молекулярной динамики в Монте-Карло моделировании используются стохастические численные методы [49]. С помощью этих методов искомые физические величины представляются в виде вероятностных характеристик. Далее эти характеристики приближенно определяются путем статистической обработки результатов моделирования. При этом траектории движения частиц системы заранее неизвестны и определяются через вероятностные характеристики (например, через распределение скоростей) с учетом условий стационарности и эргодичности случайных процессов (т.е. эволюция системы не зависит от начальных условий).

Существует множество модификаций метода Монте-Карло в зависимости от области исследования и поставленной задачи. Например, классическое Монте-Карло моделирование применяется для определения термодинамических свойств системы (например, минимальной потенциальной энергии) на основе вероятностных распределений, в частности, классического распределения Больцмана [48, 49]. Данный метод также используется для решения различного рода математических и геометрических задач в численном моделировании (например, при расчете объема

Таблица 3: Численные значения параметров потенциала Стиллинджера-Вебера для крупнозернистой модели воды: (mW) – расчеты, выполненные в работах [28, 74]; (mW-mod) – данные, полученные в ходе реконструкции эффективного потенциала.

Параметры	mW	mW-mod
A	$\simeq 7.049$	7.113 ± 0.45
B	$\simeq 0.602$	0.617 ± 0.08
p	4	4
q	0	0
λ	23.15	22 ± 2
γ	1.2	1.25 ± 0.1

системы, конфигурации частиц на основе генератора случайных чисел). Квантовое Монте-Карло моделирование используется для вычисления квантово-механической энергии и волновой функции системы на основе уравнения Шредингера [91].

В качестве примера приведем алгоритм Монте-Карло моделирования для минимизации энергии модельной системы:

1. Исходная конфигурация частиц задается генератором случайных чисел. Далее вычисляется потенциальная энергия системы U_0 на основе некоторого эффективного потенциала.
2. Случайным образом меняются траектории движения частиц. Далее определяется потенциальная энергия U_1 для полученной новой конфигурации системы.
3. Если разность потенциальных энергий $\Delta U \leq 0$ ($\Delta U = U_1 - U_0$), то новая конфигурация частиц принимается. В противном случае (если $\Delta U > 0$) новая конфигурация системы принимается с вероятностью $w = \exp[-\Delta U/(k_B T)]$ при $w > R$ (где $R \in [0, 1]$ – есть некоторое число, полученное генератором случайных чисел).

Среднее значение любой физической величины $\langle A(x) \rangle$ можно определить через выражение

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(x) P(x) dx}{\int_{\Omega} P(x) dx}, \quad (40)$$

где $P(x)$ – есть ненормированная плотность вероятности M -мерного вектора в области фазового пространства Ω . Больцмановский фактор $P(x)$

есть

$$P(x) = \exp \left\{ -\frac{\Delta U}{k_B T} \right\}. \quad (41)$$

Здесь ΔU – полная конфигурационная энергия, которая определяется через разность энергий предыдущей и новой конфигураций системы. При условии малости элемента объема выражение (40) можно приближенно переписать в виде

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(x_i) w_i, \quad (42)$$

где вероятность w_i определяется в соответствии с так называемым критерием Метрополиса [49]:

$$w_i = \frac{P(x_i)}{\sum_j P(x_j)}. \quad (43)$$

Таким образом, в методе Монте-Карло моделирования построение конфигурации системы осуществляется через случайные перегруппировки частиц. Каждая новая конфигурация либо принимается, либо отвергается с вероятностью w , которая пропорциональна больцмановскому фактору $\exp[-\Delta U/(k_B T)]$. При нахождении статистических характеристик системы усреднение по количеству частиц соответствует усреднению по времени (условие эргодичности случайного процесса). При этом вероятностные характеристики не изменяются во времени (условие стационарности). Следует отметить, что при выполнении этих условий метод Монте-Карло моделирования пригоден при любом виде межчастичного взаимодействия и применяется для решения большого количества задач. Например, при изучении свойств модельной Бозе-Ферми смеси, для расчета энергии диссоциации димеров воды, при исследовании роста тонких магнитных пленок, моделировании биомолекул (пептидов, протеинов) [92, 93] и т. д.

Глава 2. Структурно-динамические характеристики системы

2.1 Введение

Результаты молекулярно-динамических расчетов, как правило, интерпретируются после выполнения усреднения или процедуры статистической обработки. Характеристики системы, определяемые из результатов моделирования могут быть статическими и динамическими. В первом случае определяются равновесные свойства системы, например, температура, давление, потенциальная энергия. Во втором случае определяются, например, временные корреляционные функции, которые представляются как функции от времени.

Предположим, что имеется некоторая динамическая переменная $A(t)$. Среднее значение этой величины будет определяться усреднением по времени через различные траектории, генерируемые в ходе моделирования молекулярной динамики:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t A(t) dt. \quad (44)$$

Здесь t_0 и t – есть время начала и завершения молекулярно-динамических расчетов. Следует отметить, что хорошее усреднение достигается при больших временах t . В дискретном виде выражение (44) записывается в следующей форме

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i), \quad (45)$$

где M – есть количество временных шагов, ($t_i = t_{i-1} + \Delta t$, где $i = 1, 2, \dots, M$).

2.2 Кинетическая, потенциальная и полная энергии системы

Кинетическая энергия. Рассмотрим систему, состоящую из N идентичных частиц, взаимодействующих друг с другом внутри симуляционной ячейки. Предположим, что масса всех частиц одинакова и равна m . Каждая частица системы будет обладать импульсом \vec{p} и двигаться с некоторой скоростью $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$. В этом случае кинетическая энергия – величина, характеризующая энергию движения частиц системы в момент времени t , будет определяться выражением

$$E_k(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2(t)}{2m} \quad (46)$$

или

$$E_k(t) = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N (v_{xi}^2(t) + v_{yi}^2(t) + v_{zi}^2(t)). \quad (47)$$

Среднюю кинетическую энергию системы можно определить через усреднение по времени в некотором временном отрезке

$$\bar{E}_k = \frac{1}{t - t_0} \frac{m}{2} \int_{t_0}^t E_k(t) dt \quad (48)$$

или

$$\bar{E}_k = \left\langle \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2(t) \right\rangle, \quad (49)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по времени. Подобным образом можно определить среднюю кинетическую энергию отдельной частицы или группы частиц.

Потенциальная энергия представляет собой энергию взаимодействия частиц системы и определяется потенциалом межчастичного взаимодействия. Например, в случае парного изотропного потенциала Леннарда-Джонса (29) потенциальная энергия i -ой частицы в момент времени t определяется следующим образом

$$u_i(t) = 4\varepsilon \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}(t)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}(t)} \right)^6 \right], \quad (50)$$

где $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ – есть расстояние между частицами i и j , величины ε и σ являются параметрами потенциала,

характеризующие глубину и положение потенциальной ямы. Мгновенное значение потенциальной энергии всей системы $E_p(t)$ определяется как сумма потенциальных энергий отдельных частиц

$$E_p(t) = \sum_{i=1}^N u_i(t). \quad (51)$$

Средняя потенциальная энергия всей системы определяется выражением

$$\bar{E}_p = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t E_p(t) dt, \quad (52)$$

или

$$\bar{E}_p = \left\langle \sum_{i=1}^N u_i(t) \right\rangle, \quad (53)$$

через усреднение по различным молекулярно-динамическим итерациям, полученным в различные моменты времени.

Полная энергия системы. Рассмотрим систему, состоящую из N идентичных и взаимодействующих друг с другом частиц с одинаковой массой m . Полная энергия системы определяется в виде суммы кинетической и потенциальной энергий системы через выражение

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(\vec{r}_{ij}). \quad (54)$$

С учетом (46) и (51) из (54) можно получить выражение для расчета мгновенного значения полной энергии системы

$$H(t) = E_k(t) + E_p(t), \quad (55)$$

которая определяется как сумма потенциальной и кинетической энергий системы в момент времени t . Среднее значение полной энергии системы определяется следующим образом

$$\bar{H} = \bar{E}_k + \bar{E}_p, \quad (56)$$

используя выражения (48) и (52).

2.3 Температура и давление

Температура – есть средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу системы. Мгновенное значение температуры системы определяется выражением

$$T(t) = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2(t)}{2m} \quad (57)$$

или

$$T(t) = \frac{2}{3Nk_B} E_k(t). \quad (58)$$

Средняя температура системы будет определяться выражением вида

$$\bar{T} = \frac{m}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2(t) \right\rangle \quad (59)$$

через усреднение по различным молекулярно-динамическим итерациям, полученным в различные моменты времени.

Давление является тензорной величиной, которое можно представить в виде

$$P = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

где P_{xx} , P_{yy} , P_{zz} – есть диагональные компоненты тензора давления, P_{xy} , P_{xz} , P_{yx} , P_{yz} , P_{zx} , P_{zy} – есть недиагональные компоненты, определяемые с помощью выражения Ирвина-Кирквуда

$$P_{\alpha\beta} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{i\alpha} v_{i\beta} + \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij\alpha} F_{ij\beta}, \quad (60)$$

где

$$\alpha\beta \in \{x, y, z\}. \quad (61)$$

Здесь V – есть объем системы. В случае равновесной системы недиагональные компоненты равны нулю, при котором внутреннее давление системы определяется выражением

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}). \quad (62)$$

Мгновенное значение давления

$$P(t) = \frac{1}{V} \left[m \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2(t) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{r}_{ij}(t) \vec{F}_{ij}(t) \right] \quad (63)$$

представляет собой сумму двух вкладов: кинетической и конфигурационной (вириальной). Здесь $\vec{F}_{ij}(t)$ – есть сила взаимодействия частиц i и j на расстоянии $|\vec{r}_{ij}(t)|$ в момент времени t .

2.4 Функция радиального распределения частиц

В простых однокомпонентных жидкостях структурные свойства системы можно охарактеризовать функциями распределения положений частиц [41]. Исследование структурных особенностей, в частности, выявление ближнего и дальнего порядка, можно осуществить через функцию радиального распределения для пары частиц

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (64)$$

Эта функция определяет вероятность нахождения пары частиц на расстоянии $r = |\vec{r}|$ друг от друга. Выражение (64) можно записать в следующем виде

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n_i(r)}{\Delta r} \right\rangle, \quad (65)$$

где $\Delta n_i(r)$ – число частиц в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от i -ой частицы.

В случае жидкостей и аморфных тел функция $g(r)$ на больших расстояниях стремится к единице, а на малых расстояниях к нулю, так как частицы не могут сблизиться на дистанцию меньше их условного диаметра:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1, \quad (66)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0. \quad (67)$$

Кроме того, функция $g(r)$ для жидкости имеет осциллирующее поведение, где первый максимум $g(r)$ соответствует первой координационной сфере (с координационным числом z), второй максимум определяет вторую координационную сферу и т. д.

На основе функции радиального распределения частиц можно определить, например, полную энергию системы:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho_n \int_0^\infty r^2 U(r) g(r) dr, \quad (68)$$

давление [41]:

$$P = \rho_n k_B T - \frac{2\pi \rho_n^2}{3} \int_0^\infty r^2 \frac{\partial U(r)}{\partial r} g(r) dr, \quad (69)$$

координационное число z : [2, 41]:

$$z = 4\pi\rho_n \int_0^{r_c} r^2 g(r) dr. \quad (70)$$

Кроме того, на основе известного статического структурного фактора $S(k)$ можно оценить функцию $g(r)$ через обратное Фурье-преобразование:

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho_n} \int_0^\infty k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk. \quad (71)$$

Здесь ρ_n – количественная плотность системы, $U(r)$ – потенциальная энергия межчастичного взаимодействия, r_c определяет расстояние до первого минимума в функции $g(r)$. Следует отметить, что выражение (71) можно использовать для структурного анализа полностью изотропной системы.

Вид функции $g(r)$ для кристалла с ГЦК-структурой, жидкости, аморфной системы и нагретого кристалла представлен на рисунке 4. Для кристаллической системы в функции $g(r)$ наблюдаются пики, высота и положение которых зависят от типа симметрии кристаллической решетки (рисунок 4а). Для жидкой системы характерно осциллирующее поведение и наличие максимумов, высота которых быстро уменьшается с увеличением межчастичного расстояния (рисунок 4б). Как правило, с ростом плотности системы положения этих максимумов смещаются в сторону малых расстояний, а высота максимумов увеличивается. В случае нагретого кристалла, функция $g(r)$ также имеет осциллирующее поведение, где амплитуда осцилляций уменьшается с увеличением расстояния между частицами (рисунок 4с). В случае аморфной системы наблюдается расщепление второго максимума на два малых, а также значительное увеличение высоты первого максимума и уменьшение положения первого минимума (рисунок 4д).

В качестве примера на рисунке 5 показано распределение $g(r)$, полученное при нагревании и охлаждении модельной леннард-джонсовской системы. Из рисунка 5а видно, что при нагревании пики начинают сливаться с последующим сглаживанием. Здесь по характеру поведения кривых $g(r)$ можно судить об эволюции структуры системы. С другой стороны, из рисунка 5б видно, что при быстром охлаждении модельной системы из фазы жидкости кривые $g(r)$ постепенно трансформируются, например, появляется характерное раздвоение второго максимума и увеличение высоты максимумов, что указывает на переход системы в аморфное состояние.

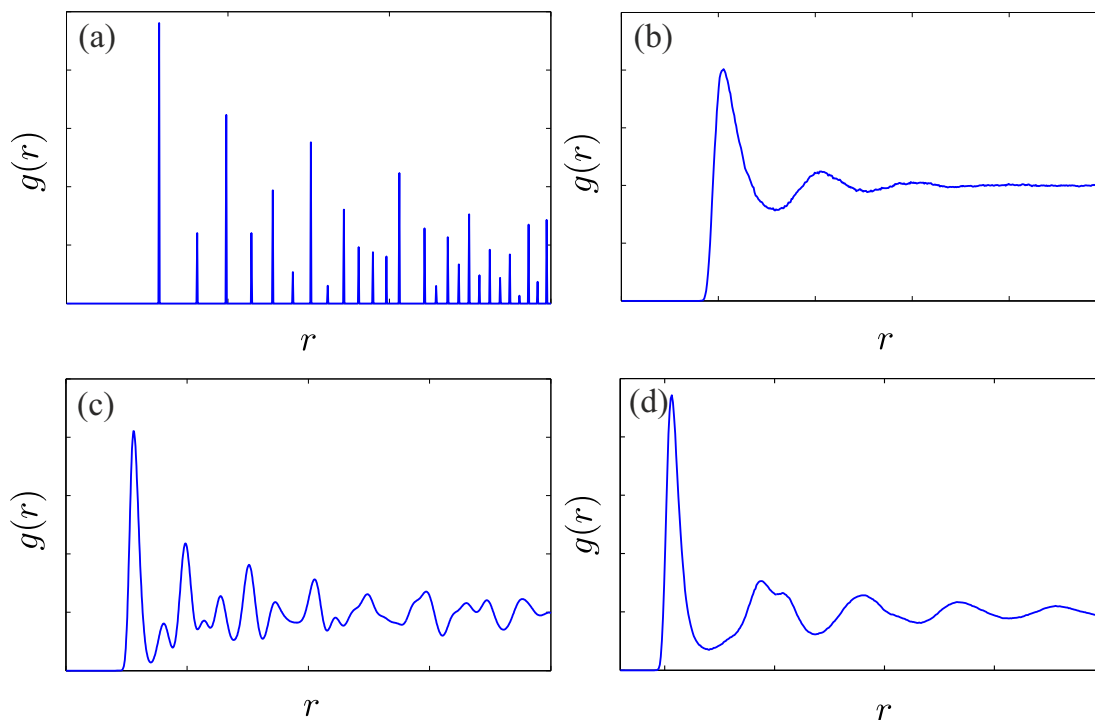


Рис. 4: Вид функции $g(r)$ для различных агрегатных состояний вещества: (a) – идеальный кристалл с ГЦК структурой, (b) – равновесная жидкость, (c) – нагретый кристалл, (d) – аморфная (стекольная) система.

2.5 Параметр Вендта-Абрахама. Расчет температуры стеклования

Для определения температуры стеклования T_g из результатов моделирования можно воспользоваться методом расчета известного параметра Вендта-Абрахама r_{WA} . Этот параметр определяется на основе функции парного распределения частиц $g(r)$. Известно, что $g(r)$ зависит от температуры системы T и для жидкостей и переохлажденных жидкостей имеет осциллирующий вид с чередующимися максимумами и минимумами. В случае перехода системы в аморфное состояние, например, при быстром охлаждении жидкости происходит существенное изменение положений первого максимума и минимума функции $g(r)$. Поэтому численная оценка значения параметра r_{WA} сводится к определению отношения первого максимума и первого минимума функции $g(r)$ для равновесной системы с температурой T :

$$r_{WA}(T) = \frac{g_{min}(r = r_{min}, T)}{g_{max}(r = r_{max}, T)}. \quad (72)$$

Здесь $g_{min}(r = r_{min}, T)$ – есть первый минимум в функции $g(r)$, который располагается на расстоянии $r = r_{min}$, $g_{max}(r = r_{max}, T)$ – есть пер-

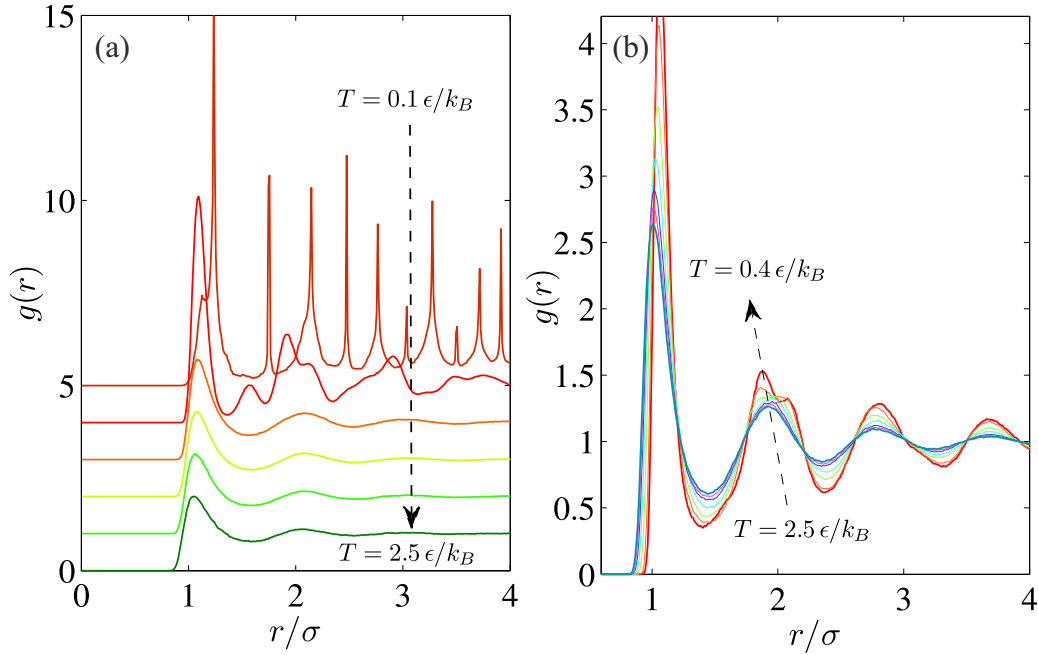


Рис. 5: Функция $g(r)$, рассчитанная при нагревании и охлаждении модельной системы Леннарда-Джонса: (a) – нагревание кристаллической системы до температуры $2.5\epsilon/k_B$, (b) – охлаждение равновесной жидкости до температуры $0.4\epsilon/k_B$, при котором происходит полная аморфизация системы.

вый максимум в функции $g(r)$, который располагается на расстоянии $r = r_{max}$ (см. схематичный рисунок 6а). Таким образом, при переходе системы из жидкой фазы в стекольное состояние значение величины r_{WA} будет реагировать на изменение положения первого максимума и первого минимума функции $g(r)$.

Как правило, температура стеклования определяется по изменению температурной зависимости $r_{WA}(T)$, определяемой выражением (72). В качестве примера, на рисунке 6б показана зависимость параметра Вендта-Абрахама r_{WA} от температуры для металлического сплава NiZr, полученная на основе данных молекулярно-динамических расчетов (данные взяты из работы [94]). Из рисунка видно, что температурную зависимость $r_{WA}(T)$ можно поделить на два участка, которые аппроксимируются двумя прямыми с различными наклонами. Точка пересечения этих прямых будет определять температуру стеклования системы. Как следует из рисунка 6б, для системы NiZr температура стеклования составляет $T_g \simeq 1450$ К.

Для расчета параметра Вендта-Абрахама и определения температуры стеклования из результатов моделирования молекулярной динамики необходимо:

- 1) постепенно охлаждать систему с некоторой заданной скоростью

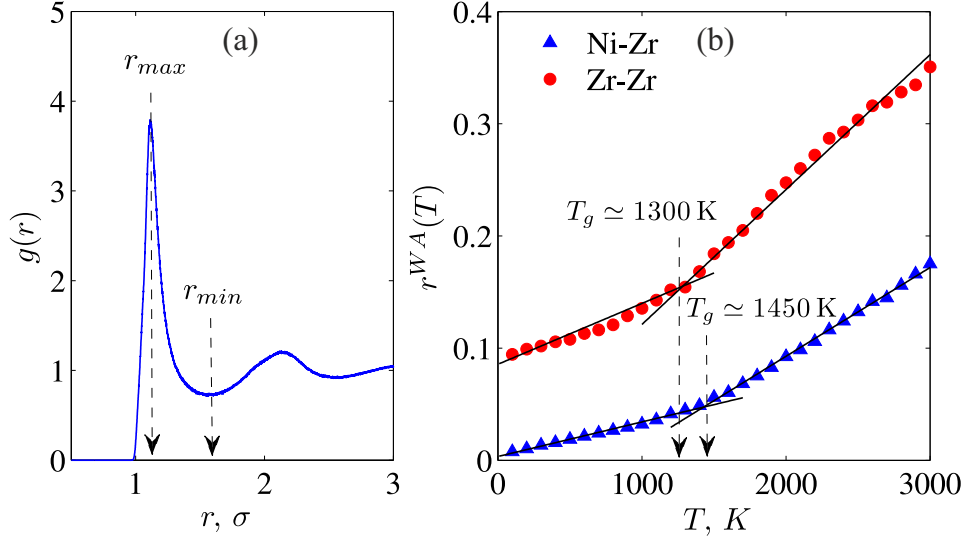


Рис. 6: (a) – схематичный рисунок, показывающий положение r_{min} и r_{max} в функции $g(r)$. (b) – зависимость параметра Вендта-Абрахама от температуры, полученная при охлаждении жидкого расплава металлического сплава NiZr. Стрелкой показано положение температур стеклования для систем NiZr и ZrZr. Данные взяты из работы [94].

(как правило в моделировании скорость охлаждения составляет 10^{10} – 10^{14} К/с) в температурном отрезке $T_{min} \leq T_g \leq T_{max}$, где T_{min} и T_{max} – есть минимальная и максимальная заданные температуры (исходя из условий моделирования). Ориентировочно температура стеклования должна находиться в указанном температурном отрезке;

2) привести систему в состояние термодинамического равновесия при различных температурах T , где $T \in [T_{min}; T_{max}]$;

3) рассчитать значение параметра r_{WA} по формуле (72);

4) построить температурную зависимость $r_{WA}(T)$ для температурного отрезка $T_{min} \leq T_m \leq T_{max}$ и через линейную аппроксимацию определить температуру стеклования.

2.6 Статический структурный фактор

Информацию о структуре вещества можно получить через интерпретацию интерференционных картин, например, получаемых путем рассеяния на образце, рентгеновского или нейтронного излучения. Рассеивающие свойства вещества можно охарактеризовать через структурный фактор, который, как правило, определяется через функцию локальной плотности

$$S(\vec{k}) = \langle |\rho(\vec{k}) \cdot \rho^*(\vec{k})| \rangle \quad (73)$$

или, учитывая

$$\rho(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \exp \left[i\vec{k}\vec{r}_j \right] \quad (74)$$

и

$$\rho^*(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N \exp \left[-i\vec{k}\vec{r}_l \right], \quad (75)$$

выражение (73) можно переписать следующим образом:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp \left[i\vec{k}\vec{r}_j \right] \cdot \sum_{l=1}^N \exp \left[-i\vec{k}\vec{r}_l \right] \right\rangle \quad (76)$$

или

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp \left[-i\vec{k}(\vec{r}_l - \vec{r}_j) \right] \right\rangle. \quad (77)$$

Здесь $\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$ – есть волновой вектор. В случае, когда система располагается внутри прямоугольной симуляционной ячейки с длинами сторон L_x , L_y и L_z , значения компонент вектора \vec{k} определяются следующим образом

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}a, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y}b, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z}c, \quad (78)$$

где параметры a , b , c , принимающие только целые значения, задают направление вектора \vec{k} , а также его длину в виде волнового числа $k = |\vec{k}|$, значение которого определяется по формуле

$$k = 2\pi \sqrt{\left(\frac{a}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{b}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{c}{L_z}\right)^2}. \quad (79)$$

В случае симуляционной ячейки кубической формы, где длина сторон одинакова (т.е. $L = L_x = L_y = L_z$), выражение (79) упрощается и принимает вид:

$$k = \frac{2\pi}{L} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}. \quad (80)$$

С учетом (78) выражение (77) можно переписать следующим образом

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp \left[-2\pi i \left(\frac{a}{L_x} \Delta r_{xjl} + \frac{b}{L_y} \Delta r_{yjl} + \frac{c}{L_z} \Delta r_{zjl} \right) \right] \right\rangle, \quad (81)$$

где расстояние между частицами с индексами j и l есть

$$\Delta r_{xjl} = r_{xl} - r_{xj}, \quad \Delta r_{yjl} = r_{yl} - r_{yj}, \quad \Delta r_{zjl} = r_{zl} - r_{zj}.$$

В случае симуляционной ячейки кубической формы выражение (81) принимает упрощенный вид

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp \left[-\frac{2\pi}{L} i(a\Delta r_{xjl} + b\Delta r_{yjl} + c\Delta r_{zjl}) \right] \right\rangle. \quad (82)$$

При расчете функции $S(k)$ усреднение можно выполнить как по одному направлению, так по различным направлениям вектора \vec{k} , задавая соответствующие целые значения параметров a , b , c . Так, в случае кристаллической системы усреднение, как правило, выполняется по одному выделенному направлению, в то время как для полностью изотропной системы усреднение можно выполнить рассматривая разные направления.

В качестве примера, на рисунке 7 показана функция $S(k)$, определяемая через выражение (82) и полученная для кристалла с идеальной ГЦК решеткой, нагретого кристалла, жидкости и аморфной системы. Здесь усреднение выполнено по одному направлению вектора \vec{k} : $(1, 0, 0)$ (т.е. при $a = 1$, $b = 0$ и $c = 0$). Система состоит из 4000 атомов алюминия, расположенных внутри симуляционной ячейки кубической формы, где используются периодические граничные условия по всем направлениям. Для сравнения, на рисунке 8 приведены функции $S(k)$, полученные для рассматриваемых систем через усреднение по различным направлениям вектора \vec{k} (т.е. при $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(1, 1, 0)$ и т. д.). Из рисунков 7 и 8 видно, что при рассмотрении только одного направления вектора \vec{k} кривые $S(k)$ для жидкости и нагретого кристалла имеют несколько зашумленный вид, что практически отсутствует в случае усреднения по различным направлениям \vec{k} (см. рисунки 7b, 7d и 8b, 8d). Кроме того, в случае кристалла и аморфной системы вид функции $S(k)$ меняется кардинальным образом в зависимости от способа усреднения (см. рисунки 7a, 7c и 8a, 8c).

В случае рассмотрения изотропных неупорядоченных систем, например, жидких и аморфных, функцию $S(k)$ также можно определить через Фурье-преобразование, используя известную функцию радиального распределения частиц $g(r)$ [41]:

$$S(k) = 1 + \rho_n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \exp(i\vec{k}\vec{r}) dr, \quad (83)$$

или

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho_n \int_0^{\infty} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (84)$$

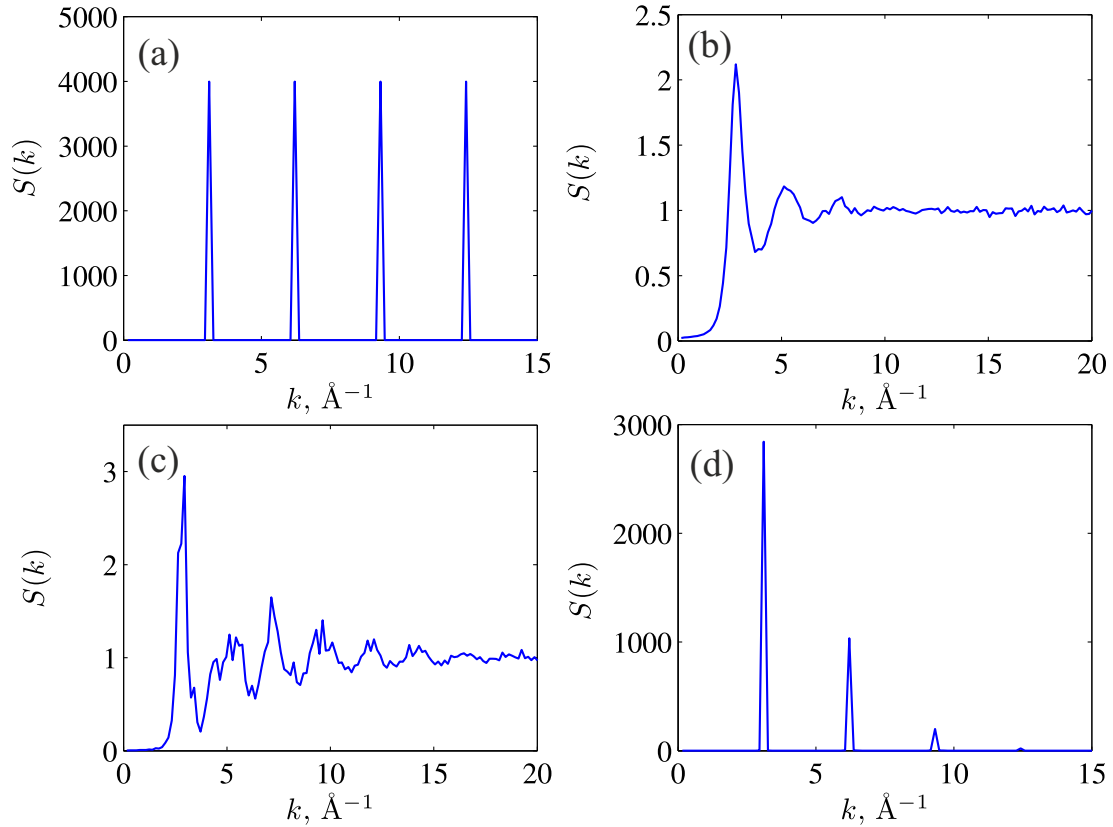


Рис. 7: Вид функции $S(k)$ для системы, состоящей из 4000 атомов алюминия с плотностью 2.7 г/см^3 (давление 1 атм), где усреднение выполнено по одному направлению вектора \vec{k} (1, 0, 0): (a) – кристалл с ГЦК решеткой, (b) – равновесная жидкость при температуре 1500 К, (c) – аморфный алюминий при температуре 200 К, (d) – кристаллический алюминий с ГЦК структурой, нагретый до температуры 900 К. Для справки: температура плавления алюминия при давлении 1 атм составляет 934 К.

Следует отметить, что в случае кристалла и аморфной системы величина $S(k)$, определяемая через выражение (84), может принимать отрицательные значения, что является некорректным. В то же время, в случае жидкости такое поведение может не наблюдаться. В качестве примера, на рисунке 9 показан вид функций $g(r)$ и $S(k)$, полученных через выражения (65) и (84) для системы, состоящей из 48668 атомов алюминия. Результаты получены для жидкого алюминия с температурой 1000 К и плотностью 2.35 г/см^3 (см. рисунки 9а и 9б), а также для нагретого кристаллического алюминия с температурой 900 К (см. рисунки 9с и 9д). Из рисунка 9 видно, что в случае жидкости величина $S(k)$ является полностью положительной, в то время как для нагретого кристалла вблизи температуры плавления величина $S(k)$ принимает отрицательные значения. Поэтому, в случае когда система является не изотропной, для определения $S(k)$ целесообразно использовать выражение (73) или (81).

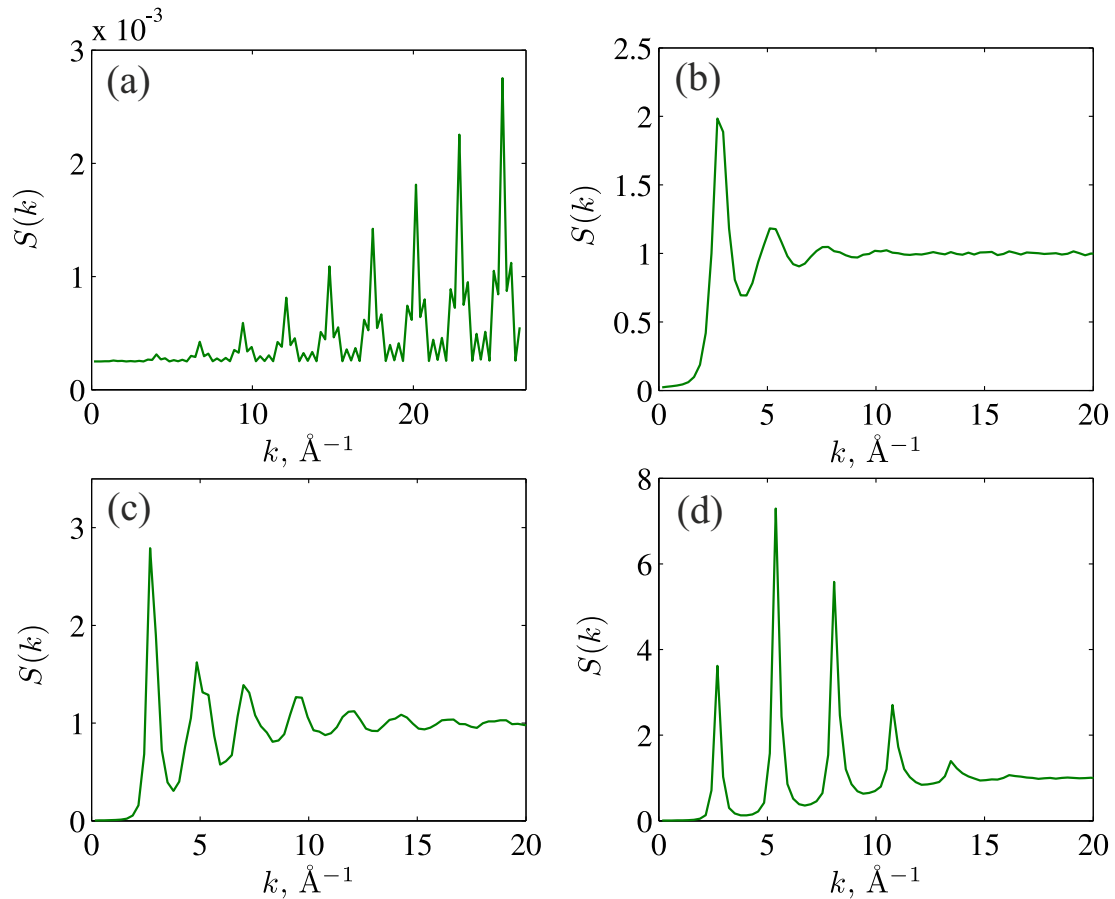


Рис. 8: Вид функции $S(k)$ для системы, состоящей из 4000 атомов алюминия с плотностью 2.7 г/см^3 , где усреднение выполнено по различным направлениям вектора \vec{k} : (a) – кристалл с ГЦК решеткой, (b) – равновесная жидкость при температуре 1500 К, (c) – аморфный алюминий при температуре 200 К, (d) – кристаллический алюминий с ГЦК структурой, нагретый до температуры 900 К.

2.7 Диффузия и вязкость

Известно, что динамика атомов (или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах существенно отличается. В газах и в жидкостях атомы хаотически перемещаются в пространстве, в то время как в твердых телах атомы располагаются в узлах кристаллической решетки, совершая колебательные движения. Если в стакан воды поместить каплю краски (или чернил), то со временем краска равномерно распределится через жидкость, в результате которого жидкость приобретает соответствующий оттенок. Этот процесс называется *диффузией*.

Движение частиц в жидкости происходит через бесконечное число столкновений с другими частицами из ближайшего окружения. При этом частица постепенно перемещается – «блуждает». Согласно А. Эйнштейну [95], средний квадрат расстояния, пройденное частицей при «блужд-

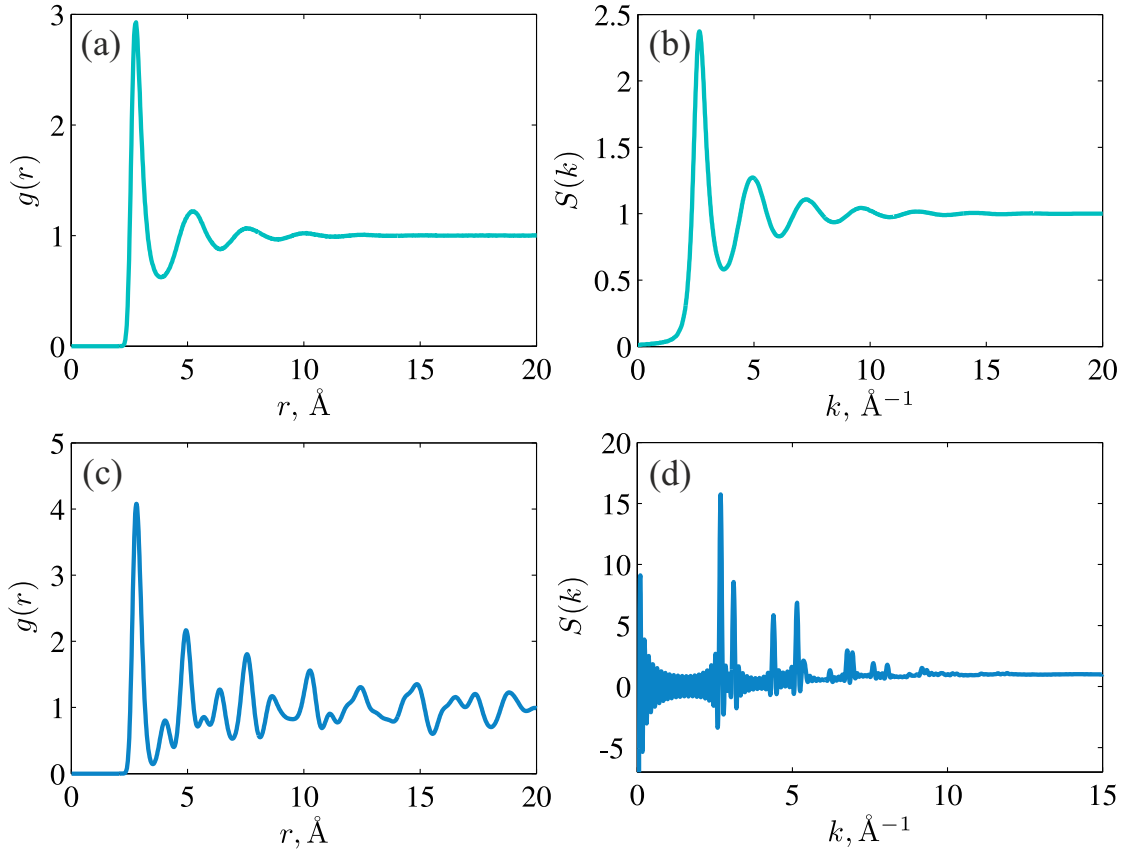


Рис. 9: Вид функций $g(r)$ и $S(k)$ для системы, состоящей из 48668 атомов алюминия с плотностью 2.35 г/см^3 : (a) и (b) – функции $g(r)$ и $S(k)$ для жидкого алюминия с температурой 1000 К, (c) и (d) – функции $g(r)$ и $S(k)$ для нагретого кристаллического алюминия с температурой 900 К.

дании», пропорционален времени t , за которое оно произошло

$$\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle \propto 6Dt. \quad (85)$$

Здесь величина D – есть коэффициент диффузии (измеряется в единицах $[\text{м}^2/\text{с}]$). Среднеквадратичное смещение частиц в выражении (85) есть

$$\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (86)$$

которое можно определить непосредственно на основе данных молекулярно-динамических расчетов. Здесь $r_i(t)$ и $r_i(0)$ – есть координаты i -ой частицы в моменты времени t и $t = 0$, соответственно. Коэффициент диффузии будет определяться при условии $t \rightarrow \infty$ через выражение

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle}{6t} \quad (87)$$

или

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (88)$$

Другое выражение для определения диффузии вытекает из формулы Кубо-Грина [96, 97], которое основано на интегрируемой автокорреляционной функции скорости движения частиц

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3N} \int_0^t \left\langle \sum_{i=1}^N v_i(t) \cdot v_i(0) \right\rangle dt. \quad (89)$$

Эйнштейн показал, что для жидкостей средний квадрат расстояния $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$ со временем растет линейно. При этом коэффициент диффузии D будет характеризовать наклон зависимости $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$. В некоторых случаях может иметь место нелинейное поведение величины $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$ со временем. Например, в случае переохлажденных жидкостей и аморфных систем, где из-за низкой мобильности частиц квадрат смещения частиц будет меньше, чем в случае жидкости. В этом случае временная зависимость величины $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$ имеет плато и, как следствие, коэффициент диффузии принимает крайне малые значения. Здесь, как правило, наблюдается три режима:

- 1) баллистический режим при малых временах;
- 2) режим «клетки» на средних временах, где частицы двигаются в окружении своих «соседних» частиц (возникает при низких температурах), например, в переохлажденных жидкостях и стеклах;
- 3) диффузионный режим на больших временах, где частица покидает «клетку».

В качестве примера на рисунке 10 приведена величина $\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle$, полученная для жидкого и твердого (аморфного) алюминия. Результаты получены при различных температурах через молекулярно-динамические расчеты с постоянным давлением 1 атм. Из рисунка видно, что в жидком алюминии отсутствует режим «клетки» (при этом присутствует баллистический и диффузионный режимы), который возникает в виде выраженного плато только после аморфизации системы.

Вязкость является свойством веществ (как правило, газов и жидкостей) оказывать сопротивление перемещению их частей относительно друг друга. Различают два вида вязкости: динамическую (или абсолютную) вязкость η и кинематическую вязкость μ . В первом случае, вязкость η характеризует внутреннее трение вещества, возникающее вследствие переноса импульса в направлении перпендикулярном к направлению движения. Вязкость η измеряется в [Па·с] в международной системе единиц, а также во внесистемных единицах Пуаз (1 Пуаз = 0.1 Па·с). Кинематическая вязкость μ представляет собой отношение динамической

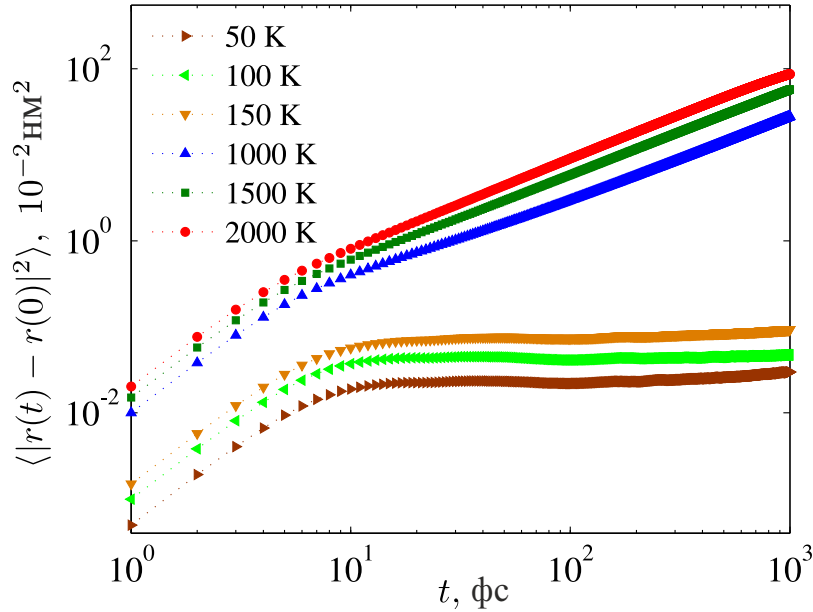


Рис. 10: Среднеквадратичное смещение частиц, полученное для жидкого и твердого (аморфного) алюминия при различных температурах.

вязкости к плотности вещества ρ и измеряется в $[\text{м}^2/\text{с}]$ (также используется внесистемная единица – стокс $[\text{Ст}]$).

Наибольший интерес представляет температурная зависимость динамической вязкости, дающая информацию о физических свойствах вещества. Температурная зависимость вязкости жидкостей и переохлажденных жидкостей описывается известным законом

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{k_B T}\right), \quad (90)$$

которое также называется уравнением Френкеля-Андраде [98–101], где η_{∞} – есть вязкость вещества при бесконечно большой температуре, E_{η} – энергия активации, необходимая для преодоления атомом или молекулой кинетического барьера высотой $E_{\eta}/(k_B T)$. Из выражения (90) следует, что вязкость жидкостей уменьшается с температурой. При этом зависимость вязкости $\log_{10} \eta(T)$ от обратной температуры $1/T$ имеет линейное поведение.

Согласно К. О. Энжеллу, по характеру температурного поведения вязкости вещества можно разделить на «сильные» и «хрупкие» стеклообразующие системы [98]. В случае, когда температурная зависимость вязкости воспроизводится законом Аррениуса (90) система считается «сильной» (см. рисунок 11b). В случае «хрупких» стеклообразующих систем температурная зависимость вязкости воспроизводится моделью Фогеля-

Фулчера-Таммана-Хесса [98,102]

$$\eta(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (91)$$

где B и T_0 – есть параметры, слабо зависящие от температуры (см. рисунок 11). В качестве примера на рисунке 11 показаны температурные зависимости вязкости в абсолютной температурной шкале T и в приведенной температурной шкале T_g/T . «Сильные» стеклообразующие системы, вязкость которых относительно слабо зависит от температуры, располагаются ближе к закону Аррениуса, обозначенной красной прямой. В случае «хрупких» стеклообразующих систем для зависимости $\log_{10}(T_g/T)$ характерно нелинейное поведение, где имеется сильная зависимость вязкости от температуры системы.

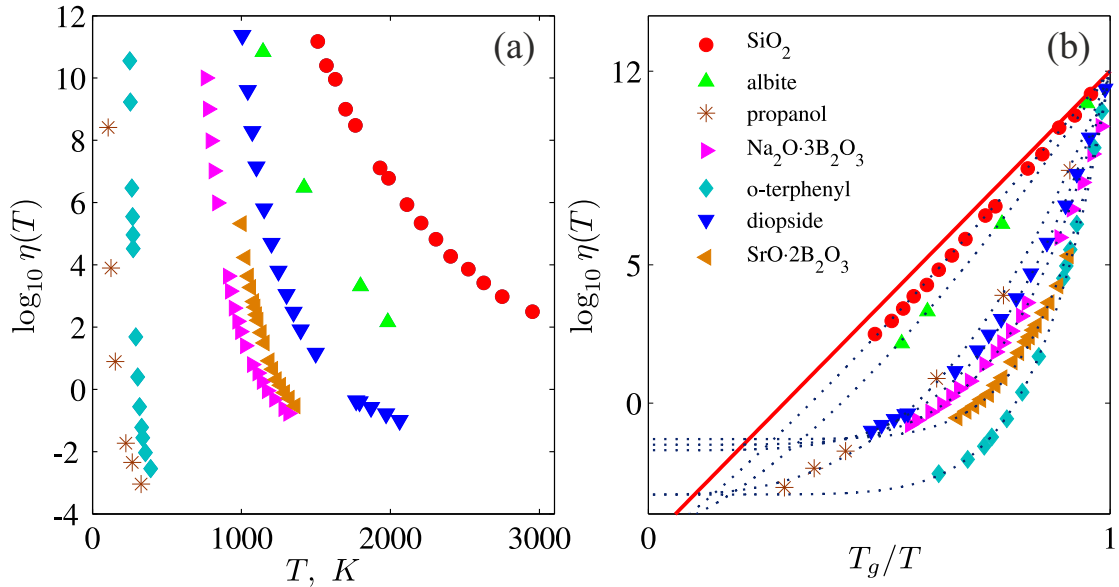


Рис. 11: (a) – зависимость динамической вязкости $\eta(T)$ различных систем от температуры T , представленная в логарифмической шкале. (b) – зависимость динамической вязкости от приведенной температуры T_g/T в логарифмической шкале. Маркерами обозначены известные экспериментальные данные. Пунктирными кривыми показан результат воспроизведения поведения $\eta(T)$ с помощью уравнения Френкеля-Андраде и модели вязкости Фогеля-Фулчера-Таммана-Хесса.

Значение вязкости можно оценить на основе данных моделирования молекулярной динамики, через тензоры давления. А именно, вязкость η связана с xy компонентой тензора давления

$$\eta = -\frac{P_{xy}}{\gamma} \quad (92)$$

или

$$\eta = -\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle p_{xy}(t) \rangle}{\gamma} \quad (93)$$

где γ – есть скорость сдвига. Величину P_{xy} можно рассчитать из результатов моделирования через микроскопические выражения Ирвина-Кирквуда (60). Величина $\langle p_{xy}(t) \rangle$ – есть среднее значение тензора давления (при $t \rightarrow \infty$). С другой стороны, выражение для расчета вязкости можно получить через соотношение Кубо-Грина в терминах временных корреляционных функций:

$$\eta = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0)P_{xy}(t) \rangle dt. \quad (94)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по каноническому ансамблю при $\gamma = 0$.

По аналогии с уравнением диффузии Эйнштейна, можно получить выражение для расчета сдвиговой вязкости

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{m}{6Vk_B T t} \left\langle \left[\sum_{i=1}^N r_{xi}(t)v_{yi}(t) - \sum_{i=1}^N r_{xi}(0)r_{yi}(0) \right]^2 \right\rangle, \quad (95)$$

которое характеризует скорость, с которой компонента скорости v_y диффундирует в направлении x .

2.8 Функции когерентного и некогерентного рассеяния. Динамический структурный фактор

Исследование микроскопической динамики в твердых телах и жидкостях, как правило, осуществляется через эксперименты по неупругому рассеянию рентгеновских лучей, рассеянию нейтронов и методами спектроскопии. Для интерпретации экспериментальных данных по рассеянию используются временные корреляционные функции, получаемые через измерение реальных спектров микроскопических динамических величин. С другой стороны, временные корреляционные функции можно определить на основе данных молекулярно-динамических расчетов. В этом случае сравнение с экспериментом проводится через Фурье-анализ данных моделирования.

В моделировании для описания пространственно-временных корреляций используется функция плотности $\rho(\vec{r}, t)$ – численная плотность в небольшом объеме пространства, расположенного в точке \vec{r} в момент времени t :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)), \quad (96)$$

удовлетворяющее условию

$$\int \rho(\vec{r}, t) dr = N, \quad (97)$$

где N – полное число частиц в системе. Величина $\rho(\vec{r}, t)$ будет флуктуировать по мере изменения локальной плотности. Для больших систем (с большими объемами) флуктуаций будут значительно меньше.

Для описания корреляционных функций, зависящих от координат \vec{r} и времени t применяется функция Ван-Хова [103]

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (98)$$

или в дискретном виде

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_i(0)]) \right\rangle. \quad (99)$$

Выражение (99) состоит из двух вкладов

Первый вклад в выражении (98) определяет вероятность смещения атома на некоторое расстояние \vec{r} за время t

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]) \right\rangle. \quad (100)$$

Второй вклад $G_d(\vec{r}, t)$ включает в себя члены перекрестных взаимодействий с двойными суммами. Для функции $G_s(\vec{r}, t)$ справедливы следующие граничные условия:

1. $G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$ при $t = 0$;
2. $G_s(\vec{r}, t) \rightarrow \frac{1}{V}$ при $t \rightarrow \infty$;
3. $G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r})$ при $t = 0$;
4. $G_d(\vec{r}, t) \rightarrow \rho$ при $t \rightarrow \infty$.

Здесь V – есть объем системы, ρ – численная плотность, $g(\vec{r})$ – функция парного распределения частиц.

Через Фурье преобразование функции Ван-Хова (99) можно определить функцию рассеяния

$$F(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)} d\vec{k} \quad (101)$$

или

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \cdot \rho(-\vec{k}, 0) \rho(\vec{k}, t) \right\rangle, \quad (102)$$

В дискретном виде выражение (101) записывается следующим образом

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp(-i\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_l(0)]). \quad (103)$$

Здесь Фурье-преобразование для функции плотности имеет вид

$$\rho(\vec{k}, t) = \int \rho(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}(t) \quad (104)$$

или в дискретном виде

$$\rho(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)}. \quad (105)$$

Здесь угловые скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю частиц. Учитывая то, что функция Ван-Хова состоит из двух вкладов $G_s(\vec{r}, t)$ и $G_d(\vec{r}, t)$ из (101) можно получить выражение для определения некогерентной функции рассеяния

$$F_s(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_s(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)) d\vec{k}, \quad (106)$$

а также для когерентной функции рассеяния

$$F_d(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_d(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}(t)) d\vec{k}, \quad (107)$$

В терминах траекторий частиц выражения (106) и (107) принимают следующий вид:

$$F_s(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp\left(\vec{k} [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]\right) \right\rangle \quad (108)$$

и

$$F_d(\vec{k}, t) = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1, j \neq l}^N \exp\left(\vec{k} [\vec{r}_l(t) - \vec{r}_j(0)]\right) \right\rangle. \quad (109)$$

Следует отметить следующие свойства когерентной функции рассеяния $F_d(\vec{k}, t)$:

1) функцию $F_d(\vec{k}, t)$ можно измерить экспериментально через когерентное неупругое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей;

2) флуктуации $F_d(\vec{k}, t)$ дают информацию о динамических неоднородностях системы.

Тем не менее, наибольший интерес представляет некогерентная функция рассеяния $F_s(\vec{k}, t)$, основными свойствами которой являются:

1) функция $F_s(\vec{k}, t)$ связана с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов и рентгеновский лучей;

2) функция $F_s(\vec{k}, t)$ характеризует среднее время релаксации системы через площадь под кривой $F_s(\vec{k}, t)$;

3) при коротких временах в функции $F_s(\vec{k}, t)$ наблюдается баллистический режим, характеризующий колебание частицы около положения равновесия;

4) на средних временах наблюдается режим β релаксации, где описывается динамика частицы внутри «клетки», образованной частицами из ближайшего окружения;

5) на больших временах частица покидает «клетку», что приводит к спаду функции $F_s(\vec{k}, t)$ (растянутая экспонента), которая описывается законом Кольрауша-Вильяма-Ватта (режим α -релаксации):

$$F_s(\vec{k}, t) = A \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^\alpha \right\}. \quad (110)$$

Здесь параметры $0 < \alpha \leq 1$ и $0 < A \leq 1$ являются подгоночными, τ_s – время структурной релаксации. Следует отметить, что с увеличением значения волнового числа k площадь под кривой $F_s(\vec{k}, t)$ уменьшается, тем самым уменьшается время структурной релаксации τ_s и время β -релаксации.

Некогерентная функция рассеяния удовлетворяет следующим условиям:

1. $F_s(\vec{k}, t) = 1 \rightarrow t = 0$;
2. $F_s(\vec{k}, t) \leq 1$;
3. $F_s(\vec{k}, t) = 0 \rightarrow t \rightarrow \infty$.

В качестве примера на рисунке 12 показана функция $F_s(\vec{k}, t)$, полученная для модельной жидкости и аморфной системы, состоящей из атомов алюминия при значении волнового числа $k = 46 \text{ нм}^{-1}$. Расчеты выполнены для системы из 864 атомов при различных температурах и при постоянном давлении 1 атм. Из рисунка видно, что для жидкости отсутствуют режимы α и β -релаксации, где функция достаточно быстро затухает до нуля. В случае аморфной системы наблюдаются режимы α

и β релаксации с ярко выраженным плато. Это связано с низкой мобильностью частиц, которым для того, чтобы покинуть «клетку» требуется достаточно много времени.

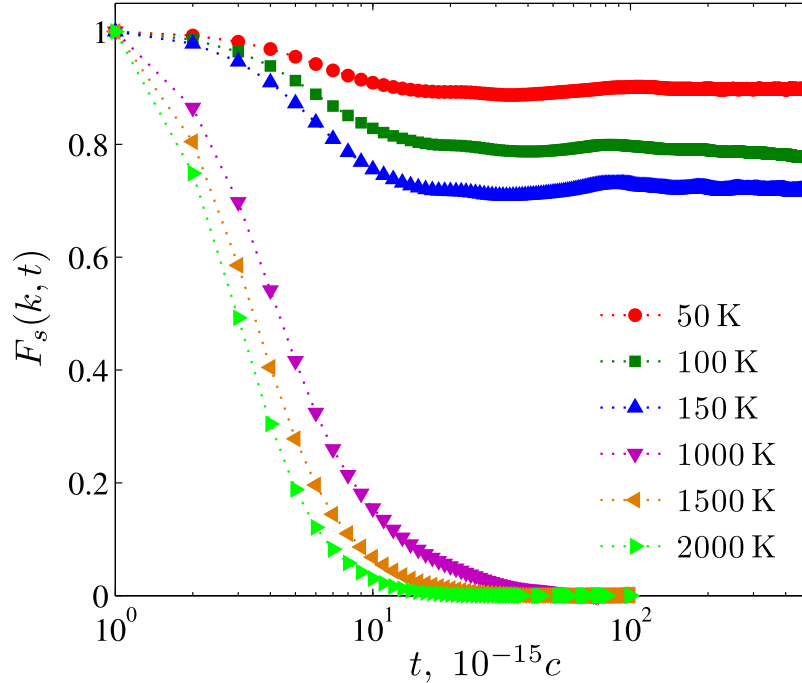


Рис. 12: Вид функции $F_s(k, t)$, полученной для жидкого и аморфного алюминия при различных температурах и при $k = 46 \text{ нм}^{-1}$.

Динамический структурный фактор $S(\vec{k}, \omega)$ представляет собой функцию, позволяющую получить информацию о временной эволюции межчастичных взаимодействий. Функция $S(\vec{k}, \omega)$ введена Ван-Ховом и может быть непосредственно связана с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [103, 104]. Динамический структурный фактор и функция рассеяния $F(\vec{k}, t)$ связаны выражением следующего вида

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{k}, t) \exp(-i\omega \cdot t) dt, \quad (111)$$

которое удовлетворяет правилу сумм

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{k}, \omega) d\omega = S(\vec{k}). \quad (112)$$

Здесь ω – есть частота, $S(\vec{k})$ – статический структурный фактор (т.е. $S(\vec{k}) = F(\vec{k}, 0)$). Из (111) можно получить выражение для определения

$S(\vec{k}, \omega)$ на основе данных моделирования молекулярной динамики

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_0^\infty dt \exp(-\omega \cdot t) \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp(-\vec{k} \cdot [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_l(0)]) \right\rangle. \quad (113)$$

Как правило, функция $S(\vec{k}, \omega)$ имеет два пика вблизи нуля, которые в экспериментах по рассеянию света соответствуют линиям Бриллюэна. В качестве примера на рисунке 13 изображены спектры $S(\vec{k}, \omega)$, полученные для жидкого железа при различных значениях волнового числа. Результаты получены на основе данных моделирования атомарной динамики при температуре $T = 1823 \text{ K}$ и при давлении $P = 1 \text{ атм}$ с использованием потенциала межчастичного взаимодействия EAM [105]. На этом рисунке также показаны экспериментальные данные, взятые из работы [106]. Как видно из рисунка, данные моделирования и эксперимента находятся в достаточно хорошем согласии.

2.9 Термодинамическое интегрирование в оценке свободной энергии

Для численной оценки термодинамических характеристик системы, например, свободной энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, Гамильтониана, из результатов моделирования молекулярной динамики достаточно часто применяется метод термодинамического интегрирования [27]. В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из N идентичных и взаимодействующих друг с другом частиц, расположенных в кубической ячейке с длинами сторон L_x , L_y , L_z и объемом V . Предположим, что масса m всех частиц одинакова. Микросостояние системы будет характеризоваться совокупностью значений обобщенных координат $\vec{q}^N = \{q_{x1}q_{y1}q_{z1}\dots q_{xN}q_{yN}q_{zN}\}$ и импульсов $\vec{p}^N = \{p_{x1}p_{y1}p_{z1}\dots p_{xN}p_{yN}p_{zN}\}$ частиц. В этом случае фазовая траектория определяется уравнениями Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(\vec{p}, \vec{q})}{\partial p_i}, \quad (114)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(\vec{p}, \vec{q})}{\partial q_i}. \quad (115)$$

Гамильтониан $H(\vec{p}, \vec{q})$ определяется как сумма кинетической и потен-

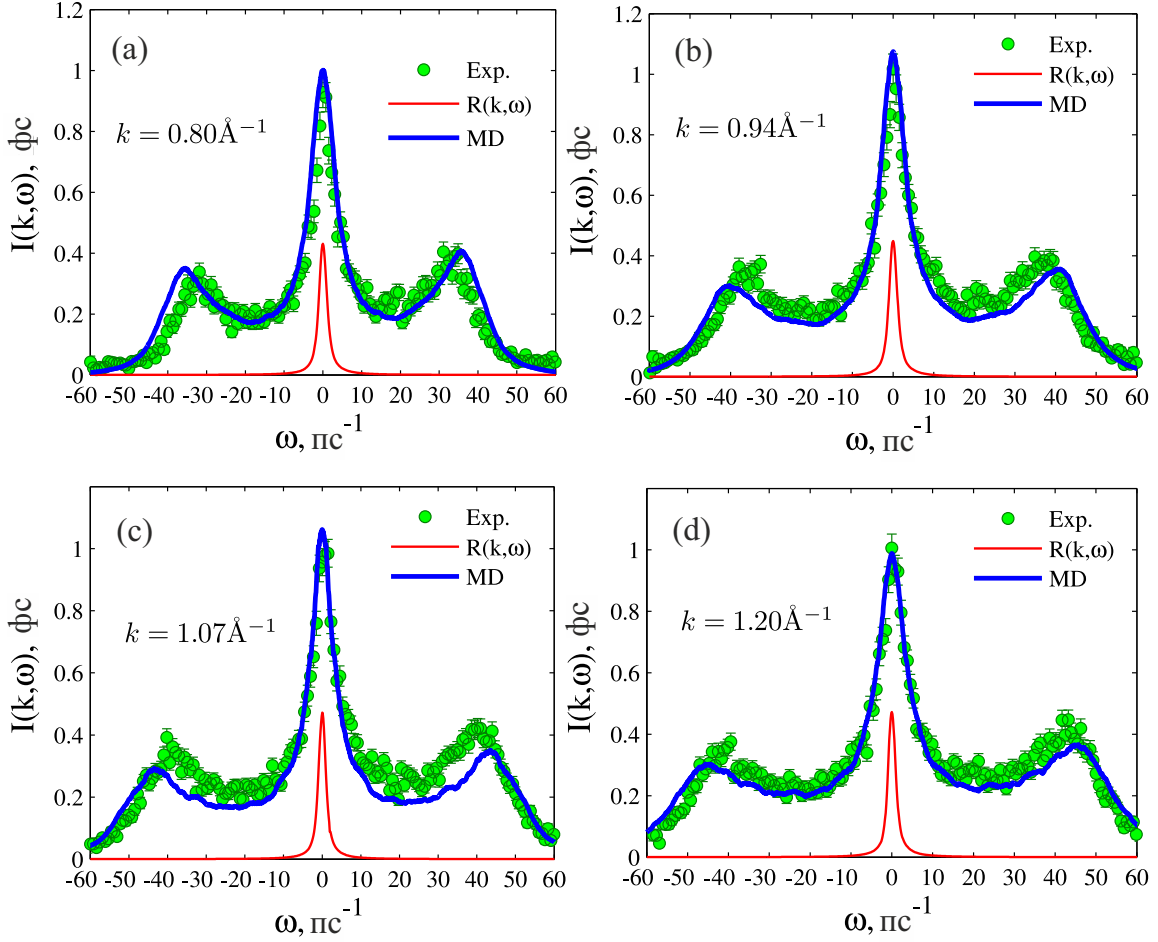


Рис. 13: Спектры динамического структурного фактора $S(\vec{k}, \omega)$, полученные на основе данных моделирования атомарной динамики жидкого железа при температуре 1823 K и давлении 1 атм , а также при различных значениях волнового числа k : (a) – $k = 0.8\text{ \AA}^{-1}$, (b) – $k = 0.94\text{ \AA}^{-1}$, (c) – $k = 1.07\text{ \AA}^{-1}$, (d) – $k = 1.2\text{ \AA}^{-1}$. Кружками обозначены экспериментальные данные [106]. $R(k, \omega)$ – есть экспериментальная функция разрешения.

циальной энергий системы

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(\vec{r}_{ij}), \quad (116)$$

где $r_{ij} \equiv |\vec{r}_{ij}|$ – расстояние между i -ой и j -ой частицами, $U = U(\vec{r}_{ij})$ – есть потенциальная энергия межчастичного взаимодействия.

В статистической физике свободная энергия Гельмгольца F определяется выражением

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (117)$$

величина Z – есть статистическая сумма, которую можно рассчитать

через статистический интеграл

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{H(\vec{p}, \vec{q})}{k_B T} \right] \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i. \quad (118)$$

Здесь \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана, T – температура системы, $dp = dp_1 dp_2 dp_3 \dots dp_{3N}$ и $dq = dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_{3N}$. Пределы интегрирования для импульсов могут принимать значения от $-\infty$ до $+\infty$. Область изменения координат частиц ограничивается лишь геометрическими размерами системы. Используя выражение (116), а также учитывая то, что $\prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i = dp dq$, находим:

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2m} \frac{\vec{p}^2}{k_B T} \right] dp \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right] dq. \quad (119)$$

В выражении (119) первый интеграл есть

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2m} \frac{\vec{p}^2}{k_B T} \right] dp = (2m\pi k_B T)^{3N/2}. \quad (120)$$

В итоге выражение (119) принимает вид

$$Z = \frac{(2m\pi k_B T)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right] dq. \quad (121)$$

Предположим, что система претерпевает фазовый переход из некоторого состояния (I) в состояние (II), при котором совершается работа, определяемая через разность свободной энергии Гельмгольца

$$\Delta F = F_{II} - F_I. \quad (122)$$

Пусть фазовый переход (I) \rightarrow (II) определяется некоторым безразмерным параметром λ , откалиброванным таким образом, что, в случае F_I величина $\lambda = 0$, а при F_{II} величина $\lambda = 1$. Тогда для канонического ансамбля можно записать следующее соотношение

$$F(\lambda) = -k_B T \ln[Z(\lambda)], \quad (123)$$

где

$$Z(\lambda) = \frac{(2m\pi k_B T)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{U(\lambda)}{k_B T} \right] dq. \quad (124)$$

Изменение свободной энергии будет определяться через выражение

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right)_{NVT} = -\frac{k_B T}{Z(\lambda)} \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} \quad (125)$$

или

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{NVT} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \exp\left[-\frac{U(\lambda)}{k_B T}\right] dq}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{U(\lambda)}{k_B T}\right] dq}. \quad (126)$$

Воспользовавшись формулой для среднего значения случайной величины, получаем выражение

$$\left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda}\right)_{NVT} = \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad (127)$$

где $\langle \dots \rangle_M$ – есть усреднение, которое осуществляется по различным молекулярно-динамическим итерациям M . Выражение (127) представляет собой известную процедуру термодинамического интегрирования (λ -разложение) [27], где для нахождения ΔF достаточно знать ансамбль траекторий, характеризующих изменение потенциальной энергии системы $U'(\lambda) = U_{II}(\lambda) - U_I(\lambda = 0)$:

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U'(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (128)$$

2.10 Свободная энергия Гиббса. Энтальпия, энтропия и теплопроводность

Свободная энергия Гиббса G представляет собой энергию системы, которую можно использовать для совершения максимальной работы. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG показывает возможность самопроизвольного протекания процесса (фазового перехода, химической реакции) при постоянной температуре и постоянном давлении. В случае, когда $\Delta G < 0$ процесс протекает самопроизвольно в одном направлении. При $\Delta G > 0$ процесс не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, где обратный процесс является самопроизвольным. В случае $\Delta G = 0$ процесс находится в равновесном состоянии.

При фазовом переходе системы из состояния (I) в состояние (II), изменение свободной энергии Гиббса можно определить следующим образом:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S. \quad (129)$$

Здесь ΔU – есть изменение внутренней энергии системы, $P\Delta V$ определяет работу, совершаемую внешними силами над системой, $T\Delta S$ характеризует изменение конфигурационной энергии через энтропию. Выражение (129) можно записать в виде

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V. \quad (130)$$

С учетом выражения для термодинамического интегрирования (128) и давления (63) изменение свободной энергии Гиббса можно оценить непосредственно из результатов молекулярно-динамических расчетов, воспользовавшись выражением

$$\Delta G = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U'(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_M d\lambda + \frac{\Delta V}{V} \left\langle \left[m \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij} \right] \right\rangle. \quad (131)$$

Здесь изменение объема системы есть $\Delta V = V_{II} - V_I$. В случае, когда рассматривается канонический ансамбль, где изменением объема $\Delta V = 0$ выражение (131) переходит к виду (128) с учетом того, что $\Delta G = \Delta F$.

Процессы, протекающие в природе, например, такие как фазовые переходы, химические реакции, сопровождаются выделением или поглощением тепла. Экзотермические и эндотермические процессы теплообмена при постоянном давлении характеризуются изменением *энтальпии* ΔA , которое является мерой теплоты реакции. При экзотермических и эндотермических процессах величина ΔA будет принимать отрицательное ($\Delta A < 0$) и положительное ($\Delta A > 0$) значения, соответственно.

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG и изменение энтальпии ΔA связаны уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta A - T\Delta S, \quad (132)$$

$$\Delta A = \Delta U + P\Delta V. \quad (133)$$

или из выражения (130) следует, что

$$\Delta A = \Delta F + P\Delta V + T\Delta S. \quad (134)$$

На основе данных моделирования молекулярной динамики значение энтальпии можно оценить следующим образом

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U'(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda + \frac{\Delta V}{V} \left\langle \left[m \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij} \right] \right\rangle + T\Delta S \quad (135)$$

для системы из N частиц, в которой протекает фазовый переход (или химическая реакция) из состояния (I) в (II) при некотором постоянном давлении P и с изменением объема ΔV . Следует отметить, что в большинстве случаев величины ΔG и ΔA принимают близкие значения, что позволяет, например, оценивать энергетическую ценность пищевых продуктов. Кроме того, в случае канонического ансамбля, где $\Delta V = 0$ величина ΔA определяется следующим образом

$$\Delta A = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U'(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda + T\Delta S \quad (136)$$

Энтропия S характеризует степень неупорядоченности системы и определяет направление протекания процесса. Чем выше неупорядоченность системы, тем больше энтропия. При этом положительное значение $\Delta S = S_{II} - S_I$ указывает на направление протекания процесса в сторону увеличения неупорядоченности системы, например, при фазовом переходе или при химической реакции из состояния (I) в (II) (например, плавление, кипение, растворение поваренной соли в воде). Для уменьшения энтропии (т.е. для увеличения порядка в системе) необходимо затратить некоторое количество энергии (согласно второму закону термодинамики).

Согласно статистической механике энтропия системы определяется выражением

$$S = -k_B \langle \ln \rho(\vec{r}, \vec{p}) \rangle, \quad (137)$$

где $\rho(\vec{r}, \vec{p})$ – есть функция плотности от координат и импульсов частиц. В термодинамике используется два фундаментальных выражения для определения энтропии через первую производную от температуры: при постоянном объеме V и количестве частиц N

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (138)$$

а также при постоянном давлении P и количестве частиц N :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,P}. \quad (139)$$

Из выражения (138) следует, что для расчета энтропии можно применить процедуру термодинамического интегрирования. Согласно процедуре термодинамического интегрирования, при фазовом переходе системы из состояния (I) в состояние (II) изменение гамильтониана системы H можно определить в виде

$$H(\lambda) = (1 - \lambda)H_I + \lambda H_{II}, \quad (140)$$

где параметр $\lambda \in [0; 1]$. В итоге при $H = H_I$ для фазы (I) имеем $\lambda = 0$, а при $H = H_{II}$ для фазы (II) имеем $\lambda = 1$.

Изменение энтропии системы можно определить через выражение

$$\left(\frac{dS}{d\lambda} \right)_{N,V,T} = \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \langle H \rangle_\lambda - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} H \right\rangle_\lambda \right\} \quad (141)$$

или

$$\Delta S = \frac{1}{k_B T^2} \int_0^1 \left\{ \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \langle H \rangle_\lambda - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} H \right\rangle_\lambda \right\} d\lambda. \quad (142)$$

Следует отметить, что при использовании процедуры термодинамического интегрирования необходимо выполнить статистическую обработку результатов с использованием большого количества молекулярно-динамических итераций для повышения точности оценки значений величин ΔS и ΔF .

Теплопроводность является одним из коэффициентов переноса, характеризующая передачу энергии внутри вещества без какого-либо движения частиц в целом. Скорость передачи тепла зависит от градиента температуры и от свойств конкретного материала. Выражение для расчета коэффициента теплопроводности можно вывести на основе интегрируемой автокорреляционной функции потока теплоты

$$K = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^t \langle \vec{W}(t) \cdot \vec{W}(0) \rangle dt. \quad (143)$$

Здесь поток теплоты \vec{W} определяется выражением

$$\vec{W} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left\{ \varepsilon_i \vec{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \vec{r}_{ij} (\vec{F}_{ij} \vec{v}_i) \right\}, \quad (144)$$

где величина ε_i – есть сумма потенциальной и кинетической энергий i -ой частицы, определяемая выражением

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u(r_{ij}). \quad (145)$$

При выполнении молекулярно-динамических расчетов удобнее всего использовать выражение (143), представленное в дискретном виде

$$K = \frac{\Delta t}{3Vk_B T^2} \sum_{t=1}^{\tau} \frac{1}{M-t} \sum_{n=1}^{M-t} W(t+n) \cdot W(n). \quad (146)$$

Здесь Δt – временной шаг, τ – временное окно на котором происходит расчет (корреляционное время), M – количество временных шагов. Следует отметить, что при расчете теплопроводности выбирается одно из трех компонент вектора \vec{W} , как правило, x -компонента.

Глава 3. Расчет параметров и характеристик фазовых переходов

3.1 Введение

Определение механизмов зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядоченных системах является одной из актуальных и важных задач как современной физики, так и материаловедения [1, 4, 12, 19, 107]. Эта задача включает в себя расчет структурных характеристик жидких и твердых материалов при переходе из одного агрегатного состояния в другое, а также изучение механизмов зарождения фазовых переходов в неупорядоченных системах [5, 12, 107, 108]. Понимание природы этих процессов играет важную роль в развитии науки и современных технологий, а также при разработке перспективных материалов, таких как металлические стекла, наноструктурированные материалы [24, 26, 109].

В настоящей главе будут представлены подходы и методы, позволяющие полностью описать процессы зародышеобразования и роста кластеров в конденсированных системах. В частности будут представлены методы численной оценки таких нуклеационных параметров, как скорость стационарной и нестационарной нуклеации, критический размер, время ожидания первого нуклеационного события, коэффициент поверхностного натяжения зародышей. Кроме того, будет представлен метод трехчастичного структурного анализа, позволяющий оценить трехчастичные корреляции и их динамику.

3.2 Кластерный и структурный анализ на основе конфигурационных данных

Кластерный и структурный анализ являются важными составляющими при обработке результатов молекулярно-динамических расчетов, которые проводятся с целью исследования статических характеристик и структуры системы. Так, например, методы кластерного и структурного

анализа позволяют определить наличие в системе локальных упорядоченных структур, формирующихся при фазовых переходах в конденсированных системах. Также эти методы позволяют получить исчерпывающую информацию о микроскопических особенностях системы, которые порой недоступны традиционным экспериментальным методам структурного анализа. Как правило, в этих методах рассматривается локальное окружение атомов или молекул, где основное внимание уделяется выявлению наличия периодичности в расположении частиц, формирующей трансляционную и/или вращательную (ориентационную) симметрии, например, свойственные кристаллам и квазикристаллам, а также определению морфологии локализованных неупорядоченных и упорядоченных кристаллических структур. В методе молекулярной динамики подобные расчеты осуществляются с помощью специальных алгоритмов кластерного и структурного анализа: например, метода многогранников Вороного [110,111], симплексов (триангуляций) Делоне [111,112], метода расчета параметров ориентационного порядка Стейнхардта-Нельсона [113,114].

3.2.1 Метод многогранников Вороного

Метод многогранников (или диаграмм) Вороного представляет собой разбиение плоскости некоторого конечного множества точек на многоугольники. Иногда многогранники Вороного сопоставляют с многоугольниками (или ячейками) Дирихле и ячейками Вигнера-Зейтца. Метод построения многогранников впервые был изучен русским математиком Вороновым в конце XIX века и на сегодняшний день используется в различных областях науки и техники (например, в вычислительном материаловедении, в геодезии, в численном моделировании и в структурном анализе) [110].

Рассмотрим более подробно алгоритм построения многогранников Вороного на примере двумерной плоскости S , содержащей N частиц (рисунок 14). Точками будут называться вершины многоугольников, расположенных во множестве S . Сперва относительно каждой частицы с координатами $\vec{r}_i = \{x_i, y_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) определяется расположение точек вершин многоугольников. Далее, если имеются две частицы i и j , то множество точек, более близких к i -ой частице, чем к j -ой, представляется в виде полуплоскости $h(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, ограниченной прямой. Данная прямая перпендикулярна отрезку $|\vec{r}_{ij}|$ и делит его пополам. Множество точек $V(i)$, которое является наиболее близким к частице i , можно опре-

делить через соотношение

$$V(i) = \bigcap_{i \neq j} h(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (147)$$

Здесь множество $V(i)$ называется многоугольником Вороного для i -ой частицы. Каждая из N частиц может принадлежать лишь одному многоугольнику. Поэтому частица i может рассматриваться в качестве ближайшего соседа некоторой вершины u при условии $u \in V(i)$. Таким образом, количество вершин u , входящих во множество $V(i)$, представляет собой число ближайших соседей i -ой частицы.

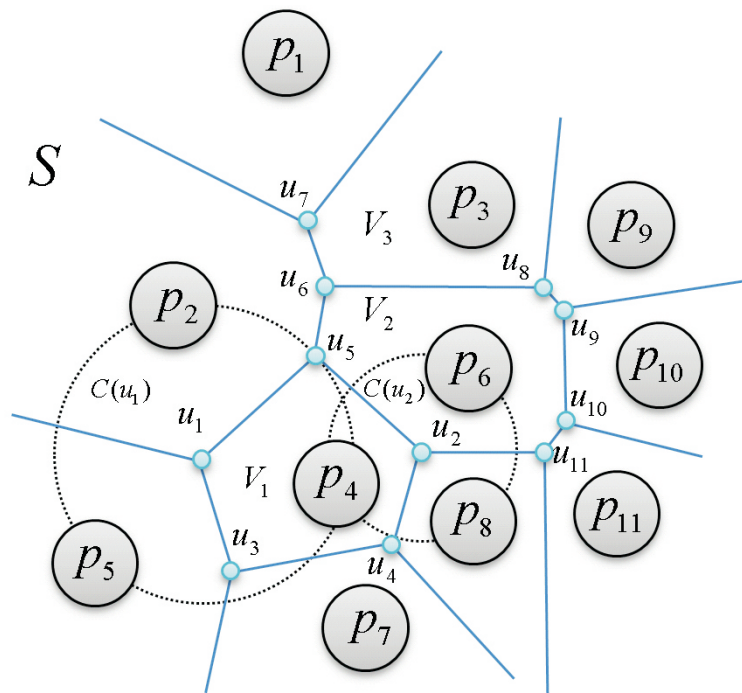


Рис. 14: Схематичный рисунок, показывающий построение многогранников Вороного на двумерной плоскости. Через p_1, p_2, \dots, p_{11} обозначены частицы некоторого множества S . Малыми кружками u_1, u_2, \dots, u_{11} обозначены вершины многоугольников V_1, V_2 и V_3 . Через $C(u_1)$ и $C(u_2)$ обозначены окружности с центрами в точках u_1 и u_2 .

Основные свойства многогранников Вороного:

- каждая вершина многогранников Вороного является точкой пересечения в точности трех ребер;
- вершины диаграммы являются центрами окружностей $C(u)$, определяемых тремя частицами исходного множества S ;
- каждый ближайший сосед i -ой частицы определяет ребро в многоугольнике $V(i)$;
- диаграмма Вороного для системы из N частиц имеет не более $(2N - 5)$ вершин и $(3N - 6)$ ребер.

Из последнего условия следует, что число частиц в системе не должно быть меньше трех.

3.2.2 Метод треугольников Делоне

Впервые задача построения треугольников Делоне была сформулирована в 1934 году и является одной из основных в вычислительной геометрии. Этот метод используется при решении пространственных задач, например, при нахождении менее или более плотных областей системы, а также в структурном анализе для расчета рельефа и контура моделируемых многочастичных систем [111]. Симплексы Делоне, по определению, являются тетраэдрами (в случае трехмерной системы), в вершинах которых располагаются частицы. Полное разбиение пространства на треугольники показывает все возможные связи частиц системы. Благодаря этому можно выделить межчастичные области, поры различных размеров и форм, а также определить области, имеющие упорядоченную структуру, например, в твердых телах, в жидкостях [111].

В настоящее время существует множество алгоритмов реализации метода треугольников Делоне. Например, итеративные алгоритмы (с индексированием и кэшированием поиска треугольников), алгоритмы слияния (с разрезанием по диаметру, выпуклого полосового слияния), алгоритмы прямого построения (клеточный пошаговый, с ускорением поиска соседей), двухпроходные алгоритмы (ленточный, веерный, рекурсивного расщепления). Наиболее эффективными по скорости построения являются итеративный алгоритм, алгоритм динамического кэширования, а также ленточный алгоритм.

В качестве примера рассмотрим итеративный алгоритм построения симплексов Делоне. Для удобства возьмем систему, состоящую из $N = 11$ частиц, обозначив их как p_1, p_2, \dots, p_N и расположив их хаотично в некоторой плоскости S . На рисунке 15 показано схематичное изображение построения треугольников Делоне для этой системы, где используется следующий алгоритм:

- на основе любых первых трех частиц (например, p_1, p_2 и p_3) строится первый условный треугольник s_1 , соединенный ребрами;
- очередная частица (например, p_4) добавляется в уже построенную триангуляцию (для этого производится процедура локализации частицы, т.е. определяется ее расположение относительно ближайшего треугольника s_1);

- частица, попавшая на ранее вставленный узел триангуляции отбрасывается (в противном случае добавляется в триангуляцию в виде нового узла);
- если частица попала на некоторое ребро, то это ребро разбивается на два новых (смежный с ребром треугольник также делится на два меньших);
- если точка оказалась внутри треугольника, то треугольник разбивается на три новых (если точка находится снаружи, то строится новый треугольник);
- построенная триангуляция проверяется на выполнение условия Делоне, которое заключается в том, что во внутрь окружности $C(s)$, описанной вокруг треугольника, не должна попадаться ни одна из частиц системы.

На основе этого алгоритма можно выполнить структурный анализ как в двумерном, так и в трехмерном случае.

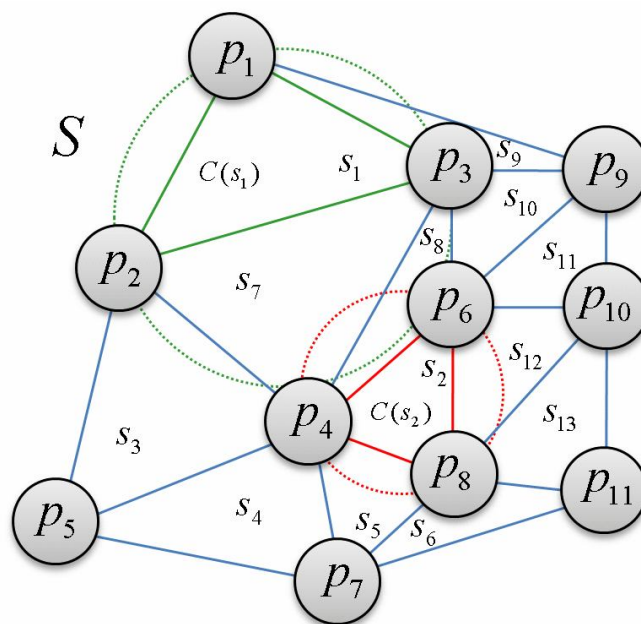


Рис. 15: Схематичное изображение симплексов Делоне, построенных для двумерной системы, состоящей из $N = 11$ частиц p_1, p_2, \dots, p_{11} . Прямые линии характеризуют ребра треугольников s_1, s_2, \dots, s_{11} . На примере треугольников s_1 и s_2 показано выполнение условия Делоне, где описанные вокруг них окружности $C(s_1)$ и $C(s_2)$ не содержат внутри себя других частиц системы.

Следует отметить, что методы построения многогранников Вороного и треугольников Делоне позволяют достаточно аккуратно выявлять структурные изменения, происходящие во время зарождения и протекания фазовых переходов [111]. Однако эти методы не способны определить

принадлежность частиц, например, к жидкой, к кристаллической или к аморфной фазе. Так, например, в перегретом кристалле, могут присутствовать частицы (или группа частиц), расположенных неупорядоченно как в жидкости. С другой стороны, при низких температурах в жидкостях могут образоваться упорядоченные кристаллические или квазикристаллические структуры. Поэтому для корректной идентификации частиц, участвующих в формировании упорядоченной фазы, необходимо использовать более совершенные методы кластерного и структурного анализа, например, позволяющие определить локальный ориентационный порядок в расположении частиц [111, 113].

3.2.3 Метод определения параметров ориентационного порядка

Расчет параметров, характеризующих вращательную симметрию, позволяет обнаружить наличие в системе периодичности в расположении частиц. В качестве примера рассмотрим метод расчета параметров ориентационного порядка, предложенный П. Стейнхардтом, Д. Нельсоном и М. Рончетти. Возьмем модельную систему, которая находится в кристаллической фазе и состоит из N частиц. В качестве «соседей» будем рассматривать те частицы, которые располагаются по отношению к i -ой частицы на расстоянии $r_c \leq 1.5\sigma$ (где σ – есть эффективный диаметр частицы, $i = 1, 2, \dots, N$). Здесь величина r_c определяет расстояние до первого минимума функции радиального распределения частиц. Тогда, локальные параметры ориентационного порядка для каждой i -ой частицы определяются следующим образом [111, 113]:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad l = 2, 3, \dots, 12, \quad (148)$$

и

$$w_l(i) = \frac{\sum_{m_1, m_2, m_3=-l}^l \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}}{\left(\sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{3/2}} q_{lm_1}(i) \cdot q_{lm_2}(i) \cdot q_{lm_3}(i). \quad (149)$$

Здесь $m_1 + m_2 + m_3 = 0$, величина $q_{lm}(i)$ является $(2l+1)$ -мерным комплексным вектором, которая определяется через выражение

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}). \quad (150)$$

Здесь $Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ – есть сферические гармоники, θ_{ij} и φ_{ij} определяют полярный и азимутальный углы соответственно, образованные радиус-вектором \vec{r}_{ij} в сферической системе координат, $n_b(i)$ – число ближайших соседей i -ой частицы.

Частица i считается входящей в кристаллическую фазу, если она формирует упорядоченную структуру с четырьмя и более j частицами из своего ближайшего окружения [114]. При этом частицы i и j принадлежат общему кристаллическому кластеру, если выполняется условие коррелированности между i и j частицами:

$$\left| \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad (151)$$

где

$$q_{6m}^*(j) = \frac{q_{6m}(j)}{\left[\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right]^{1/2}}. \quad (152)$$

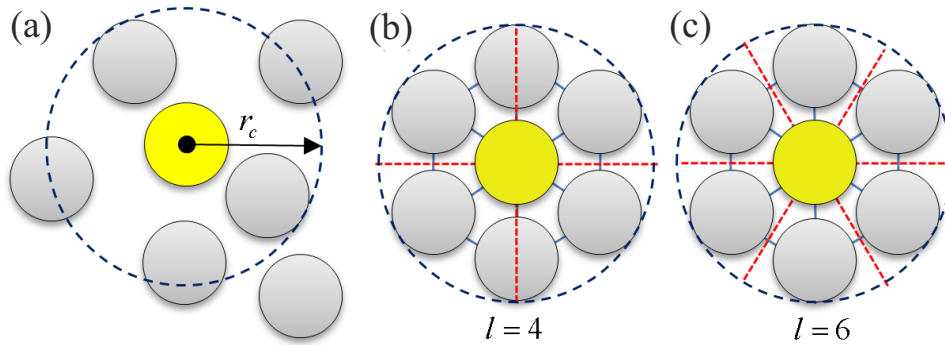


Рис. 16: Схематичное изображение расположения частиц (обозначены кружками) в плоскости: (a) – пример неупорядоченного расположения частиц, где параметры ориентационного порядка принимают минимальные значения. (b) – упорядоченное расположение частиц, где локальный параметр $q_4 \simeq 0.375$ при $l = 4$ и (c) – $q_6 \simeq 0.74$ при $l = 6$. Прямые линии делят область на сегменты, количество которых определяется в соответствии с величиной l .

На рисунке 16 представлено схематичное изображение процедуры разбиения области вокруг некоторой центральной частицы при расчете локальных параметров ориентационного порядка q_4 и q_6 . Из рисунка видно, что вокруг центральной частицы строится окружность радиуса r_c , которая разбивается на l равных сегментов. При этом, чем точнее частицы попадают в сегменты, тем больше численное значение параметров ориентационного порядка.

Для оценки степени упорядочения всей системы определяется гло-

бальный параметр ориентационного порядка [111, 113]:

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^N n_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}, \quad l = 2, 3, \dots, 12. \quad (153)$$

В случае жидкостей и аморфных тел параметры порядка Q_2, Q_3, \dots, Q_{12} принимают минимальные значения (или равны нулю), что позволяет идентифицировать наличие этих фаз. При переходе в упорядоченную фазу (например, во время кристаллизации) эти параметры принимают конкретные численные значения, которые характеризуют тип симметрии кристаллической решетки.

В большинстве случаев оценивается значение величины Q_6 , характеризующей расположение частиц, находящихся в упорядоченном состоянии с минимальной внутренней энергией. Например, для системы с идеальной гранецентрированной кубической кристаллической решеткой (ГЦК) с числом частиц в ближайшем окружении $n_b = 12$ параметр порядка принимает значение $Q_6 \simeq 0.575$. В случае идеальной гексагональной плотной упаковки (ГПУ) с числом соседей $n_b = 12$ значение параметра равно $Q_6 \simeq 0.485$. Для объемно-центрированной кубической кристаллической решетки (ОЦК) при $n_b = 8$ величина принимает значение $Q_6 \simeq 0.628$ [111]. Для неупорядоченных систем, например, жидкостей, аморфных систем, величина $Q_6 \rightarrow 0$.

В таблице 4 представлены численные значения глобальных параметров ориентационного порядка Q_2, Q_3, \dots, Q_{12} для кристаллических решеток различной симметрии при максимальном значении величины n_b . Видно, что основную информацию несут параметры при четных значениях l (т.е. при Q_4, Q_6, Q_8 и т. д.). Следует отметить, что при оценке значений этих параметров необходимо учитывать граничные эффекты, которые связаны с конечными размерами симуляционной ячейки. Поэтому в каждом шаге моделирования необходимо использовать поправки через алгоритмы периодических граничных условий.

Набор инвариантов вращения, например, локальных параметров w_4, w_6, w_8 и т. д. совместно с параметрами q_4, q_6, \dots, q_{12} , позволяет определить тип кристаллической решетки и идентифицировать частицы, входящие в соответствующую структуру. Например, для ГЦК решетки локальные параметры $w_4 \simeq -0.159, w_6 \simeq -0.013$; для ГПУ решетки $w_4 \simeq 0.134, w_6 \simeq -0.012$; для ОЦК решетки $w_4 \simeq 0.159, w_6 \simeq 0.0132$. В качестве примера в таблице 5 приведены численные значения параметров порядка w_4 и w_6 для кристаллических решеток различной симметрии [114].

Таблица 4: Численные значения глобальных параметров ориентационного порядка Q_2, Q_3, \dots, Q_{12} для идеальных ОЦК, ГЦК, ГПУ, икосаэдрической (ИЭ) и простой кубической (ПК) решеток [111, 113].

Параметр порядка	ОЦК ($n_b = 8$)	ГЦК ($n_b = 12$)	ГПУ ($n_b = 12$)	ИЭ ($n_b = 12$)	ПК ($n_b = 6$)
Q_2	0	0	0	0	0
Q_3	0	0	$\simeq 0.076$	0	0
Q_4	$\simeq 0.509$	$\simeq 0.19$	$\simeq 0.097$	0	$\simeq 0.764$
Q_5	0	0	$\simeq 0.252$	0	0
Q_6	$\simeq 0.629$	$\simeq 0.575$	$\simeq 0.485$	$\simeq 0.663$	$\simeq 0.354$
Q_7	0	0	$\simeq 0.311$	0	0
Q_8	$\simeq 0.213$	$\simeq 0.404$	$\simeq 0.317$	0	$\simeq 0.718$
Q_9	0	0	$\simeq 0.138$	0	0
Q_{10}	$\simeq 0.65$	$\simeq 0.013$	$\simeq 0.01$	$\simeq 0.363$	$\simeq 0.411$
Q_{11}	0	0	$\simeq 0.123$	0	0
Q_{12}	$\simeq 0.415$	$\simeq 0.6$	$\simeq 0.565$	$\simeq 0.585$	$\simeq 0.696$

Таблица 5: Численные значения параметров w_4 и w_6 для кристаллических решеток с идеальными ГЦК, ГПУ, ОЦК и икосаэдрической (ИЭ) симметриями.

Тип решетки	w_4	w_6	Диапазон
ГЦК	-0.1593	-0.0132	$w_4 < 0, -0.05 < w_6 < 0$
ГПУ	0.1341	-0.0124	$w_4 > 0, -0.05 < w_6 < 0$
ОЦК	0.1593	0.0132	$w_4 > 0, 0 < w_6 < 0.05$
ИЭ	—	-0.1698	$w_6 < -0.05$

3.2.4 Характеризация формы структурных образований

При выполнении кластерного анализа характеризация формы структурных образований (зародышей формирующейся новой фазы) является необходимой для получения информации о их морфологии. С другой стороны, определение формы зародышей, например, формирующихся при фазовых переходах в конденсированных системах, позволяет выполнить корректное теоретическое описание результатов моделирования. Здесь удобнее всего использовать параметры, определяющие несферичность (или сферичность) формы этих зародышей. Несферичность формы можно достаточно корректно охарактеризовать через параметр [108]:

$$S_0 = \frac{(I_{xx} - I_{yy})^2 + (I_{yy} - I_{zz})^2 + (I_{xx} - I_{zz})^2}{2(I_{xx} + I_{yy} + I_{zz})^2}, \quad (154)$$

где компоненты тензора инерции

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i(y_i^2 + z_i^2), \quad I_{yy} = \sum_{i=1}^N m_i(x_i^2 + z_i^2), \quad I_{zz} = \sum_{i=1}^N m_i(x_i^2 + y_i^2) \quad (155)$$

рассчитываются для системы, состоящей из N частиц. Здесь величины x_i , y_i и z_i определяют координаты i -ой частицы массой m_i . При этом предполагается, что ось системы координат совпадает с геометрическим центром зародыша. В случае, когда зародыш характеризуется сферической формой, величина S_0 принимает значение, близкое к нулю. В противном случае с ростом несферичности формы зародыша численное значение величины S_0 будет возрастать. Так, например, согласно результатам моделирования, в работе [108] показано, что несферичность кристаллов льда, образовавшихся в переохлажденной воде, составляет $S_0 \simeq 0.05$. В работе [2] показано, что несферичность капель воды, образовавшихся в ходе моделирования процесса конденсации пересыщенного пара, составляет $S_0 \simeq 0.008$, что указывает на сферическую форму.

3.3 Трехчастичный структурный анализ

В настоящее время большинство методов кластерного и структурного анализа позволяют идентифицировать области структурного упорядочения в многочастичных системах на основе различных корреляционных функций или распределений (например, функция радиального распределения частиц, параметры ориентационного порядка) [1, 41–43, 113]. При этом учитываются лишь парные корреляции частиц. Однако рассмотрение лишь парных корреляций не позволяет в полной мере объяснить и описать многие эффекты, наблюдаемые в многочастичных системах, например, образования дальнего порядка (как ориентационного, так и трансляционного) в структурно-упорядоченных системах (например, в квазикристаллах) [41], возникновение динамической неоднородности в жидкостях [115, 116]. Для описания этих процессов, наряду с парными корреляциями, необходимо рассматривать трехчастичные корреляции [41].

В работе [117] был впервые предложен метод трехчастичного структурного анализа многочастичных систем, суть которого заключается в рассмотрении расположения любых трех частиц системы и расчете площади S , образуемого ими треугольника (триплета). Преимущество метода в том, что для описания трехчастичных корреляций используется лишь один параметр – площадь триплета S . Величина S характеризует

взаимное расположение трех частиц, которые образуют вершины условного треугольника. Это, в свою очередь, позволяет провести структурный анализ результатов молекулярно-динамических расчетов, а также количественно охарактеризовать структурные трансформации, возникающие в процессе фазовых переходов.

Предположим, что площадь i -го треугольника S_i меняется в зависимости от взаимной ориентации его вершин (т.е. частиц) и определяется формулой Герона [117]

$$S_i = \left[l_i(l_i - r_i^{(12)})(l_i - r_i^{(23)})(l_i - r_i^{(31)}) \right]^{1/2}, \quad (156)$$

где $l_i = (r_i^{(12)} + r_i^{(23)} + r_i^{(31)})/2$ – полупериметр i -го треугольника (N_T – количество всевозможных треугольников, $i \in \{1, 2, \dots, N_T\}$), r_i – расстояние между вершинами i -го треугольника с условными номерами 1, 2 и 3 (т.е. длина сторон треугольника, образованного тремя частицами). Очевидно, что система может содержать различное количество комбинаций треугольников (в зависимости от числа частиц). Это, в свою очередь, может привести к большим вычислительным затратам. Поэтому величина N_T задается с учетом размера исследуемой системы.

При расчете площади S необходимо учитывать следующие свойства:

- площадь треугольника может принимать любые положительные значения, а также может быть равной нулю, когда частицы выстраиваются в одну линию;
- треугольники могут быть независимыми друг от друга (т.е. не имеют общих вершин) или связаны между собой (могут иметь от одной до двух общих вершин);
- одному и тому же значению S могут соответствовать различные трехчастичные конфигурации.

К примеру, на рисунке 17 показана временная зависимость величины S , полученная для жидкого и аморфного алюминия. Результаты получены в ходе моделирования динамики $N = 864$ атомов алюминия, взаимодействующих друг с другом через ЕАМ-потенциал [68]. Система приготовлена при температурах $T = 1000$ К (жидкость) и $T = 100$ К (аморфное тело) при постоянном давлении $P = 1$ атм. Аморфный образец приготовлен через быстрое охлаждение жидкого образца со скоростью $dT/dt = 10^{12}$ К/с.

Из рисунка 17а видно, что для жидкого алюминия характерны кратковременные трехчастичные корреляции, где изменение площади триплета происходит в интервале от $S \simeq 0.25$ нм² до $S \simeq 1$ нм². Однако

в случае аморфного алюминия отсутствуют ярко выраженные осцилляции величины S , присущие жидкости (см. рисунок 17b). Поэтому изменение площади триплета происходит в гораздо меньшем интервале $S \in [0.31; 0.34] \text{ nm}^2$. Это связано с тем, что в аморфном состоянии мобильность частиц системы очень низкая, где они в основном совершают только тепловые колебательные движения. Следует отметить, что результаты, представленные на рисунке 17, получены лишь для одного триплета. Это выполнено для того, чтобы продемонстрировать динамику S для различных агрегатных состояний.

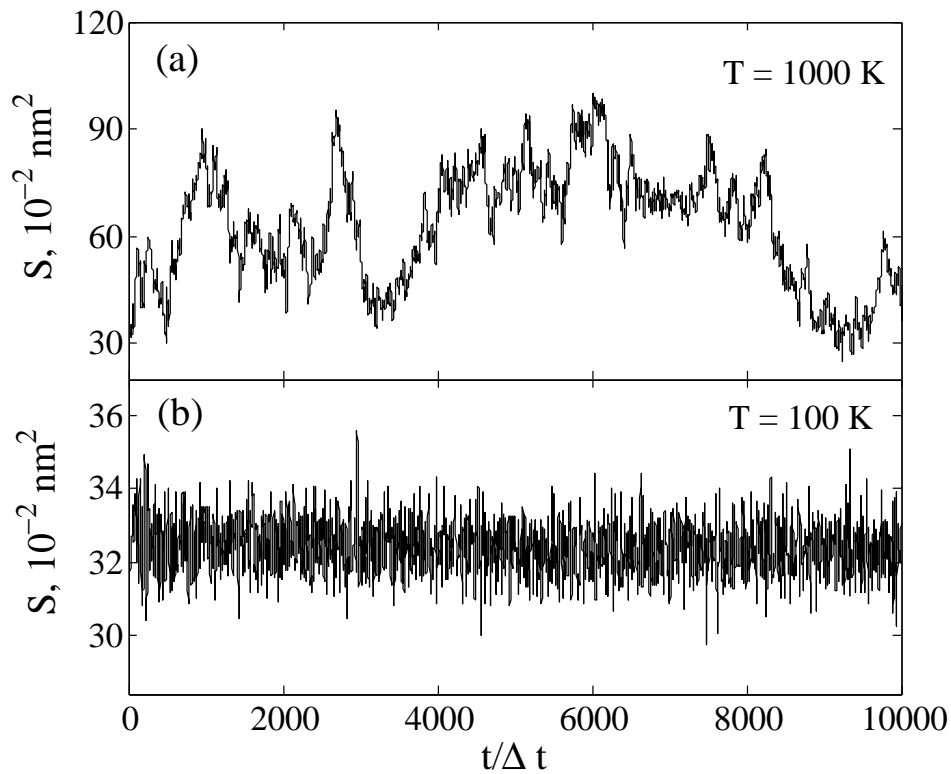


Рис. 17: Временная зависимость величины S в атомарной динамике алюминия: (a) – жидкая фаза при температуре $T = 1000 \text{ K}$, (b) – аморфный алюминий при температуре $T = 100 \text{ K}$. Результаты получены для одного случайно выбранного триплета. Здесь $\Delta t = 1 \text{ фс}$ – временной шаг.

Как известно, вероятность обнаружения какой-либо частицы на некотором расстоянии относительно другой можно определить через парную функцию распределения $g(r)$. По аналогии с функцией $g(r)$ введена корреляционная функция следующего вида [117]

$$g(S, r_s) = \frac{\pi r_s^3}{3SN_T} \left\langle \sum_{i=1}^{N_T} \frac{\Delta n_i(S)}{\Delta r_s} \right\rangle. \quad (157)$$

Здесь S определяет площадь некоторой воображаемой окружности внутри сферы радиусом r_s , где располагаются триплеты, $\Delta n(S)$ – распределение по площадям S (по аналогии с величиной $\Delta n(r)$ в функции $g(r)$). Скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю триплетов. По аналогии с $g(r)$ функция $g(S, r_s)$ определяет вероятность появления триплета с площадью S . Одна из вершин триплета рассматривается в качестве основной – фиксированной, относительно которой оценивается положение остальных вершин. Также следует отметить, что при $S \rightarrow 0$ величина $g(S, r_s) \rightarrow \infty$. Поэтому полупериметр l_i в выражении (156) должен быть всегда больше длины сторон триплета. Значение величины r_s соответствует расстоянию до координационной оболочки, которая рассматривается по условиям решаемой задачи. Также, величину r_s можно определить как расстояние, при котором парная функция распределения $g(r)$ перестает осциллировать. Далее, при проведении расчетов используется значение $r_s = 3\sigma$, где $\sigma \simeq 2.86 \text{ \AA}$ – диаметр атома алюминия.

На рисунке 18 представлена функция $g(S, r_s)$, рассчитанная для жидкого алюминия при температуре $T = 1000 \text{ К}$ и при постоянном давлении $P = 1 \text{ атм}$ (здесь $r_s = 3\sigma$). Из рисунка 18 видно, что распределение $g(S, r_s)$ содержит несколько чередующихся максимумов и минимумов. В отличие от функции $g(r)$ величина $g(S, r_s)$ не является нормированной. При этом функция $g(S, r_s)$ содержит осцилляции даже при $S \rightarrow 0$. Это связано с тем, что площадь триплета может принимать любые значения, в том числе и нулевое. На рисунке 18 стрелками показаны какие именно триплеты дают вклад в максимумы функции $g(S, r_s)$. Обнаружено, что в жидком алюминии при $T = 1000 \text{ К}$ наиболее распространены триплеты с площадями $S \simeq 0.45 \sigma^2$ и $S \simeq 0.81 \sigma^2$, где σ определяет размер частицы. Триплеты с площадью $S \simeq 0.45 \sigma^2$ соответствуют трехчастичным комбинациям, формирующим первую координационную оболочку. Максимум в функции $g(S, r_s)$ при $S \simeq 0.81 \sigma^2$ соотносится с трехчастичными корреляциями, охватывающими вторую координационную оболочку.

На рисунке 19 представлена функция $g(S, r_s)$ для аморфного алюминия при температуре $T = 100 \text{ К}$. Видно, что в отличие от жидкости для аморфного алюминия функция $g(S, r_s)$ содержит дополнительные максимумы при $S \simeq 0.08 \sigma^2$, $S \simeq 0.28 \sigma^2$ и $S \simeq 1.2 \sigma^2$. Это связано с тем, что из-за высокой вязкости подвижность частиц сильно замедляется. В связи с этим создаются благоприятные условия для образования трехчастичных корреляций с малыми (например, при $S \simeq 0.08 \sigma^2$) и большими (например, при $S \simeq 1.2 \sigma^2$) площадями.

На рисунке 20 представлена функция $g(S, r_s)$ для модельного квази-

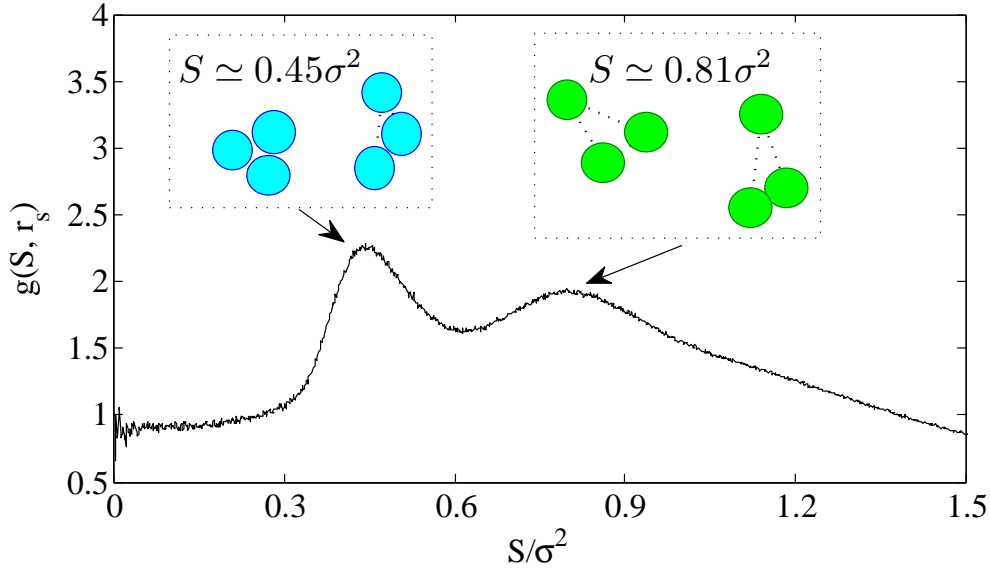


Рис. 18: Функция $g(S, r_s)$, полученная для жидкого алюминия при температуре $T = 1000$ К. Также на рисунке изображены триплеты с площадями, соответствующие основным максимумам функции $g(S, r_s)$.

кристалла, состоящего из 100 частиц. Исходная конфигурация системы приготовлена по алгоритмам из работ [82]. Снимок этого квазикристалла изображен на рисунке 20. Видно, что полученная функция $g(S, r_s)$ содержит чередующиеся максимумы и минимумы, где присутствие максимума при $S \simeq 1.55\sigma^2$ указывает на наличие дальнего порядка в расположении частиц.

В рамках метода трехчастичного структурного анализа можно исследовать релаксационные процессы, происходящие в жидкостях и аморфных телах. Для этого вводится динамическая переменная

$$\vec{s}(t) = \frac{\mu S(t) \vec{N}}{\sigma}, \quad (158)$$

которая непосредственно связана с площадью триплета. Здесь $\vec{N} = n_1 \vec{e}_x + n_2 \vec{e}_y + n_3 \vec{e}_z$ – нормаль к плоскости триплета, $S(t)$ – площадь триплета в момент времени t , $\mu = \pm(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{-1/2}$ – нормировочная постоянная, знак которой определяется величиной n_4 из уравнения плоскости $n_1 x + n_2 y + n_3 z + n_4 = 0$, объединяющего вершины триплета (при $n_4 > 0$ имеем $\mu < 0$, иначе $\mu > 0$). По аналогии с некогерентной функцией рассеяния [41]

$$F_s(k, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \exp \left[-i \vec{k} \vec{r}_i(t) \right], \quad (159)$$

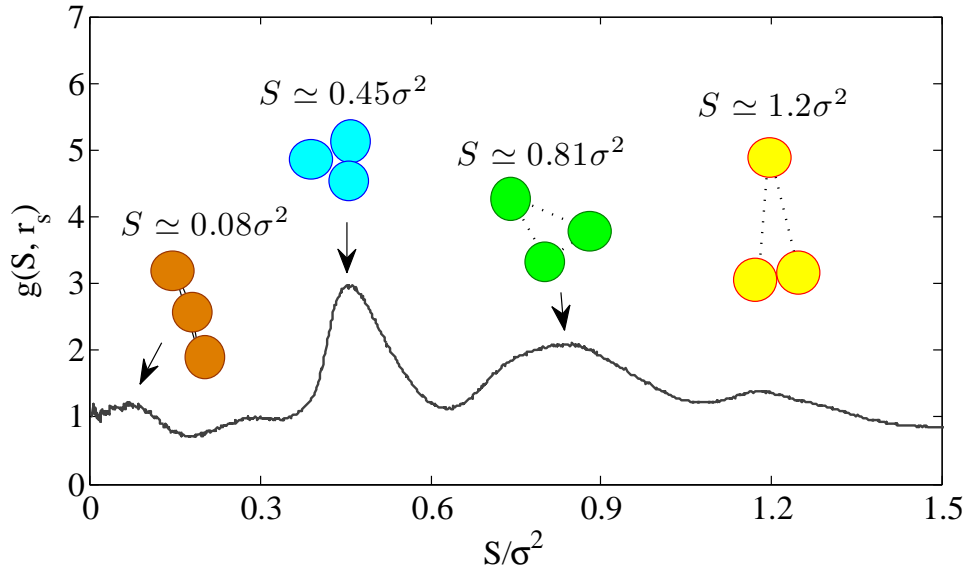


Рис. 19: Функция $g(S, r_s)$ для аморфного алюминия при температуре $T = 100$ К. На рисунке изображены триплеты, дающие вклад в основные максимумы функции $g(S, r_s)$.

определим автокорреляционную функцию

$$F_T(k, t) = \frac{1}{N_T} \sum_{i=1}^{N_T} \exp \left[-i\vec{k}\vec{s}_i(t) \right]. \quad (160)$$

На рисунке 21 представлены кривые функции $F_T(k, t)$, полученные при $k = 46 \text{ нм}^{-1}$ для жидкого и аморфного алюминия при температурах из области $50 \text{ К} \leq T \leq 2000 \text{ К}$. Модельные образцы содержат по 864 частиц и приготовлены при постоянном внешнем давлении $P = 1 \text{ атм}$. Из рисунка 21 видно, что временная зависимость функции $F_T(k, t)$ для жидкой фазы плавно затухает до нуля (т.е. $\lim_{t \rightarrow \infty} F_T(k, t) = 0$). Для твердой (аморфной) системы функция $F_T(k, t)$ имеет плато.

3.4 Динамика трехчастичных корреляций

В качестве примера рассмотрим систему из N идентичных частиц, расположенных в кубической ячейке с объемом V . Координаты \vec{q}_i и импульсы \vec{p}_i частиц (где $i = 1, 2, \dots, N$) образуют $6N$ -мерное фазовое пространство. Временная эволюция системы будет определяться через гамильтониан H , который через каноническое уравнение движения Лиувилля можно записать следующим образом [118, 119]:

$$\frac{dA(t)}{dt} = \{H, A(t)\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial A(t)}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial A(t)}{\partial p_i} \right) \quad (161)$$

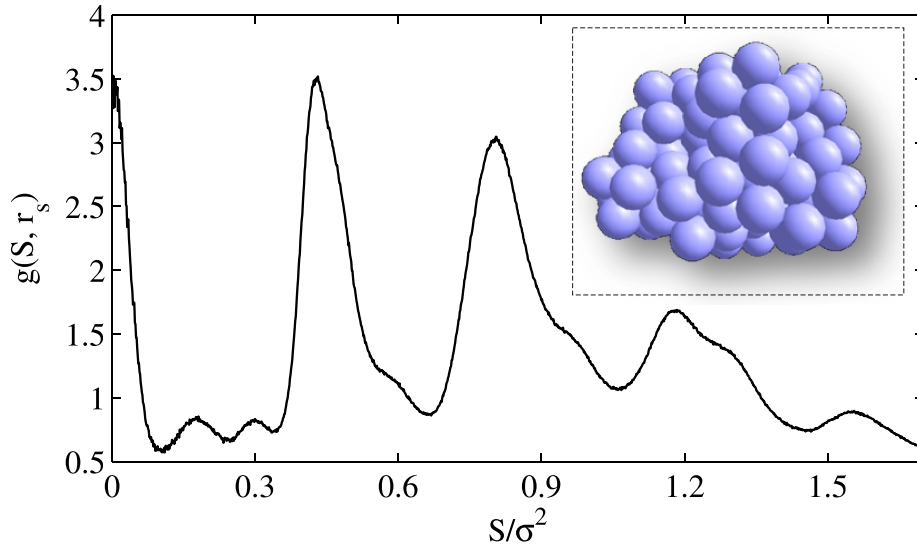


Рис. 20: Функция $g(S, r_s)$ ($r_s = 3\sigma$) для модельного квазикристалла, образованного $N = 100$ частицами. Конфигурация квазикристаллической системы представлена во вставке к рисунку.

или

$$\frac{dA(t)}{dt} = iLA(t), \quad (162)$$

где L – оператор Лиувилля, $\{\dots\}$ – скобки Пуассона, A – динамическая переменная, получаемая из моделирования. С помощью техники проекционных операторов Цванцига-Мори

$$\Pi_0 = \frac{A_0(0)\langle A_0^*(0) \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}, \quad P_0 = 1 - \Pi_0 \quad (163)$$

из уравнения (162) можно получить следующее немарковское уравнение [118–120]:

$$\frac{dF(t)}{dt} = i\omega_0^0 F(t) - \Omega_1^2 \int_0^t M_1(\tau) F(t - \tau) d\tau, \quad (164)$$

где временная корреляционная функция определяется через соотношение

$$F(t) = \frac{\langle A_0^*(0) A_0(t) \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}. \quad (165)$$

Здесь собственная частота определяется следующим образом:

$$\omega_0^0 = \frac{\langle A_0^*(0) LA_0(t) \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}, \quad (166)$$

функция памяти первого порядка:

$$M_1(\tau) = \frac{\langle A_1^*(0)e^{iL_{22}^0\tau} A_1(0) \rangle}{\langle |A_1(t)|^2 \rangle}, \quad (167)$$

частотный параметр первого порядка:

$$\Omega_1^2 = \frac{\langle |A_1(0)|^2 \rangle}{\langle |A_0(0)|^2 \rangle}, \quad (168)$$

вторая динамическая переменная:

$$A_1(t) = iLA_0(t). \quad (169)$$

Учитывая, что уравнение Лиувилля для динамической переменной $A_1(t)$ записывается в виде

$$\frac{dA_1(t)}{dt} = iL_{22}^0 A_1(t), \quad (170)$$

можно получить кинетическое интегро-дифференциальное уравнение для функции памяти первого порядка [118, 119]:

$$\frac{dM_1(t)}{dt} = i\omega_0^1 M_1(t) - \Omega_2^2 \int_0^t M_2(\tau) M_1(t - \tau) d\tau. \quad (171)$$

По аналогии можно построить цепочку уравнений следующего вида

$$\frac{dM_{n-1}(t)}{dt} = -\Omega_n^2 \int_0^t M_n(\tau) M_{n-1}(t - \tau) d\tau, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (172)$$

с учетом того, что собственные частоты $\omega_0^0, \omega_0^1, \dots, \omega_0^n$ обращаются в нуль (где $F(t) = M_0(t)$). Частотный релаксационный параметр будет определяться следующим образом [118]:

$$\Omega_n^2 = \frac{\langle |A_n(0)|^2 \rangle}{\langle |A_{n-1}(0)|^2 \rangle}. \quad (173)$$

Кроме того, преобразование Лапласа $\widetilde{M}_n(s) = \int_0^\infty e^{-st} M_n(t) dt$ (где $s = i\omega$) позволяет переписать цепочку уравнений (172) в виде непрерывной дроби [118, 119]

$$\widetilde{M}_0(s) = \frac{1}{s + \frac{\Omega_1^2}{s + \frac{\Omega_2^2}{s + \dots}}}. \quad (174)$$

Исходную временную корреляционную функцию можно определить через замыкание цепочки уравнений (172).

Обобщенное уравнение Ланжевена для автокорреляционной функции $F(k, t)$ записывается в виде [120]

$$\ddot{F}(k, t) + \Omega_1^2(k)F(k, t) + \Omega_2^2(k) \int_0^t M_2(k, t - \tau) \dot{F}(k, \tau) d\tau = 0. \quad (175)$$

Используя ключевое выражение обобщения теории взаимодействующих мод [118, 121]

$$\Omega_2^2(k)M_2(k, t) = \varphi(k)\delta(t) + \Omega_1^2(k) [v_1F(k, t) + v_2F(k, t)^p] \quad (176)$$

уравнение (175) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \ddot{F}(k, t) + \Omega_1^2(k)F(k, t) + \varphi(k)\dot{F}(k, t)\delta(t) \\ + \Omega_1^2(k) \int_0^t [v_1F(k, t - \tau) + v_2F(k, t - \tau)^p] \dot{F}(k, \tau) d\tau = 0. \end{aligned} \quad (177)$$

Здесь $\Omega_1(k)$ и $\varphi(k)$ – частотные параметры, $\delta(t)$ – дельта функция Дирака. Решение этого уравнения будет определяться частотными параметрами Ω_1 , $\varphi(k)$ и структурными характеристиками $v_1 \geq 0$, $v_2 \geq 0$ ($v_1 + v_2 \neq 0$), p ($p > 1$) [122].

Таблица 6: Численные значения параметров, использованных при теоретическом описании функции $F_T(k, t)$ для жидкого и аморфного алюминия при различных температурах.

T (K)	v_1	v_2	$\Omega_1^2, (10^{25} \text{ c}^{-2})$	p
50	1.531	13.43	3.3	1.62
100	1.232	9.334	6.5	1.52
150	0.934	8.415	9.8	1.45
1000	0.815	1.873	64	2.32
1500	0.795	1.721	98	2.0
2000	0.713	1.634	130	1.96

Численное решение интегро-дифференциального уравнения (177) можно выполнить с помощью системы уравнений [122]:

$$z_n + \Omega_1^2 x_n + \Omega_1^2 \tau \sum_{i=0}^n [v_1 x_i + v_2 x_i^p] z_{n-i} = 0 \quad (178)$$

$$y_{n+1} = y_n + \tau z_n \quad (179)$$

$$x_{n+1} = x_n + \tau y_{n+1} \quad (180)$$

Здесь $x_n = F_T(k, t)$, $y_n = \dot{F}_T(k, t)$, $z_n = \ddot{F}_T(k, t)$ и $\tau = 0.01$ фс. Последовательно решая уравнения (178) можно определить трехчастичную автокорреляционную функцию для триплетов $F_T(k, t)$ при начальных условиях $F_T(k, t = 0) = 1$ и $\dot{F}_T(k, t = 0) = 0$ [119, 122].

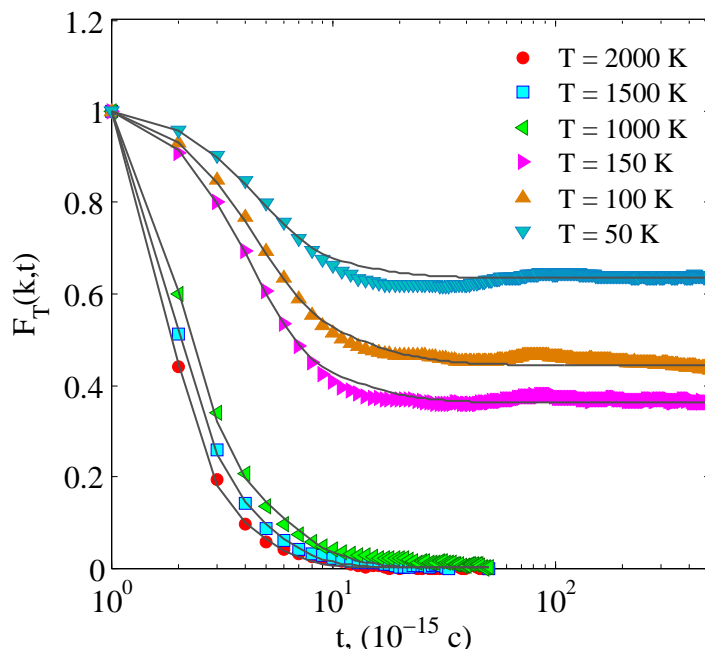


Рис. 21: Кривые $F_T(k, t)$, полученные для жидкого и аморфного алюминия при различных температурах. Сплошными кривыми показаны результаты теоретических расчетов при $k = 46 \text{ нм}^{-1}$.

Результат аппроксимации эмпирических функций $F_T(k, t)$, полученных для жидкого и аморфного алюминия, представлен на рисунке 21. Теоретические расчеты выполнены с помощью решения интегро-дифференциального уравнения (177) при $k = 46 \text{ нм}^{-1}$ и при температурах из отрезка $T \in [50; 2000] \text{ К}$. Параметры Ω_1 , ν_1 , ν_2 и p являются подгоночными. Их численные значения представлены в таблице 6. Как видно, теоретическая модель достаточно точно воспроизводит результаты молекулярно-динамических расчетов для жидкого алюминия при температурах $T = 1000 \text{ К}$, 1500 К и 2000 К . С переходом в аморфное состояние теория также позволяет воспроизвести поведение незатухающей функции $F_T(k, t)$ в температурном отрезке $T \in [50; 150] \text{ К}$.

3.5 Методы определения характеристик нуклеации

Многие теоретические модели, используемые при описании процессов образования и роста зародышей, берут начало из классической теории фа-

зовых переходов Гиббса, где раскрываются общие термодинамические аспекты нуклеации [4–6, 10]. Первые формулировки классической теории нуклеации (КТН) были даны в 1927 году в работах М. Вольмера и А. Вебера, которые основались на гипотезе Гиббса о том, что при формировании зародышей новой фазы должно затрачиваться некоторое количество свободной энергии (свободная энергия Гиббса) [10, 123]. Далее эта теория была усовершенствована в 1935 году Р. Беккером и В. Дерингом, что позволило оценить значения таких нуклеационных параметров, как скорость стационарной нуклеации, скорость роста зародышей, время ожидания, время индукции [10, 123]. С помощью КТН можно интерпретировать результаты экспериментальных измерений, прогнозировать поведение системы в процессе фазового перехода (например, в зависимости от температуры, перенасыщения, давления), а также описывать процессы зарождения новой фазы на основе обработки результатов моделирования молекулярной динамики.

Положения КТН указывают на то, что зародыш формирующейся фазы должен иметь сферическую форму, должен быть достаточно большим и однородным. Внешняя поверхность зародыша должна иметь вполне определенные границы. Зародыш растет или уменьшается в результате пристегивания или отстегивания мономеров (отдельных атомов или молекул). В случае, когда зародыш образован лишь небольшим количеством частиц, положения КТН перестают выполняться [4, 12, 17, 18]. Некоторые из зародышей могут достичь размеров, достаточных для устойчивого роста [4, 124]. Такие зародыши характеризуются некоторым усредненным радиусом R_c – критическим радиусом. Зародыш, размер которого $r > R_c$, называется сверхкритическим, а при $r < R_c$ – субкритическим. В этом случае ключевым параметром и движущейся силой зародышеобразования является изменение разности химических потенциалов двух фаз [4–6].

Исходя из капельного приближения [4, 5], для образования зародыша сферической формы с некоторым усредненным радиусом r , системой необходимо затратить свободную энергию

$$\Delta G(r) = b\sigma_s r^2 - c_g \rho_c |\Delta\mu| r^3, \quad (181)$$

которая определяется вкладами поверхностной и объемной энергий. Выражение (181) можно записать в виде $\Delta G(n)$, где n – есть число частиц в сферическом зародыше радиуса r . Учитывая то, что $r = \sqrt[3]{n/(c_g \rho_c)}$, где ρ_c – есть численная плотность фазы зародыша, выражение (181) примет

вид [5, 10]

$$\Delta G(n) = b\sigma_s \left(\frac{n}{c_g\rho_c} \right)^{2/3} - n|\Delta\mu|. \quad (182)$$

Здесь $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ определяет разность химических потенциалов исходной («материнской» μ_1) и новой (зарождающейся μ_2) фаз ($c_g = 4\pi/3$, $b = 4\pi$).

Функция $\Delta G(n)$ имеет максимум при $n = n_c$, положение которого можно определить через условие

$$\left. \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right|_{n=n_c} = 0. \quad (183)$$

Из выражений (182) и (183) можно вывести соотношение для оценки критического размера [4, 5]

$$n_c = \frac{8c_g\sigma_s^3}{\rho_c^2|\Delta\mu|^3}. \quad (184)$$

Из (182) и (184) можно получить выражение для расчета свободной энергии [4, 5]

$$\Delta G = \frac{4c_g\sigma_s^3}{(\rho_c|\Delta\mu|)^2}, \quad (185)$$

с помощью которого выводится соотношение для численной оценки термодинамического нуклеационного барьера

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = 3\pi(n_c Z)^2. \quad (186)$$

Кривизну функции $\Delta G(n)$ можно охарактеризовать через параметр Зельдовича [1]

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T} \left. \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \right|_{n=n_c}}, \quad (187)$$

значение которого лежит в интервале от 0.01 до 1 [1]. Таким образом, для устойчивого роста зародышам новой фазы нужно преодолеть нуклеационный барьер $\Delta G/k_B T$, который в случае активационного переходного процесса принимает значения из интервала $0 < \Delta G/k_B T < 300$ [1, 5].

3.5.1 Скорость стационарного зародышеобразования

Рассмотрим процесс зародышеобразования в системе, состоящей из N частиц одного типа. Количество кристаллических зародышей, возникших в течении времени t , определяется через их распределение по размерам $N(n, t)$. Скорость изменения количества зародышей размера n будет

определяться через выражение (согласно схеме Зельдовича-Френкеля) [125, 126]

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(n)}{\partial n}, \quad (188)$$

где

$$j(n) = g_n^+ N(n, t) - g_{n+1}^- N(n+1, t), \quad (189)$$

$$g_{n+1}^- = g_n^+ \frac{N(n, t)}{N(n+1, t)}. \quad (190)$$

Здесь g_n^+ и g_n^- определяют скорости пристегивания и отстегивания частиц от поверхности зародыша размера n .

Переход в режим стационарной нуклеации (т.е. при $j_{st} = j(n)$) определяется через кинетическое уравнение

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial t} = -\frac{\partial j_{st}}{\partial n} = 0, \quad (191)$$

где

$$j_{st} = -g_n^+ N_n \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{N(n, t)}{N_n} \right]. \quad (192)$$

Здесь $N_n = N \exp(-\Delta G/k_B T)$. Таким образом, скорость стационарного зародышеобразования J_{st} в единице объема системы V за единицу времени определяется выражением [9, 10]

$$J_{st} = g_{n_c}^+ \rho_n Z \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right). \quad (193)$$

Здесь $g_{n_c}^+$ – есть скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера n_c , $\rho_n = N/V$ – есть численная плотность частиц «материнской» фазы.

3.5.2 Скорость пристегивания частиц к зародышу

Скорость пристегивания практически невозможно оценить с помощью традиционных экспериментальных методов. В рамках классической теории нуклеации численное значение величины $g_{n_c}^+$ можно оценить через соотношение [127]

$$g_{n_c}^+ = \mathcal{K} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right), \quad (194)$$

где \mathcal{K} – кинетический параметр. Величина $\Delta G_D/k_B T$ определяет свободную энергию кинетического нуклеационного барьера (например, в случае кристаллической нуклеации эта величина характеризует энергию,

необходимую для перехода частиц из жидкой фазы в кристаллическую). Связь величины $g_{n_c}^+$ с коэффициентом диффузии D может быть представлена в виде [127]

$$g_{n_c}^+ = \frac{24Dn_c^{2/3}}{\lambda^2}, \quad (195)$$

где $\lambda \simeq 1/\sqrt[3]{\rho_n}$ определяет длину свободного пробега частицы. На основе соотношения Эйнштейна-Стокса, связывающего диффузию D и вязкость η , выражение (195) можно переписать как

$$g_{n_c}^+ = \frac{8k_B T n_c^{2/3}}{\pi \lambda^3 \eta}. \quad (196)$$

Здесь предполагается, что уменьшение или увеличение критического размера происходит вследствие диффузионного отстегивания или пристегивания частиц к его поверхности. Однако соотношения (194)–(196) не позволяют корректно определить значение величины $g_{n_c}^+$ при температурах ниже температуры стеклования T_g [5, 127].

Скорость пристегивания $g_{n_c}^+$ можно рассчитать с помощью статистической обработки результатов молекулярно-динамических расчетов. Для этого в каждом временном шаге моделирования определяется изменение числа частиц вблизи критического размера n_c . Здесь предполагается, что зародыш является устойчивым, а его размер и время появления известны. В работе [7] показано, что среднеквадратичное изменение числа частиц в зародыше критического размера можно оценить через соотношение

$$\frac{\langle \Delta n_c^2(t) \rangle}{\tau_w} = g_{n_c}^+ + g_{n_c}^-. \quad (197)$$

Предположив, что для зародыша критического размера скорости пристегивания и отстегивания частиц одинаковы (т.е. при $g_{n_c}^+ = g_{n_c}^-$), получаем выражение для оценки численного значения скорости пристегивания

$$g_{n_c}^+ = \frac{\langle (n_c(t) - n_c)^2 \rangle_M}{2\tau_w}, \quad (198)$$

где $n_c(t)$ – размер зародыша в момент времени t , величина τ_w определяет временное окно, где происходит изменение значения величины $n_c(t)$ вблизи критического значения n_c . Скобки $\langle \dots \rangle_M$ означают усреднение по различным молекулярно-динамическим итерациям M , которое позволяет определить наиболее вероятное значение скорости пристегивания $g_{n_c}^+$.

На рисунке 22 представлено схематичное изображение зависимости среднеквадратичного изменения числа частиц в зародыше критического

размера от времени t , которое может быть получено из молекулярно-динамических расчетов. Численное значение скорости пристегивания $g_{n_c}^+$ можно оценить через линейную аппроксимацию полученных результатов функцией

$$\langle \Delta n_c^2(t) \rangle = \langle \Delta n_c^2(t') \rangle + 2g_{n_c}^+(t - t'), \quad (199)$$

где

$$g_{n_c}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta n_c^2(t'') \rangle - \langle \Delta n_c^2(t') \rangle}{t'' - t'}, \quad (200)$$

которая на рисунке 22 изображена в виде сплошной прямой. Здесь $t'' - t' = \tau_w$, параметры $\langle \Delta n_c^2(t') \rangle$, t' и $g_{n_c}^+$ являются подгоночными.

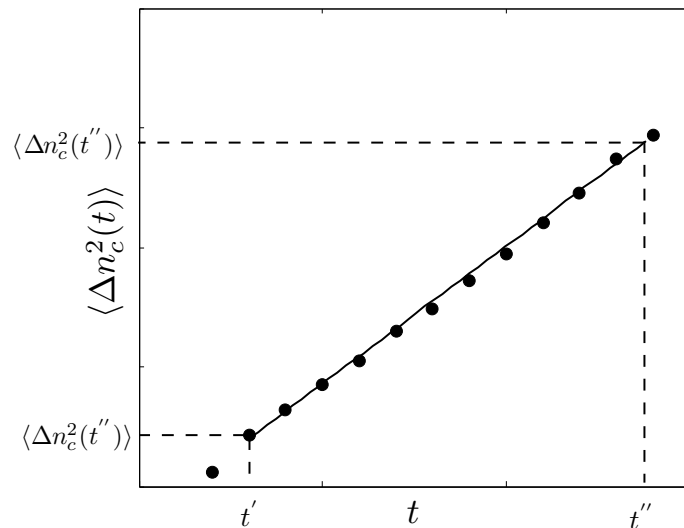


Рис. 22: Схематичное изображение кривой среднеквадратичного изменения числа частиц в зародыше критического размера $\langle \Delta n_c^2(t) \rangle$. Через прямую линию обозначен результат аппроксимации функцией (199) для временного отрезка $t' \leq t \leq t''$.

3.5.3. Расчет времени задержки нуклеации и времени индукции

Задача, связанная с оценкой временных масштабов, характеризующих зарождение и протекание фазовых переходов, является одной из важных [3–5]. Мерой времени, необходимой для установления стационарного нуклеационного режима является, время задержки нуклеации τ_{lag} и время индукции τ_{ind} [5]. При малых и умеренных переохлаждениях значение времени задержки нуклеации τ_{lag} можно оценить с помощью традиционных экспериментов. Однако, например, для стекольных систем, оценить значения величин τ_{lag} и τ_{ind} крайне сложно из-за чрезмерно высокой вязкости.

Результаты молекулярно-динамических расчетов позволяют оценить значение времени задержки τ_{lag} и времени индукции τ_{ind} достаточно accurately [3, 5]. Для численной оценки величины τ_{ind} используются методы наблюдения за эволюцией количества сверхкритических зародышей $i_V(t)$ в единице объема системы [1, 4]. Очевидно, что для нахождения величины J_{st} можно воспользоваться линейным участком кривой $i_V(t)$. В этом случае скорость стационарной нуклеации J_{st} и время индукции τ_{ind} можно оценить через следующее подгоночное выражение [4]

$$i_V(t) = J_{st}\tau_{lag} \left[\frac{t}{\tau_{lag}} - \frac{\pi^2}{6} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{lag}}\right) \right], \quad (201)$$

которое при условии $t \rightarrow \infty$ можно записать в виде [4, 5]

$$i_V(t) = J_{st} \left(t - \frac{\pi^2}{6} \tau_{lag} \right). \quad (202)$$

Здесь связь между временем индукции и временем задержки нуклеации имеет вид [5]:

$$\tau_{lag} = \frac{6}{\pi^2} \tau_{ind}, \quad (203)$$

где $\tau_{ind} > \tau_{lag}$. Время индукции τ_{ind} определяется как точка пересечения прямой (202) с временной осью.

3.6 Анализ среднего времени первого появления зародыша новой фазы

Параметры, описывающие механизмы зародышеобразования вблизи фазовых переходов, можно оценить на основе так называемого метода расчета среднего времени первого появления (СВПП) параметра порядка, характеризующего какой-либо переходной процесс (например, процессы нуклеации и роста зародышей новой фазы, изменение поверхностной свободной энергии). На применимость метода СВПП к расчету нуклеационных характеристик впервые было указано в работах Дж. Ведекинда и др., Л. С. Бартела и др. [128, 129]. Тем не менее, подход, предложенный Дж. Ведекиндом и Л. С. Бартелом имеет ряд недостатков:

- подходит только для случая мгновенного роста одного единственного зародыша новой фазы;
- ограничивается лишь случаем стационарной нуклеации;

- обрабатывается траектория роста только первого крупного зародыша.

Адаптирование метода СВПП для описания процессов как стационарной, так и нестационарной нуклеации было выполнено в работах [2, 3, 19, 22, 34]. Так, был предложен метод анализа средних времен первого появления нуклеационного события – метод инвертированного усреднения, основанный на инвертированном усреднении траекторий роста зародышей, полученных из результатов молекулярно-динамических расчетов. Чтобы понять суть метода, рассмотрим нуклеационный процесс, протекающий в однокомпонентной системе, состоящей из N одинаковых частиц, расположенных в кубической ячейке с объемом V . Предположим, что для этой системы известна временная эволюция размера зародышей $n_\zeta^{(i)}(t)$ в M независимых численных экспериментах (где $\zeta = 1, 2, \dots, M$, $i = 1, 2, 3 \dots$ – порядковый номер зародыша, образовавшегося в ζ -ом эксперименте). На основе $n_\zeta^{(i)}(t)$ можно определить среднее время появления i -го зародыша размером n :

$$\tau_i(n) = \frac{1}{M} \sum_{\zeta=1}^M \tau_\zeta^{(i)}(n). \quad (204)$$

В методе СВПП (при расчете величины $\tau_i(n)$) рассматривается только тот зародыш, размер которого впервые принимает значение n . Таким образом, величина $\tau_i(n)$ будет определять наиболее вероятный временной масштаб появления i -го зародыша размера n .

На рисунке 23 представлены схематичные изображения СВПП-кривых, которые могут быть получены из результатов молекулярно-динамических расчетов, а также из эксперимента. На рисунке 23а показаны траектории роста зародыша $n(t)$ для трех независимых численных экспериментов. Например, в случае рассмотрения первого самого крупного зародыша положение точки перегиба кривой $\tau_1(n)$ (см. рисунок 23b) определяет критический размер n_c со средним временем ожидания появления $\tau_1 = \tau_1(n_c)$, который соответствует максимуму в производной $\partial\tau_1(n)/\partial n$ (см. рисунок 23с). Средний нуклеационный временной масштаб τ_c определяется как точка на временной оси, соответствующая положению первого минимума в кривой $\partial\tau_1(n)/\partial n$. Скорость стационарной нуклеации будет определяться через выражение

$$J_{st} = \frac{1}{\tau_c V}, \quad (205)$$

где V – объем системы [2, 19]. Численное значение параметра Зельдовича Z можно оценить через выражение

$$Z = J_{st} V \frac{d\tau_1(n)}{dn} \Big|_{n=n_c}, \quad (206)$$

при известном значении величины J_{st} .

Скорость стационарной нуклеации J_{st} также можно определить через временную эволюцию количества сверхкритических зародышей $i(t)$, которая рассчитывается на основе результатов кластерного анализа [34]. Для этого используется подгоночное выражение

$$i(t) = J_{st} V(t) [t - \tau_{ind}], \quad (207)$$

где $V(t)$ – есть временная зависимость объема системы, τ_{ind} – есть время индукции, определяемое как точка пересечения линейной интерполяции $i(t)$ с временной осью. При этом зависимость скорости нуклеации от времени определяется выражением [34]

$$J(t) = \frac{1}{V(t)} \frac{\partial i(t)}{\partial t} \Big|_{t=\tau_i}. \quad (208)$$

В итоге предложенный метод инвертированного усреднения можно использовать для обработки результатов как моделирования, так и эксперимента, где наблюдается переходной процесс активационного характера (например, фазовый переход, химические реакции, процесс деления ядер) [2, 19, 34].

Кинетические характеристики роста зародышей новой фазы. Предположим, что для исследуемой системы известна усредненная СВПП-кривая $\tau_i(n)$, полученная из результатов моделирования. Тогда инвертированная кривая $n_i(t)$ (где $t > \tau_i$) будет воспроизводить наиболее вероятную траекторию роста i -го зародыша [12, 34]. В случае, когда рост всех зародышей происходит одинаково, изменение радиуса $R_i(t)$ i -го зародыша можно определить в соответствии с выражением

$$R_i(t) = R_c^{(i)} + (\vartheta_c t)^\nu. \quad (209)$$

Здесь $R_c^{(i)}$ – радиус i -го зародыша критического размера ($R_{(i)}(t) > R_c^{(i)}$), ν – показатель роста, ϑ_c – фактор роста, имеющий размерность $[m^{1/\nu}/c]$. Таким образом, кинетику роста зародышей новой фазы можно охарактеризовать всего двумя параметрами: ϑ_c и ν [1].

Согласно выражению (209), скорость роста зародыша можно определить следующим образом:

$$\vartheta_i(t) = \frac{dR_i(t)}{dt} = \nu \vartheta_c^\nu t^{\nu-1}. \quad (210)$$

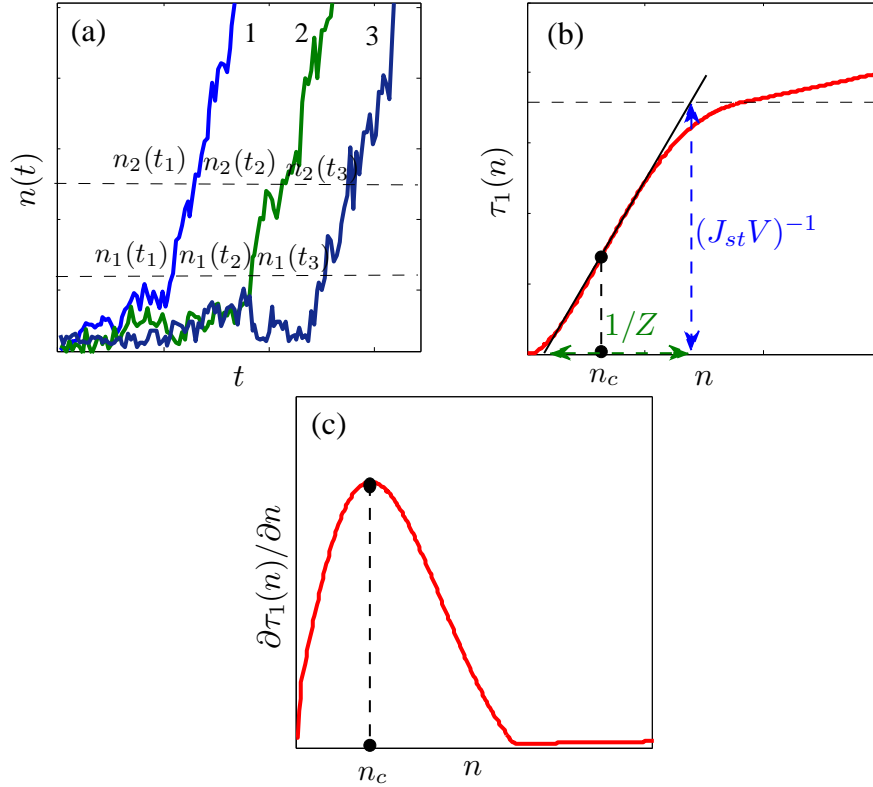


Рис. 23: (a) – схематичные изображения траекторий роста зародыша $n(t)$, полученных в результате трех независимых молекулярно-динамических итераций. (b) – схематичный рисунок СВПП-кривой, полученной из усредненных инвертированных кривых $n(t)$. (c) – первая производная от СВПП-кривой: $\partial\tau_1(n)/\partial n$, где максимум определяет критический размер $n = n_c$. Средний нуклеационный временной масштаб оценивается как $\tau_c = (J_{st}V)^{-1}$.

Полагая, что зародыши имеют сферическую форму, выражение (210) может быть переписано следующим образом

$$\sqrt[3]{\frac{n_i(t)}{c_g\rho_c}} = \sqrt[3]{\frac{n_c^{(i)}}{c_g\rho_c}} + (\vartheta ct)^\nu, \quad (211)$$

воспользовавшись соотношениями

$$R_i(t) = \sqrt[3]{\frac{n_i(t)}{c_g\rho_c}} \quad (212)$$

и

$$R_c^{(i)} = \sqrt[3]{\frac{n_c^{(i)}}{c_g\rho_c}}. \quad (213)$$

Возведем обе части выражения (211) в куб:

$$\frac{n_i(t)}{c_g \rho_c} = \frac{n_c^{(i)}}{c_g \rho_c} + (\vartheta_c t)^{3\nu} + 3 \left(\frac{n_c^{(i)}}{c_g \rho_c} \right)^{2/3} (\vartheta_c t)^\nu + 3 \left(\frac{n_c^{(i)}}{c_g \rho_c} \right)^{1/3} (\vartheta_c t)^{2\nu}. \quad (214)$$

В выражении (214) вкладом третьего и четвертого члена можно пренебречь. В итоге находим выражение, которое позволяет приближенно оценить кинетику роста зародышей:

$$n_i(\tau_i, t) \simeq n_c^{(i)} + c_g \rho_c \vartheta_c^{3\nu} (t - \tau_i)^{3\nu}. \quad (215)$$

Для численной оценки значений величин ϑ_c и ν можно воспользоваться подгоночным выражением

$$\frac{n_i(\tau_i, t)}{n_c^{(i)}} - 1 \simeq A \left(\frac{t}{\tau_i} - 1 \right)^{3\nu}, \quad (216)$$

где

$$A = \frac{c_g \rho_c (\vartheta_c \tau_i)^{3\nu}}{n_c^{(i)}}, \quad (217)$$

которое используется для обработки эмпирических кривых роста $n_i(t)$ (инвертированных СВП-кривых, полученных из моделирования). Следует отметить, что в случае равномерного (трехмерного) роста зародышей имеем $\nu = 1$, в противном случае имеем $\nu \neq 1$.

3.7 Термодинамическое интегрирование в оценке поверхностного натяжения

Численный расчет таких термодинамических характеристик, как поверхностная свободная энергия и поверхностное натяжение зародышей новой формирующейся фазы весьма сложно осуществить экспериментальными методами [5, 9, 10, 130]. Так, большинство современных методов оценки поверхностных характеристик (метод взвешенной и нейтральной капли, метод раскалывания [130] и т. д.) позволяют описать поверхностные характеристики только приближенно. Малый размер зародышей (особенно зародышей критического размера, преимущественно состоящих из $n_c < 10^2$ частиц) также существенно осложняет численный расчет поверхностного натяжения [2, 5, 6, 36]. Поэтому был предложен метод оценки поверхностного натяжения зародышей формирующейся фазы, в том числе и зародышей критического размера, основанный на термодинамическом интегрировании [2, 34].

Согласно этому методу, поверхностная свободная энергия зародыша, отнесенная к единице площади (т.е. поверхностное натяжение) оценивается через термодинамическое интегрирование:

$$\sigma_s = - \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \omega(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_M d\lambda, \quad (218)$$

В случае рассмотрения зародыша критического размера n_c параметр λ определяется соотношением

$$\lambda = \left(\frac{n}{n_c} \right)^{1/3}. \quad (219)$$

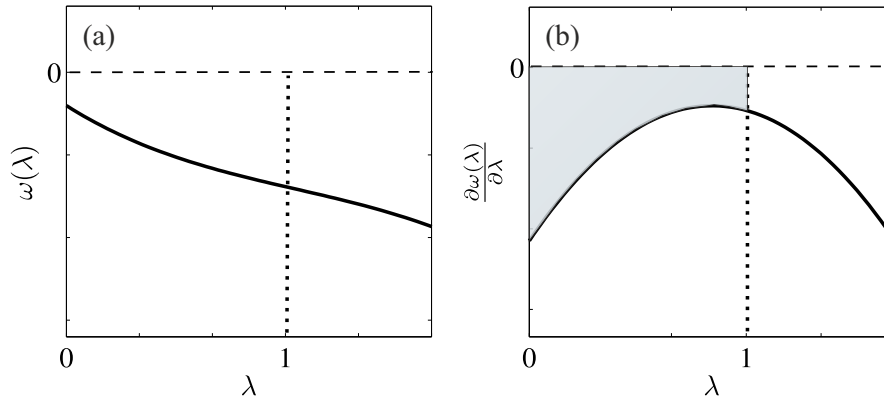


Рис. 24: (а) – схематичное изображение кривой, характеризующей изменение поверхностной энергии $\omega(\lambda)$, приходящейся на единицу площади поверхности зародыша формирующейся новой фазы. (б) – производная от кривой $\omega(\lambda)$, представленная в виде $\partial\omega(\lambda)/\partial\lambda$.

В работах Я. И. Френкеля было показано, что величину ω можно определить как избыточную энергию [130]. Появление такой энергии обусловлено недостатком «соседей» у поверхностных частиц по сравнению с частицами, находящимися в объеме системы. С увеличением поверхности между двумя веществами различной фазы поверхностная энергия ω возрастает. Однако в состоянии равновесия величина ω является минимальной [2, 130]. В итоге для определения поверхностной энергии ω можно воспользоваться выражением [130]

$$\omega = \frac{1}{2} u_{II} [z_v - z_s] n_s, \quad (220)$$

где u_{II} – удельная потенциальная энергия фазы (II), n_s – есть количество поверхностных частиц, приходящихся на единичную площадь поверхности зародыша. Величины z_v и z_s являются первыми координационны-

ми числами для объемных и поверхностных частиц зародыша, соответственно [130]. Эти величины достаточно легко измерить из результатов молекулярно-динамических расчетов.

На рисунке 24а показано схематичное изображение кривой $\omega(\lambda)$, которая может быть получена из результатов молекулярно-динамических расчетов. Производная от этой кривой показана на рисунке 24б, где согласно выражению (219) поверхностное натяжение σ_s определяется как площадь под кривой $\partial\omega(\lambda)/\partial\lambda$. Термодинамическое интегрирование выполняется для области $0 \leq \lambda \leq 1$, где при $\lambda = 0$ в системе полностью отсутствуют зародыши формирующейся новой фазы. В случае $\lambda = 1$ зародыш достигает критического размера n_c .

Глава 4. Кристаллическая нуклеация в модельных переохлажденных жидкостях и стеклах

4.1 Введение

В области больших переохлаждений время структурной релаксации существенно возрастает, что, в свою очередь, приводит к замедлению процессов зародышеобразования, например, происходящих в стекольных системах. Отсутствие детальных исследований температурного поведения нуклеационных параметров отчасти обуславливает то, что механизмы кристаллической нуклеации в стекольных системах в области больших переохлаждений до сих пор остаются не достаточно изученными [3, 131].

Согласно классической теории нуклеации, процесс зародышеобразования зависит от переохлаждения $(T_m - T)/T_m$ (T_m – есть температура плавления), с ростом которого переход системы в упорядоченное состояние происходит достаточно быстро [10]. При этом временной масштаб процесса нуклеации (например, время задержки, обратная скорость нуклеации) должен уменьшаться с увеличением переохлаждения. Однако с понижением температуры ниже T_m подвижность атомов (или молекул) системы уменьшается. Поэтому структурные перегруппировки, связанные с нуклеацией, подавляются быстро растущей вязкостью. При уменьшении температуры ниже температуры стеклования T_g система переходит в стекольное состояние, где вязкость достигает значений $\eta(T_g) \geq 10^{12}$ Па·с. Несмотря на то, что кристаллизация стекол преимущественно происходит на экспериментально недоступных временных масштабах, процессы структурного упорядочения могут быть ускорены, например, путем нагревания системы, при высоком давлении или при использовании внешней сдвиговой деформации [12, 13, 18, 19, 132, 133].

Обсуждение вопросов, связанных с температурной зависимостью кинетических характеристик кристаллической нуклеации, в частности, времени задержки τ_{lag} и скорости стационарной нуклеации J_{st} для некото-

рых силикатных стекол, дается в работах [4, 5, 134]. В них утверждается, что с увеличением переохлаждения и с приближением к температуре стеклования T_g временные масштабы τ_{lag} и $1/J_{st}$ начинают быстро расти. В работе [5] обсуждается наличие взаимосвязи и закономерностей в температурном поведении этих параметров. С точки зрения КТН, критический размер уменьшается с ростом переохлаждения, где предполагается, что зародыш характеризуется сферической формой [10]. В работах [4, 5, 135] демонстрируется, что с увеличением переохлаждения системы скорость роста кристаллических зародышей в силикатных стеклах сильно замедляется и характеризуется максимумом в температурном интервале $T_g < T < T_m$. Тем не менее, детальный анализ поведения температурных зависимостей нуклеационных параметров в области больших переохлаждений до сих пор отсутствует.

Идеи единого описания нуклеационных процессов в рамках масштабных соотношений были предложены в работах Б. Хейл на примере капельной нуклеации [136–138]. В этих работах показано, что зависимость скорости нуклеации от величины $C_0 \ln(P/P_{coex})/[T_c/T-1]^{3/2}$ (где P – давление насыщенного пара, P_{coex} – давление на кривой сосуществования, T_c – критическая температура, C_0 – нормировочная величина) является линейной [137]. Это скейлинговое соотношение указывает на то, что возможно сравнение результатов, полученных для совершенно разных систем. В настоящей книге эта идея развивается на случай кристаллической нуклеации.

В настоящей главе представлены оригинальные результаты исследования механизмов кристаллической нуклеации в переохлажденных жидкостях и стеклах, выполненных методом моделирования молекулярной динамики. Также представлены результаты численной оценки параметров, характеризующих процессы кристаллизации в двух совершенно разных модельных стекольных системах.

4.2 Приведенная температурная шкала

При рассмотрении температурных зависимостей характеристик переохлажденных жидкостей и стекол приходится сталкиваться с тем, что нуклеационные процессы могут происходить в диапазоне температур, содержащем три контрольные точки: нулевая температура $T = 0$, температура стеклования T_g и температура плавления T_m . При этом в абсолютной температурной шкале величины T_g и T_m для разных систем сильно отличаются (см. таблицу 7). Кроме того, температура T_g в зависимости

от скорости охлаждения для одной и той же системы может принимать разные значения. Поэтому здесь удобно использовать приведенную температурную шкалу, которая, как правило, масштабируется на T_g , либо на T_m , в зависимости от целей и задач исследования [4]. Например, в соответствии с подходом, предложенным К. О. Энжеллом [98], отношение температур T_g/T используется для классификации стекольных систем на «сильные» и «хрупкие» через зависимость вязкости $\log[\eta(T_g/T)]$ в интервале температур $0 < T_g/T \leq 1$. Переохлаждение, которое может выражаться через отношение температур $(T_m - T)/T_m$ или T/T_m , также используется для сравнения характеристик нуклеации в диапазоне температур $T \leq T_m$ [5]. Однако отношение температур T_g/T_m зависит от типа системы и от того, каким образом она была приготовлена. Например, величина T_g/T_m для силикатных стекол SiO_2 , $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ принимает значения 0.73, 0.67 и 0.5 соответственно (см. таблицу 7) [4]. Поэтому приведенные температуры T/T_g и T/T_m не могут выступать в качестве эффективного инструмента при интерпретации результатов моделирования и эксперимента.

Таблица 7: Параметры некоторых силикатных систем: температура плавления T_m , температура стеклования T_g , отношение T_g/T_m и параметр хрупкости m [102].

Система	T_m , (K)	T_g , (K)	T_g/T_m	m
SiO_2	2000	1460	0.73	17.9
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1286	720	0.56	33.9
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1362	687	0.5	40.3
B_2O_3	723	540	0.75	30.6
$\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	983	658	0.67	80.8
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1825	1113	0.61	60.0
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	1393	1087	0.78	24.4

В работе [3] было предложено другое масштабирование температурной шкалы. Согласно этой работе определим температуру \tilde{T} как

$$\tilde{T} = K_1 \left(\frac{T}{T_g} \right) + K_2 \left(\frac{T}{T_g} \right)^2. \quad (221)$$

Выражение (221) является результатом решения системы уравнений

$$\begin{cases} K_0 + K_1 X_1 + K_2 X_1^2 = 0, \\ K_0 + K_1 X_2 + K_2 X_2^2 = 0.5, \\ K_0 + K_1 X_3 + K_2 X_3^2 = 1, \end{cases} \quad (222)$$

при $X_1 = 0$, $X_2 = T_g$ и $X_3 = T_m$, где

$$\tilde{T} = K_0 + K_1 T + K_2 T^2. \quad (223)$$

В итоге получаем $K_0 = 0$,

$$K_1 = \left(\begin{array}{c} 0.5 - \frac{T_g^2}{T_m^2} \\ 1 - \frac{T_g}{T_m} \end{array} \right), \quad (224)$$

$$K_2 = \left(\begin{array}{c} \frac{T_g}{T_m} - 0.5 \\ \frac{T_m}{T_g} - 1 \end{array} \right), \quad (225)$$

при условии, что

$$K_1 + K_2 = 0.5. \quad (226)$$

Соотношение (221) представляет собой уравнение кривой, проходящей через три температурные точки: нулевую температуру $T = 0$, температуру стеклования T_g и температуру плавления T_m . Область применения соотношения ограничивается температурным интервалом от 0 до T_m . В случае, когда для системы известны температуры T_g и T_m , соотношение (221) позволяет преобразовать абсолютную температурную шкалу T в приведенную \tilde{T} -шкалу, где все температурные точки ранжируются одинаковым образом для всех систем (схематически это показано на рисунке 25). Здесь справедливы следующие соотношения между абсолютной и приведенной температурами:

$$\tilde{T} = 0 \Leftrightarrow T = 0 \text{ K}, \quad (227a)$$

$$\tilde{T}_g = 0.5 \Leftrightarrow T = T_g, \quad (227b)$$

$$\tilde{T}_m = 1 \Leftrightarrow T = T_m. \quad (227c)$$

На рисунке 26 изображены схематичные фазовые диаграммы. На (P, T) -диаграмме изображена линия плавления (сплошная линия) и линии стекольного перехода (заштрихованные линии) при различных скоростях охлаждения (см. рисунок 26a). На рисунке 26b представлено схематичное изображение фазовой диаграммы, полученной через преобразование абсолютной температурной шкалы T в приведенную \tilde{T} -шкалу с помощью соотношений (221), (224) и (225). Линиям плавления и стекольного перехода соответствуют вертикальные прямые, пересекающие ось абсцисс

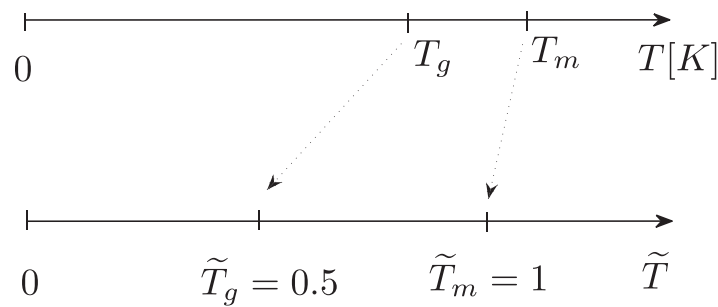


Рис. 25: Схема преобразования абсолютной температурной шкалы T в приведенную \tilde{T} -шкалу через соотношения (221), (224) и (225), где $\tilde{T}_m = 1$ соответствует $T = T_m$, а при $\tilde{T}_g = 0.5$ имеем $T = T_g$.

в точках $\tilde{T}_m = 1$ и $\tilde{T}_g = 0.5$ соответственно. Предложенный метод масштабирования температурной шкалы позволяет выполнить сопоставление данных моделирования и эксперимента для температурной области $0 < T \leq T_m$. При этом можно рассматривать практически любые типы систем, если для них известны температура плавления и температура стеклования.

4.3 Кристаллизация модельных стекол

Рассмотрим две разные модельные системы. Первая система является однокомпонентной, частицы которой взаимодействуют друг с другом через парный потенциал Джугутова (34) [82, 83]. Вторая система является бинарной, состоящей из частиц A (80%) и B (20%) типа, взаимодействующих между собой через модифицированный потенциал Леннард-Джонса (31) [79, 139]. Выбор модельных Dz и bLJ-систем обусловлен тем, что эти системы являются хорошими стеклоформирователями. В потенциале Джугутова предусмотрен дополнительный отталкивательный барьер, который позволяет системе достаточно долго находиться в аморфном состоянии. В бинарной системе Леннард-Джонса формирование аморфного состояния происходит благодаря различию в размерах частиц. Поэтому эти модельные системы хорошо подходят для изучения процесса кристаллической нуклеации.

Начальная конфигурация каждой системы задается в виде ГЦК решетки, где частицы располагаются внутри кубической ячейки размером $20.3 \sigma \times 20.3 \sigma \times 20.3 \sigma$. Каждая система состоит из $N = 6912$ сферических идентичных частиц. Далее через интегрирование уравнений движения

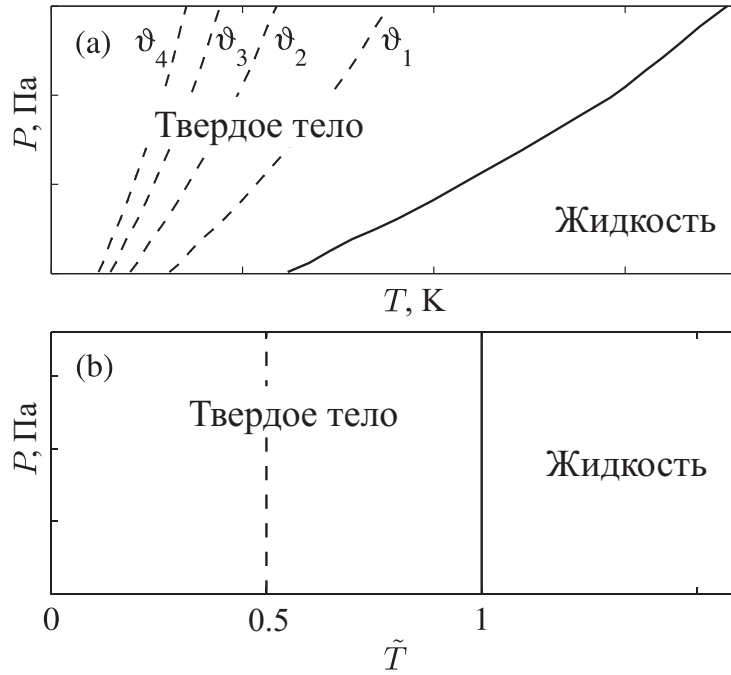


Рис. 26: (а) – схематичное изображение (P, T) -диаграммы. Сплошной линией обозначена линия плавления. Штрихом обозначены линии стекольного перехода при различных скоростях охлаждения $v_1 \dots v_4$, где $v_4 < v_1$. (б) – схематичное изображение фазовой диаграммы, полученное через преобразование абсолютной температурной шкалы T в масштабированную \tilde{T} -шкалу.

(3)-(6) с помощью скоростного алгоритма Верле выполняется моделирование динамики частиц этих систем. Для обеих систем временной шаг составляет $\Delta t = 0.005 \tau$, что позволяет достаточно аккуратно рассчитать траектории и скорости движения каждой частицы. Молекулярно-динамические расчеты выполняются с использованием периодических граничных условий. Используется изобарно-изотермический ансамбль, где число частиц, давление и температура системы являются фиксированными. Постоянные температура и давление поддерживаются через термостат и баростат Нозе-Гувера согласно выражениям (12) и (21) с параметрами $Q_T = 50 \epsilon \tau^2$ и $Q_P = 100 \epsilon \tau^2$ соответственно.

Единицы измерения физических величин (например, температуры и давления) представлены в леннард-джонсовских единицах.

Параметры системы Джугутова. На рисунке 27 представлена равновесная фазовая диаграмма Dz-системы, рассчитанная через моделирование с использованием термодинамической теории возмущений [83]. В твердом состоянии Dz-система преимущественно образует квазикристаллическую фазу и кристаллическую фазу с гранецентрированной кубической решеткой. При быстром охлаждении жидкой фазы при достаточно высоких давлениях Dz-система способна формировать аморфное состо-

яние.

Рассматривается изобарическая линия $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. Образцы (жидкости) в количестве 50 приготовлены при температуре $T = 2.3 \epsilon/k_B$ и в течение времени $t = 50 \tau$ приведены в состояние термодинамического равновесия. При этом образцы готовятся последовательно, то есть конфигурация частиц первого образца сохраняется. Далее с этой конфигурации начинает готовиться второй образец. Этот способ позволяет получать совершенно разные конфигурации системы, используемые при статистическом усреднении результатов моделирования. Следует отметить, что при расчете силы и потенциальной энергии взаимодействия частиц потенциал Джугутова обрезается на расстоянии $r_c \simeq 1.94 \sigma$, что соответствует расстоянию до первой координационной оболочки.

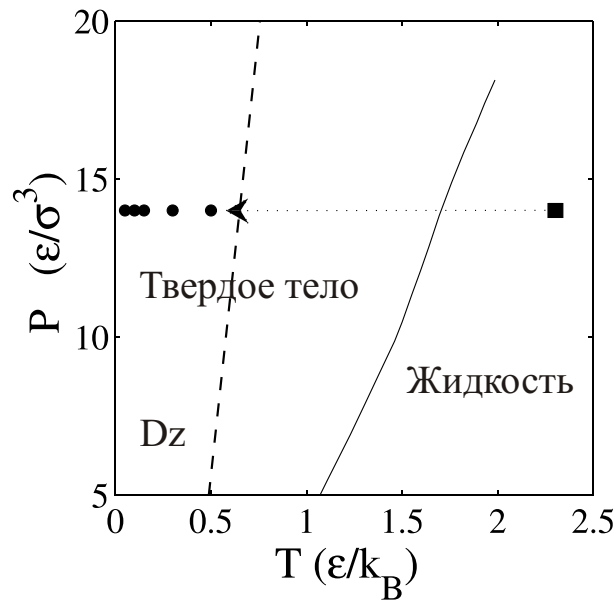


Рис. 27: (P, T) -диаграмма системы Джугутова [82, 83], где сплошной кривой обозначена граница между жидкой и твердой фазами. Заштрихованная кривая обозначает границу между переохлажденной жидкостью и аморфным телом, полученная в процессе изобарического охлаждения жидкой фазы. Квадратом обозначена точка, соответствующая равновесному жидкому состоянию с температурой $T = 2.3 \epsilon/k_B$ при давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. Траектория, по которой были получены стекольные образцы, представлена стрелкой. Кружками обозначены (P, T) -точки стекольных образцов Dz-системы с температурами в интервале $0.05 \epsilon/k_B \leq T \leq 0.5 \epsilon/k_B$.

Стекольные образцы приготовлены быстрым охлаждением равновесной жидкости со скоростью $dT/dt = 0.001 \epsilon/(k_B \tau)$. На рисунке 27 показана траектория, по которой осуществляется переход из жидкой фазы в аморфную. Образцы приготавливаются при температурах $T = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$ и $0.5 \epsilon/k_B$ при постоянном давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. Согласно фазовой диаграмме, представленной на рисунке 27, вдоль рассмотренной

изобарической линии Dz-система характеризуется температурой плавления $T_m \simeq 1.51 \epsilon/k_B$ и температурой стеклования $T_g \simeq 0.65 \epsilon/k_B$. Для рассмотренной температурной области переохлаждение системы составляет $0.66 < (T_m - T)/T_m < 0.97$.

Параметры бинарной системы Леннард-Джонса. Взаимодействие частиц бинарной системы осуществляется через модифицированный потенциал Леннард-Джонса (bLJ), представленный в виде выражения (31). Размеры и энергии взаимодействия частиц α и β типа bLJ-системы определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}\sigma_{\beta\beta} &= 0.8 \sigma_{\alpha\alpha}, \\ \sigma_{\alpha\beta} &= (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})/2, \\ \epsilon_{\beta\beta} &= 0.5 \epsilon_{\alpha\alpha}, \\ \epsilon_{\alpha\beta} &= \epsilon_{\alpha\alpha} + \epsilon_{\beta\beta}, \\ \sigma &= \sigma_{\alpha\alpha} = 1, \\ \epsilon &= \epsilon_{\alpha\alpha} = 1.\end{aligned}$$

Здесь σ – диаметр частицы, ϵ – энергия связи между частицами. Масса m всех частиц одинакова и составляет $m = m_\alpha = m_\beta = 1$. Структурные характеристики bLJ системы преимущественно определяются частицами α типа, количество которых составляет 5530 частиц (80% от их общего числа).

На рисунке 28 изображена фазовая диаграмма для bLJ системы [79, 139]. Рассматривается изобарическая линия $P = 17 \epsilon/\sigma^3$. Жидкие образцы в количестве 50 приводятся в состояние термодинамического равновесия в течение времени $t = 50 \tau$ при фиксированной температуре $T = 2.5 \epsilon/k_B$. Также как и система Джугутова, эти образцы готовятся последовательно, с сохранением конфигурации частиц через каждые $t = 50 \tau$ времени.

Через быстрое охлаждение жидких образцов готовятся конфигурации стекольных систем (скорость охлаждения $dT/dt = 0.001 \epsilon/(k_B \tau)$). Соответствующая траектория перехода из жидкой фазы в аморфную изображена на рисунке 28. При фиксированном давлении $P = 17 \epsilon/\sigma^3$ стекольные образцы приготавливаются при температурах $T = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$ и $0.3 \epsilon/k_B$. При этом bLJ система характеризуется температурой плавления $T_m \simeq 1.65 \epsilon/k_B$ и температурой стеклования $T_g \simeq 0.92 \epsilon/k_B$, где их отношение $T_g/T_m \simeq 0.56$ [3, 13]. Рассмотренная температурная область характеризуется переохлаждением $0.81 < (T_m - T)/T_m < 0.99$. Молекулярная динамика отлаживается на временном интервале $t/\Delta t \sim 10^6$

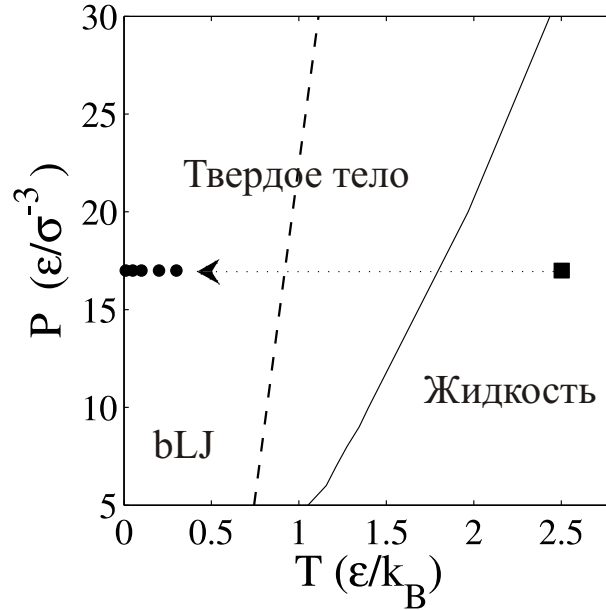


Рис. 28: (P, T) -диаграмма бинарной системы Леннарда-Джонса [79, 139], где сплошная кривая определяет границу между жидкой и твердой фазами. Граница между переохлажденной жидкостью и аморфным телом, полученная в процессе изобарического охлаждения жидкой фазы, обозначена заштрихованной кривой. Квадратом обозначена точка, соответствующая равновесному жидкому состоянию с температурой $T = 2.5 \epsilon/k_B$ и давлением $P = 17 \epsilon/\sigma^3$. Стрелкой показана траектория, по которой были получены стекольные образцы. Кружками обозначены (P, T) -точки стекольных образцов, приготовленных при температурах из интервала $0.01 \epsilon/k_B \leq T \leq 0.3 \epsilon/k_B$.

временных шагов, что охватывает временные масштабы протекания процессов зарождения и роста очагов кристаллической фазы.

4.4 Процессы структурного упорядочения и СВПП-анализ

Для идентификации частиц, образующих упорядоченные структуры, использовался кластерный анализ, основанный на расчете параметров ориентационного порядка [113, 114]. Результаты обнаруживают, что структурное упорядочение в обеих модельных системах протекает через механизм кристаллического зародышеобразования. На рисунке 29 представлены конфигурации Dz-системы в различные моменты времени, где изображены кристаллические зародыши, возникшие в системе при температуре $T = 0.5 \epsilon/k_B$ и давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. На рисунке 29а изображен снимок системы в момент времени $t = 100 \tau$, соответствующий начальному этапу нуклеации, где главным образом присутствуют зародыши малых размеров. Однако на больших временных масштабах начинают

появляться зародыши критического размера n_c , которые являются стабильными и могут устойчиво расти. В частности, на рисунке 29b изображен зародыш с критическим размером $n_c \simeq 105$ частиц, появившийся в момент времени $t = 250 \tau$ (отмечен кружком). Показано, что для зародышей критического размера параметр несферичности принимает значение $S_0 \simeq 10^{-3}$ и практически не зависит от температуры. Это указывает на то, что в статистической трактовке зародыши критического размера характеризуются формой, близкой к сферической даже в области больших переохлаждений [140, 141].

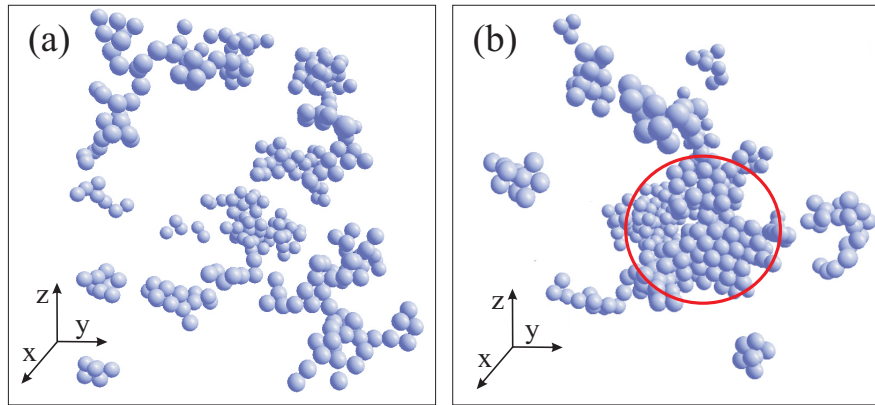


Рис. 29: Мгновенные трехмерные снимки Dz-системы, где показаны кристаллические зародыши, возникшие при температуре $T = 0.5 \epsilon/k_B$ и давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. (a) – снимок системы в момент времени $t = 100 \tau$. (b) – в момент времени $t = 250 \tau$, когда в системе возникает первый зародыш критического размера размером $n_c \simeq 105$ частиц (обозначен кружком).

Протекание кристаллизации в системах может быть охарактеризовано временными зависимостями глобального параметра ориентационного порядка $Q_6(t)$ и размера самого крупного кристаллического зародыша $n(t)$. На начальной стадии нуклеации эти параметры осциллируют вблизи значений $Q_6(t) \simeq 0.02$ и $n(t) \simeq 25$. Это наглядно видно из рисунка 30. Далее эти параметры начинают быстро расти, что также указывает на нуклеационный механизм структурного упорядочения в Dz и bLJ-системах [142]. Оценочное значение времени ожидания зародыша критического размера может быть получено даже из отдельной траектории $n(t)$. Так, из результатов, представленных на рисунке 30, это время оценивается в значения $\tau_1 \simeq 210 \tau$ и $\tau_1 \simeq 720 \tau$ для Dz и bLJ-систем, где значения критического размера составляют $n_c = 95$ и $n_c = 58$ соответственно (на рисунке 30 показаны заштрихованными горизонтальными линиями).

На основе статистической обработки результатов кластерного ана-

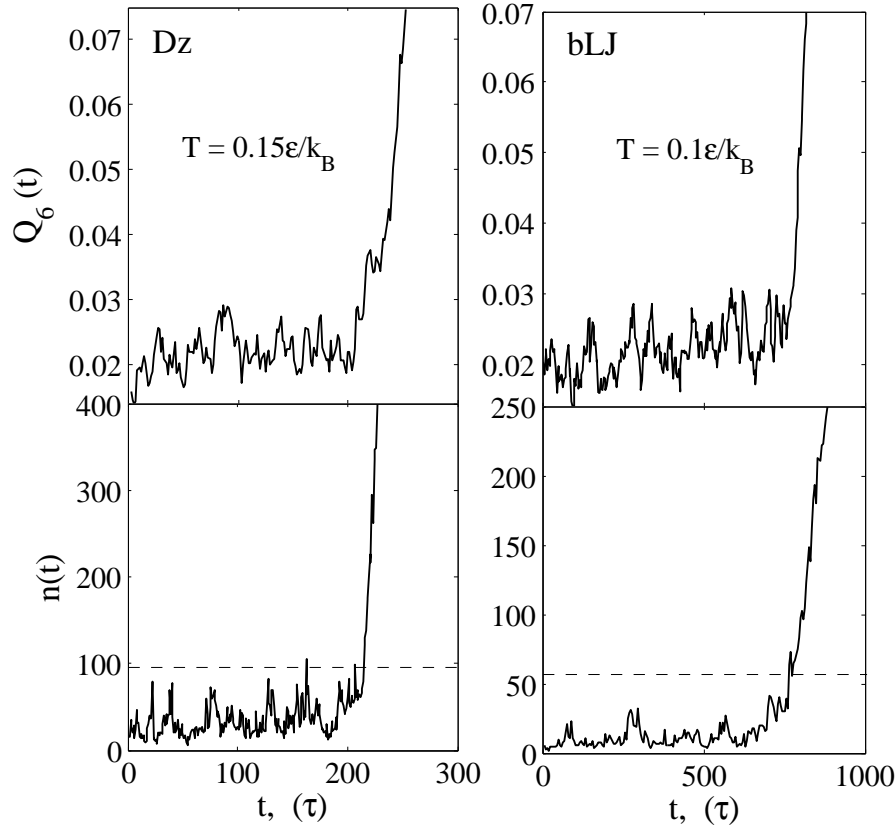


Рис. 30: Временные зависимости глобального ориентационного параметра порядка $Q_6(t)$ и размера самого крупного кристаллического зародыша $n(t)$ для Dz и bLJ-систем, полученные из отдельных численных экспериментов. Заштрихованные горизонтальные линии в кривых $n(t)$ соответствуют значению $n = n_c$ для каждой системы.

лиза рассчитана траектория роста первого крупного зародыша $n_\xi(t)$, усредненная по $M = 50$ независимым численным экспериментам ($\xi = 1, 2, \dots, M$). Здесь величина n определяет число частиц, образующих первый крупный зародыш в момент времени t . На основе полученных кривых $n_\xi(t)$ оценено среднее время появления первого крупного зародыша размера n : $\tau_1(n)$ [2]. Численные значения критического размера n_c и времени ожидания τ_1 рассчитаны из кривых $\tau_1(n)$ и их первых производных $\partial\tau_1(n)/\partial n$ в рамках предложенного метода инвертированного усреднения [34].

На рисунке 31 представлены СВПП-кривые и их первые производные, рассчитанные для Dz и bLJ-систем при различных температурах. Из рисунка видно, что эти кривые характеризуются тремя режимами:

1. Режим соответствует нулевому значению величины $\tau_1(n)$. Здесь система является разупорядоченной.

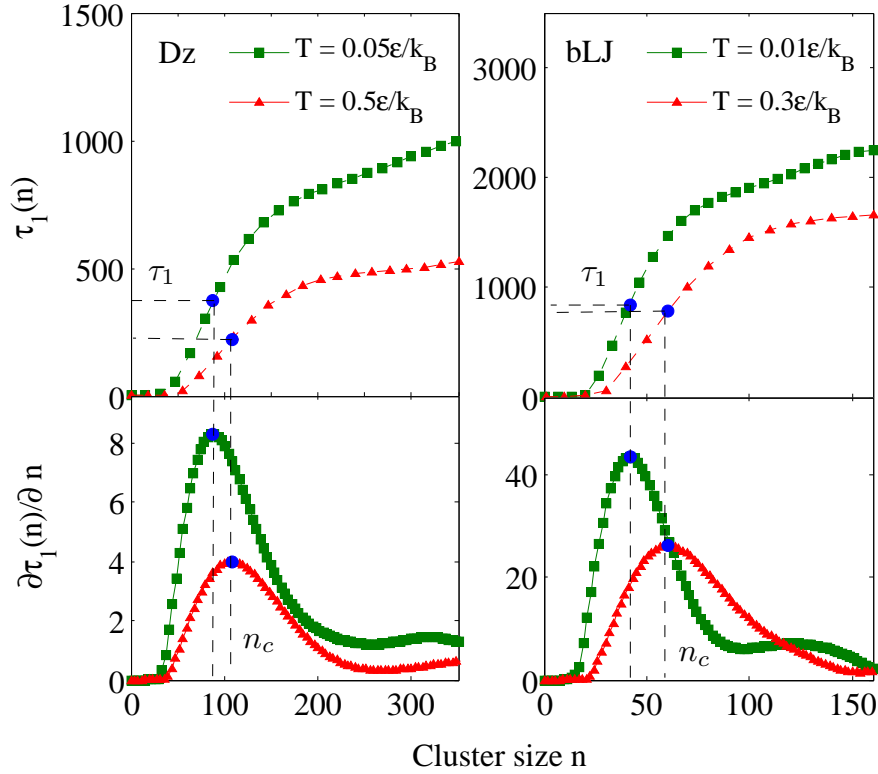


Рис. 31: СВПП-кривые $\tau_1(n)$ и их первые производные $\partial\tau_1(n)/\partial n$ для Dz и bLJ-систем при различных температурах, полученные с помощью обработки результатов молекулярно-динамических расчетов. Через τ_1 обозначено время появления первого зародыша критического размера n_c .

2. Режим нуклеации, характеризующийся выраженным наклоном в кривой $\tau_1(n)$. В соответствующих этому режиму участках кривых содержится информация о нуклеационных – переходных процессах: размере критического зародыша n_c , времени ожидания τ_1 и т. д. Следует отметить, что такой вид кривой характерен для любых процессов активационного типа [3, 12, 13, 17, 19].
3. Режим устойчивого роста зародыша.

4.5 Характеристики кристаллической нуклеации

Из СВПП-кривых определялись значения таких величин, как время ожидания первого зародыша τ_1 , критический размер n_c , фактор Зельдовича Z , высота нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ и скорость пристегивания $g_{n_c}^+$. Полученные значения приведены в таблице 8 для различных температур.

Результаты обнаружили, что в Dz-системе происходит уменьшение

Таблица 8: Численные значения параметров, характеризующих процессы кристаллизации в модельных Dz и bLJ-системах при различных температурах: n_c – критический размер (СВПМ-метод), τ_1 – время ожидания появления первого зародыша критического размера [τ] (СВПМ-метод), Z – параметр Зельдовича (206), $g_{n_c}^+$ – скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера [τ^{-1}] (198), $\Delta G/k_B T$ – нуклеационный барьер (186).

	T	\tilde{T}	n_c	τ_1	Z	$g_{n_c}^+$	$\Delta G/k_B T$
Dz $P = 14\epsilon/\sigma^3$	0.05	0.046	88 ± 6	372 ± 60	0.0141	8.5 ± 1	14.39 ± 2.69
	0.1	0.091	92 ± 5	340 ± 55	0.0134	9.7 ± 1	14.29 ± 2.17
	0.15	0.13	96 ± 5	305 ± 40	0.0127	11.1 ± 1	14.05 ± 2.04
	0.3	0.26	105 ± 6	250 ± 40	0.0116	11.7 ± 1	13.88 ± 2.19
	0.5	0.42	108 ± 5	220 ± 30	0.0112	12.8 ± 2	13.69 ± 1.76
bLJ $P = 17\epsilon/\sigma^3$	0.01	0.0047	42 ± 3	843 ± 90	0.0282	2 ± 1	13.18 ± 2.18
	0.05	0.023	55 ± 3	820 ± 80	0.0213	3.5 ± 1	12.89 ± 1.96
	0.1	0.047	57 ± 4	800 ± 75	0.0205	4.9 ± 1	12.84 ± 2.31
	0.2	0.096	58 ± 4	795 ± 75	0.0201	5.2 ± 2	12.82 ± 2.24
	0.3	0.15	59 ± 4	785 ± 60	0.0198	6.4 ± 2	12.81 ± 2.26

критического размера от $n_c \simeq 108 \pm 5$ до $n_c \simeq 88 \pm 6$ частиц при понижении температуры от $T = 0.5$ до $T = 0.05$. При этом в bLJ-системе критический размер уменьшается от $n_c \simeq 59 \pm 4$ до $n_c \simeq 42 \pm 3$ частиц с понижением температуры в диапазоне $0.01 \leq T \leq 0.3$. Однако эти изменения являются несущественными, так как изменение критического размера в рассмотренных температурных диапазонах обеих систем составляет всего $\Delta n \simeq 20$ частиц (см. таблицу 8). Кроме того, температурная зависимость величины $n_c(T)$ находит согласие с представлениями КТН, а также с другими результатами моделирования и экспериментов. В частности, с точки зрения КТН критический размер должен уменьшаться с понижением температуры системы [1, 123]. Также это подтверждается результатами различных симуляций и экспериментов. Так, например, исследование кристаллизации силикатных стекол, в частности, системы $\text{LiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$, показало, что с ростом переохлаждения в интервале $0.4 < (T_m - T)/T_m < 0.5$ критический размер уменьшается от $n_c \simeq 160$ до $n_c \simeq 70$ частиц. В ходе численного эксперимента по исследованию кристаллизации модельного аморфного металлического сплава было показано, что с ростом переохлаждения от 0.1 до 0.64 критический размер также уменьшается от $n_c \simeq 250$ до $n_c \simeq 16$ частиц [14, 15].

В связи с тем, что при $T < T_g$ подвижность частиц системы сильно уменьшается, время ожидания τ_1 увеличивается с понижением темпера-

туры. Вследствии приложения к системам достаточно высоких давлений, величина τ_1 принимает конечные значения, сравнимые с длительностью проведения численного эксперимента. Это обусловлено тем, что при высоких давлениях структурная релаксация и, соответственно, переход системы в состояние с минимальной свободной энергией происходят на более малых временных масштабах [143, 144]. Таким образом, сравнительно малые значения времени τ_1 для Dz и bLJ-систем, в указанных выше диапазонах температур (или переохлаждений), являются вполне разумными. Значение величины τ_1 для bLJ-системы увеличивается от $\tau_1 \simeq 785 \pm 6 \tau$ до $\tau_1 \simeq 843 \pm 90 \tau$, а для Dz-системы изменение происходит от $\tau_1 \simeq 220 \pm 30 \tau$ до $\tau_1 \simeq 372 \pm 60 \tau$ с понижением температуры в указанных ранее диапазонах. Обнаружено, что для однокомпонентной Dz-системы характерны более быстрые нуклеационные процессы, по сравнению с бинарной bLJ-системой.

С помощью соотношения (198) рассчитано значение скорости пристегивания частиц к зародышу критического размера $g_{n_c}^+$ (см. таблицу 8). Величина $g_{n_c}^+$ оценивается через наклоны кривых среднеквадратичного изменения числа частиц в зародыше критического размера $\langle \Delta n_c^2(t) \rangle$. На рисунке 32 показаны зависимости $\langle \Delta n_c^2(t) \rangle$ для Dz и bLJ-систем при различных температурах. С понижением температуры наблюдается уменьшение скорости пристегивания для Dz-системы в диапазоне от $g_{n_c}^+ = 12.8 \pm 2 \tau^{-1}$ до $g_{n_c}^+ = 8.5 \pm 1 \tau^{-1}$, а для bLJ-системы от $g_{n_c}^+ = 6.4 \pm 2 \tau^{-1}$ до $g_{n_c}^+ = 2 \pm 1 \tau^{-1}$. Следует отметить, что скорость пристегивания $g_{n_c}^+$ зависит от вязкости системы, которая быстро увеличивается с ростом переохлаждения. Поэтому численное значение величины $g_{n_c}^+$ быстро уменьшается с ростом переохлаждения в обеих стекольных системах.

Также выполнен численный расчет термодинамических нуклеационных параметров, а именно параметра Зельдовича Z (с помощью выражения (206)) и нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ (через выражение (186)). Значение величины Z для Dz-системы увеличивается от 0.0198 до 0.0282 с понижением температуры в рассматриваемом диапазоне $0.05 \leq T \leq 0.5$. Подобное поведение $Z(T)$ наблюдается для bLJ-системы, где изменение величины Z с понижением температуры происходит от 0.0112 до 0.0141 для температурной области $0.01 \leq T \leq 0.3$. Такие значения параметра Зельдовича вполне ожидаемы [1].

При известных значениях Z и n_c оценен термодинамический нуклеационный барьер, температурная зависимость которого изображена на рисунке 33. Так, на рисунке 33а представлена зависимость термодинамического нуклеационного барьера от абсолютной температуры для си-

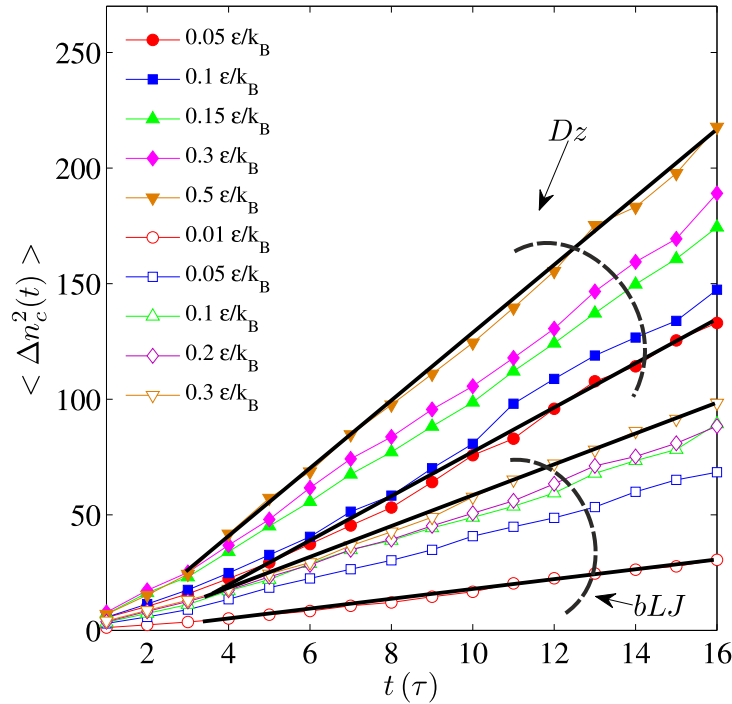


Рис. 32: Среднеквадратичное изменение числа частиц в зародыше критического размера при различных температурах Dz и bLJ -систем. На рисунке также показаны аппроксимирующие линии, по наклону которых определяются численные значения скорости пристегивания $g_{n_c}^+$.

ликатных стекол: $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (LS_2), $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (BS_2) и $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ (N_2CS_3) [109]. Примечательно, что использование \tilde{T} -шкалы делает возможным сопоставление температурных зависимостей нуклеационного барьера, полученных для различных силикатных стекол, с результатами моделирования, что достаточно сложно выполнить в случае использования абсолютной температурной шкалы. На рисунке 33b представлена зависимость термодинамического нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ от приведенной температуры \tilde{T} для стекольных Dz и bLJ -систем, а также для силикатных стекол LS_2 , BS_2 и N_2CS_3 [109], где величина $\Delta G/k_B T$ определяется через соотношение

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = -\ln \left[\frac{3\pi J_{st}\eta\lambda}{\rho_c k_B T} \right]. \quad (228)$$

Здесь η – есть вязкость, $\lambda^3 \simeq 1/\rho_c$ – длина свободного пробега частицы, ρ_c – численная плотность кристаллической фазы, J_{st} – скорость стационарной нуклеации [1, 109, 123].

Выполнено сопоставление полученных результатов для термодинамического нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ с соотношением Турнбулла-

Фишера [131]:

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{C T_m^2}{T(T_m - T)^2}, \quad (229)$$

где C – параметр, зависящий от энтальпии плавления системы Δh^2 ($C \propto \sigma_s^3 / (k_B \rho_c^2 \Delta h^2)$) и σ_s – поверхностное натяжение. Соотношение (229) позволяет предсказывать поведение активационного барьера в области больших переохлаждений [4, 5]. В соотношении Турнбулла-Фишера предполагается, что с ростом переохлаждения системы высота нуклеационного барьера будет стремительно расти (т.е. при $\tilde{T} \rightarrow 0$ имеем $\Delta G/k_B T \rightarrow \infty$). Кроме того, при $\tilde{T} \rightarrow T_m$ также наблюдается $\Delta G/k_B T \rightarrow \infty$. В итоге теоретическая кривая, полученная через соотношение (229), будет характеризоваться минимумом вблизи температуры стеклования T_g . В соответствии с выражением (229) были определены три кривых, где $C = 1.64$, $C = 2.85$ и $C = 3.81$. Как видно из рисунка 33b, ни одна из кривых не может корректно воспроизвести температурную зависимость величины $\Delta G/k_B T$, полученной для Dz и bLJ-систем. При $C = 1.64$ наилучшее согласие результатов теории и моделирования наблюдается в температурной области $\tilde{T} \in [0.25; 0.5]$ лишь для Dz-системы. Наблюдаемое расхождение представленных на рисунке 33b симуляционных и экспериментальных данных с предсказанием теории может быть связано с тем, что с ростом переохлаждения критический размер уменьшается и достигает размера, определяемого десятком (десятками) атомов/молекул, в то время как КТН указывает на то, что размер зародышей должен оставаться достаточно большим [10]. Кроме того, в области больших переохлаждений на структурное упорядочение в стеклах большое влияние оказывают кинетические аспекты, обусловленные вязкостью системы.

4.6 Кинетические аспекты нуклеации

Рассмотрим более подробно поведение температурной зависимости времени ожидания появления первого зародыша критического размера τ_1 , так как оно предоставляет особый интерес с точки зрения изучения кинетики нуклеационных процессов. На основе результатов молекулярно-динамических расчетов установлено, что поведение температурной зависимости величины τ_1 удовлетворяет степенной зависимости вида

$$\frac{\tau_1(\tilde{T})}{\tau_1^g} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}} \right)^\gamma, \quad (230)$$

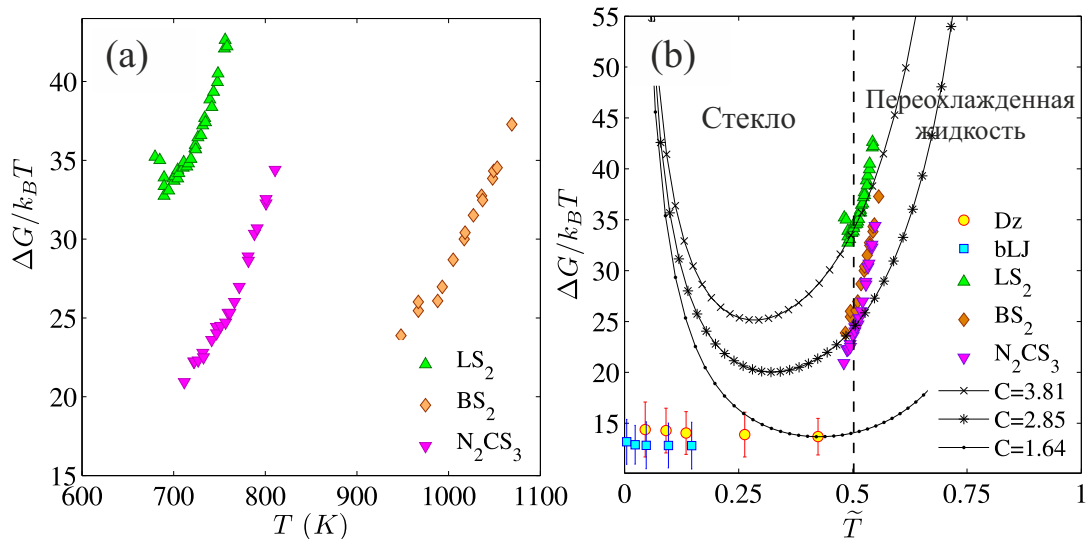


Рис. 33: (а) – зависимость нуклеационного барьера от абсолютной температуры для силикатных стекол $Li_2O \cdot 2SiO_2$ (LS_2), $BaO \cdot 2SiO_2$ (BS_2) и $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ (N_2CS_3) [109]. (б) – зависимость нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ от приведенной температуры \tilde{T} для стекольных Dz и bLJ -систем, а также для силикатных стекол LS_2 , BS_2 и N_2CS_3 [109]. Сопоставление представленных данных с теорией выполнено на основе кривых, полученных через соотношение (229) при $C = 1.64$ (\bullet), $C = 2.85$ ($*$) и $C = 3.81$ (\times).

где τ_1^g – время ожидания появления первого зародыша критического размера при температуре равной температуре стеклования T_g (или $\tilde{T}_g = 0.5$). На рисунке 34 показана зависимость $\log_{10}[\tau_1(\tilde{T})/\tau_1^g]/\gamma$ от приведенной температуры, полученная для Dz и bLJ -систем. Эта зависимость подчиняется единому закону, который следует из выражения (230) при $\gamma = 1$. Численные значения параметров τ_1^g и γ даны в таблице 9. Также на рисунке 34 показаны результаты, полученные для некоторых силикатных стекол вблизи температуры T_g [4, 109, 145]. Эти результаты могут быть дополнены любыми данными, полученными для переохлажденных жидкостей и стекол при известных значениях T_m и T_g . Численные значения величины γ для рассмотренных систем отличаются на порядки (см. таблицу 9). В частности, различие в значении величины γ для Dz и bLJ -систем составляет порядок. В случае сравнения с силикатными стеклами имеется различие в четыре порядка. Такой существенный разброс в значениях параметра γ вполне понятен и обусловлен различием в поведении температурных зависимостей $\tau_1(T)$ рассмотренных систем.

При рассмотрении температурной области, находящейся ниже температуры стеклования, на процессы структурного упорядочения большое влияние оказывает вязкость системы. Так, в области больших переохла-

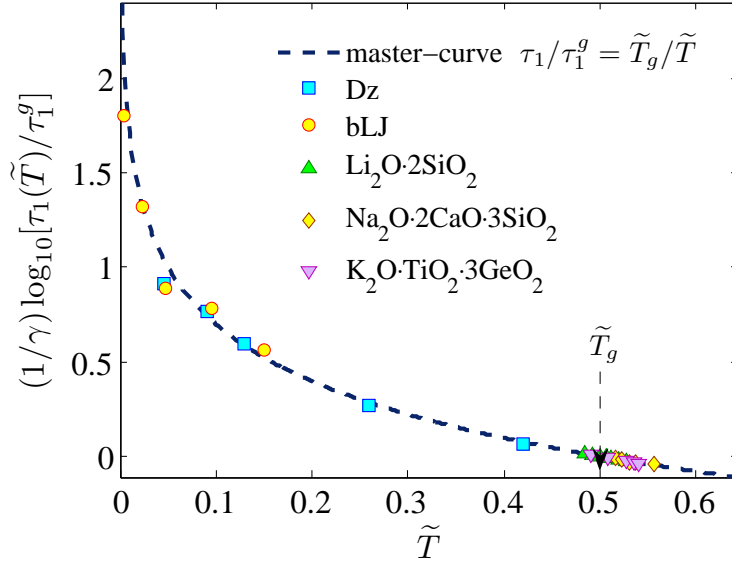


Рис. 34: Величина $(1/\gamma) \log_{10}(\tau_1(\tilde{T})/\tau_1^g)$, которая представлена как функция от приведенной температуры \tilde{T} . На рисунке даны результаты, полученные для Dz и bLJ-стеклол через моделирование. Также на рисунке показаны некоторые результаты, полученные для силикатных стеклол $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{GeO}_2$ [4, 109, 145]. Стрелкой показана величина $\tilde{T}_g = 0.5$, которая является масштабирующей переходной температурой. Согласованность данных, представленных на этом рисунке, проверяется через их сопоставление с теоретической кривой $\tau_1/\tau_1^g = \tilde{T}_g/\tilde{T}$.

ждений можно ожидать, что τ_1 и η (т.е. τ_1 и время структурной релаксации τ_α) коррелируют:

$$\tau_1(T) \sim \eta(T). \quad (231)$$

Как известно, температурная зависимость вязкости воспроизводится выражением Вогеля-Фулчера-Таммана-Хесса [99, 100]:

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_\infty + \frac{A}{T - T_c}, \quad (232)$$

где T_c – есть критическая температура. Другая модель для вязкости следует из теории связанных мод [98, 146]:

$$\eta(T) = \frac{\eta_\infty}{(T - T_{MCT})^\mu}, \quad (233)$$

где T_{MCT} – является критической температурой (mode-coupling temperature). Параметры η_∞ , A и μ принимают положительные значения [99]. Обе представленные модели способны предсказывать поведение вязкости $\eta(T)$ для переохлажденных жидкостей лишь при условии $T > T_c$ и $T > T_{MCT}$. Поведение величины $\eta(T)$ при температурах $T \leq T_g$ может быть

Таблица 9: Численные значения температуры плавления T_m , температуры стеклования T_g , отношения T_g/T_m , времени ожидания для первого зародыша критического размера τ_1^g при температуре $T = T_g$, показателя γ , параметров K_1 и K_2 , рассчитанных через соотношения (224) и (225) соответственно, которые получены для Dz и bLJ-систем, а также для некоторых силикатных стекол [4, 109, 145].

Система	T_m	T_g	T_g/T_m	τ_1^g	γ	K_1	K_2
Dz (при $P = 14 \epsilon/\sigma^3$)	$1.51 \epsilon/k_B$	$0.62 \epsilon/k_B$	0.43	211τ	0.27	0.553	-0.053
bLJ (при $P = 17 \epsilon/\sigma^3$)	$1.65 \epsilon/k_B$	$0.92 \epsilon/k_B$	0.56	760τ	0.025	0.427	0.073
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1286 K	720 K	0.56	1869 с	70	0.424	0.076
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1549 K	821 K	0.53	5150 с	50	0.466	0.034
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{GeO}_2$	1308 K	824 K	0.63	990 с	30	0.281	0.219

воспроизведено уравнением Аврамова-Милчева [99, 101]:

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + \left(\frac{\mathcal{A}}{T} \right)^{\alpha'} \quad (234)$$

или

$$\log_{10} \left[\frac{\eta(T)}{\eta_{\infty}} \right] = \left(\frac{T}{\mathcal{A}} \right)^{-\alpha'}, \quad (235)$$

где \mathcal{A} и α' являются положительными величинами.

Перепишем выражение (230) следующим образом:

$$\log_{10} \left[\frac{\tau_1}{\tau_1^g} \right] = \log_{10} \left[2\tilde{T} \right]^{-\gamma}, \quad (236)$$

учитывая, что $\tilde{T}_g = 0.5$. Воспользовавшись выражениями (236) и (221), а также учитывая $K_2 = 0.5 - K_1$, можем записать следующее

$$\log_{10} \left[\frac{\tau_1}{\tau_1^g} \right] = \log_{10} \left[2K_1 \left(\frac{T}{T_g} \right) + (1 - 2K_1) \left(\frac{T}{T_g} \right)^2 \right]^{-\gamma}. \quad (237)$$

Используя выражения

$$\log_{10}(x) = \frac{\ln(x)}{\ln 10}, \quad \ln(x+1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} x^n}{n}, \quad -1 < x < 1, \quad (238)$$

для температурной области $0 < T < T_m$, можно записать следующее

соотношение:

$$\log_{10} \left[\frac{\tau_1(T)}{\tau_1^g} \right] = \frac{1}{\ln 10} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \quad (239)$$

$$\times \left(\frac{T}{T_g} \right)^{-\gamma n} \left[\left\{ 2K_1 \left(1 - \frac{T}{T_g} \right) + \frac{T}{T_g} \right\}^{-\gamma} - \left(\frac{T}{T_g} \right)^{\gamma} \right]^n \quad (240)$$

Таким образом, с учетом $\tau_1(T) \sim \eta(T)$ можно утверждать, что выражение (240), получаемое из (230), обобщает температурную зависимость вязкости, определяемую моделью Аврамова-Милчева.

Так называемый индекс хрупкости m , введенный К. О. Энжеллом для классификации стекольных систем [98, 99], определяется как

$$m = \left. \frac{\partial \log_{10}(\eta)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (241)$$

Тогда по аналогии, воспользовавшись выражением (240), можем записать следующее соотношение для параметра m :

$$m \sim \left. \frac{\partial \log_{10}(\tau_1)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \sim 2\gamma(1 - K_1) \quad (242)$$

или

$$m \propto 2\gamma \left[\frac{0.5 - \frac{T_g}{T_m} + \left(\frac{T_g}{T_m} \right)^2}{1 - \frac{T_g}{T_m}} \right]. \quad (243)$$

Здесь вклад, представленный в квадратных скобках, является положительным. Из сопоставления соотношений (241) и (243) находим, что параметры γ и m коррелируют [3, 13]. Таким образом, эти результаты позволяют расширить идею, связанную с единым описанием кинетических аспектов нуклеации с использованием масштабных соотношений, а также способствуют пониманию механизмов зародышеобразования в конденсированных системах.

Глава 5. Кристаллическая нуклеация в модельных системах в условиях устойчивого неравновесия. Сдвиг Куэтта

5.1 Вводные замечания

В настоящее время значительный интерес вызывает исследование механизмов структурного упорядочения в переохлажденных жидкостях и стеклах в условиях устойчивого неравновесия. Примером такого неравновесия является однородный сдвиг [7, 12, 17, 18]. Понимание механизмов влияния таких воздействий на структурно-динамические характеристики системы будет способствовать развитию методов управления фазовыми переходами и получения кристаллических наноструктур определенной формы и размеров. Тем не менее, такого рода исследования сталкиваются с рядом существенных сложностей фундаментального характера. Сдвиговая деформация выводит систему из состояния термодинамического и механического равновесия. В этом случае равновесная фазовая диаграмма не воспроизводит корректно состояние неравновесной системы [38, 60, 147].

В этой главе представлены результаты молекулярно-динамических расчетов влияния внешнего однородного сдвига на процесс кристаллизации стекольной системы при глубоких переохлаждениях. В теоретических и численных расчетах используется метод моделирования неравновесной молекулярной динамики.

5.2 Кристаллизация стекол под сдвигом

5.2.1 Детали моделирования молекулярной динамики

Рассматривается модельная однокомпонентная система, где межчастичное взаимодействие задается через осциллирующий парный потенциал

Джугутова (Dz), определяемый выражением (34) [82, 83]. Выбор много-частичной Dz -системы обусловлен тем, что модель Джугутова позволяет системе достаточно долго находиться в аморфном состоянии [12, 17, 19].

Начальная конфигурация системы задается в виде ГЦК кристаллической решетки, состоящей из $N = 6912$ частиц (где $N = 4n^3$, $n = 12$), расположенных в кубической симуляционной ячейке. Далее в течение времени $t = 50 \tau$ система приводится в состояние термодинамического равновесия при температуре $T \simeq 2.3 \epsilon/k_B$ и при фиксированном давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$, которые соответствуют жидкой фазе [83]. Интегрирование уравнений движения выполняется через скоростной алгоритм Верле, определяемый выражениями (3)-(6). Временной шаг интегрирования уравнений движения составляет $\Delta t = 0.005 \tau$. Моделирование выполняется в изобарно-изотермическом ансамбле, где температура и давление поддерживаются через термостат и баростат Нозе-Гувера, определяемые выражениями (12) и (21) соответственно с параметрами $Q_T = 50 \epsilon \tau^2$ и $Q_P = 100 \epsilon \tau^2$ [19, 55, 56, 58]. Для статистической обработки результатов молекулярно-динамических расчетов приготовлено 100 аморфных систем быстрым охлаждением со скоростью $dT/dt = 0.001 \epsilon/(k_B \tau)$ жидкой фазы. Стекольные системы приготовлены при температурах $T = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$ и $0.5 \epsilon/k_B$ вдоль изобарической линии $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. При давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$ система характеризуется температурой плавления $T_m \simeq 1.51 \epsilon/k_B$ и температурой стеклования $T_g \simeq 0.65 \epsilon/k_B$ [19].

Реализация однородного сдвига осуществляется через Sllod-алгоритм. При этом используются периодические граничные условия Лиз-Эдвардса (26), которые обеспечивают однородный сдвиг системы с линейным профилем скорости движения частиц. Система испытывает однородный сдвиг, где скорости движения частиц зависят от их положения по направлению оси OY :

$$\vec{u}(y) = \dot{\gamma} y \vec{e}_x. \quad (244)$$

При такой реализации сдвига ось OX совпадает с направлением сдвига, оси OY и OZ задают градиентное и вихревое направления соответственно. Здесь скорость сдвига $\dot{\gamma}$ является постоянной величиной и принимает значения от $\dot{\gamma} = 0.0001 \tau^{-1}$ до $\dot{\gamma} = 0.01 \tau^{-1}$ [19, 22]. Единицы измерения физических величин представлены в леннард-джонсовских единицах.

5.2.2 Результаты кластерного анализа

Одной из основных особенностей большинства аморфных систем является способность сохранять структурную неупорядоченность на протя-

жении длительного времени, где возникновение очагов кристаллической фазы происходит крайне медленно. Очевидно, что сдвиг будет оказывать влияние на микроскопическую структуру системы [12, 19]. Это, в свою очередь, будет отражаться в процессах нуклеации и роста зародышей. Так, в работах [7, 12, 17, 18] показано, что внешнее сдвиговое воздействие, оказываемое на стекольную систему, увеличивает скорость кристаллической нуклеации и критический размер. В этих работах показано, что фазовый переход можно охарактеризовать через глобальные параметры ориентационного порядка, определяемые через кластерный анализ результатов молекулярно-динамических расчетов.

На рисунке 35 показана зависимость глобального параметра ориентационного порядка Q_6 от времени. Результаты приведены для системы при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$ и при сдвиговом воздействии со скоростью $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$. На начальной стадии нуклеации величина $Q_6(t)$ осциллирует около нуля, что указывает на отсутствие стабильных зародышей формирующейся фазы. С течением времени появляется наклон в кривой $Q_6(t)$, характеризующий процесс устойчивого роста кристаллических зародышей. На больших временных масштабах (т.е. при $t > 200 \tau$) система практически полностью кристаллизуется, о чем свидетельствует высокое значение параметра порядка, которое составляет $Q_6 \simeq 0.46$ (см. рисунок 35). К примеру, для ГПУ кристаллической решетки значение параметра $Q_6 \simeq 0.49$, а для ГЦК решетки $Q_6 \simeq 0.58$. Это, в свою очередь, согласуется с результатами работ [12, 17, 18], где также обнаружено структурное упорядочение аморфной системы под внешним однородным сдвигом, при котором параметр порядка характеризуется значением $Q_6 \simeq 0.4$, полученным для кристаллической фазы.

Рассмотрим процесс структурного упорядочения в Dz-системе при температуре $T = 0.3 \epsilon/k_B$ и при однородном сдвиге со скоростью $\dot{\gamma} = 0.0005 \tau^{-1}$. В ходе численного эксперимента выявлено, что внешний однородный сдвиг положительно влияет на структурное упорядочение в Dz-системе. Также установлено, что сдвиговое воздействие способствует появлению кристаллических зародышей, структура которых характеризуется гексагональной и гранцентрированной кубическими симметриями. Типы кристаллических решеток определялись из распределения по локальному параметру ориентационного порядка q_6 (см. рисунок 36). Как видно из рисунка, для исходной стекольной системы имеем нормальное распределение с максимумом при значении $q_6 \simeq 0.22$. Такая форма распределения обусловлена наличием ближнего порядка в расположении частиц стекольной системы с высокой численной плотностью

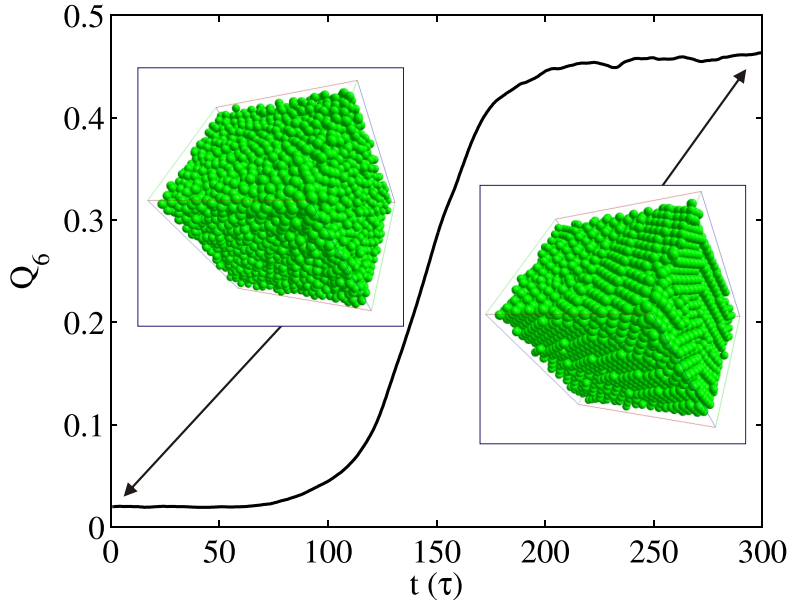


Рис. 35: Временная зависимость параметра ориентационного порядка Q_6 . Кривая $Q_6(t)$ получена для Dz-системы при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$ и при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$. На больших временных масштабах стекольная система практически полностью переходит в кристаллическую фазу.

$\rho_n \simeq 0.98 \sigma^{-3}$ (при внешнем давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$). Сдвиговое воздействие, оказываемое на систему, приводит к смещению максимума в распределении $n(q_6)$ в область с более высокими значениями параметра q_6 . При этом наблюдается образование устойчивых, ярко выраженных пиков при $q_6 \simeq 0.48$, $q_6 \simeq 0.55$, $q_6 \simeq 0.58$ и т. д. (см. рисунок 36). Плавное смещение пиков в распределении $n(q_6)$ к более высоким значениям q_6 указывает на постепенное формирование зародышей кристаллической фазы в стекольной системе. Такая же ситуация наблюдается при других значениях скорости сдвига и температуры, но при этом временные масштабы перехода стекло-кристалл сильно отличаются.

Структурные характеристики кристаллических зародышей оценены на основе распределений локальных параметров ориентационного порядка q_4 , q_6 и q_8 при длительном сдвиговом воздействии на систему с продолжительностью времени моделирования $t > 300 \tau$. В частности, на рисунке 37 эти распределения представлены для Dz-системы при температуре $T = 0.3 \epsilon/k_B$ и при сдвиге со скоростью $\dot{\gamma} = 0.0005 \tau^{-1}$. При однородном сдвиге происходит образование кристаллических структур с ГЦК и ГПУ решетками, что подтверждается наличием соответствующих пиков в распределениях q_4 , q_6 и q_8 (см. рисунок 37). Наличие пиков в диапазоне $q_6 \in [0.4; 0.55]$ в этих распределениях преимущественно связано со структурными дефектами, возникшими в процессе сдвиговой дефор-

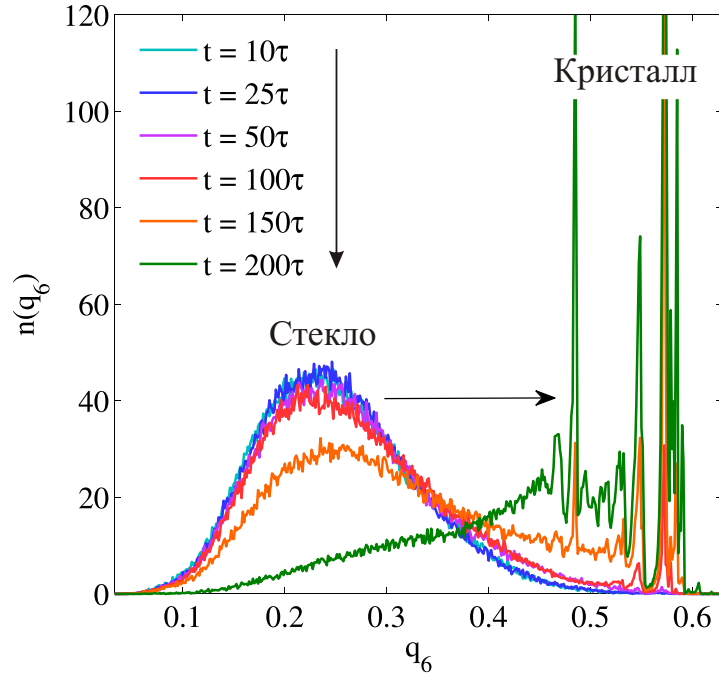


Рис. 36: Распределение частиц по параметру порядка q_6 при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.0005 \tau^{-1}$ и при температуре $T = 0.3 \epsilon/k_B$, полученное в различные моменты времени t . Исходное распределение $n(q_6)$ соответствует стеклу. Вследствие кристаллизации системы при однородном сдвиге происходит смещение максимума в распределении $n(q_6)$ в область высоких значений q_6 с появлением ярко выраженных пиков.

мации, а также из-за несовершенной кристаллической решетки.

На рисунке 38 показана (q_6, q_8) -диаграмма распределения частиц системы в момент времени $t \simeq 300 \tau$. Из рисунка 38 видно, что частицы, образующие ГЦК и ГПУ кристаллические решетки, преимущественно распределены внутри области с диапазонами $q_6 \in [0.35; 0.6]$ и $q_8 \in [0.25; 0.45]$. При этом частицы, образующие стекловое состояние, располагаются на участке диаграммы при $q_6 < 0.38$ и $q_8 < 0.35$ (см. рисунок 38). Следует отметить, что наличие частиц, не участвующих в образовании упорядоченной структуры, свидетельствует о неполной кристаллизации стекловидной системы на временном масштабе $t \simeq 300 \tau$. С учетом интенсивности распределения частиц можно сделать вывод о том, что при сдвиге в стекловидной системе в основном образуются кристаллические зародыши с ГЦК решеткой.

Полученные результаты указывают на положительный эффект сдвигового воздействия на формирование и рост кристаллических зародышей в модельной стекловидной системе. Обнаружено, что кристаллиты содержат структурные дефекты и характеризуются преимущественно ГЦК и ГПУ решетками. Установлено, что выбор оптимального значения скоро-

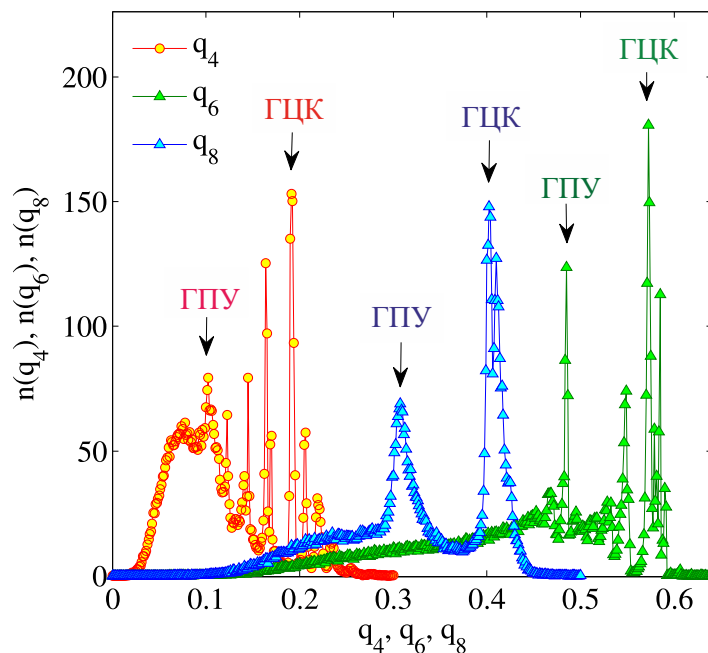


Рис. 37: Интенсивности распределения параметров ориентационного порядка q_4 , q_6 и q_8 для Dz-системы при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.0005 \tau^{-1}$ и при температуре $T = 0.3 \epsilon/k_B$. На рисунке отмечены пики, соответствующие ГЦК и ГПУ кристаллическим решеткам.

сти сдвига и температуры системы является ключевым условием как для формирования нанокристаллических фаз, так и для полной кристаллизации стекольной системы.

5.3 Механизмы структурного упорядочения

Кристаллические зародыши, возникшие вследствие сдвиговой деформации Dz-системы, распределены однородным образом по всему объему системы. При этом размер зародыша флуктуирует до тех пор, пока не достигает некоторого критического значения n_c . После этого зародыш начинает монотонно расти, что непосредственно указывает на механизм гомогенной нуклеации. Отметим, что такое поведение наблюдается при всех рассмотренных значениях скорости сдвига $\dot{\gamma} \in [0.0001; 0.01] \tau^{-1}$ и на всей температурной области $T \in [0.05; 0.5] \epsilon/k_B$. Однако такой же механизм структурного упорядочения справедлив для стекольных систем в отсутствии сдвига. Следует отметить, что возникновение такого механизма структурного упорядочения согласуется с недавними результатами, полученными для коллоидных растворов и полимеров [7, 23].

В качестве примера на рисунке 39 представлены конфигурации Dz

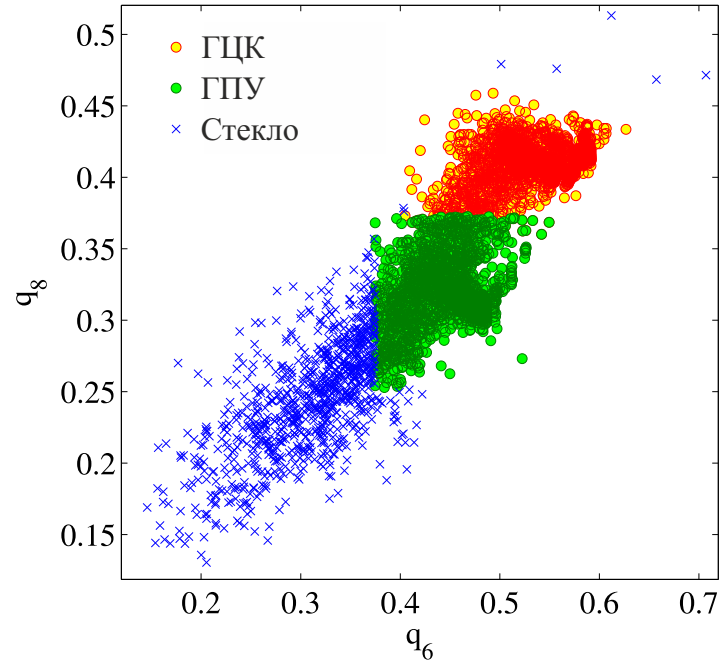


Рис. 38: (q_6, q_8) -диаграмма распределения частиц системы при температуре $T = 0.3 \epsilon/k_B$ и при сдвиге со скоростью $\dot{\gamma} = 0.0005 \tau^{-1}$ в момент времени $t \simeq 300 \tau$. На рисунке обнаруживается четкое разделение областей, принадлежащих к ГЦК и ГПУ структурам, а также к неупорядоченному состоянию.

системы, где показаны частицы, участвующие в образовании кристаллической фазы в различные моменты времени после начала сдвига со скоростью $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$ и при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$. Видно, что под сдвиговым воздействием происходит формирование отдельных кристаллитов с ГЦК и ГПУ структурами. При этом частицы, принадлежащие к ГЦК структуре, преобладают над частицами, образующими ГПУ структуру.

Определение формы кристаллических зародышей выполнено с помощью парной корреляционной функции $g(x, y)$, где учитывались лишь частицы зародыша с критическим размером n_c . Функция $g(x, y)$ представляет собой проекцию радиального распределения $g(r)$ на координатную плоскость XY . Результаты, представленные на рисунке 40 наглядно показывают, что при однородном сдвиге зародыш изменяет свою форму со сферической на форму вытянутого эллипсоида. При этом наиболее длинная полуось зародыша ориентирована в (XY) -плоскости (см. рисунок 41). Коэффициент эллиптичности $\epsilon_c = a_c/b_c$, где параметры a_c и b_c определяют малую и длинную полуоси эллипсоида (см. рисунок 41), растет с увеличением скорости сдвига. При скорости $\dot{\gamma} = 0.01 \tau^{-1}$ коэффициент эллиптичности принимает значение $\epsilon_c \simeq 0.83$ при $T = 0.05 \epsilon/k_B$ и

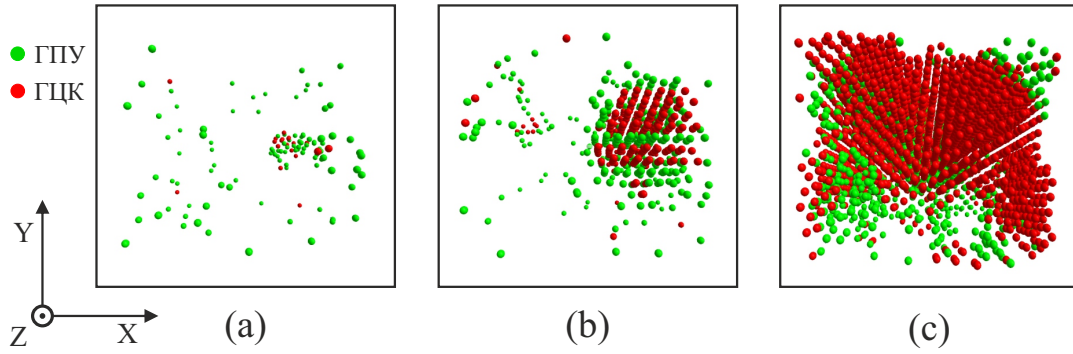


Рис. 39: Стекольная система под однородным сдвигом со скоростью $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$ при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$ в различные моменты времени: (a) – $t = 25 \tau$, (b) – $t = 75 \tau$ и (c) – $t = 150 \tau$. На рисунках показаны лишь те частицы, которые входят в кристаллическую фазу (ГЦК и ГПУ).

$\varepsilon_c \simeq 0.75$ при $T = 0.5 \epsilon/k_B$. При отсутствии сдвиговой деформации величина $\varepsilon_c \rightarrow 0$. При этом предполагается, что полуоси в XZ -плоскости также будут иметь длину a_c вследствие изотропии формирования зародыша в направлении оси Z . Следует отметить, что подобное влияние сдвиговой деформации на форму кристаллического зародыша было обнаружено Р. С. Грахамом и П. Д. Олмстедом, которые рассматривают влияние сдвига на кристаллизацию модельных полимерных расплавов [23].

5.4 Внутреннее давление в аморфной системе под однородным сдвигом

Обнаружено, что сдвиговое воздействие приводит к нарушению изотропности в локальных перегруппировках частиц системы, которое при умеренных и больших скоростях сдвига порождает расхождение в компонентах тензора давления, определяемых с помощью выражения Ирвина-Кирквуда (60). Расхождение в компонентах тензора давления главным образом наблюдается в XU -плоскости, которое увеличивается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$. В таблице 10 представлены численные значения вириальной части выражения (60) для диагональных компонент P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} , рассчитанные при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$. Установлено, что с ростом скорости сдвига расхождение в значениях диагональных компонент P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} возникает за счет потенциальной (вириальной) части выражения (60). Кинетическая часть выражения (60), определяемая через скорости движения частиц, остается практически неизменной как при малых, так и при больших

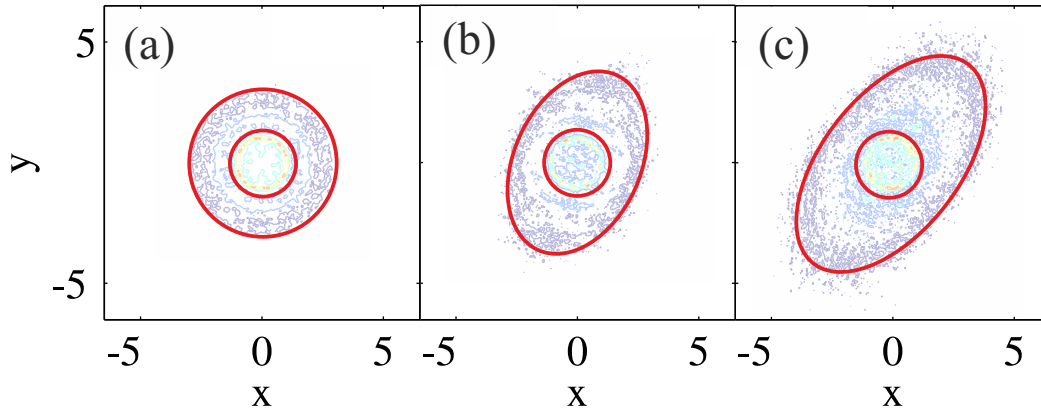


Рис. 40: Парная корреляционная функция $g(x, y)$, рассчитанная для частиц, входящих в кристаллический зародыш с критическим размером n_c . Система находится при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$: (a) – при отсутствии сдвига ($\dot{\gamma} = 0$); (b) – скорость сдвига принимает значение $\dot{\gamma} = 0.0001 \tau^{-1}$; (c) – при сдвиге со скоростью $\dot{\gamma} = 0.01 \tau^{-1}$.

скоростях сдвига (см. таблицу 10). С ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$ значение компоненты P_{yy} увеличивается, в то время как значения величин P_{xx} и P_{zz} уменьшаются, что обусловлено изменением формы зародыша со сферической на форму вытянутого эллипсоида. При этом полное давление системы, определяемое как $P = (1/3)(P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})$, остается фиксированным и составляет $P \simeq 14 \epsilon/\sigma^3$. Кроме того, рассчитаны значения недиагональных компонент P_{xy} , P_{yz} и P_{xz} при различных скоростях сдвига и температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$ (см. таблицу 11). С ростом скорости сдвига наблюдается уменьшение значения величины P_{xy} , которое обусловлено уменьшением значения вириального вклада $P_{xy}^{(V)}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными для бинарной системы Леннард-Джонса [60, 148]. При этом значения величин P_{yz} и P_{xz} достаточно малы и не зависят от скорости сдвига, что связано с отсутствием сдвиговой деформации в YZ и XZ -плоскостях.

Для определения зависимости давления от угла θ в XY -плоскости предлагается следующее соотношение

$$P_l(\theta) = P_{xx} \cos^2(\theta) + P_{yy} \sin^2(\theta) + \frac{\sin(2\theta)}{2} (P_{xy} + P_{yx}), \quad (245)$$

которое выражается через компоненты тензора давления (60) и удовле-

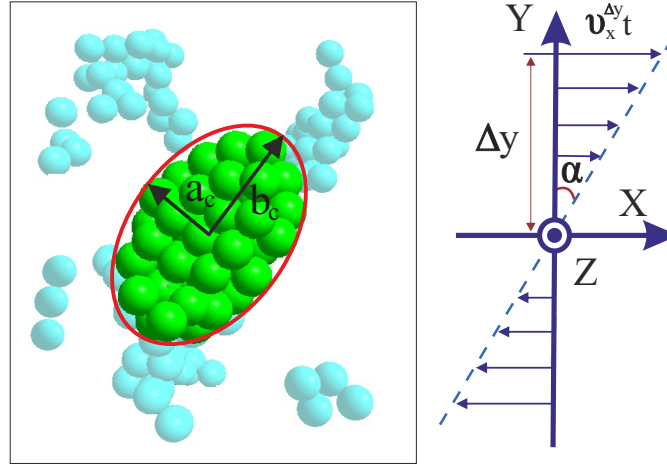


Рис. 41: Схематичное изображение зародыша в системе при однородном сдвиге. Здесь a_c и b_c – малая и длинная полуоси эллипсоида.

творяет следующим условиям:

$$\begin{aligned}
 P_l(\theta = 0^\circ) &\equiv P_{xx}, \\
 P_l(\theta = \pi/2) &\equiv P_{yy}, \\
 P_l(\theta) &= P_l(\theta + \pi), \\
 P &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_l(\theta) d\theta.
 \end{aligned}
 \tag{246}$$

Здесь величина $P_l(\theta)$ характеризует силу, действующую на единичную ортогональную поверхность под углом $\theta \in [0; 2\pi]$ относительно сдвигового направления; $P_{xy} = P_{yx}$ вследствие парно-аддитивности потенциала межчастичного взаимодействия Dz-системы [149].

На рисунке 42 показана зависимость $P_l(\theta)$ при различных скоростях сдвига, полученная для системы при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$. Расчеты выполнены с использованием данных, представленных в таблицах 10 и 11. С ростом скорости сдвига наблюдается существенное отклонение давления от значения $P = 14 \epsilon/\sigma^3$ при углах $\theta = 45, 135, 225$ и 315 градусов относительно сдвигового направления. Это, в свою очередь, является одной из причин несферичности зародышей, которые характеризуются эллипсоидной формой и ориентируются под некоторым углом в XY-плоскости [19].

Таблица 10: Значения диагональных компонент тензора давления P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} (в единицах измерения ϵ/σ^3) при различных скоростях сдвига, рассчитанные при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$ через выражение (60). Величины $P_{xx}^{(V)}$, $P_{yy}^{(V)}$ и $P_{zz}^{(V)}$ определяют вириальный вклад выражения (60). Величины $P_{xx}^{(K)}$, $P_{yy}^{(K)}$ и $P_{zz}^{(K)}$ характеризуют кинетический вклад в выражении (60). Усреднение выполнено по 100 независимым численным экспериментам.

$\dot{\gamma} (\tau^{-1})$	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}	$P_{xx}^{(V)}$	$P_{yy}^{(V)}$	$P_{zz}^{(V)}$	$P_{xx}^{(K)}$	$P_{yy}^{(K)}$	$P_{zz}^{(K)}$
0.0001	13.87	14.16	13.98	13.72	14.08	13.83	0.1491	0.1492	0.1491
0.0005	13.87	14.15	13.97	13.72	14.08	13.83	0.1491	0.1491	0.1495
0.001	13.86	14.15	13.97	13.72	14.09	13.83	0.1493	0.1494	0.1494
0.002	13.84	14.21	13.94	13.69	14.10	13.79	0.1494	0.1496	0.1495
0.005	13.76	14.31	13.94	13.61	14.15	13.79	0.1491	0.1491	0.1491
0.008	13.71	14.36	13.92	13.56	14.22	13.77	0.1488	0.1489	0.1487
0.01	13.68	14.41	13.90	13.53	14.26	13.76	0.1486	0.1486	0.1486

5.5 Термодинамические и кинетические характеристики аморфной системы под однородным сдвигом

С точки зрения КТН, зародыш формирующейся новой фазы характеризуется сферической формой с четко обозначенными границами [1, 10]. При умеренных скоростях сдвига зародыш характеризуется эллипсоидной формой и ориентируется вдоль сдвигового направления [7, 19, 23]. В работах [19] показано, что после начала сдвигового воздействия за время появления первого зародыша критического размера τ_1 система испытывает деформацию на угол α , где $\alpha = \arctan(\dot{\gamma}\tau_1)$. При этом геометрия и пространственная ориентация зародыша критического размера в XU -плоскости полностью определяются коэффициентом эллиптичности ϵ_c и углом α (см. рисунок 41). Поэтому изменение формы зародыша под сдвигом можно учитывать через параметр

$$\chi = 1 + \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \epsilon_c^2})}{\epsilon_c \sqrt{1 - \epsilon_c^2}}, \quad (247)$$

где $0 \leq \epsilon_c \leq 1$ и $\chi \geq 1$.

Влияние сдвиговой деформации на барьер нуклеации ΔG и параметр Зельдовича Z можно учитывать через величину поверхностного натяжения σ_s зародыша критического размера, определяемой выражением [19, 130]

$$\sigma_s = \frac{1}{2\pi\chi} \left(\frac{4\pi\rho_c}{3\epsilon_c n_c} \right)^{2/3} \int_{S_A} E_s dA \quad (248)$$

Таблица 11: Значения недиагональных компонент тензора давления P_{xy} , P_{yz} и P_{xz} (в единицах измерения ϵ/σ^3) при различных скоростях сдвига и при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$, полученные через выражение (60). Усреднение выполнено по 100 независимым численным экспериментам.

$\dot{\gamma} (\tau^{-1})$	P_{xy}	$P_{xy}^{(K)}$	$P_{xy}^{(V)}$	P_{yz}	P_{xz}
0.0001	-2.062	0.0024	-2.064	-0.0003	-0.00131
0.0005	-1.958	0.0025	-1.961	-0.0073	0.00008
0.001	-1.992	0.0025	-1.994	-0.0055	0.00061
0.002	-2.352	0.0019	-2.354	-0.0049	-0.00199
0.005	-2.929	0.0014	-2.931	0.0016	-0.00602
0.008	-3.278	0.0011	-3.279	0.0023	-0.00398
0.01	-3.459	0.0011	-3.461	0.0047	-0.00136

где S_A – полная поверхность зародыша. Поверхностная свободная энергия E_s определяется методом термодинамического интегрирования с помощью выражения (219). При отсутствии сдвиговой деформации ($\dot{\gamma} = 0$) значение параметров составляет $\epsilon_c = 1$ и $\chi = 1$, что соответствует зародышу сферической формы.

На рисунке 43а изображена зависимость критического размера n_c от скорости сдвига при различных температурах. Значение величины n_c рассчитано методом инвертированного усреднения через статистическую обработку результатов моделирования (см. таблицу 12). С увеличением скорости сдвига критический размер демонстрирует практически линейный рост от $n_c \simeq 100 \pm 10$ (при $\dot{\gamma} = 10^{-4} \tau^{-1}$) до $n_c \simeq 120 \pm 10$ (при $\dot{\gamma} = 0.01 \tau^{-1}$) частиц, что является не существенным для температурной области $0.05 \epsilon/k_B \leq T \leq 0.5 \epsilon/k_B$. С ростом температуры системы критический размер также увеличивается, что находит согласие с представлениями КТН [1, 5]. На рисунке 43б показана зависимость поверхностного натяжения σ_s зародыша критического размера от скорости сдвига, определяемого выражением (248). При малых и умеренных скоростях сдвига (т.е. при $10^{-4} \leq \dot{\gamma} \tau \leq 2 \cdot 10^{-3}$) кривая $\sigma_s(\dot{\gamma})$ характеризуется линейным участком, где поверхностное натяжение слабо зависит от скорости сдвига. Однако при $\dot{\gamma} > 2 \cdot 10^{-3} \tau^{-1}$ поверхностное натяжение достаточно быстро увеличивается с ростом скорости сдвига, что наблюдается для всех рассмотренных температур. В случае отсутствия сдвига значение поверхностного натяжения составляет $\sigma_s \in [0.03; 0.16] \epsilon/\sigma^2$ для температурной области $0.05 \epsilon/k_B \leq T \leq 0.5 \epsilon/k_B$. Рост значения величины σ_s с повышением температуры связан с увеличением критического размера

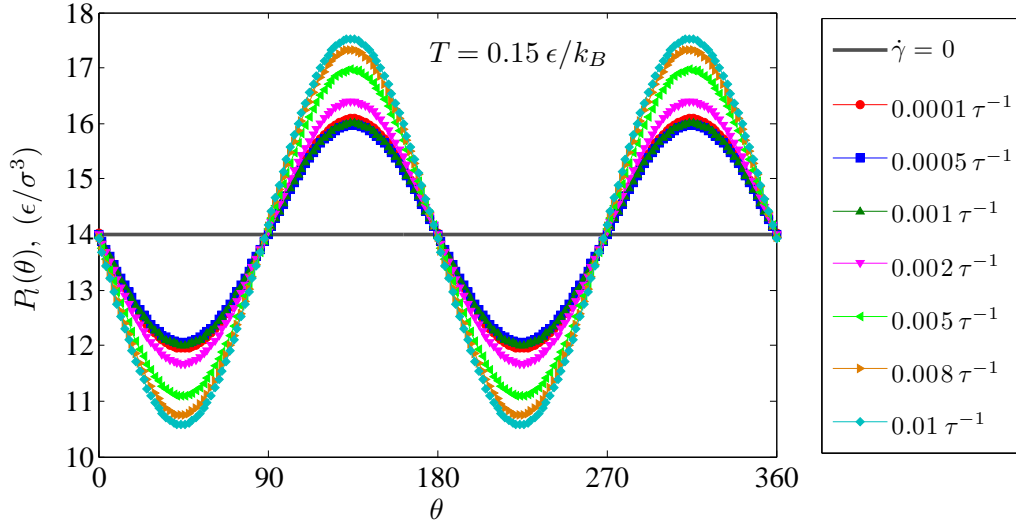


Рис. 42: Зависимость давления от угла θ в XY -плоскости при различных скоростях сдвига и при температуре $T = 0.15 \epsilon/k_B$, полученная с помощью выражения (245). Результаты получены при известных значениях величин P_{xx} , P_{yy} и P_{xy} , которые даны в таблицах 10 и 11.

n_c , что также характерно для случая со сдвигом [19].

Оценка значения скорости стационарной кристаллической нуклеации при различных скоростях сдвига выполнена через соотношение

$$J_{st}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{V\tau_c(\dot{\gamma})}. \quad (249)$$

Здесь V – объем системы, τ_c определяет нуклеационный временной масштаб, определяемый методом инвертированного усреднения. Полученные численные значения величин $J_{st}(\dot{\gamma}, T)$ и $\tau_1(\dot{\gamma}, T)$ приводятся в таблице 13.

На рисунке 44а представлены зависимости скорости стационарной нуклеации J_{st} от скорости сдвига, которые рассчитывались при различных температурах. При отсутствии сдвиговой деформации скорость нуклеации J_{st} увеличивается с повышением температуры системы, что, в свою очередь, согласуется с представлениями КТН [1]. При малых скоростях сдвига (т.е. при $\dot{\gamma} \in [0.0001; 0.001] \tau^{-1}$) величина $J_{st}(\dot{\gamma})$ демонстрирует линейный рост с увеличением сдвиговой скорости $\dot{\gamma}$ (т.е. $J_{st}(\dot{\gamma}) \propto \dot{\gamma}$). В работах Р. С. Грахама и П. Д. Олмстеда было показано, что линейная зависимость скорости нуклеации от скорости сдвига также наблюдается во время кристаллизации модельных полимерных жидкостей [23]. При умеренных скоростях сдвига (т.е. при $\dot{\gamma} \in [0.001; 0.005] \tau^{-1}$) зависимость $J_{st}(\dot{\gamma})$ выходит на максимум, что характерно для всех рассмотренных температур (см. рисунок 44а). Однако чрезмерно большая

Таблица 12: Температурная зависимость нуклеационных параметров при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$: n_c – критический размер, Z – параметр Зельдовича, σ_s – поверхностное натяжение зародыша критического размера [ϵ/σ^2] и $\Delta G/k_B T$ – нуклеационный барьер.

$\dot{\gamma}, (\tau^{-1})$	$T, (\epsilon/k_B T)$	n_c	$Z, \times 10^{-3}$	$\sigma_s, \times 10^{-2}$	$\Delta G/k_B T$
0	0.05	88 ± 6	14.04 ± 0.28	3.11 ± 0.44	14.389 ± 2.69
	0.1	92 ± 5	13.38 ± 0.24	4.13 ± 0.46	14.287 ± 2.17
	0.15	96 ± 5	12.72 ± 0.22	5.48 ± 0.34	14.047 ± 2.04
	0.3	105 ± 6	11.56 ± 0.21	8.17 ± 0.45	13.876 ± 2.19
0.0001	0.05	108 ± 5	11.16 ± 0.17	15.87 ± 0.65	13.698 ± 1.76
	0.1	91 ± 5	13.52 ± 0.25	3.29 ± 0.37	14.268 ± 2.22
	0.15	94 ± 5	13.09 ± 0.22	4.37 ± 0.33	14.261 ± 2.09
	0.3	100 ± 6	12.19 ± 0.19	5.51 ± 0.38	13.993 ± 2.22
0.0005	0.05	108 ± 5	11.21 ± 0.18	8.77 ± 0.58	13.809 ± 1.79
	0.1	112 ± 6	10.73 ± 0.16	16.13 ± 0.56	13.622 ± 1.95
	0.15	94 ± 6	13.02 ± 0.24	3.45 ± 0.46	14.106 ± 2.45
	0.3	98 ± 6	12.45 ± 0.22	4.58 ± 0.42	14.018 ± 2.33
0.001	0.05	105 ± 5	11.58 ± 0.17	5.67 ± 0.44	13.928 ± 1.81
	0.1	110 ± 7	10.97 ± 0.19	9.25 ± 0.64	13.711 ± 2.34
	0.15	115 ± 5	10.41 ± 0.12	16.38 ± 0.67	13.512 ± 1.54
	0.3	98 ± 7	12.39 ± 0.22	4.18 ± 0.53	13.904 ± 2.63
0.002	0.05	104 ± 7	11.63 ± 0.21	5.02 ± 0.56	13.794 ± 2.49
	0.1	108 ± 5	11.13 ± 0.18	5.94 ± 0.51	13.623 ± 1.78
	0.15	114 ± 6	10.53 ± 0.17	9.82 ± 0.67	13.591 ± 1.96
	0.3	121 ± 5	9.85 ± 0.11	16.62 ± 0.65	13.385 ± 1.46
0.005	0.05	105 ± 5	11.49 ± 0.19	5.13 ± 0.58	13.727 ± 1.84
	0.1	110 ± 6	10.92 ± 0.18	5.73 ± 0.54	13.586 ± 2.03
	0.15	116 ± 6	10.26 ± 0.18	6.43 ± 0.56	13.342 ± 1.94
	0.3	120 ± 8	9.83 ± 0.15	10.53 ± 0.75	13.101 ± 2.26
0.008	0.05	125 ± 6	9.39 ± 0.11	17.33 ± 0.57	12.995 ± 1.61
	0.1	112 ± 5	10.71 ± 0.13	6.82 ± 0.62	13.563 ± 1.59
	0.15	118 ± 7	10.11 ± 0.17	7.01 ± 0.65	13.392 ± 2.15
	0.3	121 ± 7	9.75 ± 0.16	7.05 ± 0.61	13.123 ± 2.05
0.01	0.05	124 ± 8	9.41 ± 0.12	11.62 ± 0.81	12.835 ± 2.08
	0.1	126 ± 8	9.17 ± 0.15	19.62 ± 0.63	12.574 ± 2.12
	0.15	114 ± 7	10.35 ± 0.11	8.87 ± 0.73	13.111 ± 1.97
	0.3	121 ± 7	9.67 ± 0.15	8.79 ± 0.68	12.911 ± 1.98
0.01	0.05	124 ± 8	9.31 ± 0.15	8.63 ± 0.66	12.555 ± 2.13
	0.1	126 ± 7	9.07 ± 0.14	12.98 ± 0.85	12.298 ± 1.83
	0.15	128 ± 8	8.85 ± 0.11	22.17 ± 0.79	12.099 ± 1.91
	0.3	116 ± 8	10.05 ± 0.11	11.05 ± 0.81	12.801 ± 2.15
0.01	0.05	122 ± 8	9.49 ± 0.12	10.73 ± 0.76	12.655 ± 3.19
	0.1	125 ± 8	9.16 ± 0.17	10.41 ± 0.86	12.364 ± 2.16
	0.15	127 ± 8	8.91 ± 0.11	16.48 ± 0.72	12.076 ± 1.91
	0.3	130 ± 7	8.66 ± 0.12	23.36 ± 0.75	11.948 ± 1.69

скорость сдвига при $\dot{\gamma} > 0.005 \tau^{-1}$ приводит к уменьшению скорости стационарной нуклеации. Аналогичные результаты были недавно получены Р. Дж. Алленом и др. для двумерной модели Изинга, где также наблюдалось уменьшение скорости нуклеации при скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 0.05 \tau^{-1}$ [150].

Появление максимума в $J_{st}(\dot{\gamma})$ связано с тем, что сдвиговая деформация может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на скорость зародышеобразования в стекольной системе. Малые и умеренные скорости сдвига способствуют к увеличению скорости пристегивания мономеров к зародышу, тем самым ускоряя нуклеационный процесс. Однако при больших скоростях сдвига вероятность пристегивания мономеров к зародышу уменьшается, тем самым замедляя процесс структурного упорядочения. Кроме того, повышение температуры системы оказывает положительное влияние на скорость стационарной нуклеации, что подтверждается результатами моделирования, представленными на рисунке 44а. Это связано с тем, что повышение температуры

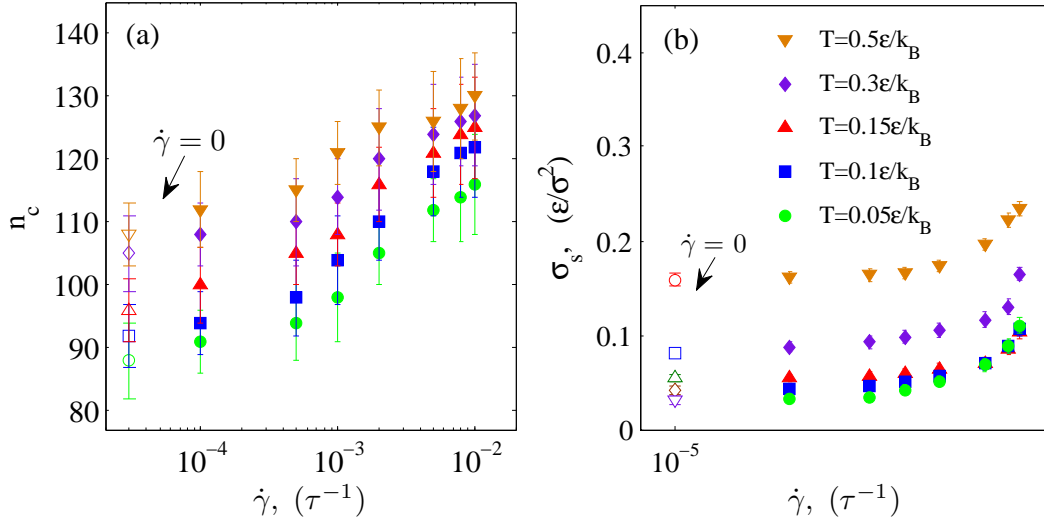


Рис. 43: (a) – зависимость критического размера n_c от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных температурах. (b) – зависимость поверхностного натяжения σ_s зародыша критического размера от скорости сдвига при различных температурах. Стрелками показаны значения величин $n_c(T)$ и $\sigma_s(T)$ при $\dot{\gamma} = 0$.

увеличивает мобильность частиц стекольной системы, что облегчает их перегруппировку вследствие сдвиговой деформации.

Для оценки кинетики процесса нуклеации выполнен расчет скорости пристегивания частиц $g_{n_c}^+$ к зародышу критического размера (см. таблицу 13). Численная оценка величины $g_{n_c}^+$ осуществлялась через выражение (198) [7, 127]. На рисунке 44b показана зависимость скорости пристегивания $g_{n_c}^+$ от скорости сдвига при различных температурах системы. При малых и умеренных скоростях сдвига величина $g_{n_c}^+$ имеет линейную зависимость от скорости сдвига, что также характерно для скорости стационарной нуклеации $J_{st}(\dot{\gamma})$ (см. рисунок 44a). При скоростях сдвига $\dot{\gamma} \in [0.001; 0.002] \tau^{-1}$ в зависимостях $g_{n_c}^+(\dot{\gamma})$ наблюдается максимум. Дальнейшее повышение скорости сдвига приводит к замедлению скорости пристегивания частиц. Это, в свою очередь, является одной из причин замедления скорости стационарной нуклеации при скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 0.002 \tau^{-1}$. Следует отметить, что однородная сдвиговая деформация модельной стекольной системы, реализуемая через Sllod алгоритм, осуществляется в XY-плоскости. В YZ и XZ-плоскостях сдвиговая деформация отсутствует. Поэтому величина $g_{n_c}^+$ главным образом будет определять скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера в XY-плоскости.

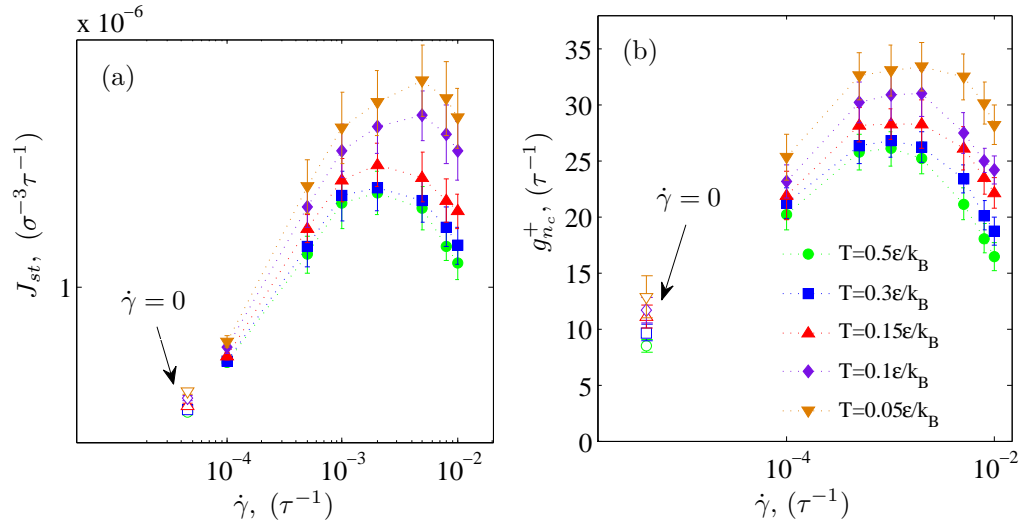


Рис. 44: (a) – зависимость скорости стационарной нуклеации J_{st} от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при различных температурах. (b) – зависимость скорости пристегивания g_{nc}^+ от скорости сдвига при различных температурах. Стрелкой показано значение величин $J_{st}(T)$ и $g_{nc}^+(T)$ при $\dot{\gamma} = 0$.

Таблица 13: Температурная зависимость нуклеационных параметров при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$: J_{st} – скорость стационарной нуклеации [$\tau^{-1}\sigma^{-3}$], τ_1 – время ожидания зародыша критического размера n_c , g_{nc}^+ – скорость пристегивания частиц к зародышу критического размера [τ^{-1}] и ϑ_c – фактор роста [$\sigma^{1/\nu}/\tau$].

$\dot{\gamma}$, (τ^{-1})	T , (ϵ/k_B)	J_{st} , $\times 10^{-6}$	τ_1	g_{nc}^+	ϑ_c , $\times 10^{-3}$
0	0.05	0.193 ± 0.015	375 ± 28	24.12 ± 2.26	2.52 ± 0.23
	0.1	0.213 ± 0.013	340 ± 20	25.25 ± 2.01	3.44 ± 0.25
	0.15	0.236 ± 0.013	305 ± 30	23.29 ± 1.63	4.26 ± 0.27
	0.3	0.286 ± 0.016	250 ± 30	26.39 ± 1.92	5.68 ± 0.37
	0.5	0.323 ± 0.018	220 ± 25	26.11 ± 1.86	6.86 ± 0.43
0.0001	0.05	0.517 ± 0.031	140 ± 15	59.44 ± 4.48	6.83 ± 0.47
	0.1	0.526 ± 0.031	138 ± 15	62.21 ± 4.65	8.58 ± 0.56
	0.15	0.553 ± 0.024	130 ± 14	54.04 ± 3.17	10.1 ± 0.58
	0.3	0.609 ± 0.035	118 ± 14	54.13 ± 3.88	12.2 ± 0.77
	0.5	0.646 ± 0.037	110 ± 15	50.33 ± 3.57	13.9 ± 0.91
0.0005	0.05	1.21 ± 0.12	60 ± 10	122.5 ± 14.02	16.1 ± 1.78
	0.1	1.26 ± 0.13	56 ± 8	122.7 ± 14.38	20.8 ± 2.49
	0.15	1.36 ± 0.09	53 ± 8	130.7 ± 10.73	25.3 ± 1.95
	0.3	1.52 ± 0.13	47 ± 6	125.4 ± 12.77	30.7 ± 3.02
	0.5	1.65 ± 0.17	43 ± 6	118.9 ± 13.54	35.9 ± 3.87
0.001	0.05	1.54 ± 0.16	47 ± 8	134.2 ± 15.96	20.9 ± 2.46
	0.1	1.59 ± 0.16	45 ± 6	132.6 ± 15.01	26.8 ± 2.97
	0.15	1.69 ± 0.14	43 ± 6	124.9 ± 12.16	31.8 ± 2.88
	0.3	1.88 ± 0.17	38 ± 5	143.2 ± 15.26	38.4 ± 3.97
	0.5	2.03 ± 0.23	35 ± 5	136.0 ± 16.49	44.8 ± 5.15
0.002	0.05	1.61 ± 0.14	45 ± 7	126.6 ± 13.13	22.3 ± 2.15
	0.1	1.64 ± 0.15	44 ± 6	118.7 ± 12.49	28.3 ± 2.83
	0.15	1.79 ± 0.14	40 ± 6	108.8 ± 10.05	34.6 ± 2.98
	0.3	2.04 ± 0.18	35 ± 5	102.1 ± 10.27	42.4 ± 4.23
	0.5	2.19 ± 0.21	33 ± 5	103.9 ± 10.82	48.8 ± 4.84
0.005	0.05	1.51 ± 0.14	48 ± 8	108.1 ± 11.25	21.4 ± 2.13
	0.1	1.56 ± 0.14	46 ± 8	99.93 ± 10.15	27.4 ± 2.68
	0.15	1.71 ± 0.16	42 ± 6	87.55 ± 9.47	33.5 ± 3.51
	0.3	2.11 ± 0.16	34 ± 5	84.12 ± 7.41	44.1 ± 3.93
	0.5	2.33 ± 0.23	32 ± 5	74.53 ± 8.42	52.1 ± 5.69
0.008	0.05	1.26 ± 0.09	58 ± 8	59.47 ± 4.89	17.9 ± 1.52
	0.1	1.39 ± 0.13	52 ± 8	57.69 ± 6.27	24.7 ± 2.61
	0.15	1.56 ± 0.14	46 ± 7	87.55 ± 9.47	30.8 ± 3.09
	0.3	1.99 ± 0.19	36 ± 7	48.21 ± 5.31	41.9 ± 4.43
	0.5	2.22 ± 0.24	32 ± 6	45.75 ± 5.42	49.9 ± 5.88
0.01	0.05	1.16 ± 0.11	63 ± 7	41.32 ± 4.05	16.6 ± 1.71
	0.1	1.27 ± 0.12	57 ± 7	41.49 ± 4.42	22.5 ± 2.45
	0.15	1.49 ± 0.11	48 ± 6	38.17 ± 3.49	29.6 ± 2.61
	0.3	1.88 ± 0.19	38 ± 6	37.21 ± 4.24	39.8 ± 4.56
	0.5	2.09 ± 0.19	34 ± 6	37.84 ± 3.88	47.3 ± 4.62

Глава 6. Молекулярно-динамические расчеты конденсации паров воды

6.1 Введение

Метод моделирования молекулярной динамики играет важную роль в исследовании микроскопических особенностей и свойств воды в широкой области фазовой диаграммы. Например, расчет характеристик конденсации пересыщенного водяного пара в рамках молекулярно-динамических расчетов преимущественно выполняется с помощью различных атомистических моделей, например, SPC/E, TIP3P, TIP4P и TIP5P, основанных на электростатической природе межмолекулярных взаимодействий [31, 151–153]. В настоящее время популярными являются идеи разработки крупнозернистых моделей, где взаимодействие между атомами кислорода и водорода учитывается эффективным образом [2, 34, 35, 74].

Межмолекулярные взаимодействия в крупнозернистых моделях задаются с помощью некоторого эффективного многочастичного потенциала [73, 74]. К примеру, была предпринята попытка описать структурно-динамические характеристики воды на основе одноатомной (mW) модели с модифицированным потенциалом Стиллинжера-Вебера, где взаимодействие между атомами водорода и кислорода не учитывается [28, 74]. Каждая молекула воды рассматривается как отдельная частица, способная образовать с другими частицами тетраэдрические структуры [28, 29, 74]. Было показано, что в этой крупнозернистой модели потенциала используются оптимальные значения параметров. Следует отметить, что изначально потенциал Стиллинжера-Вебера был предложен применительно к жидкому (и кристаллическому) кремнию и германию, а также для воспроизведения свойств жидкой воды, включая некоторые аномальные свойства. Наличие сходства между германием, кремнием и водой, которое выражается, в частности, в аномальном температурном поведении вязкости и плотности этих систем, позволяет рассматривать молекулы воды как частицы с короткодействующими силами взаимодействия [29, 30, 73, 74].

Моделирование молекулярной динамики фазовых переходов, в частности, процесса конденсации водяного пара было выполнено К. Ясуоко и М. Матсумото на основе парного потенциала Леннард-Джонса, где рассчитывались значения скорости зародышеобразования, критического размера и нуклеационного барьера при температуре $T = 350 \text{ K}$ и давлении $P = 1 \text{ атм}$ [32]. Также на основе mW-модели рассматривались процессы кристаллизации переохлажденной воды, выполнялась оценка значений скорости зародышеобразования J_{st} и критического размера n_c для температурной области $150 \text{ K} < T < 298 \text{ K}$ при давлении $P = 1 \text{ атм}$ [29, 74]. Также, в работе Ф. Зиполи [30] указывается на то, что mW-модель дает завышенные значения (порядка $J_{st} \sim 10^{25} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$) для скорости нуклеации капель по сравнению с экспериментом [136–138], к примеру, при температуре $T = 353 \text{ K}$ и перенасыщении $S = 1.2$. Однако, результаты молекулярно-динамических расчетов через SPC/E модель, полученные при тех же условиях, также показали значения порядка $J_{st} \sim 10^{26} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ [33]. Это, в свою очередь, указывает на необходимость проведения более детальных расчетов характеристик процесса зародышеобразования с помощью крупнозернистых моделей [2, 29, 35, 137, 138, 155].

В настоящей главе представлены результаты молекулярно-динамических расчетов, где впервые была использована крупнозернистая модель воды применительно к рассмотрению процесса конденсации перенасыщенного пара в температурной области от 0°C до 100°C .

6.2 Детали моделирования капельной нуклеации паров воды

Моделирование молекулярной динамики капельной нуклеации выполняется для одноатомной модели воды, состоящей из $N = 8000$ молекул, которые взаимодействуют через эффективный mW-потенциал [28, 29]. Моделируемая система представляет собой кубическую ячейку с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Интегрирование уравнений движения осуществляется через скоростной алгоритм Верле с временным шагом $\Delta t = 1 \text{ фс}$, где координаты и скорости движения молекул рассчитываются через уравнения (3)-(6). Расчеты выполняются в изобарическом-изотермическом ансамбле при постоянном давлении $P = 1 \text{ атм}$. Давление и температура системы контролируются через баростат и термостат Нозе-Гувера, определяемые выражениями (21) и (12), с параметрами $Q_P = 10 \epsilon \tau^2$ и $Q_T = 10 \epsilon \tau^2$ соответственно. Исходная конфигурация системы, находящаяся в газообразной фазе при температуре

$T = 900$ К, изображена на рисунке 45, где молекулы водяного пара распределены равномерно и занимают весь объем моделируемой ячейки. Далее образцы охлаждаются со скоростью $dT/dt = 10^{10}$ К/с при температурах из отрезка $T \in [273; 373]$ К при постоянном давлении $P = 1$ атм.

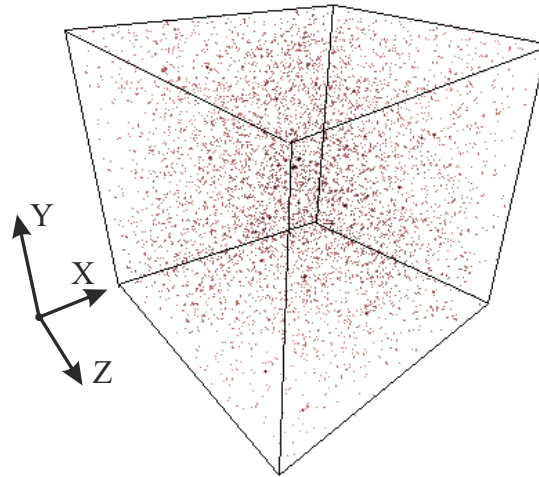


Рис. 45: Исходная трехмерная ячейка моделирования, где изображены молекулы водяного пара при температуре $T = 900$ К и давлении $P = 1$ атм.

Расчет траекторий молекул выполняется методом моделирования молекулярной динамики. При этом фиксируется каждое нуклеационное событие для каждой конфигурации системы при заданной температуре. Здесь под нуклеационным событием подразумевается формирование водяной капли, идентификация которой осуществляется на основе критерия Стиллинжера. Согласно этому критерию две молекулы принадлежат одному зародышу (т.е. одной капле воды), если расстояние между ними составляет $r \leq 3.56 \text{ \AA}$ [28, 29, 73, 156]. При этом зародышем считается образование, состоящее из четырех и более молекул.

При рассмотрении нуклеации основное внимание уделяется временным зависимостям размера капель воды $n(t)$. На рисунке 46а изображены кривые $n(t)$ для пяти независимых молекулярно-динамических итераций, полученные при температуре $T = 273$ К и давлении $P = 1$ атм. Структурные изменения, происходящие вследствие перехода системы в жидкую фазу, определяются через функцию радиального распределения молекул $g(r)$. Кроме того, при фазовом переходе пар-жидкость во временной зависимости потенциальная энергия системы $E_p(t)$ быстро уменьшается, как это показано на рисунке 46б. Такое поведение величины $E_p(t)$ связано с образованием капель критического размера n_c , при котором система достаточно быстро переходит в жидкую фазу.

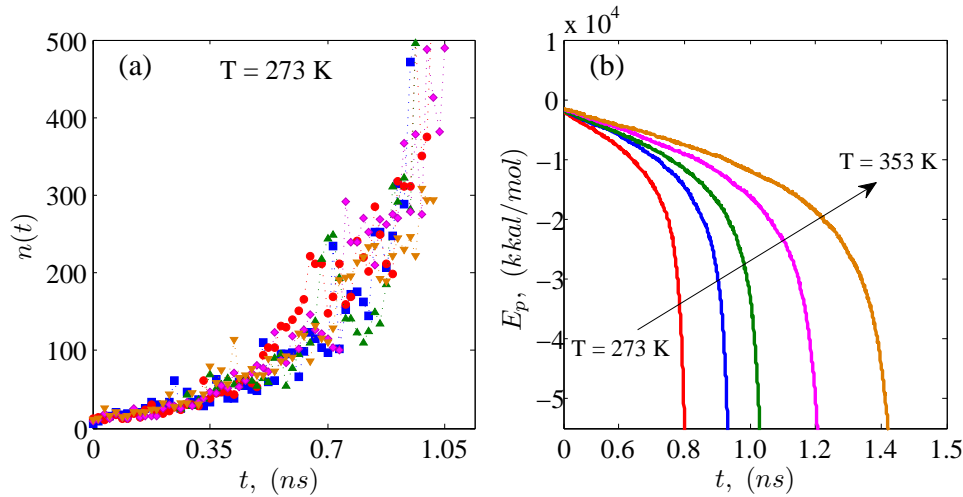


Рис. 46: (а) – временные эволюции размера первой крупной капли воды для пяти численных экспериментов, полученные из результатов кластерного анализа при температуре $T = 273\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм}$. (б) – зависимость потенциальной энергии системы от времени при различных температурах.

6.3 Расчет характеристик капельной нуклеации воды

На рисунке 47 представлена конфигурация системы при температуре $T = 293\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм}$, соответствующая моменту времени, когда в системе образуются капли критического размера $n_c \simeq 65 \pm 27$ молекул. Статистическая обработка результатов молекулярно-динамических расчетов обнаруживает, что зародыши критического размера характеризуются формой, близкой к сферической. Так, параметр несферичности S_0 в исследуемой (P, T) -области принимает значение $S_0 \simeq 0.008 \pm 0.0002$. Это указывает на высокую сферичность зародышей капель воды. Примечательно, что это противоречит выводам работ [32, 33], где утверждается, что капельная нуклеация воды характеризуется сильно выраженной несферичностью зародышей. Вероятной причиной расхождения в выводах является то, что авторы работ [32, 33] выполнили оценку на основе единичных численных экспериментов без статистического усреднения.

На рисунке 48 изображены СВПП-кривые $\tau(n)$, усредненные по 100 независимым молекулярно-динамическим итерациям при температурах $T = 273, 293$ и 333 K и при давлении $P = 1\text{ атм}$. Кривые $\tau(n)$ имеют наклон, что позволяет охарактеризовать капельную нуклеацию как активационный процесс. Условно СВПП-кривую можно разделить на три участка: (1) – малые временные масштабы, где величина $\tau(n)$ равна (или близка) нулю (т.е. зародыши новой фазы отсутствуют или их размер достаточно мал для устойчивого роста); (2) – фаза образования зароды-

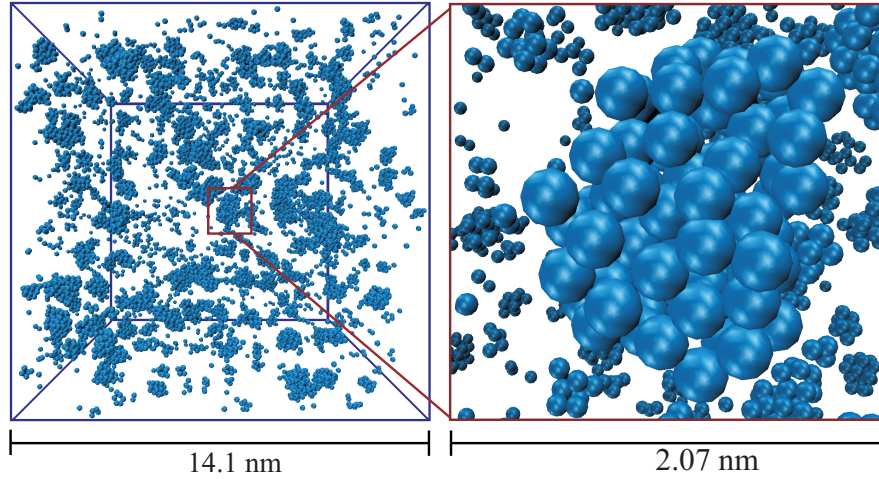


Рис. 47: Конфигурация моделируемой системы при температуре $T = 293\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм}$. Мгновенный снимок конфигурации получен в момент времени, когда в системе появляется зародыш капли критического размера.

ша критического размера (или этап преодоления нуклеационного барьера); (3) – режим устойчивого роста зародыша новой фазы (см. рисунок 48a). Для нахождения критического размера n_c и среднего времени ожидания появления зародыша критического размера τ_1 берется производная от интерполяционных СВПП-кривых, как это показано на рисунке 48b. В этом случае максимум кривой $\partial\tau(n)/\partial n$ определяет критический размер, а следующий за ним минимум – время ожидания τ_c . Величина τ_c непосредственно связана со скоростью стационарной нуклеации: $J_{st} = (\tau_c V)^{-1}$ [128, 129]. Кроме того, производная $\partial\tau(n)/\partial n$ также связана с параметром Зельдовича Z через соотношение (206). В рамках КТН, при известных n_c и Z , оценено численное значение нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ через соотношение (186). Численные значения основных нуклеационных параметров капельной нуклеации, полученные для mW-модели при различных температурах, представлены в таблице 14.

На рисунке 49 показана температурная зависимость критического размера, где с ростом температуры системы в интервале $273\text{ K} \leq T \leq 363\text{ K}$ величина $n_c(T)$ уменьшается от $n_c \simeq 75$ до $n_c \simeq 41$ молекул. Такое изменение в $n_c(T)$ соответствует уменьшению линейного размера капли от $R \simeq 4\sigma$ до $R \simeq 3.3\sigma$, которое является незначительным. Погрешности в значениях критического размера составляют $n_c(T) \pm 10 \div 25$ молекул, которые в соответствии с методом СВПП рассматриваются как вероятные отклонения от значения n_c при статистической обработке результатов моделирования. Полученные результаты сопоставлены с результатами моделирования Х. Матсубара и К. Ясуоко для атомарной модели

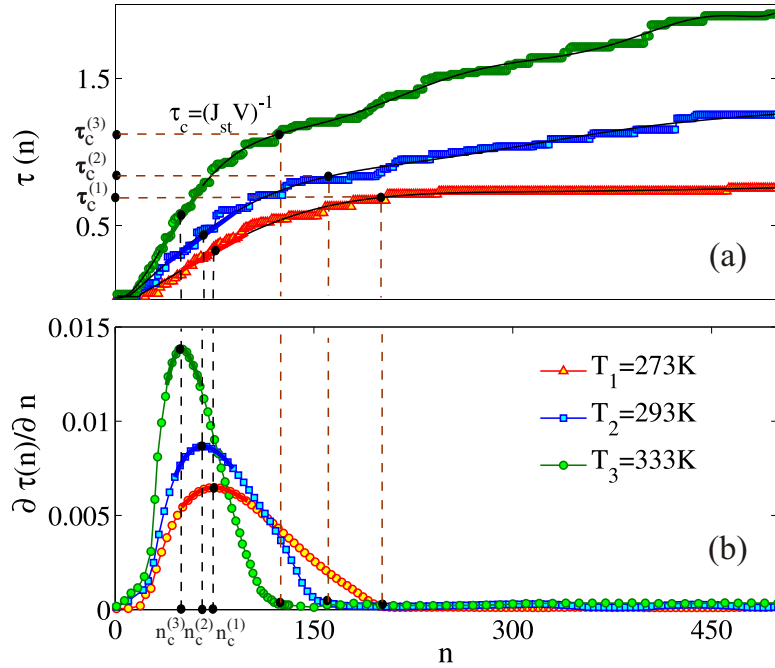


Рис. 48: (a) – СВПП-кривые и их интерполяции (плавные кривые), полученные на основе данных моделирования mW-модели воды при температурах $T = 273, 293$ и 333 K и при давлении $P = 1$ атм. (b) – первые производные от СВПП-кривых $\partial\tau(n)/\partial n$. Точки, лежащие на осях, определяют критический размер n_c и время ожидания τ_c .

воды [32, 33]. Теоретическое описание поведения температурной зависимости величины n_c выполнено через выражение [157]:

$$n_c = \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma_s^3}{\rho_l^2 [k_B T \ln(P/P^s)]^3}. \quad (250)$$

Здесь P^s – давление пересыщенного водяного пара, ρ_l – численная плотность жидкой воды.

Сопоставление полученных данных с другими результатами численного эксперимента позволяет сделать вывод о том, что значения критического размера переоценивают результаты для SPC/E-модели, а также находятся в хорошем соответствии с результатами для TIP4P-модели воды. Однако полученная зависимость $n_c(T)$ сильно отличается от теоретической кривой, рассчитанной через выражение (250). Согласно предсказанию теории, критический размер должен увеличиваться с ростом температуры системы. Кроме того, для температурной области $T \in [273; 320]$ K и давлении $P = 1$ атм выражение (250) выдает значения $n_c \simeq 2 \div 12$ молекул, которые соответствуют зародышам с радиусами $R \simeq 1 \div 2 \sigma$. Очевидно, что оценить объемные и особенно поверхностные характеристики таких малых зародышей не представляется возможным.

На рисунке 50 показана температурная зависимость скорости стац-

Таблица 14: Температурная зависимость параметров капельной нуклеации для mW-модели воды: ρ_v – численная плотность водяного пара [$\times 10^{-2}$ нм $^{-3}$], n_c – критический размер, $\Delta G/k_B T$ – нуклеационный барьер, J_{st} – скорость стационарной нуклеации [$\times 10^{32}$ м $^{-3}$ с $^{-1}$], Z – параметр Зельдовича, ϑ_c – фактор роста [м $^{1/\nu}$ /с].

$T, [K]$	ρ_v	n_c	$\Delta G/k_B T$	J_{st}	Z	ϑ_c
273	1.548 ± 0.095	75 ± 25	9.72 ± 2.55	0.35	0.0135 ± 0.0009	576 ± 60
283	1.462 ± 0.060	71 ± 27	9.76 ± 2.06	0.30	0.0143 ± 0.0008	531 ± 60
293	1.426 ± 0.077	65 ± 27	9.78 ± 2.39	0.26	0.0157 ± 0.0008	486 ± 62
303	1.425 ± 0.051	58 ± 22	10.07 ± 1.57	0.24	0.0182 ± 0.0007	442 ± 55
313	1.353 ± 0.062	55 ± 21	10.21 ± 2.25	0.21	0.0189 ± 0.0009	414 ± 51
323	1.313 ± 0.047	52 ± 18	10.43 ± 2.18	0.19	0.0202 ± 0.0008	380 ± 53
333	1.250 ± 0.037	50 ± 15	10.98 ± 2.53	0.17	0.0216 ± 0.001	357 ± 55
343	1.224 ± 0.032	45 ± 13	11.10 ± 1.70	0.15	0.0241 ± 0.0007	324 ± 50
353	1.174 ± 0.045	42 ± 12	11.50 ± 1.94	0.13	0.0262 ± 0.0009	292 ± 42
363	1.140 ± 0.033	41 ± 12	11.97 ± 2.17	0.11	0.0275 ± 0.001	268 ± 35

онарной нуклеации J_{st} , рассчитанная для mW-модели воды [2, 35, 155]. Следует отметить, что эти результаты охватывают численную плотность водяного пара от $\rho_v \simeq 1.14 \times 10^{-2}$ нм $^{-3}$ до $\rho_v \simeq 1.55 \times 10^{-2}$ нм $^{-3}$. Из рисунка видно, что данные для J_{st} согласуются с результатами Х. Матсубара, где используется SPC/E-модель воды [33]. Результаты молекулярно-динамических расчетов сопоставляются с выражением [1, 137, 138]

$$J_{st}^{CNT} = \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma_s}{\pi m}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right). \quad (251)$$

Следует отметить, что в этом случае величина σ_s рассматривается как поверхностное натяжение для плоской границы раздела между жидкостью и паром. С повышением температуры системы наблюдается уменьшение скорости стационарной нуклеации, что характерно как результатам моделирования, так и представлениям КТН (см. рисунок 50). Однако численные значения величины J_{st} , полученные из моделирования, превышают данные КТН по величине на четыре порядка, что также свойственно и для SPC/E и TIP4P-моделей воды [32, 33].

На рисунке 51а изображены температурные зависимости нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$, полученные с помощью соотношения (186) в рамках КТН при известных значениях критического размера n_c и параметра Зельдовича Z , определяемых из молекулярно-динамических расчетов. Температурная зависимость величины Z представлена на рисунке 51б. С повышением температуры системы нуклеационный барьер увели-

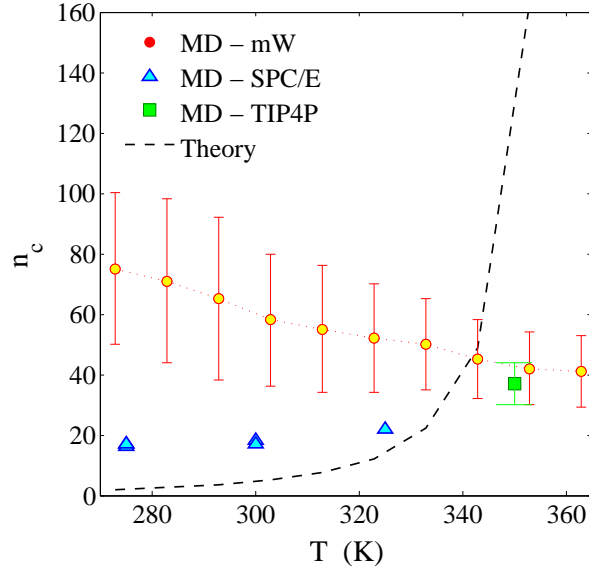


Рис. 49: Температурная зависимость критического размера n_c , полученная для различных моделей воды: (○) – mW-модель, (△) – SPC/E, (□) – TIP4P. Заштрихованной линией обозначены результаты, полученные через выражение (250).

чивается от $\Delta G/k_B T \simeq 9$ до $\Delta G/k_B T \simeq 12$, что указывает на замедление скорости зародышеобразования (см. таблицу 14).

6.4 Расчет поверхностных характеристик капель

На рисунке 52а изображена функция радиального распределения $g(r)$, полученная для капли воды с конечным размером при температуре $T = 293\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм}$. Эта кривая сопоставляется с данными моделирования, полученными В. Мулинеро и Е. Б. Мур для объемной воды этой же модели при температуре $T = 298\text{ K}$ [28]. Наблюдаемое различие в интенсивности и положении главного пика в $g(r)$ указывает на высокую плотность жидкой фазы ограниченного объема (см. рисунок 52b). Также на рисунке 52а изображены полученные распределения первого координационного числа для молекул, входящих в каплю критического размера при температуре $T = 293\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм}$. Из рисунка видно, что гистограмма $P(z)$ представляет собой результат сложения количества поверхностных и объемных молекул капли воды. Кроме того, распределения, рассчитанные по отдельности для молекул поверхности и объема капли, являются симметричными и хорошо описываются функцией Гаусса [158, 159]. Координационное число для молекул из объема принимает значение $z_v = 5.8$, в то время как для молекул из поверхности капли получено значение $z_s = 3.93$. Обнаружено, что величина z_v

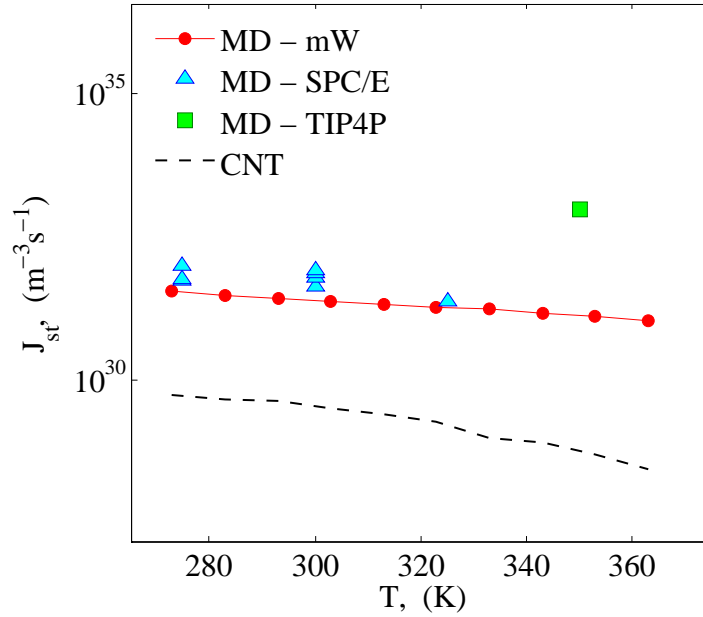


Рис. 50: (●) – температурная зависимость скорости стационарной нуклеации J_{st} капле воды при давлении $P = 1$ атм. Эти результаты сопоставляются: (△) – с SPC/E-моделью из работы [33], где численная плотность водяного пара $\rho_v \in [1.23; 1.86] \times 10^{-2} \text{ нм}^{-3}$; (□) – с TIP4P-моделью воды из работы [32] при $\rho_v \simeq 1.55 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-3}$; (заштрихованная кривая) – с предсказанием классической теории нуклеации.

практически не зависит от температуры, в отличие от координационного числа z_s , которое уменьшается от $z_s = 3.93$ до $z_s = 3.47$ с повышением температуры системы в интервале $T \in [293; 353] \text{ K}$.

На рисунке 53 представлена температурная зависимость поверхностного натяжения σ_s капли критического размера, рассчитанная методом термодинамического интегрирования. На рисунке показаны зависимости $\sigma_s(T)$ для трехточечной SPC/E и четырехточечной TIP4P моделей воды различной модификации, а также экспериментальные данные по воде, полученные при давлении $P = 1$ атм [31, 151–153]. Оценка характера температурного поведения величины σ_s , полученной для mW-модели, выполнена с помощью следующего известного выражения

$$\sigma_s(T) = \frac{B}{T_c} [T_c - b(T_c - T)] (T_c - T)^m, \quad (252)$$

рекомендованного международной ассоциацией по свойствам воды и водяного пара (МАСВП). Выражение (252) позволяет корректно воспроизводить зависимость $\sigma_s(T)$ в температурном отрезке от $T \simeq 273 \text{ K}$ до $T = T_c$, где T_c – есть критическая температура воды. В таблице 15 представлены численные значения параметров B , b , T_c и m для различных моделей воды. Для mW-модели параметры оценены при оптимальном согласии данных моделирования с кривой $\sigma_s(T)$, полученной с помощью

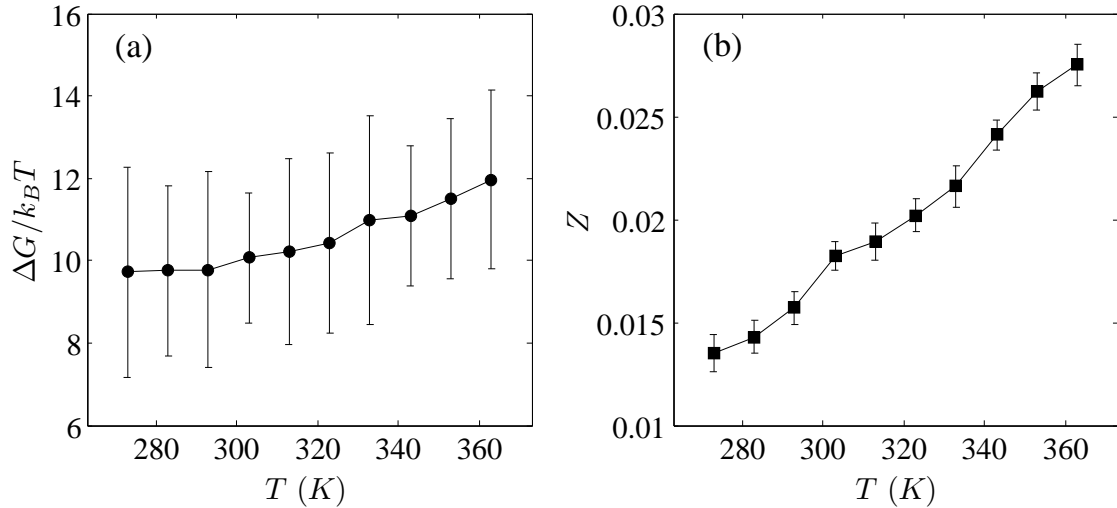


Рис. 51: (а) – зависимость нуклеационного барьера $\Delta G/k_B T$ от температуры при давлении $P = 1$ атм. (б) – зависимость параметра Зельдовича Z от температуры системы.

выражения (252). Показано, что температурная зависимость величины σ_s , полученная для mW-модели, имеет наилучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с другими моделями. Это, в свою очередь, свидетельствует о корректности метода расчета поверхностного натяжения зародышей через термодинамическое интегрирования, а также свидетельствует о применимости крупнозернистой модели воды даже для расчета термодинамических характеристик процесса конденсации [35, 155].

Таблица 15: Численные значения параметров B , b , T_c и m функции (252) для воды: (Ехр.) – данные, рекомендованные МАСВП в 1994г.; (mW) – данные, полученные для одноатомной модели воды в ходе интерполяции функцией (252) результатов моделирования; (SPC/E) – данные, полученные для трехточечной модели [154]; (TIP4P) – классическая четырехточечная модель воды [153]; (TIP4P/2005) – результаты, для жесткой четырехточечной модели [152]; (TIP4P/Ew) – четырехточечная модель воды, предназначенная для моделирования биомолекул [31]; (TIP4P/Ice) – данные для модели, разработанной для изучения льда и переохлажденной воды [151].

Модель	B , [мН/м]	b	T_c , [K]	m
Ехр.	235.8	0.625	647.1	1.256
mW	237.6	0.628	641.4	1.222
SPC/E	205.3	0.613	625.7	1.222
TIP4P	172.9	0.393	593.9	1.222
TIP4P/2005	227.9	0.641	641.4	1.222
TIP4P/Ew	208.4	0.588	628.3	1.222
TIP4P/Ice	256.2	0.668	704.7	1.222

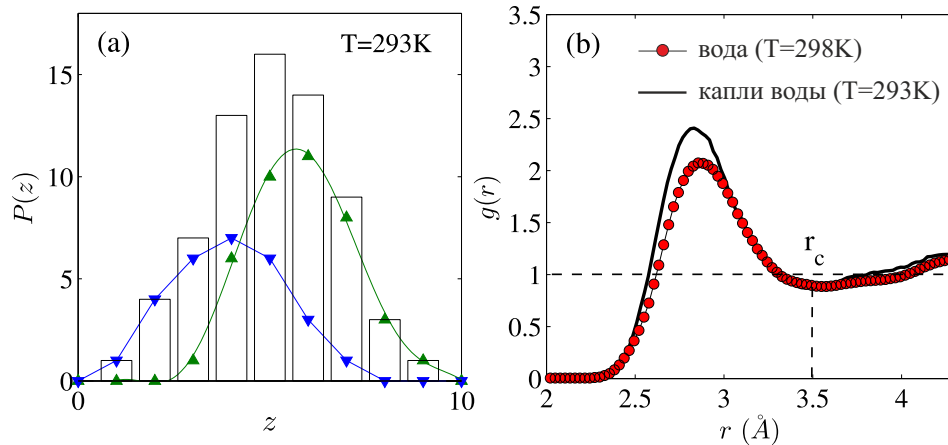


Рис. 52: (а) – распределение значений первого координационного числа в виде гистограммы $P(z)$ для молекул воды в капле критического размера при температуре $T = 293\text{ K}$ и давлении $P = 1\text{ атм.}$ Через r_c обозначено расстояние до первого минимума функции $g(r)$, которое используется при расчете координационного числа z . (б) – функция радиального распределения $g(r)$, рассчитанная для mW-модели воды: (●) – результаты, полученные для объемной системы при температуре $T = 298\text{ K}$ и давлении $P = 0$ [28]; (сплошная кривая) – результат, полученный для капли воды конечного размера при $T = 293\text{ K}$ и $P = 1\text{ атм.}$

6.5 Скорость нестационарной капельной нуклеации

Описание процесса нестационарного зародышеобразования выполнено на основе временных зависимостей количества сверхкритических капель $i(t)$, полученных при различных температурах. Временная зависимость скорости нуклеации $J(t)$ оценивается через выражение (205) [34]. Согласно этому выражению скорость стационарной нуклеации J_{st} определяется для линейного участка кривой $i(t)$ (см. рисунок 54). Значение времени индукции τ_{ind} оценивается через интерполяцию линейных участков кривых $i(t)$ выражением (207) [34].

Установлено, что с повышением температуры системы время индукции увеличивается от $\tau_{ind} \simeq 0.75\text{ нс}$ до $\tau_{ind} \simeq 1.41\text{ нс}$, что свидетельствует о замедлении скорости зародышеобразования. Величина J_{st} , рассчитанная через выражение (207) принимает значение от $J_{st} = 84.6 \cdot 10^{32}\text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ ($T = 273\text{ K}$) до $J_{st} = 18.6 \cdot 10^{32}\text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ ($T = 353\text{ K}$), что практически на два порядка больше скоростей стационарной нуклеации J_{st}^{WB} и J_{st}^{MG} , рассчитанных методом инвертированного усреднения [2, 34] (см. таблицу 16). Обнаружено, что численное значение величины J_{st} , рассчитанное для mW-модели, переоценивает известные экспериментальные данные на несколько порядков [137, 138, 160, 161]. Однако полученные результаты согласуются с другими данными моделирования, в частно-

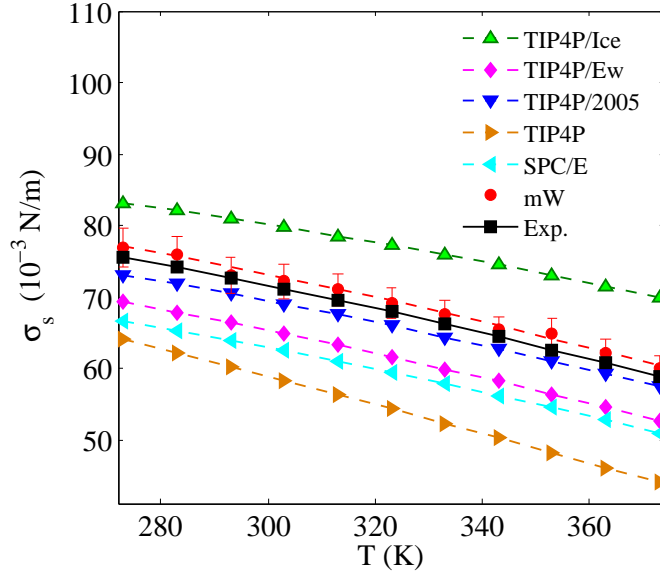


Рис. 53: Температурная зависимость поверхностного натяжения σ_s . Квадратом обозначены экспериментальные данные, интерполируемые зависимостью (252). Кружками обозначены результаты, полученные для капли критического размера mW-модели воды с указанием погрешности измерений. Остальными маркерами обозначены данные, которые рассчитывались из функции (252) для различных атомистических моделей воды (см. таблицу 15).

сти, с результатами для TIP4P-модели, где скорость нуклеации составляет $J \simeq 9.62 \cdot 10^{32} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре $T = 350 \text{ К}$ и плотности $\rho_v = 1.55 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-3}$ [32, 162].

6.6 Кинетические характеристики нуклеации и роста капель

Законы роста капель. На рисунке 55а показаны кривые роста капель воды $n(t)$ для температурной области $T \in [273; 373] \text{ К}$, полученные из инвертированных СВПП-кривых. Каждая кривая представляет собой результат усреднения по 100 независимым траекториям. Одинаковые наклоны кривых $n(t)$ указывают на наличие единого закона роста капель воды, независящего от температуры и перенасыщения системы.

Законы роста капель воды описаны с помощью кривых роста $(n(\xi)/n_c) - 1$, где $\xi = (t/\tau_1) - 1$, которые изображены на рисунке 55b. Все кривые, полученные из молекулярно-динамических расчетов при различных температурах, характеризуются единой зависимостью, интерполируемой соотношением

$$\frac{n(t)}{n_c} - 1 = \frac{c_g \rho_l (\vartheta_c \tau_1)^{3\nu}}{n_c} \left(\frac{t}{\tau_1} - 1 \right)^{3\nu}, \quad (253)$$

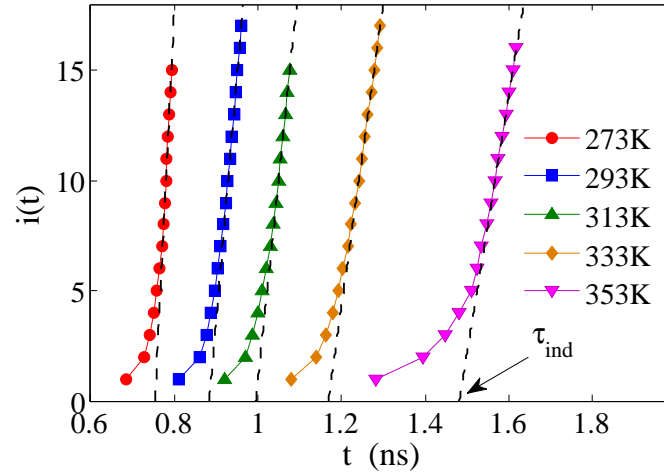


Рис. 54: Временная эволюция числа капель сверхкритического размера $i(t)$ при различных температурах. Заштрихованной прямой показан результат интерполяции линейных участков кривых $i(t)$ с помощью выражения (207).

Таблица 16: Значения характеристик зарождения и роста капель воды при различных температурах T [K]: ρ – численная плотность жидкой воды [nm^{-3}]; τ_1 – время ожидания первого нуклеационного события [нс]; τ_{ind} – время индукции [нс]; J_{st} – скорость стационарной нуклеации [$\times 10^{32} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$], определяемая из выражения (207); J_{st}^{WB} – скорость стационарной нуклеации [$\times 10^{32} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$], рассчитанная на основе метода Ведыкина-Бартеля; J_{st}^{MG} – скорость стационарной нуклеации [$\times 10^{32} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$], определяемая с помощью модифицированного метода СВПП.

T	ρ_l	τ_1	τ_{ind}	J_{st}	J_{st}^{WB}	J_{st}^{MG}
273	33.29	0.68 ± 0.05	0.75 ± 0.04	84.6	0.347	0.345
293	33.24	0.81 ± 0.07	0.87 ± 0.05	45.6	0.254	0.263
313	33.04	0.92 ± 0.08	0.99 ± 0.05	34.1	0.210	0.211
333	32.74	1.08 ± 0.11	1.16 ± 0.06	23.7	0.165	0.165
353	32.14	1.28 ± 0.13	1.41 ± 0.06	18.6	0.127	0.126

где τ_1 – время ожидания капли критического размера. Выражение (253) позволяет эмпирически определить наиболее вероятные кривые роста капель воды.

В ходе интерполяции эмпирических СВПП-кривых с помощью выражения (253) оценено значение фактора роста ϑ_c , которое уменьшается с повышением температуры системы (см. таблицу 14). При наилучшем согласии кривых $(n(\xi)/n_c) - 1$ рассчитано значение показателя $\nu = 1.3$, указывающее на то, что рост капель воды происходит ускоренно. При этом показатель ν практически не зависит от температуры системы, что указывает на универсальность законов роста капель при конденсации [34].

Кинетика конденсации паров воды. Во временной зависимости

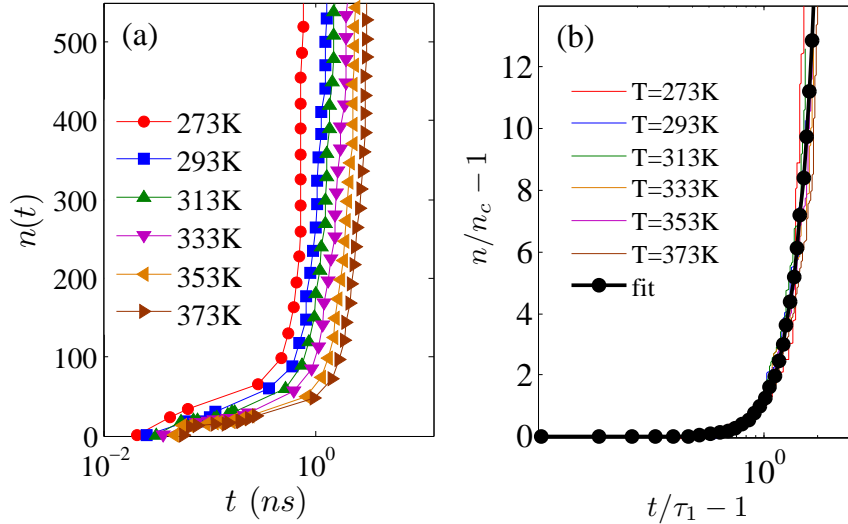


Рис. 55: (a) – кривые роста капель воды, рассчитанные для температурной области $273\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$. (b) – безразмерные кривые роста капель воды при различных температурах. Сплошной кривой обозначен результат интерполяции соотношением (253).

переход системы из одной фазы в другую можно описать в рамках кинетической теории Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами (КДМА) [1, 12, 17]. Согласно этой теории, долю молекул, перешедших из «материнской» фазы в фазу зародыша, можно определить через выражение

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ - \int_0^t J(\dot{t}) v_{ex}(\dot{t}, t) d\dot{t} \right\}, \quad (254)$$

где

$$v_{ex}(\dot{t}, t) = c_g \left[\int_{\dot{t}}^t \vartheta(t'') dt'' \right]^3. \quad (255)$$

Здесь $v_{ex}(\dot{t}, t)$ – объем зародыша (капли воды) в момент времени t при условии, что зародыш появился в момент времени \dot{t} , $\vartheta(t)$ – есть скорость роста радиуса зародыша ($c_g = 4\pi/3$). Следует отметить, что выражение (254) справедливо лишь в том случае, если зародыши новой фазы растут изотропно, где их размер должен быть намного меньше по сравнению с размером системы. Более упрощенно выражение (254) можно записать в виде

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left(- \frac{c_g J_{st} \vartheta_c^3 t^4}{4} \right), \quad (256)$$

с учетом предположений о том, что временной масштаб роста должен быть намного меньше временного масштаба нуклеации; скорость роста не зависит от размера зародыша и времени; скорость нуклеации $J(\dot{t})$ аппроксимируется скоростью стационарной нуклеации J_{st} .

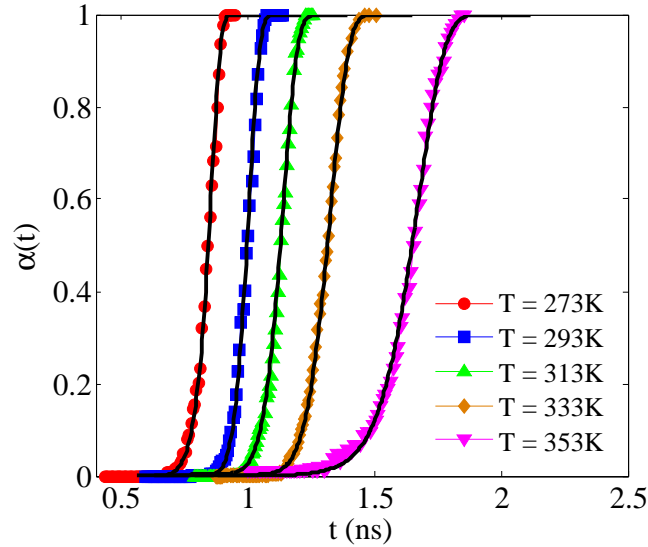


Рис. 56: Временные зависимости доли молекул, образующих жидкую фазу при различных температурах: символами показаны кривые, полученные с помощью соотношения (257); сплошными кривыми обозначен результат интерполяции выражением (256).

Значение величины $\alpha(t)$ оценивается через соотношение

$$\alpha(t) = \frac{n(t)}{N}, \quad (257)$$

где $n(t)$ — определяет число молекул фазы жидкости, N — общее число молекул. Временные зависимости величины $\alpha(t)$ при различных температурах, полученные через обработку результатов молекулярно-динамических расчетов, изображены на рисунке 56. Выражение (256) точно воспроизводит поведение величины $\alpha(t)$, полученной из моделирования, для всей температурной области. При этом никаких подгоночных параметров не используется. Наличие перегибов в кривых $\alpha(t)$ свидетельствует об активационном характере процесса конденсации. На начальном этапе конденсации величина $\alpha(t)$ принимает значение, близкое к нулю, что связано с отсутствием стабильных капель. Далее происходит быстрое увеличение значения величины $\alpha(t)$ вследствие образования капель критического размера и их дальнейшего роста. С повышением температуры системы временной масштаб процесса конденсации увеличивается, что связано с увеличением времени ожидания капель критического размера.

Заключение

В настоящей книге представлены оригинальные результаты расчетов характеристик зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядоченных системах методом моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики. Рассмотрены процессы кристаллической нуклеации в однокомпонентной и бинарной модельных стекольных системах, а также процессы капельной нуклеации в перенасыщенном водяном паре. Значения ключевых нуклеационных характеристик были рассчитаны методом инвертированного усреднения, а также методом расчета межфазной свободной энергии, основанном на термодинамическом интегрировании. Показано, что эти методы можно использовать для статистической трактовки как экспериментальных данных, так и результатов молекулярно-динамических расчетов. Кроме того, в книге продемонстрировано, что трехчастичные корреляции в многочастичных системах могут учитываться в рамках метода трехчастичного структурного анализа результатов молекулярно-динамических расчетов. Показано, что этот метод можно использовать для исследования структурных характеристик жидкостей, аморфных материалов, кристаллов и квазикристаллов.

Представленные в книге результаты приводят к следующим основным выводам:

- В случае равновесного фазового перехода кристаллизация однокомпонентной и двухкомпонентной стекольных систем при глубоких переохлаждениях происходит через механизм гомогенного кристаллического зародышеобразования. Представленные в книге результаты обнаруживают наличие корреляции и универсальности в температурных зависимостях нуклеационных параметров, полученных как из моделирования молекулярной динамики кристаллизации модельных стекольных систем, так и из эксперимента по исследованию процесса кристаллической нуклеации в силикатных стеклах. При этом степенная зависимость времени кристаллической нуклеации, представленной как функция от масштабированной температуры, обобщает вязкостную модель Аврамова-Милчева.

- Результаты моделирования неравновесной молекулярной динамики показали, что однородное сдвиговое воздействие, оказываемое на модельную стекольную систему, способствует появлению кристаллических зародышей, структура которых характеризуется гексагональной и гранецентрированной кубическими симметриями. При этом выбор оптимального значения скорости сдвига и температуры системы является ключевым условием для формирования и роста кристаллических зародышей. Так, малые и умеренные скорости сдвига оказывают положительное влияние на скорость зародышеобразования. Однако чрезмерно большие скорости сдвига приводят к существенному замедлению скорости нуклеации. Кроме того, увеличение скорости сдвига приводит к расхождению в значениях диагональных компонент тензора давления P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} . Данное расхождение в значениях обусловлено вириальным вкладом выражения Ирвина-Кирквуда, определяемое компоненты тензора давления через микроскопические характеристики системы. При этом вследствие однородного сдвига кристаллические зародыши характеризуются эллипсоидной формой и ориентированы в XU -плоскости вдоль сдвигового направления; одной из причин этого является расхождение в значениях диагональных компонент тензора давления.
- Результаты моделирования процесса конденсации пересыщенного пара обнаруживают, что в температурной области от 0°C до 100°C рост капель воды происходит ускоренно. При этом законы роста капель воды являются едиными в рассматриваемой температурной области; эти законы роста хорошо воспроизводятся в рамках кинетической теории Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами. Кроме того, капли воды критического размера характеризуются формой, близкой к сферической, что подтверждается крайне малым значением параметра несферичности, равным $S_0 \simeq 0.008$. Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения капель критического размера, полученная из моделирования для одноатомной модели воды, имеет наилучшее согласие с экспериментальными данными по сравнению с известными SPC/E и TIP4P моделями.

Литература

- [1] Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications / D. Kashchiev / Butterworth-Heinemann, Frenkel Oxford, 2000. - 550 p.
- [2] Mokshin A.V. Steady-State Homogeneous Nucleation and Growth of Water Droplets: Extended Numerical Treatment / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Phys. Chem. B. - 2012. - V. 116. - P. 11959-11967.
- [3] Mokshin A.V. Scaling law for crystal nucleation time in glasses / A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov // J. Chem. Phys. - 2015. - V. 142. - P. 104502.
- [4] Fokin V.M. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses / V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer // J. Non-Cryst. Solids. - 2003. - V. 321. - P. 52.
- [5] Fokin V.M. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective / V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer // J. Non-Cryst. Solids. - 2006. - V. 352. - P. 2681.
- [6] Fokin V.M. Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment: collective monograph Nucleation Theory and Applications / V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, E.D. Zanotto; edited by J.W.P. Schmelzer // Weinheim: Wiley. - 2005. - Ch. 4. - P. 74-125.
- [7] Blaak R. Crystal Nucleation of Colloidal Suspensions under Shear / R. Blaak, S. Auer, D. Frenkel, H. Löwen // Phys. Rev. Lett. - 2004. - V. 93. - P. 068303.
- [8] Бражкин В.В. Два сценария фазовых превращений в неупорядоченных средах / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин // Письма в ЖЭТФ. - 2003. - V. 78. - P. 1030–1035.
- [9] Skripov V.P. Metastable Liquids / V.P. Skripov // Wiley, New-York, 1974. - 272 p.

- [10] Kelton K.F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses / K.F. Kelton // Solid State Phys. - 1991. - V. 45. - P. 75.
- [11] Рыжов В.Н. Теоретические исследования конденсированных сред / В.Н. Рыжов, А.Ф. Барабанов, М.В. Магницкая, Е.Е. Тареева // Успехи физических наук. - 2008. - V. 178. - С. 1118-1124.
- [12] Mokshin A.V. Crystal nucleation and cluster-growth kinetics in a model glass under shear / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. - 2010. - V. 82. - P. 021505.
- [13] Mokshin A.V. Kinetics of the Crystalline Nuclei Growth in Glassy Systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2017. - V. 19. - P. 11340-11353.
- [14] Aga R.S. Quantitative Parameter-Free Prediction of Simulated Crystal-Nucleation Times / R.S. Aga, J.R. Morris, J.J. Hoyt and M. Mendelev // Phys. Rev. Lett. - 2006. - V. 96. - P. 245701.
- [15] Ovrutsky A.M. Peculiarities of crystallization at high undercooling: Analysis of the simulation data for aluminum / A.M. Ovrutsky, A.S. Prokhoda // J. Cryst. Growth. - 2011. - V. 314. - P. 258.
- [16] Fomin Yu.D. Transport coefficients of soft sphere fluid at high densities / Yu.D. Fomin, V.V. Brazhkin, V.N. Ryzhov // Письма в ЖЭТФ. - 2012. - V. 95. - P. 349-354.
- [17] Mokshin A.V. Shear induced structural ordering of a model metallic glass / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // J. Chem. Phys. - 2009. - V. 130. - P. 034502(1)-034502(6).
- [18] Mokshin A.V. Shear Induced Crystallization of an Amorphous System / A.V. Mokshin, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. - 2008. - V. 77. - P. 021505(1)-021505(7).
- [19] Mokshin A.V. Extension of classical nucleation theory for uniformly sheared systems / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, J.-L. Barrat // Phys. Rev. E. - 2013. - V. 87. - P. 062307.
- [20] Бражкин В.В. Универсальный рост вязкости металлических расплавов в мегабарном диапазоне давлений: стеклообразное состояние внутреннего ядра Земли / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин // УФН. - 2000. - V. 170. - P. 535-551.

-
- [21] Попова С.В. Структурные фазовые переходы в сильно сжатом веществе и синтез фаз высокого давления / С.В. Попова, В.В. Бражкин, Т.И. Дюжева // УФН. - 2008. - V. 178. - P. 1104–1106.
- [22] Мокшин А.В. / Упорядочение в модельном металлическом стекле под внешним однородным сдвигом / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Известия РАН. Серия физическая. - 2013. - V. 77. - С. 313-316.
- [23] Graham R.S. Coarse-Grained Simulations of Flow-Induced Nucleation in Semicrystalline Polymers / R.S. Graham, P.D. Olmsted // Phys. Rev. Lett. - 2009. - V. 103. - P. 115702.
- [24] Wang Y. High tensile ductility in a nanostructured metal / Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma // Nature. - 2002. - V. 419. - P. 912.
- [25] Бражкин В.В. Рентгеноаморфные сплавы системы медь-олово, полученные закалкой расплава при высоком давлении / В.В. Бражкин, С.В. Попова // Металлофизика. - 1985. - V. 7. - С. 103.
- [26] Ma E. Nanocrystalline materials: Controlling plastic instability / E. Ma // Nature Materials. - 2003. - V. 2. - P. 7.
- [27] Frenkel D. Understanding Molecular Simulation / D. Frenkel, and B. Smit // San Diego: Academic Press, 2001. - 638 p.
- [28] Moore E.B. Growing correlation length in supercooled water / E.B. Moore and V. Molinero // J. Chem. Phys. - 2009. - V. 130. - P. 244505.
- [29] Moore E.B. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice / E.B. Moore, V. Molinero // Nature. - 2011. - V. 479. - P. 506.
- [30] Zipoli F. Improved coarse-grained model for molecular-dynamics simulations of water nucleation / F. Zipoli, T. Laino, S. Stolz, E. Martin, C. Winkelmann // J. Chem. Phys. - 2013. - V. 139. - P.094501.
- [31] Horn H.W. Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew / H.W. Horn, W.C. Swope, and J.W. Pitera // J. Chem. Phys. - 2004. - V. 120. - P. 9665.
- [32] Yasuoka K. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapor phase. I. Lennard-Jones fluid / K. Yasuoka, M. Matsumoto // J. Chem. Phys. - 1998. - V. 109. - P. 8451-8462.

- [33] Matsubara H. Extended study of molecular dynamics simulation of homogeneous vapor-liquid nucleation of water / H. Matsubara, T. Koishi, T. Ebisuzaki // *J. Chem. Phys.* - 2007. - V. 127. - P. 214507(1)-214507(11).
- [34] 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 // *J. Chem. Phys.* - 2014. - V. 140. - P. 024104(1)-024104(6).
- [35] Галимзянов Б.Н. Поверхностное натяжение капель воды при гомогенном капельном зародышеобразовании в водяном паре / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // *Коллоидный журнал.* - 2017. - Т. 79. - С. 16-24.
- [36] 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. Ruiz-Montero, and D. Frenkel // *J. Chem. Phys.* - 1996. - V. 104, №24. - P. 9932.
- [37] Allen M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen and D.J. Tildesley // Oxford: Clarendon Press, 1987. - 385 p.
- [38] Evans D.J. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids / D.J. Evans, G.P. Morris // Academic Press, London, 1990. - 171 p.
- [39] Рыльцев Р.Е. Расслоение и гелеобразование в ассоциированных системах с термообратимыми химическими связями / Р.Е. Рыльцев, Л.Д. Сон, К.Ю. Шуняев // *Письма в ЖЭТФ.* - 2013. - V. 98. - P. 642–647.
- [40] Ryltsev R.E. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al-R systems / R.E. Ryltsev, L.D. Son // *Physica B: Condensed Matter.* - 2011. - V. 406. - P. 3625-3630.
- [41] March N.H. Atomic dynamics in liquids / N.H. March, M.P. Tosi // Dover: New-York, 1991. - 296 p.
- [42] Khamzin A.A. The influence of the secondary relaxation processes on the structural relaxation in glass-forming materials / A.A. Khamzin, I.I. Popov and R.R. Nigmatullin // *J. Chem. Phys.* - 2013. - V. 138. - P. 244502.

-
- [43] Nigmatullin R.R. Application of the generalized mean value function to the statistical detection of water in decane by near-infrared spectroscopy / R.R. Nigmatullin, A. Moroz, G. Smith // *Physica A.* - 2005. - V. 352. - P. 379-396.
- [44] Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon / A. Rahman // *Phys. Rev. A.* - 1964. - V. 136, №2. - P. A405-A411.
- [45] Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Phys. Rev.* - 1967. - V. 159, №1. - P. 98-103.
- [46] Car R. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory / R. Car, M. Parrinello // *Phys. Rev. Lett.* - 1985. - V. 55, №22. - P. 2471-2474.
- [47] Reif F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* / F. Reif // McGraw-Hill: New-York, 1965. - 471 p.
- [48] Metropolis N. The Monte Carlo Method / N. Metropolis, S. Ulam // *J. Amer. Statistical Assoc.* - 1949. - V. 44, №247. - P. 335—341.
- [49] Metropolis N. Equations of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller // *J. Chem. Phys.* - 1953. - V. 21, №6. - P. 1087-1091.
- [50] Alder B.J. Phase transition for a hard sphere system / B.J. Alder and T.E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* - 1957. - V.27, №5. - P. 1208-1209.
- [51] Swope W.C. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters / W.C. Swope, H.C. Anderson, P.H. Berens, K.R. Wilson // *J. Chem. Phys.* - 1982. - V. 76, №1. - P. 637-649.
- [52] Woodcock L.V. Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts / L.V. Woodcock // *Chem. Phys. Lett.* - 1971. - V. 10. - P. 257-261.
- [53] Berendsen H.J.C. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A.D. Nola and J.R. Haak // *J. Chem. Phys.* - 1984. - V. 81, №8. - P. 3684-3690.

- [54] Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H.C. Andersen // J. Chem. Phys. - 1980. - V. 72. - P. 2384-2393.
- [55] Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nose // J. Chem. Phys. - 1984. - V. 81, №1. - P. 511-519.
- [56] Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Phys. Rev. A. - 1985. - V. 31, №3. - P. 1695-1697.
- [57] Parinello M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method / M. Parinello, A. Rahman // J. Appl. Phys. - 1981. - V. 52. - P. 7182.
- [58] Wedekind J. Influence of thermostats and carrier gas on simulations of nucleation / J. Wedekind, D. Reguera, R. Strey // J. Chem. Phys. - 2007. - V. 127. - P. 064501.
- [59] Evans D.J. Homogeneous NEMD algorithm for thermal conductivity application of non-canonical linear response theory / D.J. Evans // Phys. Lett. A. - 1982. - V. 91. - P. 457-460.
- [60] Evans D.J. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids / D.J. Evans, G. Morris // Cambridge University Press, New-York, 2008. - 314 p.
- [61] Barmes F. Molecular dynamics of shock-wave induced structural changes in silica glasses / F. Barmes, L. Souldard, M. Mareschal // Phys. Rev. B. - 2006. - V. 73. - P. 224108.
- [62] MacElroy J.M.D. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of a model carbon membrane separation of CH₄/H₂ mixtures / J.M.D. MacElroy, M.J. Boyle // Chemical Engineering Journal. - 1999. - V. 74. - P. 85-97.
- [63] Evans D.J. Nonlinear-response theory for steady planar Couette flow / D.J. Evans, G.P. Morris // Phys. Rev. A. - 1984. - V. 30. - P. 1528.
- [64] Lees A.W. The computer study of transport processes under extreme conditions / A.W. Lees and S.F. Edwards // J. Phys. C. - 1972. - V. 5. - P. 1921.

-
- [65] Mier-y-Terán L. An analytical equation of state for the hard core Yukawa fluid; the electroneutral mixture / L. Mier-y-Terán, S. E. Quiñones-Cisneros, I.D. Núñez-Riboni, E. Lemus-Fuentes // *Mol. Phys.* - 1998. - V. 95. - P. 179.
- [66] Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels / P.M. Morse // *Phys. Rev.* - 1929. - V. 34. - P. 57-64.
- [67] Lennard-Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields / J.E. Lennard-Jones // *Proc. R. Soc. Lond. A.* - 1924. - V. 106, №738. - P. 463-477.
- [68] Ercolessi F. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method / F. Ercolessi and J.B. Adams // *Europhys. Lett.* - 1994. - V. 26, №1. - P. 583-591.
- [69] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // *Phys. Rev. B.* - 1988. - V. 37, №12. - P. 6991-7000.
- [70] Dzugutov M. Pair potential in liquid lead / M. Dzugutov, K.-E. Larsson and I. Ebbsjö // *Phys. Rev. A.* - 1988. - V. 38, №7. - P. 3609-3617.
- [71] Berendsen H.J.C. Intermolecular forces / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans // Dordrecht: Reidel, 1981. - 331 p.
- [72] Jorgensen W.L. Revised TIPS for simulations of liquid water and aqueous solutions / W.L. Jorgensen // *J. Chem. Phys.* - 1982. - V. 77, №8. - P. 4156-4163.
- [73] Stillinger F. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. Stillinger and T.A. Weber // *Phys. Rev. B.* - 1985. - V. 31, №8. - P. 5262-5271.
- [74] Molinero V. Water Modeled As an Intermediate Element between Carbon and Silicon / V. Molinero and E.B. Moore // *J. Phys. Chem. B.* - 2009. - V. 113. - P. 4008.
- [75] Mairhofer J. Thermodynamic properties of supercritical n-m Lennard-Jones fluids and isochoric and isobaric heat capacity maxima and minima / J. Mairhofer and R.J. Sadus // *J. Chem. Phys.* - 2013. - V. 139. - P. 154503.

- [76] Rowlinson J.S. Liquid and Liquid Mixtures / J.S. Rowlinson // Butterworths: London, 1969. - 360 p.
- [77] Kob W. Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled Lennard-Jones mixture / W. Kob and H.C. Andersen // Phys. Rev. Lett. - 1994. - V. 73, №10. - P. 1376-1379.
- [78] Kong J. Combining rules for intermolecular potential parameters. II. Rules for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential / J. Kong // J. Chem. Phys. - 1973. - V. 59, №5. - P. 2464-2467.
- [79] Kob W. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function / W. Kob and H.C. Andersen // Phys. Rev. E. - 1995. - V. 51, №5. - P. 4626-4641.
- [80] Wahnström G. Molecular-dynamics study of a supercooled two-component Lennard-Jones system / G. Wahnström // Phys. Rev. A. - 1991. - V. 44. - P. 3752.
- [81] Son L.D. Calculation of thermodynamic characteristics of binary metal-metalloid alloys in frames of statistical model / L.D. Son, R.E. Ryltsev, V.E. Sidorov // J. Non-Cryst. Solids. - 2007. - V. 353. - P. 32-40.
- [82] Dzugutov M. Formation of a dodecagonal quasicrystalline phase in a simple monatomic liquid / M. Dzugutov // Phys. Rev. Lett. - 1993. - V. 70. - P. 2924.
- [83] Roth J. Shock waves in materials with Dzugutov-potential interactions / J. Roth // Phys. Rev. B. - 2005. - V. 72. - P. 014125.
- [84] Denton A.R. Stability of Colloidal Quasicrystals / A.R. Denton and H. Löwen // Phys. Rev. Lett. - 1998. - V. 81. - P. 469.
- [85] Doye J.P.K. Polytetrahedral clusters / J.P.K. Doye and D.J. Wales // Phys. Rev. Lett. - 2001. - V. 86. - P. 5719-5722.
- [86] Ding K. Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium / K. Ding and H.C. Andersen // Phys. Rev. B. - 1986. - V. 34. - P. 6987.
- [87] Ohta H. Classical interatomic potentials for Si-O-F and Si-O-Cl systems / H. Ohta and S. Hamaguchi // J. Chem. Phys. - 2001. - V. 115. - P. 6679.

-
- [88] Lyubartsev A.P. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach / A.P. Lyubartsev and A. Laaksonen // *Phys. Rev. E.* - 1995. - V. 52. - P. 3730.
- [89] Berweger C.D. Force field parametrization by weak coupling. Re-engineering SPC water / C.D. Berweger, W.F. van Gunsteren and F. Muller-Plathe // *Chem. Phys. Lett.* - 1995. - V. 232. - P. 429.
- [90] Soper A.K. Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water / A.K. Soper // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2007. - V. 19. - P. 335206.
- [91] Foulkes W.M.C. Quantum Monte Carlo simulations of solids / W.M.C. Foulkes, L. Mitas, R.J. Needs and G. Rajagopal // *Rev. Mod. Phys.* - 2001. - V. 73, №1. - P. 33-83.
- [92] Varney C.N. Quantum Monte Carlo study of the visibility of one-dimensional Bose-Fermi mixtures / C.N. Varney, V.G. Rousseau, R.T. Scalettar // *Phys. Rev. A.* - 2008. - V. 77. - P. 041608R.
- [93] Abagyan R. Biased Probability Monte Carlo Conformational Searches and Electrostatic Calculations for Peptides and Proteins / R. Abagyan, M. Totrov // *J. Mol. Bio.* - 1994. - V. 235. - P. 983–1002.
- [94] Khusnutdinoff R.M. Local Structural Features of Metallic Alloys: Ni₃₃Zr₆₇ and Ni₅₀Zr₅₀ / R. M. Khusnutdinoff // *Acta Physica Polonica A.* - 2016. - V. 129. - P. 293-296.
- [95] Ebeling W. Nonlinear Brownian motion – mean square displacement / W. Ebeling // *Condensed Matter Physics.* - 2004. - V. 7. - P. 539–550.
- [96] Green M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids / M.S. Green // *J. Chem. Phys.* 1954. - V. 22. - P. 398-413.
- [97] Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems / R. Kubo // *J. Phys. Soc. Jpn.* - 1957. - V. 12. - P. 570-586.
- [98] Angell C.A. in Proceedings of XV International Congress on Glass / C.A. Angell, C.A. Scamehorn, D.J. List and J. Kieffer // VNIIESM: Leningrad, 1989. - 98 p.

- [99] Mauro J.C. Viscosity of glass-forming liquids / J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan // PNAS. - 2009. - V. 106. - P. 19780.
- [100] Seeton C.J. Viscosity-temperature correlation for liquids / C.J. Seeton // Tribol. Lett. - 2006. - V. 22. - P. 67.
- [101] Avramov I. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems / I. Avramov, A. Milchev // J. Non-Cryst. Solids. - 1988. - V. 104. - P. 253.
- [102] Nascimento M.L.F. Data classification with the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis / M.L.F. Nascimento, C. Aparicio // Physica B. - 2007. - V. 398. - P. 71-77.
- [103] Hansen J.P. Theory of Simple Liquids / J.P. Hansen, I.R. McDonald // Academic Press, New York, 1986.
- [104] Balucani U. Dynamics of the Liquid State / U. Balucani, M. Zoppi // Oxford, Clarendon, 1994.
- [105] Zhou X.W. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, and H.N.G. Wadley // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 69. - P. 144113.
- [106] Hosokawa S. Transverse excitations in liquid Fe, Cu and Zn / S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, S. Tsutsui and A.Q.R. Baron // J. Phys.: Condens. Matter. - 2015. - V. 27. - P. 194104.
- [107] Trudu F. Freezing of a Lennard-Jones Fluid: From Nucleation to Spinodal Regime / F. Trudu, D. Donadio, M. Parrinello // Phys. Rev. Lett. - 2006. - V. 97. - P. 105701.
- [108] Reinhardt A. Free energy landscapes for homogeneous nucleation of ice for a monatomic water model / A. Reinhardt and J.P.K. Doye // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 136. - P. 054501.
- [109] Cabral A.A. Nanocrystallization of fresnoite glass. II. Analysis of homogeneous nucleation kinetics / A.A. Cabral, V.M. Fokin, E.D. Zanutto // J. Non-Cryst. Solids. - 2004. - V. 343. - P. 85-90.
- [110] Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. - 214 p.

-
- [111] Mickel W. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter / W. Mickel, S.C. Kapfer, G.E. Schruder-Turk, K. Mecke // J. Chem. Phys. - 2013. - V. 138. - P. 044501.
- [112] Lee D. Two algorithms for constructing a Delaunay triangulation / D. Lee, B. Schachter // Int. Jour. Comp. and Inf. Sc. - 1980. - V. 9, №3. - P. 219–242.
- [113] Steinhardt P. Bond-orientational order in liquids and glasses / P. Steinhardt, D. Nelson, and M. Ronchetti // Phys. Rev. B. - 1983. - V. 28. - P. 784.
- [114] ten Wolde P. Numerical Evidence for bcc Ordering at the Surface of a Critical fcc Nucleus / P. ten Wolde, M. Ruiz-Montero, and D. Frenkel // Phys. Rev. Lett. - 1995. - V. 75. - P. 2714.
- [115] Hurley M.M. Non-Gaussian behavior and the dynamical complexity of particle motion in a dense two-dimensional liquid / M.M. Hurley and P. Harrowell // J. Chem. Phys. - 1996. - V. 105. - P. 10521.
- [116] Vorselaars B. Non-Gaussian nature of glassy dynamics by cage to cage motion / B. Vorselaars, A.V. Lyulin, K. Karatasos, M.A.J. Michels // Phys. Rev. E. - 2007. - V. 75. - P. 011504.
- [117] Galimzyanov B.N. Three-Particle Correlations in Liquid and Amorphous Aluminium / B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. - 2017. - V. 478. - P. 103-112.
- [118] Мокшин А.В. Приближение взаимодействующих мод в дробно-степенном обобщении. Динамика частиц в переохлажденных жидкостях и стеклах / А.В. Мокшин, А.В. Чванова, Р.М. Хуснутдинов // ТМФ. - 2012. - V. 171, №1. - P. 135–149.
- [119] Mokshin A.V. A model solution of the generalized Langevin equation: Emergence and Breaking of Time-Scale Invariance in Single-Particle Dynamics of Liquids / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. - 2016. - V. 19. - P. 278-285.
- [120] Zwanzig R. Nonequilibrium statistical mechanics / R. Zwanzig // Oxford: Oxford Univ. Press, 2001. - 240 p.

- [121] Мокшин А.В. Самосогласованный подход к описанию релаксационных процессов в классических многочастичных системах / А.В. Мокшин // ТМФ. - 2015. - V. 183, №1. - P. 3–35.
- [122] Хуснутдинов Р.М. Локальный структурный порядок и одночастичная динамика в металлическом стекле / Р.М. Хуснутдинов, А.В. Мокшин // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - V. 74. - С. 677-680.
- [123] Kalikmanov V.I. Nucleation Theory / V.I. Kalikmanov // New York: Springer, 2013. - 291 p.
- [124] Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids / J. Frenkel // Oxford University Press, London, 1946. - 485 p.
- [125] Shneidman V.A. Continuous approximation of a random walk / V.A. Shneidman, P. Hanggi // Phys. Rev. E. - 1994. - V. 49. - P. 894.
- [126] Reguera D. Fokker–Planck equations for nucleation processes revisited / D. Reguera, J.M. Rub, A. Perez-Madrid // Physica A. - 1998. - V. 259. - P. 10–23.
- [127] Baidakov V.G. Crystal nucleation and the solid-liquid interfacial free energy / V.G. Baidakov, A.O. Tipeev // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 136. - P. 074510.
- [128] Wedekind J. New method to analyze simulations of activated processes / J. Wedekind, D. Reguera, R. Strey // J. Chem. Phys. - 2007. - V. 126. - P. 134103.
- [129] Bartell L.S. A new procedure for analyzing the nucleation kinetics of freezing in computer simulation / L.S. Bartell, D.T. Wu // J. Chem. Phys. - 2006. - V. 125. - P. 194503.
- [130] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель // Л:Наука, 1975. - 592 p.
- [131] Xu L. Homogeneous Crystal Nucleation Near a Metastable Fluid-Fluid Phase Transition / L. Xu, S.V. Buldyrev, H. Eugene Stanley and G. Franzese // Phys. Rev. Lett. - 2012. - V. 109. - P. 095702.
- [132] Saika-Voivod I. Crystal Nucleation in a Supercooled Liquid with Glassy Dynamics / I. Saika-Voivod, R.K. Bowles and P.H. Poole // Phys. Rev. Lett. - 2009. - V. 103. - P. 225701.

-
- [133] Heyes D.M. Pressure dependence of confined liquid behavior subjected to boundary-driven shear / D.M. Heyes, E.R. Smith, D. Dini, H.A. Spikes and T.A. Zaki // J. Chem. Phys. - 2012. - V. 136. - P. 134705.
- [134] Zanotto E.D. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses / E.D. Zanotto and V.M. Fokin // Philos. Trans. R. Soc. A. - 2002. - V. 361. - P. 591.
- [135] Fokin V.M. Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses / V.M. Fokin, M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto // J. Non-Cryst. Solids. - 2005. - V. 351. - P. 789.
- [136] Hale B.N. Application of a scaled homogeneous nucleation-rate formalism to experimental data at $T \ll T_c$ / B.N. Hale // Phys. Rev. A. - 1986. - V. 33. - P. 4156.
- [137] Hale B.N. Temperature dependence of homogeneous nucleation rates for water: Near equivalence of the empirical fit of Wölk and Strey, and the scaled nucleation model / B.N. Hale // J. Chem. Phys. - 2005. - V. 122. - P. 204509.
- [138] Hale B.N. Scaled Vapor-to-Liquid Nucleation in a Lennard-Jones System / B.N. Hale and M. Thomason // Phys. Rev. Lett. - 2010. - V. 105. - P. 046101.
- [139] Toxvaerd S. Stability of supercooled binary liquid mixtures / S. Toxvaerd, U.R. Pedersen, T.B. Schroder and J.C. Dyre // J. Chem. Phys. - 2009. - V. 130. - P. 224501.
- [140] Mendez-Villuendas E. A limit of stability in supercooled liquid clusters / E. Mendez-Villuendas, I. Saika-Voivod and R.K. Bowles // J. Chem. Phys. - 2007. - V. 127. - P. 154703.
- [141] Bartell L.S. Do supercooled liquids freeze by spinodal decomposition? / L.S. Bartell and D.T. Wu // J. Chem. Phys. - 2007. - V. 127. - P. 174507.
- [142] Hanggi P. Reaction-rate theory: fifty years after Kramers / P. Hanggi, P. Talkner, M. Borkovec // Rev. Mod. Phys. - 1990. - V. 62, №2. - P.251-241.

- [143] Khusnutdinoff R.M. Short-range structural transformations in water at high pressures / R.M. Khusnutdinoff and A.V. Mokshin // *J. Non-Cryst. Solids*. - 2011. - V. 357. - P. 1677.
- [144] Khusnutdinoff R.M. Vibrational features of water at the low-density/high-density liquid structural transformations / R.M. Khusnutdinoff and A.V. Mokshin // *Physica A*. - 2012. - V. 391. - P. 2842.
- [145] Grujić S.R. / The nucleation behavior of $K_2O \cdot TiO_2 \cdot 3GeO_2$ undercooled melt / S.R. Grujić, N.S. Blagojević, M.B. Tošić, V.D. Živanović and J.D. Nikolić // *Ceramics-Silikáty*. - 2009. - V. 53. - P. 128-136.
- [146] Gotze W. *Complex Dynamics of Glass-Forming liquids* / W. Gotze // Oxford University Press: Oxford, 2009. - 656 p.
- [147] Cugliandolo L.F. The effective temperature / L.F. Cugliandolo // *J. Phys. A: Math. Theor.* - 2011. - V. 44. - P. 483001(1)-483001(41).
- [148] Varnik F. A study of the static yield stress in a binary Lennard-Jones glass / F. Varnik, L. Bocquet and J.-L. Barrat // *J. Chem. Phys.* - 2004. - V. 120, №6. - P. 2004.
- [149] Hoover Wm.G. Simulation of two- and three-dimensional dense-fluid shear flows via nonequilibrium molecular dynamics: Comparison of time-and-space-averaged stresses from homogeneous Doll's and Sllod shear algorithms with those from boundary-driven shear / Wm.G. Hoover, C.G. Hoover, J. Petrávic // *Phys. Rev. E*. - 2008. - V. 78. - P. 046701.
- [150] Allen R.J. Homogeneous nucleation under shear in a two-dimensional Ising model: Cluster growth, coalescence, and breakup / R.J. Allen, C. Valeriani, S. Tănase-Nicola, P.R. ten Wolde and D. Frenkel // *J. Chem. Phys.* - 2008. - V. 129. - P. 134704.
- [151] Abascal J.L.F. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice / J.L.F. Abascal, E. Sanz, R.G. Fernandez, and C. Vega // *J. Chem. Phys.* - 2006. - V. 122. - P. 234511.
- [152] Abascal J.L.F. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 / J.L.F. Abascal and C. Vega // *J. Chem. Phys.* - 2005. - V. 123. - P. 234505.

- [153] Jorgensen W.L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water / W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey and M.L. Klein // J. Chem. Phys. - 1983. - V. 79. - P. 926.
- [154] Berendsen H.J.C. The missing term in effective pair potentials / H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma // J. Chem. Phys. - 1987. - V. 91. - P. 6269.
- [155] Мокшин А.В. Расчет барьера нуклеации и межфазной свободной энергии зародышей новой фазы методом термодинамического интегрирования на основе данных моделирования молекулярной динамики / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Химическая физика. - 2017. - Т. 36. - С. 61-69.
- [156] Мокшин А.В. Динамическая неоднородность коллоидного раствора вблизи золь-гель-перехода / А.В. Мокшин, С.О. Забегаев, Р.М. Хуснутдинов // Физика твердого тела. - 2011. - V. 53, №3. - С. 532.
- [157] Alexandrov A.A. Tables of Thermophysical Properties of Water and Steam / A.A. Alexandrov, B.A. Grigoriev // Moscow: MPEI, 1999. - 165 p.
- [158] Маленков Г.Г. Количественные характеристики неоднородности структуры воды / Г.Г. Маленков // Журнал Структурной Химии. - 2007. - V. 48, №4. - P. 747-752.
- [159] Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties / G. Malenkov // J. Phys.: Condens. Matter. - 2009. - V. 21. - P. 283101(1)-283101(35).
- [160] Heath C.H. H₂O–D₂O condensation in a supersonic nozzle / C.H. Heath, K. Streletzky, B.E. Wyslouzil, J. Wölk, and R. Strey // J. Chem. Phys. - 2002. - V. 117. - P. 6176.
- [161] Viisanen Y. Homogeneous nucleation rates for water / Y. Viisanen, R. Strey and H. Reiss // J. Chem. Phys. - 1993. - V. 99. - P. 4680.
- [162] Merikanto J. Monte Carlo simulations of critical cluster sizes and nucleation rates of water / J. Merikanto, H. Vehkamäki, E. Zapadinsky // J. Chem. Phys. - 2004. - V. 121. - P. 914(1)-914(24).