

На правах рукописи

Галимзянов Булат Наилевич

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ
ЗАРОЖДЕНИЯ И ПРОТЕКАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ**

01.04.02 – теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Казань - 2016

Работа выполнена на кафедре вычислительной физики ФГАОУ ВО
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
доцент Мокшин Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Рыжов Валентин Николаевич,
Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина

доктор физико-математических наук,
профессор Сон Леонид Дмитриевич,
Уральский государственный
педагогический университет

Ведущая организация: Институт физики Дагестанского
научного центра Российской
академии наук (ДНЦ РАН)

Защита состоится 19 мая 2016 года в 17³⁰ часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.081.15 при ФГАОУ ВО “Казанском (При-
волжском) федеральном университете” по адресу: 420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, д.16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.
Лобачевского ФГАОУ ВО “Казанского (Приволжского) федерально-
го университета”.

Электронная версия размещена на сайте <http://kpfu.ru>

Автореферат разослан “ ____ ” марта 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.081.15,
д.ф.-м.н, профессор

Еремин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время задача, связанная с расчетом характеристик зарождения и протекания фазовых переходов в конденсированных системах, является одной из наиболее актуальных. Согласно классической теории нуклеации фазовый переход начинается, когда кластеры формирующейся новой фазы, в результате случайных флуктуаций достигают так называемого критического размера. Идентифицировать эти кластеры с помощью традиционных экспериментальных методов структурного анализа крайне сложно. Причиной этому является малый размер зародышей формирующейся новой фазы (например, кристаллитов, формирующихся в переохлажденных жидкостях и в стеклах). Также отсутствуют детальные исследования нуклеационных процессов, происходящих в аморфных системах при глубоких переохлаждениях. Здесь возникает необходимость обнаружения универсальных закономерностей в температурном поведении основных параметров, характеризующих кинетику процесса зародышеобразования (например, скорости стационарной нуклеации, времени индукции, скорости роста кластеров). Численные значения этих параметров определить экспериментальными методами практически не представляется возможным. В связи с этим, значительную роль приобретает численный метод моделирования молекулярной динамики. Основываясь на работах теоретической физики (прежде всего статистической физики и термодинамики) метод моделирования молекулярной динамики позволяет достаточно точно рассчитать практически все характеристики фазовых переходов в конденсированных системах.¹

Весьма актуальным представляется моделирование различных структурных трансформаций в конденсированных системах на основе крупнозернистых модельных потенциалов межчастичного взаимодействия. В частности, возникает необходимость в реконструк-

¹D. Kashchiev *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, Frenkel Oxford, 2000).

ции эффективных потенциалов для описания физических свойств и структурных характеристик таких систем как вода, растворы солей, многокомпонентные материалы, сплавы металлов и т. д.² Например, до недавнего времени отсутствовали исследования кинетических и термодинамических характеристик конденсации насыщенного водяного пара с использованием крупнозернистых моделей. Как правило в большинстве работ, посвященных исследованию свойств воды методами моделирования молекулярной динамики, за основу берутся атомистические потенциалы, такие как TIP4P, SPC/E и др.

Другая актуальная задача связана с исследованием механизмов кристаллизации неупорядоченных систем под влиянием внешних воздействий. Здесь отсутствует детальный анализ и объяснение результатов исследований кристаллизации при сдвиговой деформации, экспериментально наблюдаемых в полимерах, в коллоидных суспензиях. Отсутствует понимание влияния деформаций на процессы кристаллической нуклеации в аморфных материалах. Следует отметить, что классическая теория нуклеации не позволяет объяснить все особенности, наблюдаемые на эксперименте. Очевидно, что понимание этих процессов будет способствовать развитию методов управления протеканием фазовых переходов.

Цель работы заключается в исследовании процессов зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядоченных системах методами моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Предложен оригинальный метод структурного анализа на основе результатов моделирования молекулярной динамики, позволивший оценить трехчастичные корреляции в многочастичных конденсированных системах.
2. Развита оригинальный подход в рамках метода термодинами-

²D. Frenkel, and B. Smit *Understanding Molecular Simulation* (San Diego: Academic Press, 2001).

ческого интегрирования, позволивший оценить поверхностное натяжение зародышей критического размера.

3. Введена оригинальная приведенная температурная шкала для температурной области $0 < T \leq T_m$ (T_m – температура плавления), которая учитывает как особенности плавления, так и стеклования конкретной системы. Данную температурную шкалу можно использовать в качестве альтернативы, например, переохлаждению и приведенной температуре, используемой для построения так называемого графика Энжелла (Angell plot), применяемой для оценки хрупкости стеклообразующих систем.³
4. Методом моделирования равновесной молекулярной динамики выполнен численный расчет структурно-динамических характеристик модельных стекол при глубоких переохлаждениях.
5. Методом моделирования неравновесной молекулярной динамики рассчитаны характеристики процесса кристаллизации стекловидной системы, индуцируемого внешним однородным сдвиговым воздействием.
6. Впервые на основе молекулярно-динамических расчетов с использованием крупнозернистой модели рассчитаны температурные зависимости кинетических и термодинамических характеристик конденсации перенасыщенного водяного пара.

Научная ценность и практическая значимость. Результаты крупномасштабного моделирования равновесной и неравновесной молекулярной динамики вносят существенный вклад в понимание механизмов зарождения и протекания фазовых переходов в неупорядоченных системах. Предложенные в работе оригинальные подходы будут весьма полезны при развитии методов анализа структурно-механических свойств твердых тел и жидкостей. Результаты работы вносят понимание механизмов зарождения фазовых переходов в

³C.A. Angell // Science. - 1995. - Vol. 267, P. 1924.

неупорядоченных системах: в частности, процессов кристаллизации и конденсации при различных уровнях метастабильности. Кроме того, результаты моделирования процесса кристаллизации неупорядоченной системы под воздействием внешней сдвиговой деформации могут быть весьма полезны при разработке и развитии практических методов воздействия на протекание фазовых переходов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Развита трехчастичный структурный анализ, который позволяет извлекать информацию об эволюции трехчастичных корреляций в многочастичных системах на основе данных молекулярно-динамических расчетов.
2. В случае равновесного и устойчивого неравновесного фазовых переходов кристаллизация однокомпонентной и двухкомпонентной стекольных систем при глубоких переохлаждениях происходит через механизм гомогенного кристаллического зародышеобразования.
3. Процедура термодинамического интегрирования позволяет рассчитать термодинамические характеристики фазовых переходов: межфазную свободную энергию, поверхностное натяжение, барьер нуклеации, в рамках моделирования молекулярной динамики.
4. В случае гомогенной капельной нуклеации в водяном паре при температурах из области от 0°C до 100°C рост капель воды происходит ускоренно. При этом законы роста капель не зависят от температуры системы.

Апробация работы. Основные результаты и выводы настоящей работы докладывались на Международной молодежной научной школе “Современная нейтронография” (г. Дубна, ОИЯИ, 2012 г.); Международной научной Интернет-конференции “Математическое и компьютерное моделирование в биологии и химии. Перспек-

тивы развития” (г. Казань, К(П)ФУ, 2012 г.); Всероссийской конференции “Необратимые процессы в природе и технике” (г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013, 2015); Международной Интернет-конференции “На стыке наук. Физико-химическая серия” (г. Казань, К(П)ФУ, 2013, 2015); Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Материалы и технологии XXI века” (г. Казань, К(П)ФУ, 2014 г.); XVIIIth Research Workshop “Nucleation Theory and Applications” (г. Дубна, ОИЯИ, 2014 г.); Международном молодежном научном форуме “Ломоносов-2015” (г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2015 г.); XIV Международной школе-конференции “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений” (г. Сочи, ИФ-ВД РАН, ФИАН, 2015 г.); I Международной школе-конференции молодых ученых “Биомедицина, материалы и технологии XXI века” (г. Казань, КФУ, 2015 г.), а также на научных семинарах кафедры вычислительной физики К(П)ФУ (2011-2015 гг.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 19 печатных работ, из них 6 в научных изданиях, включенных в базу цитирования Scopus, Web of Science и РИНЦ, 3 статьи в сборниках научных работ, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях. Получено 6 свидетельств о государственной регистрации расчетных и программных комплексов для ЭВМ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 179 страницах, которые включают в себя 46 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 180 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении аргументируется актуальность исследуемой проблемы, обоснованы научная и практическая значимость работы, сформулированы цель исследования и положения, выносимые на защиту, а также изложены структура и содержание работы.

В первой главе представлены ключевые алгоритмы компьютерного моделирования равновесной и неравновесной атомарной/молекулярной динамики, реализуемые на основе парных и трехчастичных потенциалов межатомного/межмолекулярного взаимодействия. Показано, что молекулярно-динамические расчеты с эффективными потенциалами позволяют воспроизвести структурные характеристики многочастичных систем. Адаптированным методом моделирования молекулярной динамики выполнена реконструкция эффективного крупнозернистого модельного потенциала взаимодействия молекул воды. Показано, что потенциал Стиллинджера-Вебера может быть адаптирован для воспроизведения структурных свойств воды в температурной области от 0°C до 100°C. В этой модели молекула воды рассматривается как отдельная частица, в то время как взаимодействие между атомами кислорода и водорода учитывается эффективным образом. Полученные результаты показали, что в эффективном модельном потенциале, предложенной ранее В. Мулинерой и Э.В. Мур для воды,⁴ используются оптимальные значения параметров.

Во второй главе рассматриваются как известные, так и предложенные оригинальные методы, используемые для анализа и описания фазовых переходов в конденсированных системах. Основное внимание уделено применению методов кластерного и структурного анализа для выявления очагов зарождающейся фазы через статистическую обработку результатов моделирования молекулярной динамики. Показано, что предложенные в работе оригинальные методы позволяют адекватно интерпретировать как результаты молекулярно-динамических расчетов, так и экспериментальные данные.

Для оценки значений нуклеационных параметров, таких как, размер критического зародыша n_c , скорость стационарного зародышеобразования J_{st} , нуклеационный временной масштаб, термодинамический нуклеационный барьер, предложен оригинальный метод ин-

⁴E.B. Moore and V. Molinero // Nature. - 2011. - Vol. 479, P. 506-508.

вертированного усреднения. Этот метод позволяет анализировать среднее время появления как первого, так и последующих нуклеационных событий (появление критических зародышей) из результатов молекулярно-динамических расчетов. Показано, что численную оценку значения скорости стационарной нуклеации J_{st} можно выполнить из анализа временной эволюции количества сверхкритических зародышей ($n > n_c$), что полностью соответствует базовому определению этой величины.

В работе представлен оригинальный подход к расчету поверхностного натяжения σ_s зародышей критического размера через термодинамическое интегрирование. Необходимость разработки этого подхода вызвана отсутствием адекватных методов оценки межфазных характеристик из результатов моделирования молекулярной динамики, в частности, для поверхности зародышей критического размера. Преимущество предложенного подхода состоит в том, что величину σ_s можно рассчитать для критических зародышей, поверхность которых характеризуется существенной кривизной. Здесь на основе результатов моделирования, полученных при различных M численных экспериментах, поверхностное натяжение критического зародыша оценивается как

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

Избыточная энергия ω , приходящаяся на единицу поверхности, определяется выражением

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

Здесь $u_{II}(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия двух соседних частиц (атомов/молекул/ионов) формирующейся фазы, находящихся на расстоянии r друг от друга ⁵. Величина $\lambda = \sqrt[3]{n/n_c}$ определяется как отношение размера зародыша n к критическому размеру n_c .

⁵Я.И. Френкель *Кинетическая теория жидкостей* (Л.:Наука, 1975).

Величина n_s – есть количество поверхностных частиц, приходящихся на единичную площадь поверхности зародыша, z_v и z_s являются первыми координационными числами для объемных и поверхностных частиц зародыша соответственно.

Для исследования трехчастичных взаимодействий в многочастичных системах предложен оригинальный метод анализа эволюции трехчастичных корреляций. Необходимость в развитии трехчастичного структурного анализа вызвана тем, что рассмотрение только парных корреляций не позволяет в полной мере объяснить и описать такие эффекты, как формирование ориентационного упорядочения в квазикристаллах; возникновение динамической неоднородности в жидкостях и т.д. К тому же, в известных трехчастичных корреляционных функциях для описания какого-либо физического процесса используются, как правило, два параметра (например, расстояния между частицами, углы и т.д.). В предложенном нами оригинальном методе трехчастичные корреляции описываются с помощью единственного параметра – площади треугольника S , образуемого тремя произвольными частицами.

В рамках предложенного метода для исследования трехчастичных релаксационных процессов используется автокорреляционная функция

$$F_T(k, t) = \frac{1}{N_T} \sum_{j=1}^{N_T} \exp \left[-i\vec{k}\vec{s}_j(t) \right], \quad (3)$$

где динамическая переменная есть

$$\vec{s}_j(t) = \frac{\mu_j S_j(t) \vec{N}_j}{\sigma}. \quad (4)$$

Здесь $\vec{k}$ – волновой вектор, σ – диаметр частицы, $\vec{N}_j = n_1(j)\vec{e}_x + n_2(j)\vec{e}_y + n_3(j)\vec{e}_z$ – нормаль к плоскости j -го треугольника, N_T – количество треугольников, $S_j(t)$ – площадь j -го треугольника в момент времени t , $\mu_j = \pm[n_1^2(j) + n_2^2(j) + n_3^2(j)]^{-1/2}$ – нормировочная постоянная, знак которой определяется величиной n_4 из уравнения плоскости $n_1(j)x + n_2(j)y + n_3(j)z + n_4(j) = 0$, объединяющего вершины тре-

угольника. Установлено, что решение интегро-дифференциального уравнения следующего вида

$$\ddot{F}(k, t) + \Omega_1^2(k)F(k, t) + \varphi(k)\dot{F}(k, t)\delta(t) + \Omega_1^2(k) \int_0^t [v_1 F(k, t - \tau) + v_2 F(k, t - \tau)^p] \dot{F}(k, \tau) d\tau = 0 \quad (5)$$

в рамках теории взаимодействующих мод позволяет воспроизвести поведение трехчастичной автокорреляционной функции (3) для жидкого и аморфного алюминия в широкой температурной области, а также для модельного квазикристалла. В уравнении (5) величина Ω_1 – характеризует частоту, с которой меняется площадь треугольника, $\varphi(k)$ – есть частотный параметр, $\delta(t)$ – дельта функция Дирака. Величины $v_1 \geq 0$ и $v_2 \geq 0$ – есть веса соответствующих вкладов ($v_1 + v_2 \neq 0$), где $p > 1$.

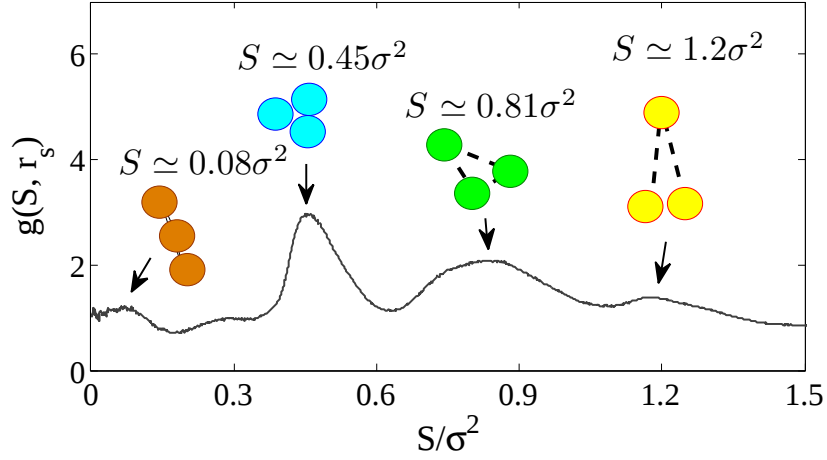


Рис. 1: Функция $g(S, r_s)$ для аморфного алюминия при температуре $T = 100$ К и давлении $P = 1$ атм. Кругами обозначены треугольники, соответствующие максимумам функции $g(S, r_s)$.

Для трехчастичного структурного анализа, по аналогии с парной

функцией радиального распределения частиц, используется функция

$$g(S, r_s) = \frac{\pi r_s^3}{3SN_T} \left\langle \sum_{i=1}^{N_T} \frac{\Delta n_i(S)}{\Delta r_s} \right\rangle. \quad (6)$$

Здесь определяется вероятность появления треугольника с площадью S внутри сферы радиуса r_s . Величина $\Delta n(S)$ определяет распределение по площадям S . На рисунке 1 представлена функция $g(S, r_s)$ (при $r_s = 3\sigma$ и $\sigma = 0.28$ нм), рассчитанная через моделирование молекулярной динамики аморфной системы, состоящей из 864 атомов алюминия, при температуре $T = 100$ К и давлении $P = 1$ атм. На рисунке 1 кружками показано схематическое расположение атомов, дающих вклад в соответствующие максимумы функции $g(S, r_s)$. Демонстрируется применимость функции $g(S, r_s)$ к структурному анализу модельной жидкости, аморфной системы и модельного квазикристалла.

В третьей главе представлены результаты моделирования молекулярной динамики процесса кристаллизации модельных стекольных систем. Рассмотрены две различные системы, которые позволяют формировать аморфное состояние: однокомпонентная система Джугутова (Dz) ⁶ и двухкомпонентная система Леннард-Джонса (bLJ) ⁷. Для обеих систем рассматриваются температурные области, которые существенно ниже температуры стеклования. Интерес к изучению процесса кристаллизации в этих системах вызван отсутствием детальных исследований процессов зарождения и протекания фазовых переходов при глубоких переохлаждениях.

Кластерный и структурный анализ с данными моделирования установил, что формирование новой фазы в стекольных Dz и bLJ-системах начинается с появления отдельных локализованных кристаллических доменов — кластеров (зародышей). С помощью предложенного в работе метода инвертированного усреднения выполнена

⁶J. Roth Phys. Rev. B. - 2005. - Vol. 72, P. 014125.

⁷G. Wahnstrom Phys. Rev. A. - 1991. - Vol. 44, P. 3752.

оценка среднего времени появления первого кристаллического зародыша. Кроме того, оценены значения размера критического зародыша скорости стационарной нуклеации, скорости пристегивания частиц к критическому зародышу для рассмотренной температурной области. Полученные результаты согласуются с представлениями классической теории нуклеации, а также с экспериментальными данными, полученными для силикатных стекол вблизи температуры стеклования. Показано, что критические зародыши характеризуются малыми размерами. Расчет параметра несферичности S_o установил значение $S_o \simeq 10^{-3}$, которое, как оказалось, практически не зависит от температуры системы. Такое значение параметра S_o характерно объектам сферической формы (для зародыша с идеальной сферической формой имеем $S_o = 0$).

Для сопоставления и анализа результатов моделирования и экспериментальных данных, полученных для различных систем, в работе предлагается оригинальный метод масштабирования абсолютной температурной шкалы. Необходимость в развитии этого метода вызвана тем, что в переохлажденных жидкостях и в стеклах нуклеационные процессы могут происходить в диапазоне температур, содержащем три контрольные точки: нулевая температура $T = 0\text{ K}$, температура стеклования T_g и температура плавления T_m . При этом в абсолютной температурной шкале величины T_g и T_m для разных систем могут существенно отличаться. Температура стеклования T_g в зависимости от скорости охлаждения для одной и той же системы может принимать разные значения.

Предложенная в работе оригинальная приведенная температурная шкала $\tilde{T}$ определяется выражением

$$\tilde{T} = \left[\frac{0.5 - \frac{T_g^2}{T_m^2}}{1 - \frac{T_g}{T_m}} \right] \left(\frac{T}{T_g} \right) + \left[\frac{\frac{T_g}{T_m} - 0.5}{\frac{T_m}{T_g} - 1} \right] \left(\frac{T}{T_g} \right)^2, \quad (7)$$

которое представляет собой уравнение кривой, проходящей через три

температурные точки: $T = 0\text{ K}$, T_g и T_m . Выражение (7) удовлетворяет следующим условиям:

$$\tilde{T} = 0 \Leftrightarrow T = 0\text{ K}, \quad (8)$$

$$\tilde{T}_g = 0.5 \Leftrightarrow T = T_g, \quad (9)$$

$$\tilde{T}_m = 1 \Leftrightarrow T = T_m. \quad (10)$$

В случае, когда для системы известны температуры T_g и T_m , использование приведенной температурной $\tilde{T}$ -шкалы позволяет выполнить корректное сопоставление данных моделирования и эксперимента для области $0 < T \leq T_m$, где температурные точки ранжируются одинаковым образом для всех систем.

С помощью приведенной $\tilde{T}$ -шкалы установлено, что поведение температурной зависимости времени ожидания появления первого критического зародыша τ_1 подчиняется единому степенному закону

$$\frac{\tau_1(\tilde{T})}{\tau_1^g} = \left(\frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}} \right)^\gamma. \quad (11)$$

Здесь τ_1^g – время ожидания появления первого критического зародыша при температуре стеклования T_g , γ – есть параметр, характеризующий способность системы к структурным изменениям, $\tilde{T}_g = 0.5$. Также выявлено наличие корреляции и универсальности в температурных зависимостях величины $\tau_1(\tilde{T})$, полученных как через моделирование для стекольных Dz и bLJ-систем, так и из экспериментальных данных для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{GeO}_2$ (см. рисунок 2).

Показано, что обнаруженная степенная зависимость величины $\tau_1(\tilde{T})/\tau_1^g$ обобщает вязкостную модель Аврамова-Милчева,⁸ где для температурной области $0 < T < T_m$ справедливо следующее соотношение

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

⁸I. Avramov, A. Milchev // J. Non-Cryst. Solids. - 1988. - Vol. 104, P. 253.

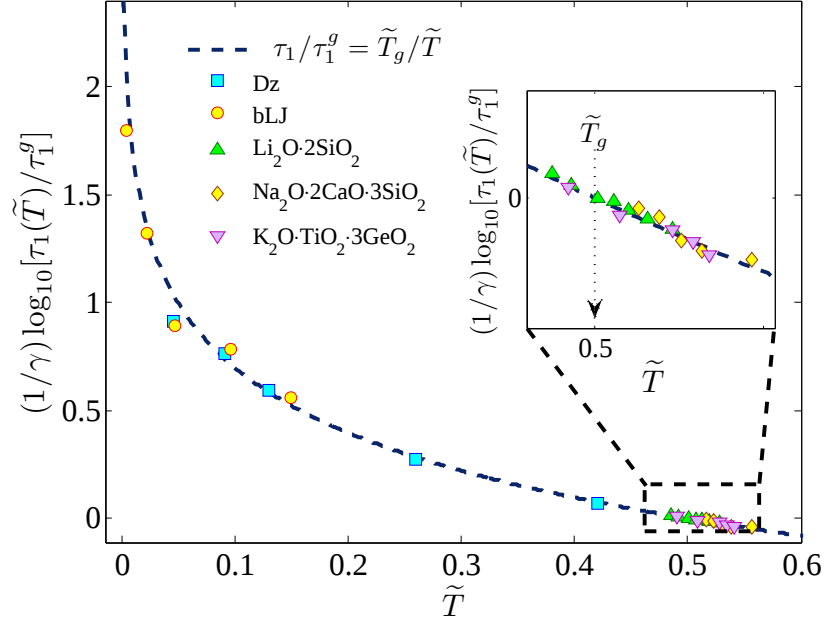


Рис. 2: Величина $(1/\gamma) \log_{10}[\tau_1(\tilde{T})/\tau_1^g]$, представленная как функция от приведенной температуры $\tilde{T}$. Стрелкой показана температура стеклования $\tilde{T}_g = 0.5$.

$$\times \left(\frac{T}{T_g}\right)^{-\gamma n} \left[\left\{ 2K_1 \left(1 - \frac{T}{T_g}\right) + \frac{T}{T_g} \right\}^{-\gamma} - \left(\frac{T}{T_g}\right)^{\gamma} \right]^n. \quad (12)$$

Здесь $K_1 = (0.5 - [T_g/T_m]^2)/(1 - [T_g/T_m])$. Установлено, что параметр γ коррелирует с так называемым индексом хрупкости

$$m \sim 2\gamma(1 - K_1), \quad (13)$$

введенным К.О. Энжеллом для классификации стекольных систем.⁹

В четвертой главе представлены результаты моделирования молекулярной динамики кристаллизации модельной стекольной системы Джугутова (Dz) при сдвиговой деформации. Показано, что

⁹C.A. Angell // Nature. - 1998. - Vol. 393, P. 521.

однородное сдвиговое воздействие (сдвиг Куэтта), оказываемое на модельную стекольную систему, способствует появлению кристаллических кластеров с ГЦК и ГПУ решетками. Это подтверждается временной эволюцией глобального параметра ориентационного порядка Q_6 , рассчитанной для рассмотренной температурной области. На рисунке 3 в качестве примера представлена временная зависимость величины Q_6 , рассчитанная для системы при температуре $T = 0.1 \epsilon/k_B$, давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$ и деформации со скоростью $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$ вдоль оси ОХ (физические величины измеряются в леннард-джонсовских единицах: σ – диаметр частицы, ϵ – энергия связи, k_b – постоянная Больцмана). Установлено, что выбор оптимального значения скорости сдвига и температуры системы является ключевым условием для устойчивого формирования и роста кристаллических кластеров.

Методом инвертированного усреднения выполнена численная оценка значения размера критического зародыша, который с ростом скорости сдвига и температуры системы увеличивается от $n_c \simeq 96 \pm 10$ до $n_c \simeq 125 \pm 10$ частиц. Рассчитанная зависимость скорости стационарной нуклеации J_{st} от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ характеризуется максимумом при $\dot{\gamma} \in [0.002; 0.005] \tau^{-1}$. Это указывает на то, что малые и умеренные скорости сдвига ($\dot{\gamma} < 0.002 \tau^{-1}$) увеличивают скорость зародышеобразования. Чрезмерно большие скорости сдвига ($\dot{\gamma} > 0.005 \tau^{-1}$) приводят к понижению скорости нуклеации.

Обнаружено, что при однородном сдвиге аморфной Dz-системы кристаллические зародыши приобретают эллипсоидную форму, где длинная полуось ориентирована в ХУ-плоскости вдоль сдвигового направления. Это подтверждается парной корреляционной функцией $g(x, y)$, рассчитанной для частиц зародыша критического размера, где функция $g(x, y)$ представляет собой проекцию функции радиального распределения на координатную плоскость ХУ. Показано, что анизотропный рост и несферичность формы зародыша вызваны расхождением в значениях диагональных компонент тензора давления

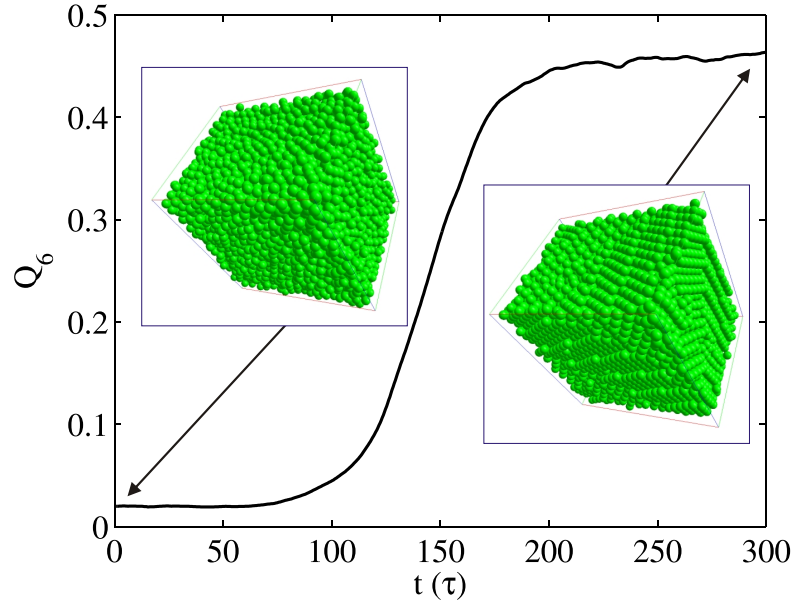


Рис. 3: Временная зависимость параметра ориентационного порядка Q_6 , рассчитанная для аморфной системы Джугутова при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 0.001 \tau^{-1}$, где стеклованная система характеризуется температурой $T = 0.1 \epsilon/k_B$ при давлении $P = 14 \epsilon/\sigma^3$. На больших временных масштабах неупорядоченная система полностью кристаллизуется.

P_{xx} , P_{yy} и P_{zz} , которое возрастает с ростом сдвиговой скорости (см. таблицу 1). Данное расхождение обусловлено вириальным вкладом в выражении Ирвина-Кирквуда, которое определяет компоненты тензора давления через микроскопические характеристики системы.¹⁰

В пятой главе представлены результаты исследования кинетических и термодинамических характеристик процесса конденсации, полученные через моделирование молекулярной динамики. Здесь впервые продемонстрирована возможность применения крупнозернистой

¹⁰D. Reguera, J.M. Rubi J. Chem. Phys. - 2003. - Vol. 119, P. 9888.

Таблица 1: 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 $T = 0.15\epsilon/k_B$. Величины $P_{xx}^{(V)}$, $P_{yy}^{(V)}$ и $P_{zz}^{(V)}$ определяют вириальные вклады в выражении Ирвина-Кирквуда. Данные получены в результате усреднения по 100 молекулярно-динамическим итерациям.

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

одноатомной (mW) модели трехчастичного эффективного потенциала для исследования нуклеационных процессов в перенасыщенном водяном паре. Показано, что одноатомная mW-модель воды позволяет описывать начальные этапы процесса конденсации в температурной области от 0°C до 100°C при давлении $P = 1$ атм.

В рамках метода инвертированного усреднения оценены значения основных нуклеационных параметров, характеризующих процесс конденсации переохлажденного водяного пара: критический размер, время ожидания, время индукции, скорости стационарной и нестационарной нуклеации. Показано, что процесс конденсации сопровождается образованием капель различных размеров, состоящих из нескольких десятков молекул (см. рисунок 4). Размер критических капель уменьшается от $n_c \simeq 75$ до $n_c \simeq 41$ молекул с ростом температуры в области $0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. При этом капли крити-

ческого размера характеризуются формой, близкой к сферической, что подтверждается параметром несферичности, равным $S_o \simeq 0.008$.

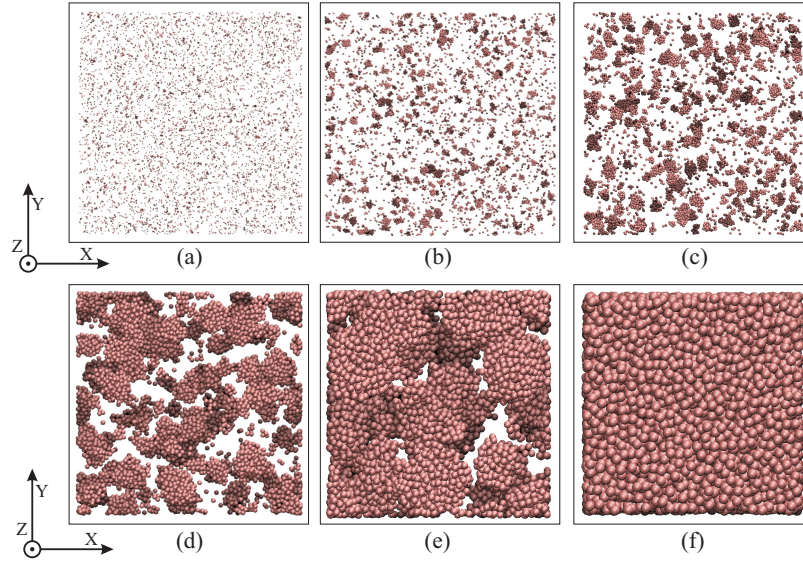


Рис. 4: Конфигурация системы для одноатомной модели воды в различные моменты времени: (a) – $t = 0.3$ нс, (b) – $t = 1.0$ нс, (c) – $t = 1.1$ нс, (d) – $t = 1.2$ нс, (e) – $t = 1.25$ нс и (f) – $t = 1.3$ нс. Результаты получены при температуре $T = 273$ К и давлении $P = 1$ атм.

С помощью оригинального метода, основанного на термодинамическом интегрировании, рассчитана температурная зависимость поверхностного натяжения капель критического размера σ_s . Показано, что величина $\sigma_s(T)$, полученная из моделирования для mW-модели воды, имеет наилучшее согласие с экспериментальными данными, по сравнению с атомистическими SPC/E и TIP4P моделями (см. рисунок 5). Здесь же показано, что рост капель воды в процессе конденсации описывается степенным законом, который является единым для рассмотренной температурной области. Анализ кривых роста, полученных из молекулярно-динамических расчетов, устано-

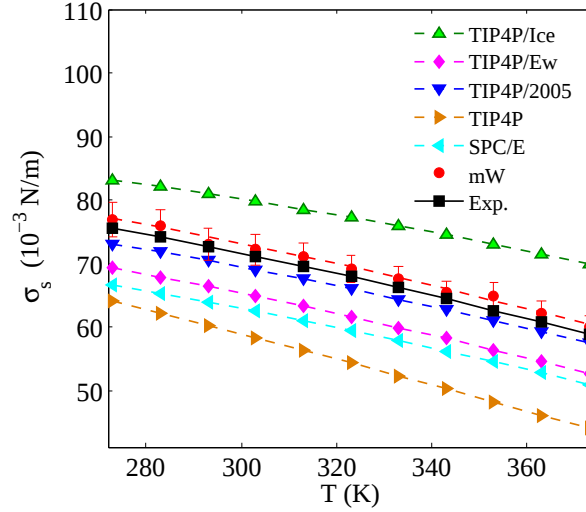


Рис. 5: Температурная зависимость поверхностного натяжения σ_s . Кружками обозначены результаты, полученные для капли критического размера mW-модели воды. Квадратом обозначены экспериментальные данные. Остальными маркерами обозначены данные, которые получены для атомистических SPC/E и TIP4P моделей воды различной модификации.

вил, что рост сверхкритических капель происходит ускоренно. При этом результаты моделирования, конденсации водяного пара полностью воспроизводятся в рамках кинетической теории Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами.¹¹

В заключении сформулированы основные результаты:

1. Развита оригинальный метод инвертированного усреднения, позволяющий рассчитать характеристики процессов образования и роста зародышей новой фазы в неупорядоченных системах (скорость стационарной нуклеации, критический размер, время индукции, скорость пристегивания, термодинамический нуклеационный барьер и т. д.). Также развита оригинальный метод,

¹¹ A.V. Mokshin, J.-L. Barrat Phys. Rev. E. - 2010. - Vol. 82, P. 021505.

основанный на термодинамическом интегрировании, позволяющий оценить поверхностное натяжение зародышей критического размера. Показано, что эти методы позволяют выполнить статистическую трактовку как экспериментальных данных, так и результатов молекулярно-динамических расчетов.

2. Показано, что трехчастичные корреляции в многочастичных системах могут учитываться в рамках предложенного в работе метода трехчастичного структурного анализа результатов моделирования молекулярной динамики. Показано, что этот метод позволяет рассчитать структурные характеристики жидкого и аморфного алюминия, а также модельного квазикристалла.
3. Предложена оригинальная масштабированная температурная шкала, позволившая сопоставить нуклеационные характеристики, извлекаемые как из экспериментальных данных, так и из результатов моделирования молекулярной динамики.
4. Установлено, что при глубоких переохлаждениях, как в случае равновесного, так и неравновесного фазовых переходов, процесс кристаллизации модельных однокомпонентной и бинарной стекольных систем происходит через зародышеобразование.
5. Впервые выполнен расчет характеристик процесса конденсации перенасыщенного водяного пара с помощью крупнозернистого модельного потенциала. Обнаружено, что в случае гомогенной нуклеации рост капель воды происходит ускоренно. При этом законы роста капель являются едиными в температурной области от 0°C до 100°C .

**Основное содержание диссертации опубликовано в
следующих работах:**

1. 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. - Vol.**116**, - P. 11959-11967.
2. Mokshin, A.V. Growth Kinetics of the Homogeneously Nucleated Water Droplets: Simulation Results / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // J. Phys.: Conf. Series. - 2012. - Vol.**394**, - P. 012023(1)-012023(4).
3. Мокшин, А.В. Упорядочение в модельном металлическом стекле под внешним однородным сдвигом / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Известия РАН. Серия физическая. - 2013. - Vol.**77**, - P. 313-316.
4. 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. - Vol.**87**, - P. 062307(1)-062307(5).
5. 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. - Vol.**140**, - P. 024104(1)-024104(6).
6. Mokshin, A.V. Scaling law for crystal nucleation time in glasses / A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov // J. Chem. Phys. - 2015. - Vol.**142**, - P. 104502(1)-104502(10).
7. Мокшин, А.В. Учет трехчастичных корреляций в неупорядоченных конденсированных средах при высоких давлениях / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. - 2011. - Т.8. - С.1-3. - Режим доступа: <http://ptosnm.ru>

8. Галимзянов, Б.Н. Моделирование однородного сдвига в металлическом стекле. Нуклеация / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы [Электронный ресурс]. - 2012. - №11. - С.67-70. - Режим доступа: <http://ptosnm.ru>
9. Галимзянов, Б.Н. К вопросу о конденсации водяного пара. Численные расчеты. / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Фазовые переходы, межфазные границы и нанотехнологии [Электронный ресурс]. - 2014. - №4. - С.90-92. - Режим доступа: <http://ptint.ru>
10. Mokshin, A.V. An extended mean-first-passage-time approach: New tool to treat experimental and simulation results in nuclear-growth kinetics / A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov // Book of abstracts "3rd International Workshop on Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems". - KFU, Kazan, 2012. - С.16.
11. Mokshin, A.V. Molecular dynamics simulation of the steady-shear flow in model glassy materials / B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin // Book of abstracts "3rd International Workshop on Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems". - KFU, Kazan, 2012. - С.14.
12. Галимзянов, Б.Н. Микрочастичная динамика металлического стекла под внешним однородным сдвигом / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Международная молодежная научная школа "Современная нейтронография". - ОИЯИ, Дубна, 2012. - С.6.
13. Галимзянов, Б.Н. Исследование трехчастичных корреляций в неупорядоченных конденсированных средах / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов // Труды I Международной Интернет-конференции "На стыке наук. Физико-химическая серия". - К(П)ФУ, Казань, 2013. - С.42-50.

14. Мокшин, А.В. Анализ трехчастичных корреляций в кристаллическом и жидком алюминии / А.В. Мокшин, Б.Н. Галимзянов // Труды VII Всероссийской конференции “Необратимые процессы в природе и технике”. - МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2013. - С.14-16.
15. Галимзянов, Б.Н. Анализ активационных процессов в переохлажденных модельных стеклах / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Тезисы докладов XV Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. - СПФКС-15, Екатеринбург, 2014. - С.231.
16. Галимзянов, Б.Н. Кинетика кристаллизации переохлажденных стекол / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Сборник Тезисов Всероссийской школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Материалы и технологии XXI века”. - К(П)ФУ, Казань, 2014. - С.205.
17. Галимзянов, Б.Н. Кинетические аспекты структурного упорядочения в переохлажденных жидкостях / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Тезисы докладов XIV Международной школы-конференции “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”. - ИФВД РАН, ФИАН, г. Сочи, 2015. - С.65-68.
18. Галимзянов, Б.Н. Моделирование динамики молекул воды на основе трехчастичного эффективного потенциала / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Необратимые процессы в природе и технике: труды VIII Всероссийской конференции. - МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2015. - С.14-17.
19. Галимзянов, Б.Н. Исследование структурных характеристик одноатомной модели воды на основе эффективного потенциала / Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин // Труды III Международной Интернет-конференции “На стыке наук. Физико-химическая серия”. - К(П)ФУ, Казань, 2015. - С.63-65.