## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.421.4

## МЕТАДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ ЖИДКОСТИ

## © 2021 г. В. Г. Байдаков<sup>а,\*</sup>, Е. О. Розанов<sup>а,b</sup>, С. П. Проценко<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург, Россия <sup>b</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия \*e-mail: baidakov@itp.uran.ru, svetlana@itp.uran.ru

> Поступила в редакцию 27.05.2020 г. После доработки 27.05.2020 г. Принята к публикации 11.06.2020 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости. Расчеты проведены по трем изобарам при положительных и отрицательных давлениях. Методом метадинамики определена высота активационного барьера кристаллизации и рассчитана размерная зависимость эффективной поверхностной свободной энергии на границе жидкость-критический кристаллический зародыш.

*Ключевые слова:* активационный барьер, гомогенная нуклеация, кристаллизация, леннард-джонсовский флюид, молекулярно-динамическое моделирование, метадинамика **DOI:** 10.31857/S0044453721020059

Распад метастабильного состояния начинается с образования и последующего роста зародыша новой фазы. Работа образования жизнеспособного (критического) зародыша определяется высотой активационного барьера, отделяющего метастабильную фазу от стабильной, и может быть рассчитана в рамках теорий капиллярности Гиббса [1] и Ван-дер-Ваальса [2], метода функционала плотности [3], при молекулярно-динамическом моделировании [4–10]. В последнем случае используются методы зонтичной выборки [4, 5], выбора путей перехода [6, 7], внедрения зародыша [8], метадинамики [9, 10] и другие.

В случае кристаллического зародыша равновесная форма его огранки определяется правилом Кюри–Вульфа [11]. Согласно теории капиллярности Гиббса, работа образования критического зародыша [12]:

$$W_* = \frac{16\pi\gamma_e^3}{3(p_* - p_l)^2} = \frac{2}{3}\pi R_*^3(p_* - p_l), \qquad (1)$$

где  $\gamma_e$  — эффективная поверхностная свободная энергия,  $p_*$  — давление в критическом зародыше,  $p_l$  — давление в метастабильной жидкости,  $R_*$  радиус критического зародыша. Уравнение (1) задает сферическую аппроксимацию кристаллического зародыша. Работа образования критического зародыша может быть также определена из основного уравнения классической теории нуклеации (КТН):

$$I = \rho_I B \exp(-W_*/k_{\rm B}T), \qquad (2)$$

где J — частота зародышеобразования,  $\rho_l$  — числовая плотность жидкости, B — кинетический коэффициент,  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана, T — температура.

В данной работе методом молекулярной динамики (МД) исследуется кристаллизация переохлажденной леннард-джонсовской (ЛД) жидкости. Для определения параметров кристаллизационного процесса привлекается метадинамика, которая ускоряет переход системы из метастабильного состояния в стабильное и позволяет определить рельеф термодинамического потенциала в пространстве обобщенных координат задачи.

Исследуемая система содержала N = 5324 ЛДчастиц, которые размещались в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Параметры потенциала  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , масса частицы *m* и постоянная  $k_{\rm B}$  использовались для приведения рассчитываемых величин к безразмерному виду. Далее все величины представляются в приведенном виде. Радиус обрезания межчастичных взаимодействий принимался равным  $r_c = 6.78$ . Расчеты проводились в *NpT*-ансамбле по изобарам  $p_l = -0.995$ , 0 и 6.912. Для выбранных давлений тем-



**Рис. 1.** Зависимости приведенной работы образования критического зародыша от температуры при давлениях  $p_l = -0.995$  (*I*), 0 (*2*), 6.912 (*3*). Открытые точки — метод метадинамики. Залитые точки — расчет по данным о частоте нуклеации [17]. Штриховые линии — расчет по уравнению (1) в приближении  $\gamma_e = \gamma_{\infty}$ .

пература равновесного фазового перехода  $T_m = 0.6, 0.692$  и 1.2. На изобарах  $p_l = -0.995$  и 0 кристаллизация исследовалась при температуре ниже температуры конечной точки линии плавления — точки встречи ее метастабильного продолжения со спинодалью перегретой жидкости  $T_K$  ( $T_K = 0.529$ ) [13]. Использовался пакет параллельного МД-моделирования LAMMPS [14]. Шаг интегрирования уравнений движения частиц по времени составлял  $\Delta t = 0.002318$ . Для реализации метадинамического процесса применялась библиотека открытого доступа PLUMED версии 2.6.0 [15].

Метадинамика увеличивает вероятность наблюдения состояний с высокими значениями термодинамического потенциала. Это достигается добавлением к гамильтониану системы зависящего от времени потенциала смещения  $V[\vec{s}(\vec{r}^N,t)]$ функции коллективных переменных, задаваемых векторной функцией  $\vec{s}(\vec{r}^N)$  положений N частиц системы [9]. Введение потенциала смещения приводит к снижению вероятности повторного исследования уже посещенных областей коллективных переменных. В пределе больших времен потенциал смещения "проталкивает" систему над активационным барьером. Термодинамиче-

ский потенциал при этом  $\Phi(\vec{s}) = -\lim_{t \to \infty} V[\vec{s}(\vec{r}^N, t)].$ 

В качестве коллективных переменных использованы средний параметр порядка Стейнхардта  $Q_6$  [16], рассчитываемый по 350 частицам вокруг случайно выбранной частицы, и потенциальная энергия системы U, которая вычислялась в процессе МД-моделирования. Потенциал  $V[\vec{s}(\vec{r}^N, t)]$  задавался как ряд гауссовских функций, вносимых с шагом  $\tau$  по времени. Временной шаг добавления гауссианов 0.023. Ширина гауссианов 0.01 для параметра Стейнхардта и 40 для потенциальной энергии, высота гауссианов 1  $k_{\rm B}T$ .

При заданных значениях *p*<sub>1</sub> и *T* регистрировалось до 40 событий кристаллизации жидкости, по которым вычислялось среднее значение высоты активационного барьера. Для всех исследованных состояний определены поверхности термодинамического потенциала в пространстве коллективных переменных  $Q_6$ , U. Переход системы из метастабильной потенциальной ямы в более глубокую потенциальную яму твердого тела связан вначале с совершенствованием порядка в ограниченном объеме (увеличение  $Q_6$  при слабом изменении U), а затем, после прохождения переходного состояния, с кристаллизацией всей системы (резкое снижение U). Высота активационного барьера кристаллизации  $\Delta \Phi$ , равная работе образования критического зародыша  $W_*$ , определяется как разность между максимальным значением термодинамического потенциала  $\Phi$  в переходном состоянии и его минимальным значением, отвечающим дну потенциальной ямы метастабильного состояния.

Зависимость приведенной работы образования критического зародыша  $W_*/T$  от температуры представлена на рис. 1. Там же полученные данные сопоставляются с расчетами W<sub>\*</sub>/T из КТН (уравнение (2)) по МД-данным о частоте нуклеации [17] и в рамках теории капиллярности Гиббса (уравнение (1)) без учета зависимости поверхностной свободной энергии критического зародыша у<sub>\*</sub> от его размера *R*<sub>\*</sub>, т.е. в приближении  $\gamma_* = \gamma_{\infty}$ . Значения поверхностной свободной энергии ЛД-системы на плоской межфазной границе  $\gamma_{\infty}$  при температуре выше температуры конечной точки линии плавления получены в работе [18]. Ниже этой температуры сосуществование жидкости и кристалла на плоской межфазной границе становится невозможным [13, 19]. Давление внутри критического зародыша определялось из условия равенства химических потенциалов переохлажденной жидкости и кристаллического зародыша. Термическое уравнение состояния ЛД-системы, а также алгоритм расчета химических потенциалов представлены в работах [13, 19].

Как следует из рис. 1, полученные с помощью метадинамики значения  $W_*/T$  хорошо согласуются с рассчитанными из КТН по молекулярно-



**Рис. 2.** Эффективная поверхностная свободная энергия кристаллических зародышей как функция кривизны межфазной границы на изобарах  $p_l = -0.995$  (*I*), 0 (*2*), 6.912 (*3*). Штриховые линии — эффективная поверхностная свободная энергия на плоской межфазной границе при температуре, при которой кристалл данного размера является критическим зародышем.

динамическим данным о частоте кристаллизации. В то же время имеет место систематическое рассогласование результатов метадинамики и теории капиллярности Гиббса в приближении  $\gamma_* = \gamma_{\infty}$ , т.е. без учета размерной зависимости поверхностной свободной энергии критических зародышей. Величина рассогласования растет по мере повышения давления и температуры системы.

Метадинамические данные о  $W_*$  и  $p_*$  позволяют рассчитать радиус  $R_*$  и эффективную поверхностную свободную энергию критического кристаллического зародыша  $\gamma_e$  (уравнение (1)). Зависимость  $\gamma_e$  от кривизны межфазной границы, при условии постоянства давления в жидкой фазе, показана на рис. 2. Расхождения между  $\gamma_e$  и  $\gamma_{\infty}$  увеличиваются с ростом давления. При  $p_l = 6.912$ , когда  $R_* \approx 3.0$ , величина  $\gamma_e$  на 20% превышает  $\gamma_{\infty}$ .

Таким образом, рост с повышением давления расхождения данных по МД-моделированию нуклеации в переохлажденной жидкости и теории капиллярности Гиббса связан с "размерным эффектом" — зависимостью поверхностной свободной энергии кристаллических зародышей от их размера. Метадинамика может быть эффективным методом исследования размерного эффекта при малых переохлаждениях, где невозможен прямой молекулярно-динамический расчет частоты нуклеации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ-Урал № 20-48-660027 р\_а. Расчеты проведены с использованием суперкомпьютера "Уран" ИММ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- 2. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
- 3. *Koga K., Zeng X.C., Shchekin A.K.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 10. P. 4063.
- 4. *Torrie G.M., Valleau J.P.* // J. Comp. Phys. 1977. V. 23. № 2. P. 187.
- Marsili S., Barducci A., Chelli R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 29. P. 14011.
- Dellago C., Bolhuis P., Geissler P.L. // Adv. Chem. Phys. 2002. V. 123. P. 1.
- Allen R.J., Valeriani C., ten Wolde P.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 46. P. 463102.
- 8. *Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 3. P. 034501.
- Laio A., Parrinello M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. № 20. P. 12562.
- 10. Barducci A., Bussi G., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. № 2. 020603.
- 11. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- 12. Скрипов В.П., Коверда В.Г. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- 13. Байдаков В.Г., Проценко С.П. // ЖЭТФ. Т. 130. № 6. С. 1014.
- 14. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1993. V. 117. № 1. P. 1.
- 15. *Tribello G.A., Bonomi M., Branduardi D. et al.* // Comp. Phys. Comm. 2014. V. 185. № 2. P. 604.
- Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 784.
- 17. Baidakov V.G., Protsenko K.R. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 38. P. 8103.
- 18. *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipeev A.O.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 22. P. 224703.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P. // Phys. Rev. Lett. 2005.
  V. 95. № 1. P. 015701.