УДК 532.6+541.183

# ЭФФЕКТИВНАЯ СВОБОДНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

© 2020 г. В. Г. Байдаков<sup>1, \*</sup>, К. Р. Проценко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики, Уральское отделение Российской академии наук, ул. Амундсена, 107а, Екатеринбург, 620016 Россия \*e-mail: baidakov@itp.uran.ru Поступила в редакцию 06.06.2019 г. После доработки 25.06.2019 г.

Принята к публикации 28.06.2019 г.

Путем молекулярно-динамического моделирования методами среднего времени жизни, выборки прямого потока и внедрения исследована кинетика спонтанной кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости. В широких интервалах температуры и давления при изменении частоты нуклеации на 195 порядков определены предельные переохлаждения (пересжатия) жидкой фазы. По полученным данным с использованием классической теории зародышеобразования рассчитана зависимость эффективной свободной поверхностной энергии зародышей кристаллической фазы от кривизны поверхности разрыва. Расчеты проведены по трем изотермам и четырем изобарам. Определены первая (длина Толмена) и вторая поправки к эффективной свободной поверхностной энергии на кривизну межфазной границы.

DOI: 10.31857/S002329121906003X

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация переохлажденной жидкости, как и распад любого метастабильного состояния, начинается с образования зародыша новой фазы. В отсутствие готовых и легко активируемых центров кристаллизации зародыши образуются термофлуктуационным путем. Этот процесс описывается классической теорией зародышеобразования (**KT3**) [1–3].

Вероятность появления жизнеспособного зародыша определяется минимальной работой  $W_{*}$ , которую необходимо затратить на его образование. Если состояние среды не изменяется при появлении равновесного включения новой фазы, то  $W_*$  численно равна приращению любого из термодинамических потенциалов системы. Ввиду малости зародышей значительная часть относящихся к ним молекул входит в состав межфазного (поверхностного) слоя, поэтому зародышеобразование является не только флуктуационным, но и поверхностным явлением. По мере увеличения кривизны поверхности разрыва возрастает разность давлений в сосуществующих фазах и, когда радиус зародыша становится сопоставимым с толщиной поверхностного слоя, начинает проявляться зависимость термодинамических свойств, и в первую очередь свободной поверхностной энергии, от размера зародыша.

Свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на плоской межфазной границе надежно измеряется в системе жидкость пар. Прямые измерения этого параметра на границе жидкость—кристалл затруднены. При сопоставлении экспериментальных данных по кристаллизации переохлажденных жидкостей с КТЗ свободная поверхностная энергия обычно рассматривается как "свободный" параметр [4].

Зависимость поверхностного натяжения капелек жидкости и пузырьков пара от кривизны поверхности разрыва широко обсуждалась в литературе [5-9]. Для кристаллических зародышей, у которых свободная поверхностная энергия является функцией кристаллографических ориентаций граней кристалла, этот вопрос менее изучен. В случае межфазной границы жидкость-газ поверхностное натяжение на плоской и искривленной границе, а также первая поправка на кривизну поверхности разрыва (длина Толмена) δ могут быть вычислены суммированием тензора давления через границу фаз [10]. Такая процедура расчета  $\delta_{m}$ не применима к границе кристалл-жидкость, так как для анизотропной системы локальный тензор давления не определен [11, 12]. Этому препятствует и упругая энергия, запасенная в кристалле.

Подход, позволяющий оценить длину Толмена для плоской границы кристалл—жидкость при молекулярно-динамическом (МД) моделировании, предложен в работе [13]. Используя метадинамику, авторы [13] рассчитали свободную поверхностную энергию на эквимолекулярной разделяющей поверхности кристалл—жидкость и, определив в рамках капиллярно-волновой модели свободную поверхностную энергию на поверхности натяжения, нашли  $\delta_{\infty}$ . При температурах, близких к температуре тройной точки леннардджонсовской (ЛД) системы, величина  $\delta_{\infty}$  оказалась отрицательной и равной по модулю (0.3–0.5) $\sigma$ , где  $\sigma$  – параметр потенциала. Связь длины Толмена с термодинамическими характеристиками двухфазной системы кристалл—жидкость рассматривалась в работе [14].

В данной статье исследуется размерная зависимость свободной поверхностной энергии кристаллических зародышей, которая определяется по результатам изучения спонтанной кристаллизации переохлажденной жидкости при МД-моделировании. Расчеты проводятся по изобарам и изотермам в широких интервалах температуры и давления (включая его отрицательные значения).

Статья состоит из введения, четырех разделов и заключения.

## 2. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

#### 2.1. Элементы классической теории зародышеобразования

Свободная поверхностная энергия кристалла у является функцией кристаллографических ориентаций граней. Анизотропия свободной поверхностной энергии изменяет условия локального равновесия фаз с искривленной поверхностью разрыва по сравнению с изотропной поверхностью. При заданных температуре Т и давлении р в переохлажденной жидкости работа образования кристаллического зародыша определяется изменением термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta G$ . Неустойчивому равновесию кристаллического зародыша с переохлажденной жидкостью, отвечающему минимальной работе его образования  $W_*$ , соответствует форма поверхности, определяемая правилом Гиббса-Кюри-Вульфа [15, 16]. Для работы образования кристаллического критического зародыша имеем

$$W_{*} = \Delta G(V_{*}, A_{*}) = \frac{1}{3} \int_{A_{*}} \gamma dA = \frac{1}{3} \sum \gamma_{i} A_{i}, \qquad (1)$$

где  $V_*$ ,  $A_*$  — объем и поверхность кристаллика критического размера с равновесной формой,  $\gamma_i$  и  $A_i$  — свободная поверхностная энергия и площадь поверхности *i*-ой грани равновесно ограненного зародыша. Путем введения эффективной свободной поверхностной энергии

$$\gamma_{\rm e} = \frac{1}{4\pi R_*^2} \int_{A_*} \gamma dA, \qquad (2)$$

можно представить работу образования критического зародыша кристаллической фазы в таком же виде, как и зародыша изотропной фазы

$$W_* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{\rm e}^3}{\left(p_* - p\right)^2} = \frac{2}{3} \pi R_*^3 \left(p_* - p\right),\tag{3}$$

где  $R_*$  — радиус поверхности натяжения критического зародыша,  $p_*$  — давление в зародыше.

Выражение (2) задает сферическую аппроксимацию кристаллического зародыша. При этом сохраняется объем зародыша, выполняются равенство химических потенциалов фаз  $\mu_1(T, p) = \mu_s(T, p_*)$ (условие вещественного равновесия) и уравнение Лапласа  $p_* - p = 2\gamma_e/R_*$  (условие механического равновесия).

Работа образования критического зародыша определяет частоту зародышеобразования J – число жизнеспособных (закритических) кристалликов, образующихся в единицу времени в единице объема переохлажденной жидкости. Согласно КТЗ [3]

$$J = \rho Z_* D_* \exp\left(-W_* / k_{\rm B}T\right),\tag{4}$$

где  $\rho$  — число частиц в единице объема жидкости, Z — неравновесный фактор Зельдовича, D — коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров,  $k_{\rm B}$  — постоянная Больцмана. Как и выше, "звездочка" указывает на принадлежность величины к критическому зародышу.

Сферическая аппроксимация и принцип Гиббса–Кюри–Вульфа позволяют использовать однопараметрическое описание кинетики кристаллизации переохлажденной жидкости, т.е. характеризовать рост зародыша одним параметром – его радиусом. В работе [17] отмечается, что сферическая аппроксимация применима для достаточно больших активационных барьеров, когда  $W_*/k_{\rm B}T > 10^2$ .

#### 2.2. Размерная зависимость эффективной свободной поверхностной энергии кристаллического зародыша

Гиббсом в рамках метода разделяющих поверхностей получено уравнение [18] для изотермической зависимости свободной поверхностной энергии изотропной системы от радиуса кривизны поверхности разрыва

$$\frac{1}{\gamma_{\rm e}} \left( \frac{\partial \gamma_{\rm e}}{\partial R} \right)_{\rm T} = \frac{2\delta}{R^2} / \left( 1 + \frac{2\delta}{R} \right).$$
(5)

Параметр б есть

$$\delta = \delta^{(T)} = \frac{\Gamma}{\rho_{\rm s} - \rho_{\rm l}},\tag{6}$$

где  $\Gamma$  — абсолютная адсорбция,  $\rho_l$  и  $\rho_s$  — плотности жидкой и кристаллической фаз.

Уравнение (5) сохраняет свой вид и при условии постоянства давления в окружающей зародыш фазе [10]. В этом случае б определяется выражением

$$\delta = \delta^{(p)} = \frac{\Gamma - \overline{s}/s_1}{\rho_s (1 - s_s/s_1)}.$$
(7)

Здесь  $s_1$ ,  $s_s$  — молярные энтропии жидкой и кристаллической фаз,  $\overline{s}$  — избыточная энтропия на единицу поверхности межфазного слоя.

Если радиус кривизны поверхности разрыва существенно превышает толщину межфазного слоя, то  $\delta$  можно считать постоянной и равной значению  $\delta_{\infty}$  на плоской границе фаз. В этом случае интегрирование (5) дает

$$\gamma_{\rm e}(R) = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta_{\infty}}{R} \right), \tag{8}$$

где γ<sub>∞</sub> — эффективная свободная поверхностная энергия плоской межфазной границы.

По виду уравнение (8) совпадает с уравнением Толмена [5]. Будем называть  $\delta_{\infty}$  длиной Толмена. Формулы (6) и (7) позволяют выразить  $\delta_{\infty}$  через термодинамические характеристики двухфазной системы жидкость—кристалл с плоской межфазной границей [14].

Выражение (8) можно рассматривать как первые члены разложения  $\gamma_e$  в ряд по кривизне поверхности разрыва [19, 20]. При учете квадратичного по кривизне члена зависимость  $\gamma_e(R)$  принимает вид

$$\gamma_{\rm e}(R) = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta_{\infty}}{R} + \frac{\alpha_{\infty}}{R^2} \right). \tag{9}$$

Запись (9) предполагает следующую асимптотическую формулу:  $\delta(R) = \delta_{\infty} + \alpha_{\infty}/2R$ , где параметр  $\alpha_{\infty} = 2d\delta/d(1/R)|_{R\to\infty}$  [21].

Согласно (8), при больших значениях R характер зависимости эффективной свободной поверхностной энергии от радиуса кривизны поверхности разрыва определяется знаком  $\delta_{\infty}$ : если  $\delta_{\infty} < 0$ , то  $\gamma_{\infty}$  с увеличением кривизны поверхности разрыва возрастает, а при  $\delta_{\infty} > 0$  — убывает. Насколько длительно сохранится такое поведение  $\gamma_{\rm e}(R)$ , будет зависеть от знака и величины параметра  $\alpha_{\infty}$ . Если  $\delta_{\infty}$  и  $\alpha_{\infty}$  отрицательны, то при

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

увеличении кривизны поверхности разрыва эффективная свободная поверхностная энергия будет проходить через максимум.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ

Для определения зависимости эффективной свободной поверхностной энергии кристаллических зародышей от их размера исследован процесс спонтанного зарождения кристаллической фазы в переохлажденной леннард-джонсовской жидкости. При МД-моделировании использованы три подхода к расчету основных характеристик процесса зародышеобразования: метод среднего времени жизни (СВЖ) метастабильной системы [22], методы выборки прямого потока (ВПП) [23-25] и внедрения зародыша новой фазы [26, 27]. Рассчитаны частота зародышеобразования, число частиц в критическом зародыше, коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров и др. Это позволило перекрыть по частоте зародышеобразования интервал от 10<sup>-160</sup> до 10<sup>34</sup> с<sup>-1</sup> м<sup>-3</sup> и определить эффективную свободную поверхностную энергию кристаллических зародышей с радиусом от  $2\sigma$  до  $15\sigma$ .

В методе СВЖ, при заданных значениях температуры и давления в переохлажденной жидкости, регистрировалось 100–500 времен ожидания событий кристаллизации  $\tau$ , по которым определялось среднее время жизни  $\overline{\tau}$  метастабильной системы. При заданном объеме системы *V* частота зародышеобразования *J* связана с  $\overline{\tau}$  соотношением  $J = (\overline{\tau}V)^{-1}$  [22]. Для систем, содержащих от нескольких тысяч до нескольких миллионов взаимодействующих частиц, метод позволяет рассчитать частоту зародышеобразования в интервале от 10<sup>31</sup> до 10<sup>34</sup> с<sup>-1</sup> м<sup>-3</sup>.

Для продвижения в область более низких (до  $10^{20} \text{ c}^{-1} \text{ m}^{-3}$ ) значений *J* использован метод ВПП [25]. В рамках данного подхода фазовое пространство исследуемой системы делится конечным числом непересекающихся поверхностей, задаваемых параметром порядка  $\lambda$ . В качестве такого параметра использовался размер наибольшего кристаллического зародыша, который рассчитывался по методике, описанной в работах [23–25]. Если в некотором (метастабильном) состоянии параметр  $\lambda = \lambda_0$ , а в конечном (двухфазном)  $\lambda = \lambda_n$ , то частота нуклеации

$$J = J_0 \prod_{i=0}^{n-1} P(\lambda_{i+1} | \lambda_i), \qquad (10)$$

где  $J_0 = N_0/(tV)$  – частота перехода системы через поверхность  $\lambda_0$ ,  $N_0$  – число пересечений по-

верхности  $\lambda_0$  в направлении возрастания параметра порядка за время *t*,  $P(\lambda_{i+1}|\lambda_i)$  – вероятность того, что система, вышедшая из исходного состояния и достигшая поверхности  $\lambda_i$ , далее пересечет поверхность  $\lambda_{i+1}$ , а не вернется в исходное состояние.

Наряду с частотой зародышеобразования метод ВПП позволяет определить число частиц в критическом зародыше. Для этого рассчитывалась вероятность перехода системы с поверхности  $\lambda_i$  в конечное состояние

$$P_n(\lambda_i) = P(\lambda_n | \lambda_i) = J_0 \prod_{j=i}^{n-1} P(\lambda_{j+1} | \lambda_j).$$
(11)

Значение параметра порядка  $\lambda_i = \lambda_*$ , при котором  $P_n(\lambda_*) = 0.5$ , определяет число частиц в критическом зародыше  $n_*$ .

В методе внедрения зародыша [26] после удаления из переохлажденной жидкости части частиц на их место помещался сферический кристаллический ГЦК-кластер. Между внедренным кластером и жидкой фазой оставалась пустая прослойка толщиной о. Частицы внедренного кластера были неподвижны (это достигалось приписыванием им нулевой скорости и существенно большей массы, чем частицам жидкости). В результате теплового движения частиц жидкой фазы происходило формирование межфазного слоя. После этого удержание частиц внедренного кластера отключалось, и микродвухфазная система приходила к состоянию начального локального равновесия. Фазовая принадлежность частиц определялась так, как это описано в работах [28, 29]. После разделения частиц на кристалло- и жидкоподобные рассчитывался размер кристаллического кластера. В методе внедрения, ввиду малости исследуемых переохлаждений  $(J < 10^{15} \text{ c}^{-1} \text{ м}^{-3})$ , вероятность спонтанного возникновения еще одного зародыша, помимо внедренного, близка к нулю. Для определения состояния, при котором внедренный кластер является критическим зародышем, для нескольких значений температуры регистрировалось число частиц в кластере и рассчитывалась вероятность его роста. Если при некоторой температуре Т<sub>\*</sub> эта вероятность равнялась 0.5, то отвечающий ей кристаллический кластер, содержащий n<sub>\*</sub> частиц, считался критическим зародышем.

Знание температуры  $T_*$  и давления в переохлажденной жидкости, а также числа частиц в кластере позволяет из условия вещественного равновесия критический зародыш—жидкость определить плотность  $\rho_*$ , давление  $p_*$  в зародыше и его радиус  $R_*$ . Из условия механического равновесия рассчитывалась эффективная свободная поверхностная энергия.

## 4. МОДЕЛЬ И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Эффективная свободная поверхностная энергия кристаллических зародышей рассчитана для систем, содержащих от 2048 до 500000 ЛД-частиц. Радиус обрезания потенциала Леннарда—Джонса принимался равным 6.78 $\sigma$ . Параметры потенциала  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , масса частицы *m* и постоянная Больцмана  $k_{\rm B}$  использовались для приведения рассчитываемых величин к безразмерному виду. Единица температуры —  $\varepsilon/k_{\rm B}$ , давления —  $\varepsilon/\sigma^3$ , плотности —  $1/\sigma^3$ , времени —  $(m/\varepsilon)^{1/2} \sigma$ , частоты нуклеации —  $(\varepsilon/m)^{1/2}/\sigma^4$ . Далее все величины приводятся в безразмерном виде.

Частицы размещались в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Расчеты проводились по четырем изобарам p = 6.912, 3.6, 0.0, -0.995 и трем изотермам T = 0.865, 0.7, 0.55.

МД-моделирование выполнялось в программе LAMMPS [30]. Использовались *NVE-*, *NVT-* и *NPT*-ансамбли. В *NVT-* и *NPT*-ансамблях температура поддерживалась постоянной с помощью стохастического термостата Басси и др. [31]. При интегрировании уравнений движения частиц применялся скоростной алгоритм Верле [32]. Шаг интегрирования по времени составлял  $\Delta t =$ = 0.002318132.

Программный код реализации метода ВПП разработан на основе пакета SSAGES 0.8.3. [33]. Моделирование этим методом выполнялось в *NVT*-ансамбле. Число частиц в модели N = 5324.

Метод внедрения реализован в *NPT*-ансамбле. Число частиц жидкой фазы составляло от 32000 до 100000. Внедряемые кластеры содержали от 150 до 10000 частиц. При заданной температуре вероятность роста кластера определялась по 200 МД-запускам.

Область исследованных параметров состояния представлена на фазовой диаграмме ЛД-системы, где показаны линия плавления, спинодаль растянутой (перегретой) жидкости, а также характерные точки — тройная, критическая и конечная точка линии плавления (рис. 1).

Рассчитанные методами СВЖ и ВПП температурные зависимости частоты кристаллизации переохлажденной ЛД-жидкости при четырех значениях давления показаны на рис. 2. Там же приведены данные метода внедрения кластера. В этом случае частота зародышеобразования рассчитывалась по уравнению (4) с использованием значе-



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма ЛД-системы: DK – линия плавления, CF – спинодаль растянутой жидкости, C – критическая точка,  $T_t$  – тройная точка, K – конечная точка линии плавления. Темные точки – метод СВЖ, светлые – ВПП, черно-белые – внедрения. Штриховые линии – линии достижимого переохлаждения, отвечающие частоте нуклеации  $J = 10^{-200}$  (1) и  $J = 10^{-6}$  (2).

ний работы образования критического зародыша, полученных в ходе моделирования.

Рис. 3 иллюстрирует барическую зависимость частоты зародышеобразования при трех фиксированных значениях температуры.

На рис. 2 и 3 данные МД-моделирования сопоставляются с расчетами по КТЗ (уравнение (4)) в макроскопическом приближении ( $\gamma_e = \gamma_{\infty}$ ), т.е. без учета зависимости эффективной свободной поверхностной энергии от размера зародыша. Использованы значения  $\gamma_{\infty}$  из работы [34]. Методика МД-расчетов предэкспоненциального множителя (коэффициент диффузии зародышей  $D_*$ , неравновесный фактор Зельдовича  $Z_*$ ) подробно описана в наших работах [35, 36]. Как следует из рис. 2 и 3, при высоких значениях температуры, давления и частоты зародышеобразования имеет место существенное рассогласование (до 5 порядков по *J*) между данными МД-моделирования и КТЗ.



**Рис. 2.** Температурная зависимость логарифма частоты кристаллизации переохлажденной ЛД-жидкости при p = 6.912 (1), 3.6 (2), 0.0 (3), -0.995 (4). Темные точки – метод СВЖ, светлые – ВПП, черно-белые – внедрения. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые, штриховые – КТЗ.

## 5. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ОТ РАДИУСА КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРЫВА

Результаты МД-моделирования спонтанной кристаллизации переохлажденной ЛД-жилкости позволяют оценить эффективную свободную поверхностную энергию кристаллических зародышей. В методах СВЖ и ВПП из уравнения (4) по данным о частоте зародышеобразования определялась работа образования кристаллического зародыша. Далее из условия вещественного равновесия зародыш-жидкость с использованием уравнений состояния жидкой и кристаллической фаз [37, 38] находились давление  $p_*$  и плотность ρ<sub>\*</sub> в критическом зародыше, из уравнения (3) – эффективная свободная поверхностная энергия  $\gamma_{\rm e}$  и радиус критического зародыша  $R_{*}$ . В методе ВПП значения у могли быть также получены привлечением данных о числе частиц в критическом кластере n<sub>\*</sub>.

В методе внедрения зависимость γ<sub>e</sub> от кривизны поверхности разрыва определялась из условия механического равновесия по данным о числе частиц в критическом зародыше и давлении внутри него.



**Рис. 3.** Частота кристаллизации переохлажденной ЛД-жидкости как функция давления в жидкости при T = 0.865 (1), 0.7 (2), 0.55 (3). Темные точки – метод СВЖ [20], светлые – ВПП. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые, штриховые – КТЗ.

Эффективная свободная поверхностная энергия критических зародышей кристаллической фазы как функция кривизны поверхности разрыва при условии постоянства давления в жидкой фазе или температуры представлена, соответственно, на рис. 4 и 5. Сплошные линии — результат аппроксимации этих данных уравнением (9). Полученные при аппроксимации параметры этого уравнения приводятся на рис. 6.

При p < 6 искривление межфазной границы кристалл-жидкость в условиях постоянства давления в жидкой фазе сопровождается незначительным повышением  $\gamma_e$ , которое затем быстро сменяется его снижением. На рис. 4 штриховыми линиями показаны значения эффективной свободной поверхностной энергии на плоской межфазной границе, отвечающие температуре, при которой кристаллический кластер данного размера является критическим зародышем. С увеличением переохлаждения жидкости (с понижением R) рост расхождения между  $\gamma_{e}(R)$  и  $\gamma_{\infty}$  сменяется его снижением. В области низких давлений (р = 0.0 и -0.995) величина ү∞ определена только при значениях температуры выше температуры конечной точки линии плавления  $T_K = 0.529$  [39]. Однако это не исключает существования свободной поверхностной энергии на искривленной поверхности разрыва и при  $T < T_{K}$ .

В изотермических условиях (рис. 5) увеличение кривизны поверхности разрыва сопровождается более резким возрастанием эффективной  $\gamma_e, \epsilon/\sigma^2$ 



Рис. 4. Эффективная свободная поверхностная энергия кристаллических зародышей как функция кривизны поверхности разрыва при давлении в жидкости p = 6.912 (*I*), 3.6 (*2*), 0.0 (*3*), -0.995 (*4*). Темные точки – метод СВЖ, светлые – ВПП, черно-белые – внедрения. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые, штриховые – эффективная свободная поверхностная энергия на плоской межфазной границе, отвечающая температуре, при которой кристаллическим зародышем [10].

свободной поверхностной энергии, чем в изобарических. Наличие максимума на зависимости  $\gamma_e(R)$  характерно для всех исследованных температур. Рост температуры приводит к увеличению рассогласований в значениях  $\gamma_e(R)$  и  $\gamma_{\infty}$  в области средних радиусов кривизны зародышей. По мере понижения температуры максимум на зависимости  $\gamma_e(1/R)$  перемещается в область больших радиусов кривизны поверхности разрыва, расхождения между  $\gamma_e(R)$  и  $\gamma_{\infty}$  уменьшаются и при R < 2.5 (T = 0.55) значения  $\gamma_e(R)$  становятся меньше, чем на плоской межфазной границе.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы представили результаты МД-моделирования спонтанной кристаллизации переохлажденной ЛД-жидкости. Методами СВЖ, ВПП и внедрения рассчитаны основные характеристики процесса зародышеобразования: частота зародышеобразования, размер критического зародыша, коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров и т.д. Расчеты проведе-



Рис. 5. Эффективная свободная поверхностная энергия кристаллических зародышей как функция кривизны поверхности разрыва при T = 0.865 (1), 0.7 (2), 0.55 (3). Темные точки — метод СВЖ [20], светлые — ВПП. Сплошные линии — аппроксимирующие кривые, штриховые — эффективная свободная поверхностная энергия на плоской межфазной границе при заданных температурах [10].

ны в широких интервалах температуры и давления, включая его отрицательные значения, по нескольким изотермам и изобарам. Сопоставление полученных данных с КТЗ в макроскопическом приближении, т.е. без учета зависимости свободной поверхностной энергии кристаллических зародышей от их размера, выявило систематическое расхождение результатов теории и моделирования. В предположении, что выявленные рассогласования связаны с кривизной поверхности разрыва зародыш-жидкость, из КТЗ по данным моделирования определена эффективная свободная поверхностная энергия кристаллических зародышей критического размера. Установлено, что при постоянстве как температуры, так и давления в жидкой фазе (если *p* < 6) рост кривизны поверхности разрыва сопровождается ростом эффективной свободной поверхностной энергии кристаллических зародышей. В изобарическом процессе это возрастание примерно на порядок меньше, чем в изотермических условиях. При больших переохлаждениях (пересжатиях) рост эффективной свободной поверхностной энергии сменяется ее снижением, и вблизи значений температуры, близких к температуре конечной точки линии плавления (отрицательные давления),  $\gamma_e(R) < \gamma_{\infty}$ .



**Рис. 6.** Барическая (а) и температурная (б) зависимости параметров уравнения (9)  $\delta_{\infty}$  (*1*) и  $\alpha_{\infty}$  (*2*).

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00276).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Volmer M., Weber A.* // Z. Phys. Chem. 1926. Bd. A119. № 1. C. 277.
- 2. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
- Turnbull D., Fisher J.C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 71.
- Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
- 5. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 758.
- Fisher M.P.A., Wortis M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6252.
- Block B.J., Das S.K., Oettel M., Virnau P., Binder K. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. 154702.
- 8. Байдаков В.Г., Скрипов В.П. // ЖФХ. 1982. Т. 56. С. 818.
- Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. 17. P. 8594.
- 10. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
- Irving J.H., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950.
   V. 18. P. 817.
- Blokhuis E.M., Bedeaux D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 3576.
- Cheng B., Ceriotti M. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 231102.
- 14. Schmelzer J.W.P., Abyzov A.S., Ferreira E.B., Fokin V.M. // Int. J. Appl. Glass Sci. 2019. V. 10. № 1. P. 57.
- 15. *Ландау Л.Д*. О равновесной форме кристаллов. Собрание трудов. Т. 2. М.: Наука, 1969. С. 119.
- 16. Herring C. // Phys. Rev. 1951. V. 82. 1. P. 87.
- 17. *Koβ P., Statt A., Virnau P., Binder K.* // Phys. Rev. E. 2014. V. 96. 042609.

- 18. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
- Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 515.
- Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. // Phys. Rev. E. 1999.
   V. 59. P. 469.
- 21. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh., Chernykh G.G. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 011603.
- 22. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Нау-ка, 1972.
- 23. Bolhuis P.G., Chandler D., Dellago C., Geissker P.L. // Ann. Rev. Phys. Chem. 2002. V. 53. P. 291.
- 24. Van Erp T.S., Moroni D., Bolhuis P.G. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 7762.
- 25. Allen R.J., Valeriani C., ten Wolde P.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. 463102.
- Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C., Sanz E. // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. 194709.
- 27. *Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C., Sanz E.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. 034501.
- ten Wolde P.R., Ruiz-Montero M.J., Frenkel D. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 9932.
- 29. Lechner W., Dellago C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. 114707.
- 30. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
- Bussi G., Donadio D., Parrinello M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 014101.
- 32. Verlet L. // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98.
- 33. *Sidky H., Colón Y.J., Helfferich J. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. 044104.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipeev A.O. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 224703.
- 35. Байдаков В.Г., Проценко С.П. // Докл. АН. 2004. Т. 394. С. 752.
- Baidakov V.G., Tipeev A.O. // J. Chem. Phys. 2012.
   V. 136. 074510.
- 37. Байдаков В.Г., Проценко С.П. // ЖЭТФ. 2006. Т. 103. С. 1014.
- 38. Болтачев Г.Ш., Байдаков В.Г. // ТВТ. 2003. Т. 41. С. 314.
- Baidakov V.G., Protsenko S.P. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. 015701.