

# УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ В ПРОСТОЙ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ (МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ) (ОБЗОР)

© 2022 г. В. Г. Байдаков\*

*Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук,  
Амундсена 107А, Екатеринбург, 620016 Россия  
\*e-mail: baidakov@ipuran.ru*

Поступило в редакцию 15 февраля 2022 г.

После доработки 15 февраля 2022 г.

Принято к печати 10 марта 2022 г.

В обзоре представлены результаты молекулярно-динамического моделирования метастабильных состояний в системах леннард-джонсовских частиц. Обсуждаются границы существования метастабильных фаз жидкости, газа, кристалла и их сосуществования на плоской разделяющей поверхности. Данные по кинетике флуктуационного образования новой фазы в перегретой и переохлажденной жидкости, перегретом кристалле анализируются в рамках классической теории зародышеобразования. Устанавливаются особенности в поведении устойчивости метастабильных фаз. Материал в значительной степени основан на работах автора с учениками.

**Ключевые слова:** метастабильное состояние, молекулярная динамика, классическая теория зародышеобразования, спинодаль, бинодаль

**DOI:** 10.31857/S0044460X22040035, **EDN:** RNLBGC

1. Введение	578
2. Устойчивость метастабильных фаз	579
3. Термодинамика и кинетика зародышеобразования	584
4. Заключение	593

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одно из проявлений сил межмолекулярного взаимодействия состоит в том, что в системе большого числа частиц происходит фазовый переход первого рода и в ней возможно равновесное сосуществование фаз. Нарушение равновесия между двумя сосуществующими фазами связано с отно-

сительным снижением устойчивости одной из них при сохранении обеими фазами внутренней устойчивости к малым возмущениям параметров состояния. Отдельно взятая фаза как бы не имеет чувствительного индикатора на переход через линию равновесия с другой фазой. Это делает возможным вторжение одной фазы «на поле существования» другой, где она является метастабильной.

Предполагается, что область существования метастабильной фазы ограничена и при некотором пересыщении она теряет восстановительную реакцию на бесконечно малые возмущения, т. е. становится абсолютно неустойчивой. Эта граница известна как граница существенной неустойчивости фазы или спинодаль.

Линия фазового равновесия разграничивает на термодинамической поверхности однородной системы области стабильных и метастабильных состояний и является границей абсолютной устойчивости фазы [1].

Распад метастабильной системы начинается с флуктуационного возникновения в ее отдельных «точках» малых вкраплений со свойствами конкурирующей фазы – зародышей. Появление зародыша связано с преодолением энергетического барьера, высота которого определяет работу по формированию критического зародыша – минимального по размерам жизнеспособного новообразования.

Эволюция зародышей описывается классической теорией зародышеобразования, которая основана на фундаментальных физических представлениях [2, 3]. В этом смысле теория универсальна, т. е. применима к жидкой, газообразной и кристаллической фазам. Критические зародыши рассматриваются в теории как макроскопические образования.

Экспериментальные исследования метастабильных фаз ограничены сравнительно низкими пересыщениями [4–8]. Это связано как с невозможностью полностью избавиться от посторонних (гетерогенных) включений в системе, так и с конечным временем ее жизни.

Новые возможности в изучении фазовой метастабильности открывают методы компьютерного моделирования и, в первую очередь, метод молекулярной динамики [9, 10]. Малые размеры молекулярно-динамических моделей и гарантированная «чистота» системы позволяют осуществлять глубокие заходы в метастабильную область, которые пока не могут быть реализованы в натурном эксперименте.

В данном обзоре представлены результаты молекулярно-динамического моделирования метастабильных состояний жидкости, газа и кристалла в

системах ограниченного числа частиц, взаимодействия между которыми описываются парно-аддитивным потенциалом Леннарда–Джонса [11]

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между двумя частицами, параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  характеризуют энергию дисперсионного взаимодействия между частицами и их размер. Наряду с постоянной Больцмана  $k_B$  и массой частицы  $m$  параметры  $\sigma$  и  $\varepsilon$  используются для приведения рассчитываемых при молекулярно-динамическом моделировании величин в безразмерном виде. Далее все величины, если явно не указана их размерность, представляются как безразмерные. Для аргона  $\sigma = 0.3405$  нм,  $\varepsilon/k_B = 119.8$  К,  $m = 6.6336 \times 10^{-26}$  кг.

## 2. УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

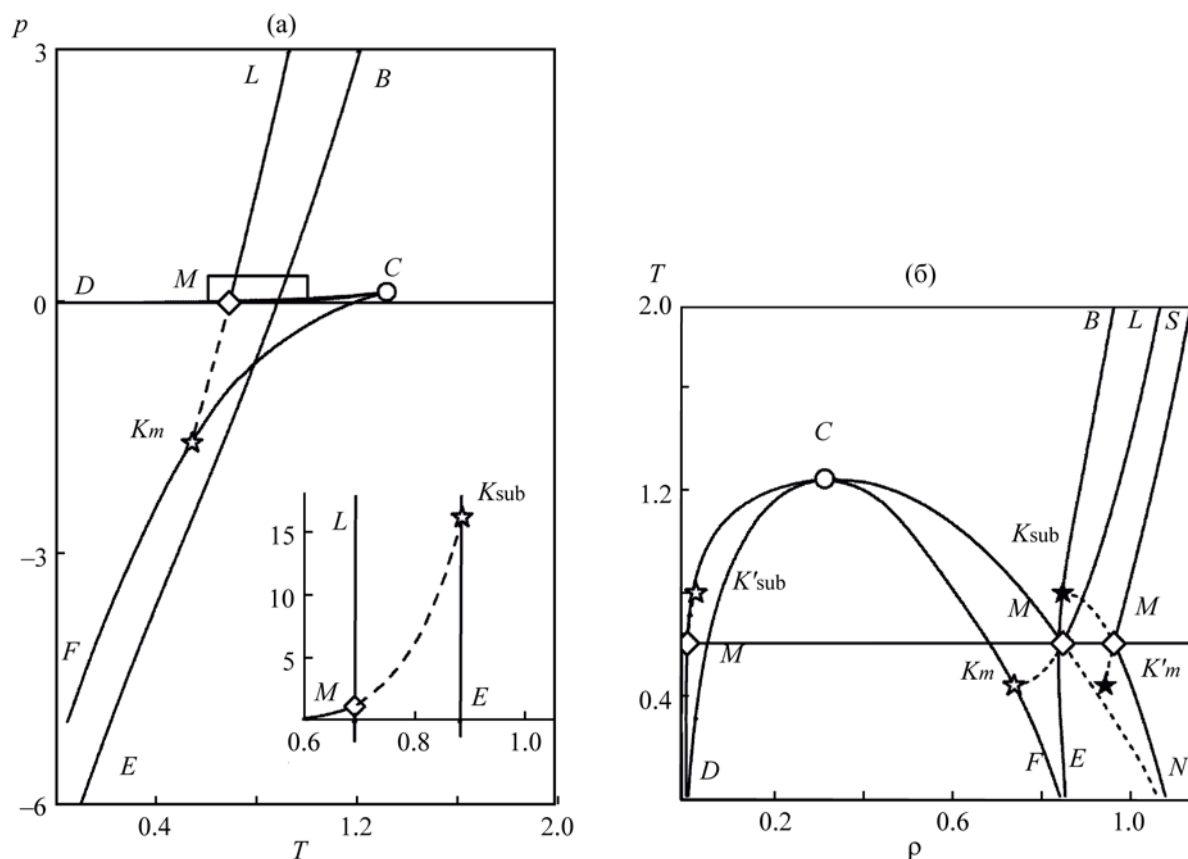
Фазовая диаграмма однокомпонентной леннарда-джонсоновской системы в координатах давление–температура и температура–плотность представлена на рис. 1. Параметры критической точки леннарда-джонсоновской системы:  $T_c = 1.332$ ,  $p_c = 0.1371$ ,  $\rho_c = 0.3111$ , тройной точки:  $T_t = 0.692$ ,  $p_t = 0.0012$ ,  $\rho_{t,l} = 0.847$ ,  $\rho_{t,g} = 0.0018$  [12].

Термодинамика определяет границу существенной неустойчивости метастабильной фазы – спинодаль, условиями [1, 4]

$$-\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = (v\beta_T)^{-1} = 0, \quad -\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{C_p} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $v = 1/\rho$  – удельный объем,  $\beta_T$  – изотермическая сжимаемость,  $s$  – энтропия,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении. Перейдем к рассмотрению границ существенной неустойчивости метастабильных фаз в леннарда-джонсоновской системе.

**Перегретая (растянутая) жидкость и пересыщенный пар.** В молекулярно-динамических моделях глубина захода в метастабильную область, а, следовательно, и диапазон состояний, где могут быть рассчитаны термодинамические параметры, ограничен спонтанным зародышеобразованием – границей достижимого пересыщения (см. далее). Поэтому определение спинодали всегда связано



**Рис. 1.** Проекция линий фазовых равновесий  $p, T$  (а) и  $T, \rho$  (б) и их метастабильных продолжений (штриховые линии). Спинодали перегретого кристалла  $BE$ , растянутой жидкости  $CF$  и пересыщенного пара  $CD$ ;  $C$  – критическая точка;  $K_m$  – конечная точка метастабильного продолжения линии плавления;  $K_{sub}$  – конечная точка метастабильного продолжения линии сублимации;  $M$  – тройная точка.

с экстраполяцией коэффициентов устойчивости, входящих в условия (2), за эту границу. Расчеты  $p, \rho, T$  – параметров леннард-джонсоновского флюида показали, что на плоскости  $p, T$  изохоры жидкости и газа как в стабильной, так и метастабильной областях близки к прямым линиям [13]. Это облегчило построение единого для стабильных и метастабильных фаз уравнения состояния, из которого, согласно условиям (2), и определялась спинодаль.

В переменных  $p, T$  огибающая изохор есть спинодаль [4]. Данное свойство изохор, с учетом близости их к прямым линиям, позволяет при определении положения спинодали использовать также графический метод.

Спинодали перегретой (растянутой) жидкости  $CF$  и пересыщенного пара  $CD$  сливаются в критической точке, где на плоскости  $p, T$  они име-

ют общую касательную – критическую изохору (рис. 1). При  $T < 1.18$  спинодаль жидкости находится в области отрицательных давлений. В координатах  $T, \rho$  для спинодали, как и бинодали, в первом приближении выполняется правило прямолинейного диаметра: полусумма плотностей жидкости и пара для изотермических состояний – линейная функция температуры.

Вблизи спинодали высок уровень флуктуаций плотности и энергии. Согласно термодинамической теории устойчивости [4], теряя восстановительную реакцию на бесконечно малые изотермические возмущения плотности, энергии, перегретая жидкость и пересыщенный пар на спинодали устойчивы по отношению к адиабатическим изменениям параметров состояния. Результаты молекулярно-динамического моделирования

[12] подтверждают конечные значения адиабатической сжимаемости  $\beta_s = (\partial v / \partial p)_s / v$  и изохорной теплоемкости  $C_v = T(\partial s / \partial T)_v$  на спинодалях жидкости и газа.

В двухкомпонентной системе жидкость–пар потере механической устойчивости предшествует развитие диффузионной неустойчивости [14]. Последнее означает, что бесконечно малые возмущения концентрации раствора усиливаются реакцией самой системы. Если принять мольную долю какого-то из компонентов раствора  $x$  в качестве независимого параметра, то граница диффузионной неустойчивости – диффузионная спинодаль определяется условием

$$\left( \frac{\partial \Delta \eta}{\partial x} \right)_{p,T} = 0, \quad (3)$$

где  $\Delta \eta = \eta_2 - \eta_1$  – разность химических потенциалов компонентов смеси.

Механическая спинодаль двухкомпонентной системы – линия, на которой  $(\partial p / \partial v)_{T,x} = 0$ , «вложена» в диффузионную спинодаль и, в общем случае, не имеет с ней точек контакта. В пределах  $x \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 1$  диффузионная и механическая спинодали сливаются. Как и спинодаль однокомпонентной системы, диффузионная спинодаль бинарного раствора обладает свойством огибающей [15]. На плоскости  $p, T$  диффузионная спинодаль является огибающей семейства изохор и адиабат, продолженных в метастабильную область, при условии  $\Delta \eta = \text{const}$ . Точка возврата существует и у механической спинодали раствора, но она не совпадает с критической точкой.

**Переохлажденная жидкость.** Любой фазовый переход первого рода предполагает существование метастабильных состояний. Однако, наличие спинодали не вытекает из факта метастабильности фазы. Расчеты  $p, \rho, T$  – свойств леннард-джонсовской жидкости в окрестности фазового перехода жидкость–кристалл свидетельствует [12], что, при приближении к линии плавления и заходе в область переохлажденных состояний, изотермическая сжимаемость жидкости не повышается, а снижается. Это говорит о росте ее термодинамической устойчивости. Анализируя поведение изохор жидкости на плоскости  $p, T$  вблизи линии

фазового перехода жидкость–кристалл авторы [16] обратили внимание на то, что их метастабильные продолжения не образуют сходящийся пучок кривых. При таком ходе изолиний  $v = \text{const}$  огибающей здесь существовать не может, т. е. граница, определяемая условиями (2) – термодинамическая спинодаль, у однокомпонентной переохлажденной жидкости отсутствует. Отсутствие спинодали у переохлажденной жидкости может быть связано с той же фундаментальной причиной, которая обуславливает отсутствие критической точки фазового равновесия жидкость–кристалл и невозможность непрерывного перехода между ними [17].

В работе [18] было высказано предположение, что переохлажденная жидкость проявляет неустойчивость не относительно длинноволновых, термодинамических возмущений плотности, а относительно возмущений с длиной волны порядка межмолекулярного расстояния, т. е. для образования регулярной структуры из нерегулярной достаточно локальных перестроек частиц. Авторы оценили температуру потери устойчивости переохлажденного жидкого аргона при атмосферном давлении значением 64 К (0.534 безразмерных единиц).

Условие механической устойчивости изотропной фазы по отношению к возмущениям произвольной длины волны  $\lambda = 2\pi/q$ , где  $q$  – волновое число, имеет вид [19]

$$\beta_T^{-1}(q) = \frac{\rho k_B T}{S(q)} > 0. \quad (4)$$

Здесь  $\beta_T^{-1}(q)$  – коротковолновая упругость,  $S(q)$  – статический структурный фактор.

Понижение температуры жидкости сопровождается повышением первого пика в структурном факторе  $S(q=q_1)$ , что свидетельствует о росте интенсивности флуктуаций с длиной волны порядка межмолекулярных расстояний [20]. Таким образом, в отличие от термодинамической (длинноволновой) упругости жидкости  $\beta_T^{-1} = \beta_T^{-1}(0)$ , которая растет по мере приближения к линии плавления и с заходом в область переохлажденных состояний, коротковолновая упругость  $\beta_T^{-1}(q_1)$  понижается (рис. 2).

Реакция системы на воздействия, зависящие от времени, определяется динамикой ее коллектив-

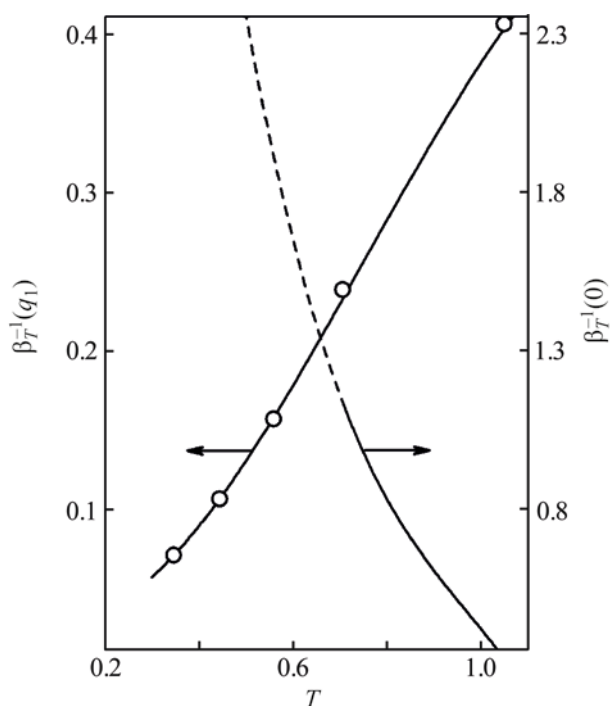


Рис. 2. Длинноволновая  $\beta_T^{-1}(0)$  и коротковолновая  $\beta_T^{-1}(q_1)$  упругость переохлажденной жидкости.

ных мод. Если с изменением термодинамического состояния появляется возбуждение, частота которого понижается (мягкая мода), то это может свидетельствовать о приближении системы к границе динамической устойчивости.

Для выявления такой границы в переохлажденной леннард-джонсоновской жидкости при молекулярно-динамическом моделировании был рассчитан динамический структурный фактор  $S(q, \omega)$  [20]. Установлено, что изобарическое ( $p = 0$ ) охлаждение жидкости сопровождается уменьшением полуширины квазиупругого пика  $S(q_1, \omega)$  (частоты коллективной моды  $\Gamma_{q_1}$ ). До температуры  $T = 0.555$  [минимальное значение температуры, при которой  $S(q_1, \omega)$  мог быть рассчитан] частота  $\Gamma_{q_1}$  отлична от нуля. Значения  $\Gamma_{q_1}$ , полученные по данным о  $S(q_1)$  в приближении Патакэ–Сингви [21], хорошо согласуются с найденными из  $S(q_1, \omega)$ .

При низких температурах многие переохлажденные жидкости стеклуются. Стеклование сопровождается ростом времени релаксации и должно приводить к не менее сильному понижению полуширины квазиупругого пика  $S(q_1, \omega)$ , чем непре-

рывный переход жидкой фазы к кристаллической упорядоченности [18].

**Перегретый кристалл.** Характерной особенностью твердого тела, отличающей его от изотропной среды, является существование в нем не только объемных, но и сдвиговых упругих напряжений [22]. Это приводит к тому, что твердые тела по-разному реагируют на бесконечно малые однородные и неоднородные возмущения плотности и можно говорить о границах существенной неустойчивости кристалла по отношению к каждому из этих возмущений. В ряде работ, только часть которых мы отметим здесь [23–25], была введена иерархия феноменологических критериев устойчивости перегретой (растянутой) кристаллической фазы.

Явный вид условий устойчивости кристалла зависит от его симметрии. Состояние кубического кристалла, находящегося под гидростатическим давлением, будет устойчивым относительно однородных деформаций, если выполнены условия [26]:

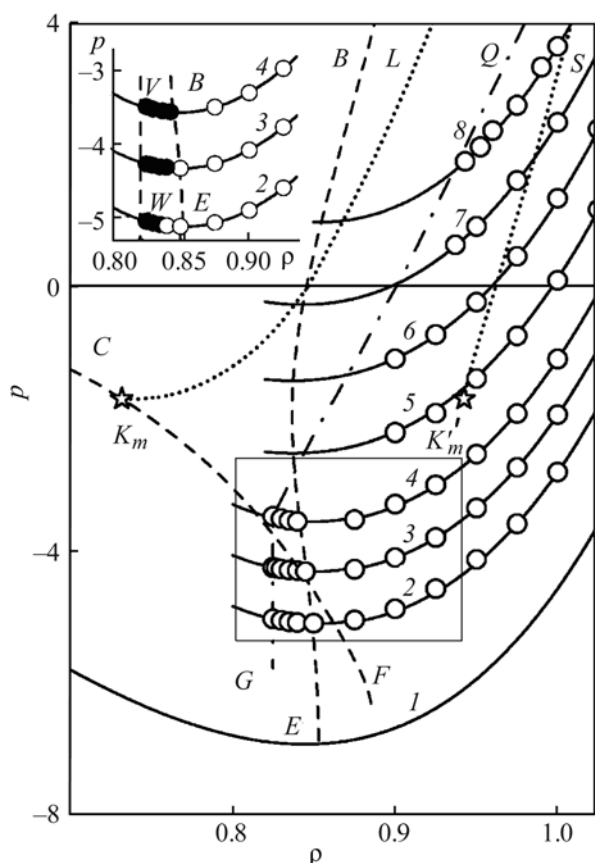
$$\begin{aligned} K_T &= (\tilde{c}_{11} + 2\tilde{c}_{12})/3 > 0; \\ \mu' &= (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12})/2 > 0; \\ \mu &= \tilde{c}_{44} > 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $K_T$  – изотермический модуль всестороннего сжатия,  $\mu$ ,  $\mu'$  – модули простого и тетрагонального сдвигов,  $\tilde{c}_{11}$ ,  $\tilde{c}_{12}$ ,  $\tilde{c}_{44}$  – эффективные упругие постоянные, функции температуры и давления.

Граница существенной неустойчивости кристалла определяется первым обратившимся в нуль модулем упругости. Нарушение первого критерия в уравнении (5), связанного с объемной деформацией, обычно называют спиноподобной неустойчивостью. Когда  $\mu = 0$ , кристалл теряет свою устойчивость в результате простого сдвига вдоль одного из направлений симметрии с сохранением объема. Третий вид неустойчивости, если  $\mu' = 0$ , известен как борновская неустойчивость. Изотропное упругое твердое тело устойчиво, если  $K > 0$ ,  $\mu > 0$  [22].

Деформации и напряжения в твердом теле, вызываемые тепловым молекулярным движением, как правило, неоднородны. Пространственно однородные и неоднородные флуктуации плотности определяются разными модулями упругости. Если





**Рис. 3.** Изотермы давления ГЦК кристалла при  $T$  0 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.55 (5), 0.7 (6), 0.85 (7), 1.0 (8).  $LK_m$  и  $SK'_m$  – ветви линии плавления; спинодали растянутой жидкости  $CF$  и кристалла  $BE$ ;  $QG$  – граница предельного растяжения кристалла;  $VW$  – граница существенной неустойчивости относительно неоднородных деформаций, определяемая условием  $K_T[100] = 0$ ;  $K_m$  – конечная точка линии плавления.

при однородных деформациях это модуль всестороннего сжатия  $K_T$ , то при неоднородных – модуль одностороннего сжатия  $\tilde{K}_T$ , зависящий от направления деформации.

Для главных направлений кристалла с гранцентрированной кубической структурой (ГЦК) [27]:

$$\begin{aligned}\tilde{K}_T[100] &= K_T + 4\frac{\mu'}{3}; \\ \tilde{K}_T[110] &= K_T + 4\frac{\mu'}{3} + \mu, \\ \tilde{K}_T[111] &= K_T + \frac{\mu}{3}.\end{aligned}\quad (6)$$

Таким образом, в анизотропном кристалле в длинноволновом пределе при  $K_T = 0$ , когда  $\mu > 0$  и  $\mu' > 0$ , пространственно неоднородные флуктуации плотности конечны.

В случае изотропного твердого тела неоднородные изменения плотности не зависят от направления деформации и определяются модулем одностороннего сжатия

$$\tilde{K}_T = K_T + \frac{4}{3}\langle\mu\rangle, \quad (7)$$

где  $\langle\mu\rangle$  – сдвиговой модуль изотропного тела.

На рис. 3 представлены результаты расчета давления в леннард-джонсоновском ГЦК кристалле по изотермам [28]. Последняя точка на каждой изотерме отвечает плотности, ниже которой время жизни метастабильного кристалла уже было недостаточно для определения давления.

При температурах  $T \leq 0.55$  достигнуты спиновальные состояния, где модуль  $K_T$  равен нулю. Кристалл сохраняет свою устойчивость и при плотностях ниже спиновальных.

Результаты молекулярно-динамического расчета свойств кристалла  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  аппроксимированы локальным уравнением состояния [12]. При  $T \leq 0.7$  плотность на спинодали практически не зависит от температуры. Найденные через эффективные упругие постоянные модули упругости ГЦК кристалла свидетельствуют о том, что при низких температурах ( $T \leq 0.55$ ) и отрицательных давлениях первой проявляется неустойчивость относительно однородных объемных деформаций  $K_T = 0$ , а при высоких – борновская неустойчивость [24], связанная с тетрагональным сдвигом ( $\mu' = 0$ ).

Из трех главных направлений леннард-джонсоновского ГЦК кристалла первым обращается в нуль модуль  $\tilde{K}_T[100]$ . Когда  $T \leq 0.55$ , это происходит за спинодалью (ввиду конечного значения на спинодали модуля  $\mu'$ ).

**Метастабильные фазовые равновесия.** Термодинамика запрещает равновесное сосуществование стабильной и метастабильной фаз на плоской границе раздела, но нет запрета на сосуществование двух метастабильных фаз. Последнее означает, что в однокомпонентной системе каждая из линий фазового равновесия (бинодаль) может быть продолжена за тройную точку, где со-

существующие фазы метастабильны. На опыте метастабильное продолжение линии плавления льда прослежено до давления  $-24$  МПа [29]. При больших удалениях от тройной точки измерено поверхностное натяжение на границе переохлажденная жидкость–пересыщенный пар [30]. Как и в случае отдельной метастабильной фазы, возникает вопрос о границах существования метастабильных фазовых равновесий. По одному из сценариев линия плавления в пределе  $T \rightarrow 0$  беспрепятственно достигает нулевой изотермы [31]. Согласно другому, обсуждаемому на примере соединения GaSb [32] и в модели однокомпонентной плазмы [33], линия плавления заканчивается на спинодали жидкой фазы.

При молекулярно-динамическом моделировании метастабильное продолжение линии насыщения прослежено до температуры  $T = 0.55$  [34]. Это на  $0.142$  безразмерные единицы меньше температуры тройной точки. На линиях плавления и сублимации заход за тройную точку были существенно меньше. Последнее связано со спецификой исследуемой модели и используемого алгоритма расчета [35]. Относительная свобода частиц кристаллической фазы в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз, и невозможность кристаллической решетки деформироваться в плоскости межфазной границы приводят к возникновению растягивающих напряжений, которые снимают фазовую метастабильность и не позволяют такой двухфазной системе далеко продвинуться за тройную точку.

В молекулярно-динамическом методе невозможен прямой расчет химического потенциала, свободной энергии. Однако, при моделировании достаточно просто определяются  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$  – параметры, внутренняя энергия. Аппроксимируя эти данные термическим и калорическим уравнениями состояния, можно рассчитать химические потенциалы сосуществующих фаз и найти параметры бинадали при больших удалениях от тройной точки.

Результаты расчета метастабильных продолжений линий фазовых равновесий жидкость–кристалл ( $MK_m$ ), кристалл–газ ( $MK_{sub}$ ) показаны на рис. 1 *штриховыми линиями*. В области отрицательных давлений метастабильное продолжение линии плавления «упирается» в спинодаль растянутой жидкости. Линия сублимации заканчивает-

ся на спинодали перегретого кристалла. Точка их встречи находится при достаточно низком давлении и не видна в масштабе рис. 1. На вставке эта часть фазовой диаграммы представлена в укрупненном виде.

Спинодаль является выделенной линией на термодинамической поверхности состояний, поэтому выделенной должна быть и точка встречи метастабильного продолжения линии фазового равновесия со спинодалью. Здесь, при отсутствии тождественности фаз, условия  $(\partial T/\partial p)_K = 0$ ,  $(\partial p/\partial p)_K = 0$  выполняются только для одной из ветвей линии фазового равновесия, той, что упирается в спинодаль. В конечной точке линии плавления  $T_{m,K} = 0.5286$ ,  $p_{m,K} = -1.7128$ ,  $\rho_{m,l,K} = 0.7374$ ,  $\rho_{m,cr,K} = 0.9423$  [36]. На линии сублимации:  $T_{sub,K} = 0.8874$ ,  $p_{sub,K} = 0.01624$ ,  $\rho_{sub,cr,K} = 0.8469$ ,  $\rho_{m,g,K} = 0.02125$  [12].

Низкотемпературное поведение линии насыщения качественно отлично от линии плавления. Ввиду отсутствия спинодали у переохлажденной жидкости метастабильное продолжение линии фазового равновесия жидкость–газ заканчивается на нулевой изотерме. Линия насыщения также имеет конечную точку, которая находится в стабильной области. Это критическая точка. Здесь точка встречи бинадали и спинодали жидкости совпадает с точкой встречи бинадали и спинодали газа, что приводит к тождественности фаз.

### 3. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Переход метастабильной фазы в стабильную термодинамически необратим и происходит в результате спонтанного образования и роста зародышей новой фазы. Жизнеспособными, т. е. способными к росту, являются зародыши, размер которых превышает некоторый критический.

Критический зародыш находится в состоянии неустойчивого равновесия с окружающей его средой. Если зародыш сферический, то условия его механического и вещественного равновесия имеют вид

$$p'_K - p = \frac{2\gamma}{r_K}, \quad (8)$$

$$\eta'(p'_K, T) = \eta(p, T), \quad (9)$$

где  $r_K$  – радиус поверхности натяжения критического зародыша,  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $\eta$  – химический потенциал. Величины со штрихом относятся к зародышу. Как поверхностное натяжение, так и давление в зародыше зависят от его размера.

Работа образования критического зародыша

$$W_K = \frac{1}{3}\gamma A_K = \frac{1}{2}V_K(p'_K - p) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(p'_K - p)}. \quad (10)$$

Здесь  $A_K = 4\pi r_K^2$ ,  $V_K = (4/3)\pi r_K^3$  – площадь поверхности и объем зародыша.

Определяя работу образования зародышей, термодинамика не описывает их эволюцию. Это задача кинетической теории. Созданная трудами плеяды ученых [2, 3, 37, 38] классическая теория зародышеобразования в стационарном случае определяет число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема метастабильной фазы за единицу времени – частоту зародышеобразования [3]

$$J = N_1 Z_K D_K \exp(-W_K/k_B T), \quad (11)$$

где  $N_1$  – число частиц в единице объема метастабильной фазы,  $Z_K$  – неравновесный фактор,  $D_K$  – коэффициент диффузии зародышей по размерам.

Неравновесный фактор  $Z_K$  дает относительное превышение числа переходов молекул из метастабильной фазы в критический зародыш над обратными переходами и связан с кривизной активационного барьера на его вершине [3, 4]. Коэффициент диффузии на вершине активационного барьера определяется скоростью изменения числа молекул в зародыше и условиями на границе растущего зародыша.

**Методы молекулярно-динамического моделирования зародышеобразования.** Широкие возможности в изучении зародышеобразования открывает метод молекулярной динамики. Малые размеры молекулярно-динамических моделей позволяют осуществить глубокий заход в область метастабильных состояний и получить информацию о термодинамике и кинетике зародышеобразования в тех ее частях, которые пока недоступны натурному эксперименту. Кроме того, становится

возможным определение формы, размеров, поверхностного натяжения и других параметров зародышей как флюидной, так и кристаллической фаз.

Работа Олдера и Вайнрайта [9] была первой, где в модели из нескольких десятков твердых сфер наблюдался переход из упорядоченной структуры в неупорядоченную. Сегодня, благодаря росту производительности компьютеров, становятся возможными молекулярно-динамические расчеты в моделях, которые содержат несколько миллиардов взаимодействующих частиц [39].

Не вдаваясь в детали, рассмотрим идейную сторону используемых сегодня подходов к моделированию зародышеобразования, которые можно разделить на методы прямого моделирования и методы, требующие введения некоторых дополнительных процедур в процесс интегрирования уравнений движения частиц. К числу прямых методов моделирования зародышеобразования относятся методы среднего времени жизни [4] и среднего времени первого перехода [40].

Метод среднего времени жизни основан на регистрации, при неизменных внешних условиях, времени ожидания появления в системе первого жизнеспособного зародыша  $\tau$ . Так как флуктуационное появление зародыша является случайным событием, то этот процесс характеризует среднее время ожидания  $\bar{\tau}$ . Частота зародышеобразования

$$J = (V \cdot \bar{\tau})^{-1}, \quad (12)$$

где  $V$  – объем системы.

В методе среднего времени первого перехода определяются времена, за которые зародыши новой фазы размером  $r_0$  ( $r_0 < r_K$ ) в процессе своего роста достигают размера  $r_1$  ( $r_1 > r_K$ ). Наряду с частотой зародышеобразования метод позволяет рассчитать размер критического зародыша и неравновесный фактор. Диапазон рассчитываемых прямыми методами частот зародышеобразования ограничен сверху значением  $10^{-5}$  ( $10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ), снизу  $10^{-10}$  ( $10^{30} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Последнее обусловлено быстродействием современной компьютерной техники.

В области меньших пересыщений, где  $J < 10^{-6}$  ( $10^{31} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ), используются специальные методы



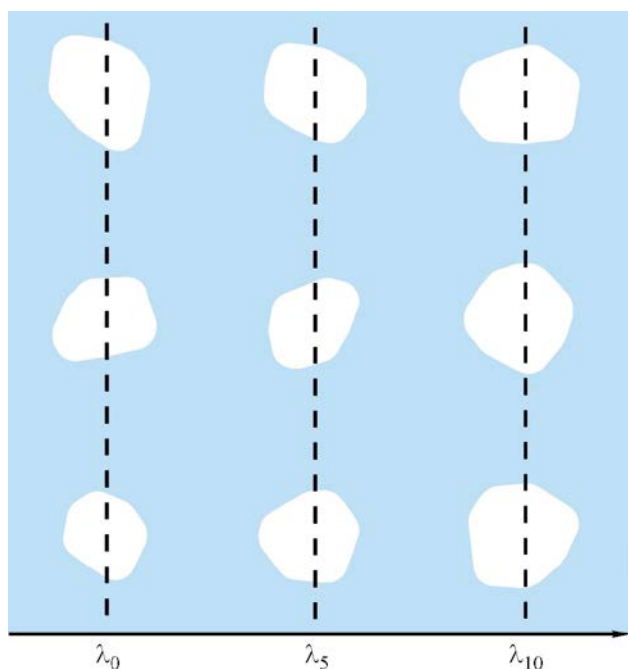


Рис. 4. Кавитационные полости в растянутой жидкости по данным метода выборки путей перехода на трех фазовых поверхностях при  $T = 0.4$ ,  $p = -1.9$ .

моделирования. Это методы зонтичной выборки [41] и метадинамики [42], связанные с введением в гамильтониан системы потенциала смещения, функции некоторых коллективных переменных. Потенциал смещения «понижает» высоту активационного барьера, сдерживающего распад метастабильной фазы, и способствует появлению жизнеспособного зародыша за более короткий промежуток времени, чем это имеет место при прямом моделировании.

Другой способ ускорения зародышеобразования при молекулярно-динамическом моделировании базируется на теории переходного состояния, разработанной для расчета скорости протекания химических реакций [43]. Отметим здесь метод контрольных точек [44] и методы выборки: путей перехода [45], путей перехода с поверхностями [46] и прямого потока [47].

В методе выборки путей перехода фазовое пространство исследуемой системы делится некоторым числом непересекающихся поверхностей, каждая из которых задается своим параметром порядка  $\lambda_i$ . Начальное состояние есть множество

точек фазового пространства, для которых  $\lambda \leq \lambda_0$ . В конечном состоянии  $\lambda \geq \lambda_n$ . Частота перехода от начального состояния к конечному – частота заро-

$$J = J_0 P(\lambda_n | \lambda_0), \quad (13)$$

дышеобразования, определяется выражением

где  $J_0$  – частота переходов через поверхность  $\lambda_0$ ,  $P(\lambda_n | \lambda_0)$  – вероятность перехода от поверхности  $\lambda_0$  к поверхности  $\lambda_n$ . Частота  $J_0$  может быть рассчитана методами прямого моделирования. Вероятность  $P(\lambda_n | \lambda_0)$  находится как произведение вероятностей переходов через соседние поверхности  $P(\lambda_{i+1} | \lambda_i)$ . Метод выборки путей перехода требует введения в процедуру интегрирования уравнений движения частиц специальных стохастических элементов, гарантирующих быстрое расхождение фазовых траекторий из одинаковых конфигураций.

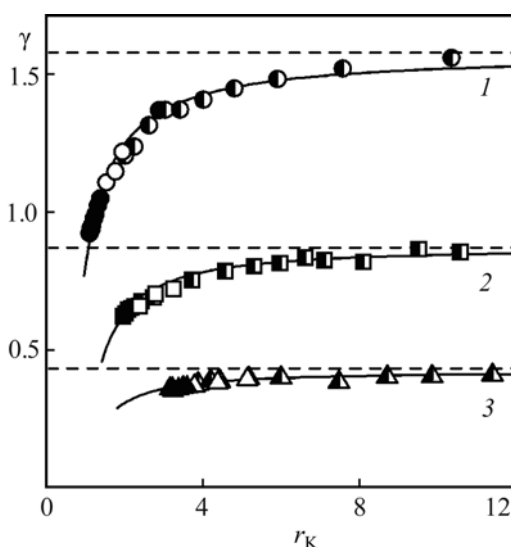
Отдельный класс методов моделирования зародышеобразования представляют методы, основанные на внесении в метастабильную фазу вкрапления конкурирующей фазы и анализе его эволюции [48, 49]. Эти методы применяются при малых пересыщениях, когда вероятность рождения в системе других зародышей крайне мала.

Перечисленные методы моделирования позволяют перекрыть по частоте зародышеобразования интервал в 195 порядков, от  $10^{-200}$  и выше.

**Кавитация растянутой (перегретой) жидкости.** Как метастабильная, жидкость может находиться и при отрицательном давлении. Здесь критический зародыш практически пуст.

На рис. 4 представлены изображения кавитационных полостей на трех фазовых поверхностях метода выборки путей перехода [50]. По мере увеличения объема полости ее форма приближается к сферической. Для достигнутых при молекулярно-динамическом моделировании растяжений радиусы критических полостей составляют 2.3–5.1 или (0.8–1.5) нм, где меньшее значение  $r_k$  относится к большему растяжению жидкой фазы.

Кавитационные полости больших размеров исследовались в методе внедренного зародыша [50]. В заданном термодинамическом состоянии создавалось до сотни микрогетерогенных систем, содержащих полость, окруженную метастабильной жидкостью. В процессе интегрирования уравнений движения частиц рассчитывались вероятности



**Рис. 5.** Поверхностное натяжение критических пузырьков в перегретой жидкости при  $T = 0.5$  (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [51], светлые – выборки путей перехода [50], черные – внедренного зародыша [50], штриховые линии – плоская межфазная граница [52], сплошные – уравнение (14).

сти роста таких полостей. Пустота с вероятностью роста 0.5 считалась критическим зародышем. Эффективные радиусы критических полостей 2–12 или (0.7–4.1) нм.

По данным о радиусах полостей из условия механического равновесия (8) находилось их поверхностное натяжение. Другой подход к определению  $\gamma$  базируется на результатах молекулярно-динамических расчета частоты зародышеобразования (см. далее). Значения  $\gamma$ , полученные в рамках методов среднего времени жизни, выборки путей перехода и ВЗ, хорошо согласуются как между собой (рис. 5), так и термодинамическими представлениями о зависимости  $\gamma(r)$  [53]. Здесь и далее речь идет о радиусе критического зародыша, хотя нижний индекс  $k$  у  $r$  опускается. В пределах погрешности определения данные по  $\gamma$  могут быть аппроксимированы уравнением

$$\gamma(r) = \gamma_{\infty} \left( 1 - 2\delta/r + \alpha/r^2 \right), \quad (14)$$

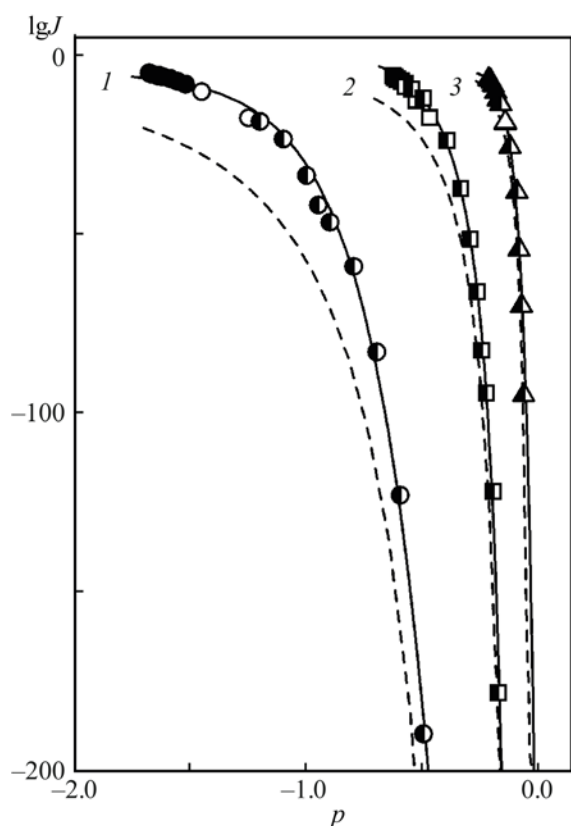
где индекс  $\infty$  относит величину к плоской поверхности ( $r = \infty$ ), параметры  $\delta$ ,  $\alpha$  – функции температуры. Выражение вида (14) следует из уравнения Гиббса–Толмена в пределе больших  $r$  [54]. Там  $\delta = \delta_{\infty}$  – расстояние между поверхностью натя-

жения и эквимолекулярной разделяющей поверхностью плоского межфазного слоя (параметр Толмена).

Согласно работе [50], параметр  $\delta$  в уравнении (14) положителен и незначительно возрастает с понижением температуры. По данным методов Монте-Карло [55], молекулярно-динамического моделирования [56, 57], теории функционала плотности [55] и градиентной теории Ван-дер-Ваальса [58, 59], положительна и величина  $\delta_{\infty}$  в уравнении Толмена [54]. Параметры  $\delta$ ,  $\delta_{\infty}$  близки также и по величине. Рассчитанный методами Монте-Карло и функционала плотности коэффициент при квадрате кривизны разделяющей поверхности согласуется с его значением в уравнении (14).

На спинодали работа образования критического зародыша равна нулю. Согласно уравнению (10), нулевое значение здесь принимают  $\gamma$  и  $r_k$ . Как показано Русановым [53], при  $r \rightarrow 0$  и  $\gamma \rightarrow 0$  имеет место линейный закон зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности натяжения пузырька (капельки). Этот вывод следует из теории капиллярности Гиббса, если предполагается сохранение малой конечной неоднородности в момент исчезновения поверхности натяжения. При подходе к спинодали неограниченно возрастает изотермическая сжимаемость, а, следовательно, и радиус корреляции флуктуаций. В сильно коррелированной среде вкрапление новой фазы должно иметь размытую межфазную границу. По Кану и Хиллиарду [60], вблизи спинодали критическая неоднородность слабо выражена, но занимает большую область. Здесь также может быть введена поверхность натяжения, радиус которой обращается в нуль одновременно с поверхностным натяжением по линейному закону [59]. При достигнутых в методах среднего времени жизни, выборки путей перехода и внедренного зародыша перегревах (растяжениях) жидкой фазы не проявляется заметного роста диффузности межфазной границы зародыш–жидкость.

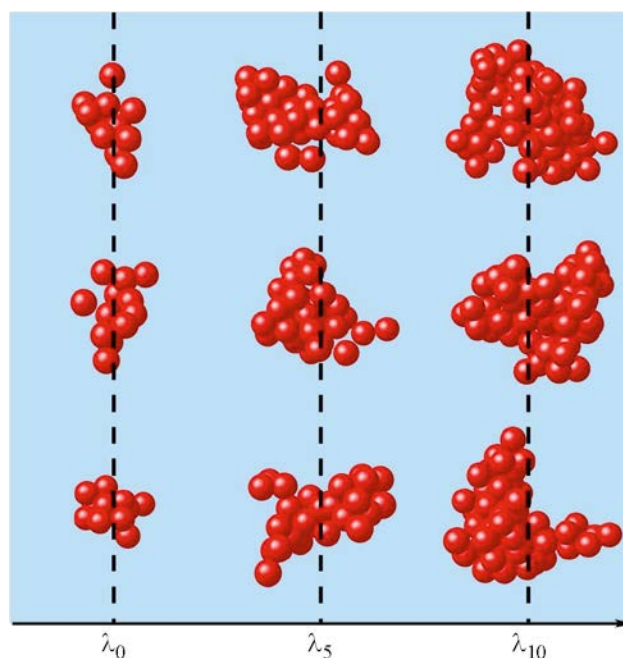
Рис. 6 демонстрирует барическую зависимость частоты кавитации в растянутой леннард-джонсовской жидкости ниже ( $T = 0.5$ ) и выше ( $T = 0.8$  и 1.0) температуры конечной точки линии плавления. Алгоритм метода внедренного зародыша не позволяет проводить прямой расчет частоты зародышеобразования. Однако полученные в рамках



**Рис. 6.** Десятичный логарифм частоты зародышеобразования в растянутой жидкости при  $T = 0.5$  (1), 0.8 (2), 1.0 (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [51], светлые – выборки путей перехода [50], черно-белые – внедренного зародыша [50], штриховые линии – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении, сплошные – интерполяционные кривые.

этого метода данные о размерах критических кавитационных полостей, коэффициенте диффузии и работе их образования позволяют оценить  $J$  по формуле классической теории зародышеобразования (10).

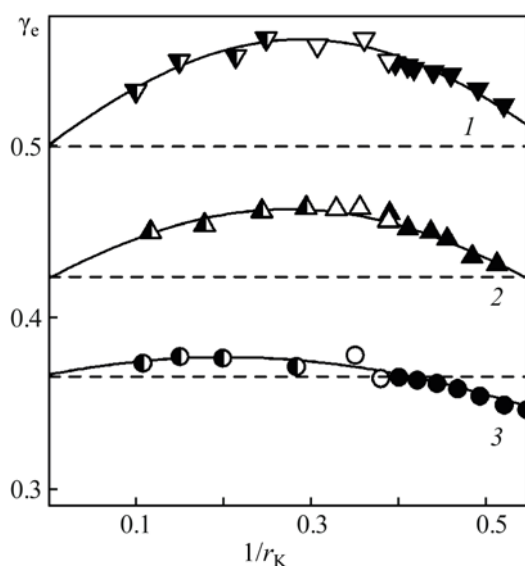
На рис. 6 штриховыми линиями показаны результаты расчетов  $J$  по классической теории зародышеобразования в макроскопическом приближении, т. е. без учета зависимости поверхностного натяжения критической кавитационной полости от кривизны разделяющей поверхности. Чем ниже температура и давление, тем больше расхождение данных теории и моделирования. При  $T = 0.5$  и  $p \approx -0.5$  оно достигает по частоте зародышеобразования 30 порядков. Из рис. 5 следует, что это может быть связано с зависимостью  $\gamma(r)$ .



**Рис. 7.** Зародыши кристаллической фазы в переохлажденной жидкости по данным метода выборки путей перехода на фазовых поверхностях  $\lambda_0$ ,  $\lambda_5$  и  $\lambda_{10}$  при  $T = 0.52$ ,  $p = 0$ .

**Кристаллизация переохлажденной (пересжатой) жидкости.** Изображения полученных в методе выборки путей перехода кристаллических кластеров представлены на рис. 7. Для оценки близости их формы к сферической рассчитывался тензор инерции зародыша [61]. Через тензор инерции определялись главные радиусы центрального эллипсоида инерции  $\xi$ . Отношение максимального значения  $\xi_{\max}$  к минимальному  $\xi_{\min}$  характеризует анизотропию формы зародыша. В методе выборки путей перехода для кристаллических зародышей величина  $\xi_{\max}/\xi_{\min}$  составила 1.18–1.65 [62]. Меньшее значение отношения относится к более низким переохлаждениям жидкой фазы.

При реализуемых в методах выборки путей перехода [62] и зонтичной выборки [63] переохлаждениях жидкой фазы характерные значения эффективных радиусов критических кристаллических зародышей 2.54–3.24 или (0.86–1.10) нм. Число частиц в зародыше 82–150. Зародыши больших размеров наблюдались в методе внедренного зародыша [62]. Они содержали от 135 до 9 000 частиц и имели эффективный радиус 3–13 или (1.0–4.4) нм.



**Рис. 8.** Эффективное поверхностное натяжение критических кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости при  $T = 0.865$  (1),  $0.7$  (2),  $0.55$  (3). Черные точки – метод среднего времени жизни [66], светлые – выборки путей перехода [62], черно-белые – внедренного зародыша [62], сплошные линии – уравнение (14), штриховые – плоская межфазная граница [65].

Межфазную границу кристалл–жидкость характеризуют механическое и термодинамическое поверхностные натяжения, разница между которыми вызвана неоднородностью химического потенциала неподвижного компонента [63, 64]. Для флюидной системы эти натяжения совпадают. Далее в системах с кристаллической фазой мы будем оперировать некоторым эффективным поверхностным натяжением.

Поверхностная энергия зародыша кристалла есть функция кристаллографической ориентации его граней, каждая из которых имеет свою удельную поверхностную энергию  $\gamma_i$ . Использование правила Кюри–Вульфа [49] при термодинамическом рассмотрении условий равновесия маленького кристалла с переохлажденной жидкостью и введение эффективного поверхностного натяжения через сферическую аппроксимацию

$$\gamma_e = \left(4\pi r_e^2\right) \int_{A_e} \gamma dA, \quad (15)$$

где  $r_e$  – радиус сферы, ограничивающей тот же объем, что и равновесная форма кристалла с площадью поверхности  $A_e$ , позволяют применять при

расчете работы образования кристаллического зародыша те же формулы (8)–(10), что и в изотропном случае.

Эффективное поверхностное натяжение на плоской межфазной границе жидкость–кристалл  $\gamma_{e,\infty}$  при температурах выше температуры конечной точки линии плавления ( $T_{m,K} = 0.529$ ) рассчитано в работе [66]. Ниже этой температуры сосуществование метастабильных жидкости и кристалла невозможно.

Искривление границы раздела жидкость–кристалл ( $T = \text{const}$ ) приводит к возрастанию эффективного поверхностного натяжения, которое затем сменяется его понижением (рис. 8). Превышение  $\gamma_e(r)$  над  $\gamma_{e,\infty}$  тем больше, чем выше температура. Результаты разных подходов к определению  $\gamma_e(r)$  – через частоту зародышеобразования (методы среднего времени жизни, выборки путей перехода), по данным о числе частиц в критическом зародыше и давлении в нем (методы выборки путей перехода, внедренного зародыша) хорошо согласуются.

Зависимость  $\gamma_e(r)$  аппроксимирована уравнением (11). При указанных на рис. 8 температурах параметр  $\delta$  отрицателен и убывает с понижением температуры от  $-0.1$  до  $-0.38$ . Величина  $\alpha$  при этом составляет  $0.65$ – $1.3$ .

В предположении, что параметр Толмена  $\delta_\infty$  плоской границы кристалл–жидкость не зависит от температуры, он был выражен через определяемые при молекулярно-динамическом моделировании избыточные межфазные величины [67]. Другой путь нахождения  $\delta_\infty$ , учитывающий анизотропию межфазной границы кристалл–жидкость, предложен Ченом и Цериотти [68]. Используя метадинамику и капиллярно-волновую модель, авторы [68] рассчитали  $\gamma_{e,\infty}$  на эквимолекулярной разделяющей поверхности, определили  $\delta_\infty$ . При температурах, близких к тройной точке леннард-джонсоновской системы, параметр  $\delta_\infty$  оказался отрицательным и равным по модулю  $0.3$ – $0.5$ .

Рис. 9 иллюстрирует результаты расчета числа Гиббса, отношения  $W_K/T$ , в переохлажденной жидкости при отрицательном, нулевом и положительном давлениях методами выборки путей перехода и метадинамики [69, 70]. Они сопоставляются с числами Гиббса, найденными из классической теории зародышеобразования по молекулярно-дина-



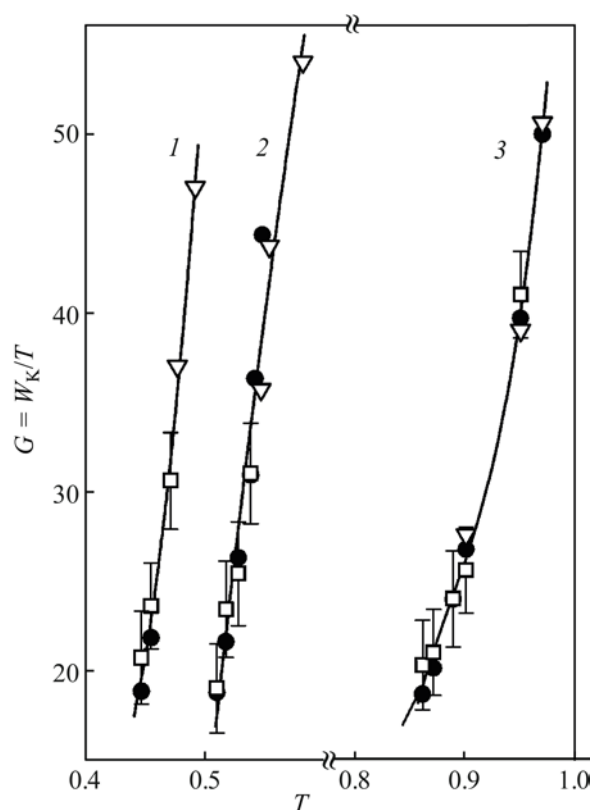


Рис. 9. Изотермы числа Гиббса  $p = -0.995$  (1), 0 (2), 3.600 (3).  $\square$  – метадинамика [69],  $\Delta$  – метод выборки путей перехода [66],  $\bullet$  – расчет из классической теории зародышеобразования по молекулярно-динамическим данным о частоте зародышеобразования [71].

мическим данным о частоте кристаллизации переохлажденной жидкости [66].

При молекулярно-динамическом моделировании коэффициент диффузии кристаллических зародышей может быть рассчитан через среднеквадратичное отклонение числа частиц в кристаллическом кластере в момент времени  $\tau$  от его значения в критическом зародыше

$$D_K = \frac{\langle [n(\tau) - n_K]^2 \rangle}{2\tau}. \quad (16)$$

Здесь скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по ансамблю. Полученные из уравнения (16) методами выборки путей перехода, среднего времени первого перехода [1, 2], внедренного зародыша значения  $D_K$  представлены на рис. 10.

В классической теории зародышеобразования при определении  $D_K$  обычно используется форму-

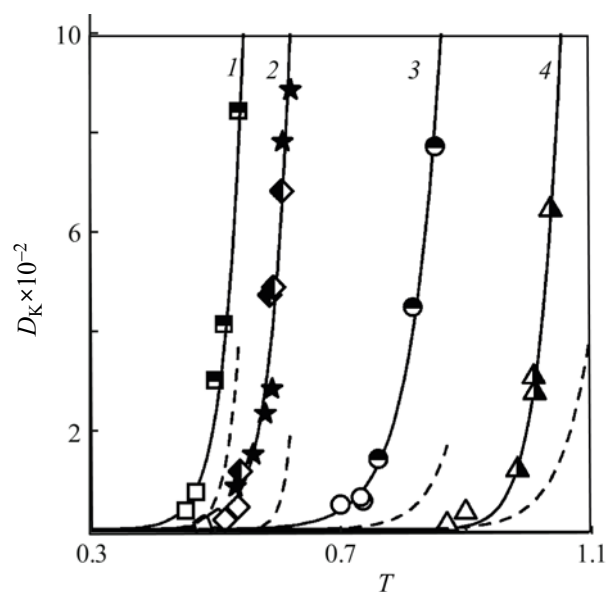


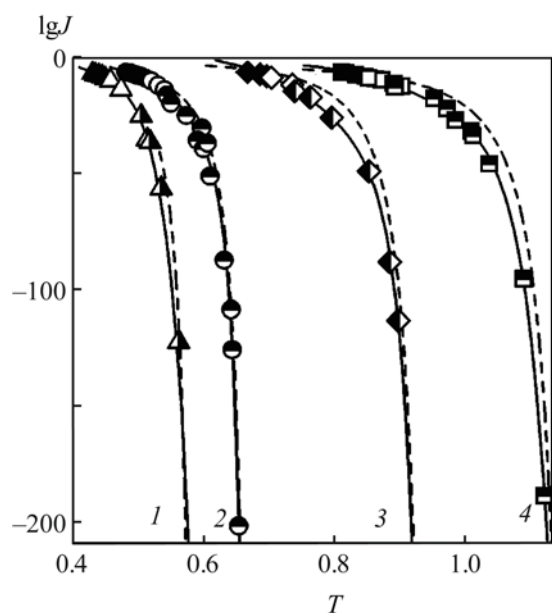
Рис. 10. Коэффициент диффузии кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости при  $p = -0.995$  (1), 0 (2), 3.600 (3), 6.912 (4). Светлые точки – метод выборки путей перехода [71], черно-белые – метод внедренного зародыша [71], черные – метод среднего времени первого перехода [72], штриховые линии – формула Тарнбалла–Фишера [73], сплошные – интерполяционные кривые.

ла Тарнбалла–Фишера [73], которая предполагает, что фактором, сдерживающим рост кристаллического зародыша в переохлажденной жидкости, является частота элементарных актов присоединения частиц к его поверхности и их ухода с поверхности в жидкость. Результаты расчета  $D_K$  по формуле Тарнбалла–Фишера показаны на рис. 10 штриховыми линиями.

Температурная зависимость частоты кристаллизации переохлажденной леннард-джонсоновской жидкости при положительных и отрицательных давлениях представлена на рис. 11. Погрешность определения  $J$  сопоставима с размером точек рисунка. В области состояний, где частота зародышеобразования могла быть получена как методом среднего времени жизни, так и методом выборки путей перехода, наблюдается хорошее согласие этих подходов. Результаты моделирования сопоставляются с расчетами  $J$  по классической теории зародышеобразования в макроскопическом приближении [66].

**Зародышеобразование в перегретом (растянутом) кристалле.** Нарушение кристаллической





**Рис. 11.** Десятичный логарифм частоты кристаллизации переохлажденной жидкости при  $p = 1.0$  (1), 0 (2), 3.6 (3), 6.912 (4). Черные точки – метод среднего времени жизни [66], светлые – выборки путей перехода [66], черно-белые – внедренного зародыша [66]. Штриховые линии – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении [66], сплошные – интерполяционные кривые.

упорядоченности метастабильного твердого тела может произойти в результате флуктуационного возникновения в нем зародыша жидкой фазы или кавитационной полости (трещины). Ввиду разности плотностей исходной и зарождающейся фаз, вокруг зародыша возникают деформации. Деформации приводят к тому, что при малых перегревах (растяжениях) энергетически выгодными будут зародыши в форме круговой линзы, при больших – сферической [74–76].

Работа образования критической сферической полости в изотропной упругой среде [75]

$$W_K = \frac{16\pi\gamma_e^3}{2p^2 \left[ 1 - 2p\langle\mu\rangle / \left( K_T + \frac{4}{3}\langle\mu\rangle \right)^2 \right]^2}, \quad (17)$$

где  $\langle\mu\rangle$  – сдвиговой модуль изотропного кристалла. В отличие от жидкости, где работа образования критического зародыша обратно пропорциональная квадрату растяжения, в твердом теле  $W_K \propto p^{-4}$ .

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 4 2022

При молекулярно-динамическом моделировании принадлежность частицы упорядоченной или неупорядоченной фазе определялась по глобальному параметру центральной симметрии  $\Psi$  [78]. Для каждой частицы ГЦК кристалла рассчитывался локальный параметр центральной симметрии  $\psi_j$  [79]

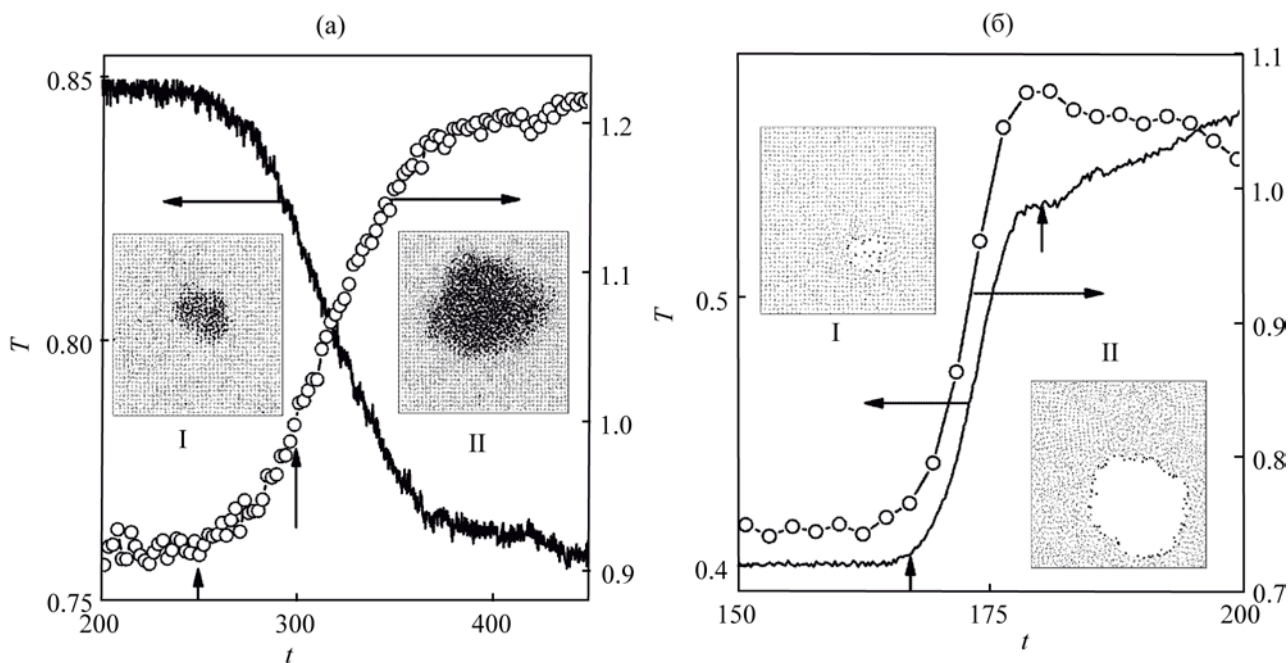
$$\psi_j = \sum_{i=1,6} \left| \vec{r}_{j,i} + \vec{r}_{j,i+6} \right|^2, \quad (18)$$

где  $\vec{r}_{j,i}$ ,  $\vec{r}_{j,i+6}$  – радиус-векторы, проведенные от частицы  $j$  к двум соседним частицам. Суммирование в (18) проводится по парам противоположно направленных векторов для шести ближайших пар частиц, имеющих наименьшее значение  $|\vec{r}_{j,i} + \vec{r}_{j,i+6}|^2$ . Если частицы фиксированы в узлах идеальной ГЦК решетки, тогда  $\psi_j = 0$ . Глобальный параметр центральной симметрии находится как

$$\Psi = \sum_j \psi_j / N.$$

Выше температуры конечной точки линии плавления ( $T_{m,K} = 0.529$ ) разрушение кристаллической упорядоченности приводило к образованию зародыша жидкой фазы, имеющего форму близкую к сферической (рис. 12а). Рост зародыша сопровождался резким снижением температуры и синхронным ростом глобального параметра центральной симметрии (вставка I) [79, 80]. Последующее увеличение размера зародыша не изменило его формы (вставка II). Затем зародыш вытягивался в одной из плоскостей, параллельных граням ячейки, и в ее центральной части формировался слой жидкости, окруженный с двух сторон кристаллической фазой.

Иная картина фазового распада наблюдалась при  $T < T_{m,K}$ . Здесь (рис. 12б) разрушение кристаллического порядка начиналось с появления полости (вставка I) и сопровождалось ростом как глобального параметра центральной симметрии, так и температуры. Увеличение размера полости (вставка II) приводило к значительным смещениям частиц из узлов ГЦК решетки. Форма полости была близка к сферической. Частицы на ее границе имели повышенную подвижность. Скорость роста полости примерно в 10 раз выше скорости



**Рис. 12.** Эволюция глобального параметра центральной симметрии и температуры при появлении в ГЦК кристалле зародыша жидкой фазы (а) ( $T = 0.85$ ,  $\rho = 0.91$ ) и полости (б) ( $T = 0.4$ ,  $\rho = 0.84$ ). I, II – слой частиц толщиной 4.5 в момент появления и в процессе роста зародыша (моменты времени отмечены вертикальными стрелками).

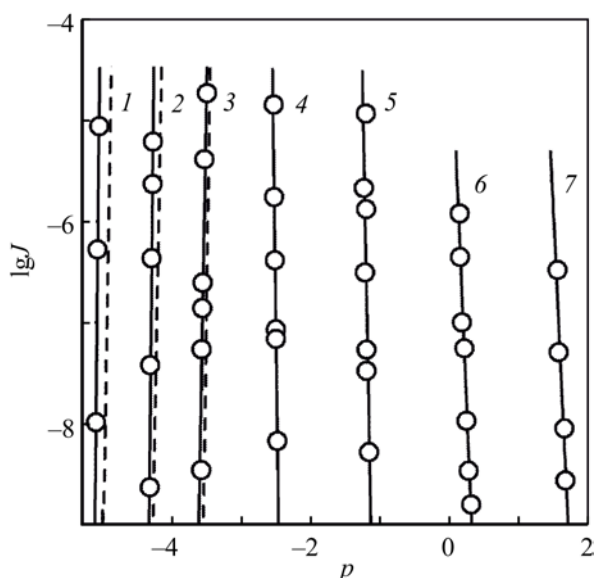
роста капли жидкости. После выхода системы на равновесие в фазе окружения восстанавливался кристаллический порядок, а конфигурация «кристалл с полостью» сохранялась и при дальнейшем моделировании.

При  $T = 0.55$ , близкой к температуре конечной точки линии плавления, монотонное увеличение глобального параметра центральной симметрии на начальном этапе фазового распада кристалла сопровождалось понижением температуры, которое затем сменялось ее резким ростом. В кристалле рождался зародыш жидкой фазы, внутри которого затем появлялась полость.

Такая картина зародышеобразования в кристалле полностью согласуется с термодинамическим представлением. Критический зародыш находится в неустойчивом вещественном и механическом равновесии с окружающей средой. Рост растяжения ( $p_m - p$ ) сопровождается увеличением разности ( $p_m - p_K$ ) и уменьшением  $r_K$ . При  $T = 0.85$  и  $p = 0.178$  ( $p_m - p_K = 1.773$ ) давление в критическом зародыше  $\approx 0.35$ . Это в 2.7 раза больше давления в критической точке жидкость–газ и гарантирует стабильное состояние жидкой фазы в зародыше.

При  $T = 0.7$  и  $p = -1.255$  давление в критическом зародыше меньше, чем на линии фазового равновесия жидкость–газ, но больше давления на спинодали растянутой жидкости ( $p_{sp} \approx -1.0$ ). Жидкая фаза в критическом зародыше метастабильна. Ниже  $T_{m,K}$  равновесное сосуществование метастабильного кристалла с метастабильной жидкостью невозможно не только на плоской, но и на искривленной межфазной границе [81]. Появление здесь зародыша жидкой фазы исключено и фазовый распад кристалла происходит путем зарождения и роста полостей (пор).

При положительных и малых отрицательных давлениях ( $p > p_{m,K}$ ) кристаллическая фаза теряет восстановительную реакцию на однородные деформации до достижения спинодали ( $K_T = 0$ ), когда обращается в нуль модуль тетрагонального сдвига ( $\mu' = 0$ ). Эта линия является верхней границей перегрева кристалла, где возможно спонтанное зарождение жидкой фазы. Ниже  $p_{m,K}$  в молекулярно-динамических моделях не только достигаются спиноподобные состояния, но и наблюдается «заход» за спиноподобное состояние, величина которого растет по мере понижения температуры (вставка



**Рис. 13.** Десятичный логарифм частоты зародышеобразования в растянутом ГЦК кристалле при  $T = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.55 (4), 0.7 (5), 0.85 (6), 1.0 (7). Точки – метод среднего времени жизни [80], штриховые линии – классическая теория зародышеобразования в макроскопическом приближении, сплошные – интерполяционные кривые.

на рис. 3). Такое поведение устойчивости кристаллической фазы свидетельствует о конечной величине активационного барьера  $W_K$  на спинодали, а так как при  $K_T = 0$  сдвиговой модуль  $\langle \mu \rangle \neq 0$ , то, согласно уравнению (17), конечно (положительно) здесь и эффективное поверхностное натяжение на границе кристалл–полость.

Возможность захода за спинодаль твердого тела в окрестности трикритической точки рассматривал Леванюк [82]. Измеренная с помощью фемтосекундных лазеров откольная прочность железа оказалась близка к спинодальной [83].

Рис. 13 иллюстрирует барическую зависимость частоты зародышеобразования в растянутом ГЦК кристалле при температурах выше и ниже конечной точки линии плавления [80]. Данные по  $J$  получены методом среднего времени жизни. Если при  $T > T_{m,K}$  частота зародышеобразования растет по мере снижения плотности и давления, то при  $T < T_{m,K}$  рост  $J$  наблюдается, если плотность понижается, а давление растет. Последнее связано с переходом через спинодаль.

Данные молекулярно-динамического моделирования сопоставляются с результатами расчета  $J$  по классической теории зародышеобразования (рис. 13, штриховые линии) в макроскопическом приближении. Значения  $\gamma_e$  на плоской межфазной границе кристалл–жидкость и кристалл–газ определены в работах [81, 84]. При существенном, до семи порядков по частоте зародышеобразования ( $T = 0.2$ ), расхождении данных молекулярно-динамического моделирования и классической теории зародышеобразования, наблюдается близость наклонов изотерм  $J$ .

Рассчитанное по данным о частоте зародышеобразования эффективное поверхностное натяжение критических зародышей на 30–60% меньше, чем на плоской межфазной границе, как при  $T < T_{m,K}$ , когда зародыш – полость, так и при  $T > T_{m,K}$ , когда зародыш – капля жидкости.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования метастабильных состояний затруднены конечным их «временем жизни» и высокой «чувствительностью» к внешним, инициирующим фазовый переход, воздействиям. Новые возможности в изучении фазовой метастабильности открывают методы молекулярно-динамического моделирования, позволяющие не только проверить теоретические разработки, но и установить новые закономерности в поведении частично равновесных систем. Данный обзор иллюстрирует это на примере леннард-джонсоновской системы.

Показано, что каждая из фаз в однокомпонентной системе ограничена спинодалью – границей термодинамической устойчивости, только с одной стороны. Спинодали жидкой и кристаллической фаз достигаются их нагревом (растяжением), газа – охлаждением (сжатием). Спинодаль у переохлажденной жидкости отсутствует. Сохраняя восстановительную реакцию на длинноволновые (термодинамические) бесконечно малые изменения плотности, жидкость по мере ее переохлаждения понижает свою устойчивость относительно возмущений с длиной волны порядка межмолекулярных расстояний.

Сдвиговые напряжения в твердом теле приводят к отличию его отклика на бесконечно малые

однородные и неоднородные деформации, которые определяются разными модулями упругости. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что при температурах выше температуры конечной точки линии плавления  $T_{m,K}$  первым обращается в нуль модуль тетрагонального сдвига  $\mu'$  (классический результат теории устойчивости Борна). На линии  $\mu' = 0$  модули одностороннего сжатия для главных направлений ГЦК кристалла положительны. При  $T < T_{m,K}$  достижимо спиноподальное состояние, где  $K_T = 0$ , а  $\tilde{K}_T \neq 0$ . Граница идеальной прочности ГЦК кристалла определяется здесь обращением в нуль модуля  $\tilde{K}_T$  [100].

Линии плавления, сублимации, насыщения имеют продолжения за тройной точкой. Метастабильные продолжения линий плавления и сублимации заканчиваются в точках их встречи, соответственно, со спинодалями жидкости и кристалла. Метастабильное продолжение линии насыщения такой точки не имеет. Конечная точка линии фазового равновесия жидкость–газ находится в области стабильных состояний. В ней бинадали сосуществующих фаз встречаются со своими спинодалями, что приводит к тождественности фаз и аномальному росту восприимчивости флюида к внешним воздействиям.

Распад метастабильной системы начинается с рождения и последующего роста зародышей новой (конкурирующей) фазы. По мере углубления в метастабильную область растет частота зародышеобразования  $J$ . В натуральных экспериментах перекрыт интервал  $J = 10^6 - 10^{27} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  [8]. Верхняя граница этого интервала определяется пространственно-временным фактором, нижняя – гетерогенным и инициированным зародышеобразованием. Молекулярно-динамические моделирование, снимая некоторые из этих запретов, расширяет диапазон исследования. Ограниченное число частиц молекулярно-динамических моделей и малые времена их эволюции позволяют реализовать частоты зародышеобразования в диапазоне  $J = 10^{30} - 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Методы метадинамики, выборки путей перехода, внедренного зародыша понизили нижнюю границу этого диапазона до  $10^{-160} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и не только перекрыли интервал натурального эксперимента, но и существенно его расширили.

При изменении частоты зародышеобразования на 200 порядков радиус критического зародыша

изменяется примерно на порядок, от 0.5 нм и выше. Именно это позволило в системах из нескольких тысяч взаимодействующих частиц, введением дополнительных процедур в алгоритм интегрирования уравнений движения, наблюдать рождение жизнеспособного зародыша в области малых пересыщений.

Классическая теория зародышеобразования рассматривает зародыши как «макроскопические» объекты и описывает их термодинамическими параметрами макрофаз. Молекулярная динамика сделала возможным проверку этой теории не только по конечному результату – частоте зародышеобразования, что характерно для натурального эксперимента, но и в деталях – по неравновесному фактору, коэффициенту диффузии, работе образования критического зародыша. Тем самым продемонстрирована возможность распространения термодинамики на столь малые объекты, каковыми являются зародыши новой фазы, и показано, что классическая теория зародышеобразования качественно правильно описывает эволюцию зародышей как при малых пересыщениях, для которых она сформулирована, так и при больших степенях метастабильности.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Байдаков Владимир Георгиевич <https://orcid.org/0000-0002-7775-4914>

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность Суперкомпьютерному центру Института математики и механики УрО РАН за предоставленное машинное время.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликтов интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Volmer M., Weber A. // Z. Physik. Chem. (A). 1926. Vol. 119. N 3–4. P. 277.
3. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525.
4. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.

5. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Байдаков В.Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
6. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
7. *Debenedetti P.G.* Metastable Liquids: Concepts and Principles. Princeton: Princeton University Press, 1996.
8. *Baidakov V.G.* Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2007. 339 p.
9. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 27. P. 1208. doi 10.1063/1.1743957
10. *Alder B.J., Wainwright T.E.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. N 2. P. 459. doi 10.1063/1.1730376
11. *Jones J.* // Proc. R. Soc. London (A). 1924. Vol. 106. P. 441. doi 10.1098/rspa.1924.0082
12. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 6(12). С. 1014.
13. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 2. С. 231.
14. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1966. 510 с.
15. *Baidakov V.G.* // Fluid Phase Equilib. 2018. Vol. 471. P. 61. doi 10.1016/j.fluid.2018.05.001
16. *Скрипов В.П., Байдаков В.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1972. Т. 10. № 6. С. 1226.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
18. *Schneider T., Broui R., Thomas H., Feder J.* // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. P. 1423.
19. *Schneider T., Srinivasan G., Enz C.P.* // Phys. Rev. (A). 1972. Vol. 2. P. 15281.
20. *Байдаков В.Г., Галашев А.Е., Скрипов В.П.* // Физика низких температур. 1976. Т. 2. № 8. С. 957.
21. *Pathak K.N., Singwi K.S.* // Phys. Rev. (A). 1970. Vol. 2. P. 2427.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
23. *Lindemann F.A.* // Z. Phys. 1910. Bd 11. S. 609.
24. *Born M.* // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. N 8. P. 591.
25. *Hill R.* // Math. Proc. Camb. Phil. Soc. 1975. Vol 77. P. 225.
26. *Wang J., Li Ju., Yip S., Phillot S., Wolf D.* // Phys. Rev. (B). 1995. Vol. 52. N 17. P. 12627. doi 10.1103/physrevb.52.12627
27. *Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н.* //ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1657.
28. *Байдаков В.Г., Тунеев А.О.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. С. 193
29. *Henderson S.J., Speedy R.J.* // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 91. P. 13069.
30. *Ritter M.B., Awschalom D.D., Shafer M.W.* // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N. 8. P. 966. doi 10.1103/PhysRevLett.61.966
31. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37. № 5. С. 814.
32. *Понятовский Е.Г.* // Письма ЖЭТФ. 1997. Т. 66. № 4. С. 260.
33. *Иосилевский И.Л., Чигвинцев А.Ю.* // Исследовано в России. 2003. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2003/003.pdf>
34. *Байдаков В.Г., Черных Г.Г., Проценко С.П.* // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 8. С. 1382.
35. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* // J. Eng. Thermophys. 2007. Vol. 16. N 4. P. 249.
36. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95. P. 015701. doi 10.1103/PhysRevLett.95.015701
37. *Doring W.* // Z. Phys. Chem. 1936. Bd 36. S. 371.
38. *Volmer M.* Kinetik der Phasenbildung. Dresden; Leipzig: Verlag Th. Steinkopff, 1939. 220 p.
39. *Diemand J., Angéilil R., Tanaka K.K., Tanaka H.* // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 074309. doi 10.1063/1.4818639
40. *Wedekind J., Strey R., Requera D.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 134103. doi 10.1063/1.2713401
41. *Torrie G.M., Valleau J.P.* // Chem. Phys. Lett. 1974. Vol. 28. N 4. P.578. doi 10.1016/0009-2614(74)80109-0
42. *Laio A., Parrinello M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2002. Vol. 99. N 20. P. 12562. doi 10.1073/pnas.202427399
43. *Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H.* The theory of rate processes; the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. New York: McGeaw-Hill Book Company, 1941. 611 p.
44. *Faradjian A.K., Elber R.* // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120. N 23. P. 10880. doi 10.1063/1.1738640.
45. *Bolhuis P.G., Chandler D., Dellago C., Geissler P.L.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2002. Vol. 53. P. 291. doi 10.1146/annurev.physchem.53.082301.113146
46. *van Erp T.S., Moroni D., Bolhuis P.G.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 17. P. 7762. doi 10.1063/1.1562614.
47. *Allen R.J., Valeriani C., ten Wolde P.R.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 463102. doi 10.1088/0953-8984/21/46/463102
48. *Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C., Sanz E.* // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. N 3. P. 034501. doi 10.1063/1.4939641.
49. *Rosales-Pelaez P., Sanchez-Burgos I., Valeriani C., Vega S., Sanz E.* // Phys. Rev. (E). 2020. Vol. 101. P. 022611. doi 10.1103/PhysRevE.101.022611



50. *Baidakov V.G., Protsenko K.R.* // Chem. Phys. Lett. 2020. Vol. 760. P. 138030. doi 10.1016/j.cplett.2020.138030
51. *Baidakov V.G., Bobrov K.S.* // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. P. 184506. doi 10.1063/1.4874644
52. *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Kozlova Z.R., Chernykh G.G.* // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 214505. doi 10.1063/1.2734964
53. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
54. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. P. 118.
55. *Block B.J., Das S.K., Oettel M., Virnau P., Binder K.* // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 154702. doi 10.1063/1.3493464
56. *Rosales-Pelaez P., Garcia-Cid M.I., Valeriani C., Vega C., Sanz E.* // Phys. Rev. (E). 2019. Vol. 100. N 2. P. 052609. doi 10.1103/PhysRevE.100.052609
57. *van Gessen A.E., Bolhuis P.G.* // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. N P. 164705. doi 10.1063/1.3253685
58. *Baidakov V.G., Boltachev G.Sh.* // Phys. Rev. (E). 1999. Vol. 59. N 1. P. 469. doi 10.1103/PhysRevE.59.469
59. *Байдаков В.Г., Проценко С.П., Горбатовская Г.Г.* // Коллоид. ж. 2009. Т. 71. № 4. С. 435; *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Gorbatovskaya G.G.* // Colloid J. 2009. Vol. 71. N 4. P. 437. doi 10.1134/S1061933X09040012
60. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. N 3. P. 688.
61. *Dias Leines G., Drautz R., Rogal J.* // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 146. P. 154702. doi 10.1063/1.4980082
62. *Байдаков В.Г., Проценко К.Р.* // Коллоид. ж. 2020. Т. 82. № 1. С. 3; *Baidakov V.G., Protsenko K.R.* // Colloid J. 2019. Vol. 81. N 6. P. 634. doi 10.1134/S1061933X19060036
63. *Русанов А.И.* Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006. 221 с
64. *Русанов А.И., Татьянаенко Д.В., Щекин А.К.* // Коллоид. ж. 2010. Т. 72. № 5. С. 670; *Rusanov A.I., Tatyanyenko D.V., Shchekin A.K.* // Colloid J. 2010. Vol. 72. N 5. P. 673. doi 10.1134/S1061933X10050145
65. *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipsev A.O.* // J. Chem. Phys. 2013. Vol. 139. P. 224703. doi 10.1063/1.4837695
66. *Baidakov V.G., Protsenko K.R.* // J. Phys. Chem. (B). 2019. Vol. 123. N 38. P. 8103. doi 10.1021/acs.jpcc.9b06618
67. *Gunawardana K., Ceriotti M.* // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148. P. 204506. doi 10.1063/1.5021944
68. *Cheng B., Ceriotti M.* // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 148. P. 231102. doi 10.1063/1.5038396
69. *Байдаков В.Г., Розанов Е.О., Проценко С.П.* // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 2. С. 294; *Baidakov V.G., Rozanov E.O., Protsenko S.P.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2021. Т. 95. N 2. P. 403. doi 10.1134/S0036024421020059
70. *Trudu F., Donadio D., Parrinello M.* // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 105701. doi 10.1103/PhysRevLett.97.105701
71. *Baidakov V.G., Tipsev A.O.* // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 074510. doi 10.1063/1.3678214
72. *Tipsev A.O., Zanutto E.D., Rino J.P.* // J. Phys. Chem. (C). 2018. Vol. 122. N 50. P. 28884. doi 10.1021/acs.jpcc.8b10637
73. *Turnbull T., Fisher J.C.* // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. N 1. P. 71. doi
74. *Sneddon I.N.* // Proc. Roy. Soc. (A). 1946. Vol. 187. P. 229. doi
75. *Лифшиц И.М., Гулида Л.С.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. С. 377.
76. *Бренер Е.А., Марченко В.И.* // Письма ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 381.
77. *Hill R.* // Proc. Phys. Soc. (A). 1952. Vol. 65. P. 349.
78. *Kelchner C.L., Plimpton S.J., Hamilton J.C.* // Phys. Rev. (B). 1998. Vol. 58. N 17. P. 11085. doi 10.1103/PhysRevB.58.11085
79. *Байдаков В.Г., Тупеев А.О.* // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 2. С. 193.
80. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* // Mol. Simulation. 2020. Vol. 46. N 17. P. 1417. doi 10.1080/08927022.2020.1836371
81. *Байдаков В.Г., Проценко С.П., Тупеев А.О.* // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 12. С. 903; *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipsev A.O.* // JETP Lett. 2014. Vol. 98. N 12. P. 801. doi 10.1134/S0021364013250036
82. *Леванюк А.П.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 6. С. 2255.
83. *Ашитков С.И., Комаров П.С., Агранат М.Б., Канель Г.И., Фортвов В.Е.* // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 7. С. 439; *Ashitkov S.I., Komarov P.S., Agranat M.B., Kanel G.I., Fortov V.E.* // JETP Lett. 2014. Vol. 98. N 7. P. 384. doi 10.1134/S0021364013200022
84. *Baidakov V.G., Tipsev A.O., Protsenko K.R.* // Chem. Phys. Lett. 2017. Vol. 680. P. 10. doi 10.1016/j.cplett.2017.05.014

# Stability of Metastable Phases and Kinetics of Nucleation in a Simple One-Component System (Molecular Dynamic Simulation) (A Review)

V. G. Baidakov\*

*Institute of Thermal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620016 Russia*

*\*e-mail: baidakov@itpuran.ru*

Received February 15, 2022; revised February 15, 2022; accepted March 15, 2022

The review presents the results of molecular dynamic simulation of metastable states in the Lennard-Jones systems. Existence boundaries of metastable phases of liquid, gas, and crystal and their coexistence on flat separating surface are discussed. Data on the kinetics of fluctuation formation of a new phase in a superheated and supercooled liquid, and a superheated crystal are analyzed within the framework of the classical nucleation theory. Peculiarities in the behavior of stability of metastable phases are established. The material is largely based on the works of the author and his colleagues.

**Keywords:** metastable state, molecular dynamic, classical nucleation theory, spinodal, binodal