ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2021, том 59, № 1, с. 69–73

УДК 539.424

УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ЛИНИИ ПЛАВЛЕНИЯ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. В. Г. Байдаков[1, *], С. П. Проценко[1]

[1]Институт теплофизики, Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: baidakov@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.
После доработки 22.04.2020 г.
Принята к публикации 18.06.2020 г.

Рассмотрены условия устойчивости ГЦК-кристалла относительно бесконечно малых и конечных изменений параметров состояния при температурах ниже температуры конечной точки линии плавления. В процессе молекулярно-динамического моделирования определены модули простого μ и тетрагонального μ' сдвигов, всестороннего K и одностороннего $\tilde{K}$ сжатия леннард-джонсовского кристалла. Показано, что кристаллическое состояние сохраняет устойчивость относительно бесконечно малых возмущений и при $K \le 0$. Здесь, как и при $K > 0$, распад кристаллической фазы протекает по механизму спонтанного зарождения и роста кавитационных полостей.

DOI: 10.31857/S0040364420060046

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы первого рода предполагают существование метастабильных состояний. Две фазы, метастабильные по отношению к некоторой третьей фазе, могут равновесно сосуществовать друг с другом на плоской межфазной границе [1]. Последнее означает, что в однокомпонентной системе каждая из линий фазового равновесия может быть продолжена за тройную точку. Метастабильное продолжение линии плавления встречается в области отрицательных давлений со спинодалью растянутой жидкости [2, 3]. Точка встречи этих линий является особой для жидкой фазы. В то же время она ничем не выделяется для сосуществующей с ней кристаллической фазы.

Твердые тела по-разному реагируют на бесконечно малые однородные и неоднородные возмущения плотности. Это связано с тем, что при всяком неоднородном изменении плотности в твердом теле возникают сдвиговые деформации, медленно убывающие с расстоянием [4].

Состояние кубического кристалла, находящегося под гидростатическим давлением p, будет устойчивым относительно однородных деформаций, если выполнены условия [5]:

$$K = (\tilde{c}_{11} + 2\tilde{c}_{12})/3 > 0, \quad \mu = \tilde{c}_{44} > 0, \qquad \mu' = (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12})/2 > 0. \tag{1}$$

Здесь K – модуль всестороннего сжатия, являющийся мерой сопротивления вещества по отношению к объемной деформации; μ, μ' – модули простого и тетрагонального сдвигов, характеризующие отклик твердого тела на статические сдвиговые деформации; $\tilde{c}_{11}$, $\tilde{c}_{12}$, $\tilde{c}_{44}$ – эффективные упругие постоянные Бирча, функции температуры и давления.

Неравенства (1) известны как борновские критерии устойчивости [6]. Они нарушаются на границе существенной неустойчивости кристалла по отношению к однородным деформациям, которая определяется первым обратившимся в нуль модулем упругости. Нарушение первого критерия в (1) обычно называется спинодальной неустойчивостью.

Деформации и напряжения в твердых телах, вызываемые тепловым движением, являются, как правило, неоднородными. Неоднородные флуктуации плотности в твердом теле – это тепловые продольные звуковые волны, которые зависят от волнового вектора $\vec{q}$ [4]. Если ось z декартовой системы координат направлена вдоль вектора $\vec{q}$, пространственно неоднородной флуктуации отвечает лишь одна отличная от нуля компонента тензора деформаций $u_{zz} = \partial u_z/\partial z \equiv u$. Средний квадрат флуктуаций фурье-компонента смещения u есть [4]

$$\langle u(\vec{q}) \cdot u(-\vec{q}) \rangle \approx \frac{k_B T}{V}\left[\tilde{K} + \mathbb{O}(q^2)\right]^{-1}, \tag{2}$$

где k_B – постоянная Больцмана, V – объем кристалла, $\tilde{K}$ – модуль одностороннего сжатия, зависящий от направления деформации.

Для главных направлений ГЦК-кристалла имеем [7]

$$\tilde{K}[100] = K + 4\mu'/3, \quad \tilde{K}[110] = K + \mu'/3 + \mu,$$
$$\tilde{K}[111] = K + \mu/3.$$

Таким образом, в анизотропном твердом теле в пределе $q \to 0$ при $K = 0$, когда $\mu > 0$ и $\mu' > 0$, пространственно-неоднородные флуктуации плотности конечны.

Здесь анализируются только длинноволновые флуктуации ($q \ll \xi^{-1}$, где ξ – корреляционная длина), поэтому член, пропорциональный q^2, в (2) в явном виде не выписан и далее не рассматривается.

Сохраняя восстановительную реакцию на бесконечно малые изменения параметров состояния, метастабильная система проявляет неустойчивость относительно локальных возмущений определенного масштаба [1, 8]. Потеря устойчивости происходит в отдельных "точках". Эти "точки роста", или жизнеспособные зародыши, могут формироваться как на дефектах, неоднородностях в строении твердых тел, так и на порождаемых в процессе теплового движения флуктуациях плотности. Спонтанное зародышеобразование описывается классической теорией зародышеобразования (КТЗ), которая определяет число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени (частоту зародышеобразования) [8]:

$$J = \rho Z D \exp(-W_*/k_B T), \tag{3}$$

где ρ – плотность кристалла, Z – неравновесный фактор Зельдовича, D – коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров, W_* – работа образования критического зародыша.

В неограниченной изотропной упругой среде радиус критической полости [9] равен

$$R_* = -\frac{2\gamma_e}{p\left[1 - 2p\langle\mu\rangle/\left(K + 4\langle\mu\rangle/3\right)^2\right]}, \tag{4}$$

а работа ее образования

$$W_* = \frac{16\pi\gamma_e^3}{3p^2\left[1 - 2p\langle\mu\rangle/\left(K + 4\langle\mu\rangle/3\right)^2\right]^2}. \tag{5}$$

Здесь γ_e – эффективная поверхностная свободная энергия на межфазной границе жидкость–газ, $\langle\mu\rangle$ – сдвиговый модуль изотропного твердого тела.

Если определяющим механизмом формирования кавитационных полостей является выход вакансий, для коэффициента диффузии зародышей имеем [10]

$$D = n_{A_*}\nu_0 \exp\left(-E'/k_B T\right),$$

где n_{A_*} – число частиц на поверхности критического зародыша, ν_0 – частота колебаний частиц, E' – энергия активации диффузии в кристалле. Частота колебаний ν_0 оценивается по соотношению $h\nu_0 \approx k_B T$, где h – постоянная Планка.

В данной работе методом молекулярно-динамического (МД) моделирования исследуется устойчивость леннард-джонсовского (ЛД) ГЦК-кристалла относительно бесконечно малых и конечных изменений параметров состояния при температурах ниже температуры конечной точки линии плавления T_K.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследуемые системы содержали от 2048 до 108000 взаимодействующих частиц, которые размещались в кубической ячейке в узлах ГЦК-решетки. На границы ячейки налагались периодические граничные условия.

Свойства кристалла рассчитывались в *NVT*-ансамбле с использованием классического МД-кода LAMMPS [11]. Процесс зарождения и роста новой фазы протекал в условиях постоянства объема и энергии (*NVE*-ансамбль).

Устойчивость кристаллической фазы исследовалась при температурах $T < T_K = 0.529$ [2] по изотермам $T = 0.2$, 0.3 и 0.4. Здесь и далее рассчитываемые величины приводятся в безразмерном виде. Единицами приведения выступают параметры потенциала σ, ε, масса частицы m и постоянная Больцмана k_B: единица длины σ, температуры ε/k_B, давления ε/σ^3, плотности σ^{-3}, времени $\sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$. Парный потенциал ЛД обрезался на расстоянии $r_c = 6.58\sigma$ от центра взаимодействия.

Заход в метастабильную область осуществлялся пошаговым уменьшением плотности путем увеличения длины ребер ячейки и соответствующего масштабирования координат частиц. Результаты расчета давления в кристаллической фазе представлены на рис. 1. При $(\partial p/\partial\rho)_T < 0$ МД-моделирование проводилось до тех пор, пока не происходил фазовый распад кристалла.

Для определения границы идеальной прочности нагруженного ГЦК-кристалла рассчитывались эффективные упругие постоянные $\tilde{c}_{\alpha\beta}$, которые учитывают как изменение свободной энергии Гельмгольца при деформации вблизи исходного

состояния с заданным значением p, так и работу против гидростатического давления силами, обусловленными этой деформацией. Процедура расчета постоянных $\tilde{c}_{\alpha\beta}$ подробно описана в работах [12–14].

Результаты расчета модулей всестороннего сжатия, простого и тетрагонального сдвигов ЛД ГЦК-кристалла при всех температурах свидетельствуют, что первым обращается в нуль объемный модуль. Модули μ и μ' сохраняют при этом конечные, положительные значения. Это отличает поведение устойчивости кристаллической фазы в области температур $T < T_K$ от области $T > T_K$, где потеря устойчивости ГЦК-кристаллом связана с тетрагональным сдвигом ($\mu' = 0$) [14].

Экстраполяция результатов расчета модулей одностороннего сжатия для трех главных направлений ГЦК-решетки в ту часть метастабильной области кристаллической фазы, где МД-вычисления проведены быть не могут, свидетельствует, что первым обращается в нуль модуль $\tilde{K}$ [100]. Это происходит за спинодалью ($K = 0$). На спинодали кристаллическая фаза сохраняет восстановительную реакцию на бесконечно малые возмущения плотности.

Кинетика разрушения кристаллического состояния исследовалась при растяжениях, отмеченных на рис. 1 точками *4*. Во всех случаях распад кристаллической фазы связан с образованием и ростом локальной неоднородности. Начало разрушения кристалла регистрировалось по скачку давления. Время появления жизнеспособной локальной неоднородности τ связывалось с моментом, когда давление в кристалле на 2–3% превышало его среднее значение в однородном состоянии.

При температурах, близких к T_K, жизнеспособная локальная неоднородность имела вид кавитационной полости. Полость свободна от частиц, а скорость ее роста почти в десять раз выше, чем скорость роста жидкой капли в случае плавления кристалла [14]. Для фиксированных значений температуры и давления распределение времен ожидания появления первой жизнеспособной полости описывается законом Пуассона (рис. 2). Среднее время ожидания полости $\bar{\tau}$ рассчитывалось как среднее арифметическое по числу событий зародышеобразования N. Среднее время связано с частотой зародышеобразования соотношением $J = (\bar{\tau}V)^{-1}$.

Частота зародышеобразования как функция давления представлена на рис. 3, где данные МД-моделирования сопоставляются с результатами расчета по КТЗ в рамках модели сферического зародыша в изотропном твердом теле. Сдвиговый модуль изотропного твердого тела $\langle\mu\rangle$ определял-

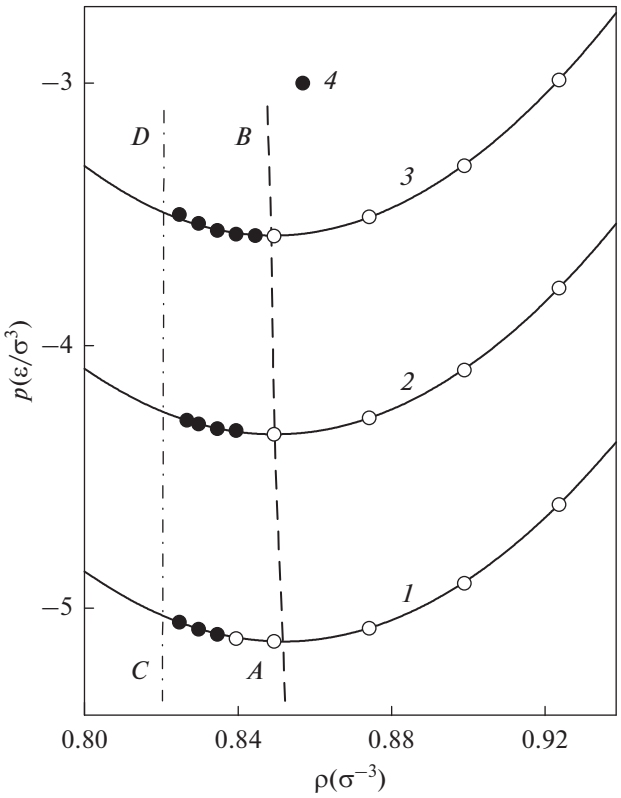

Рис. 1. Изотермы ЛД ГЦК-кристалла: *1* – $T = 0.2$, *2* – 0.3, *3* – 0.4; *AB* – спинодаль кристалла ($K = 0$), *CD* – граница существенной неустойчивости, определяемая условием $\tilde{K}[100] = 0$; *4* – состояния, в которых исследовалась кинетика зародышеобразования.

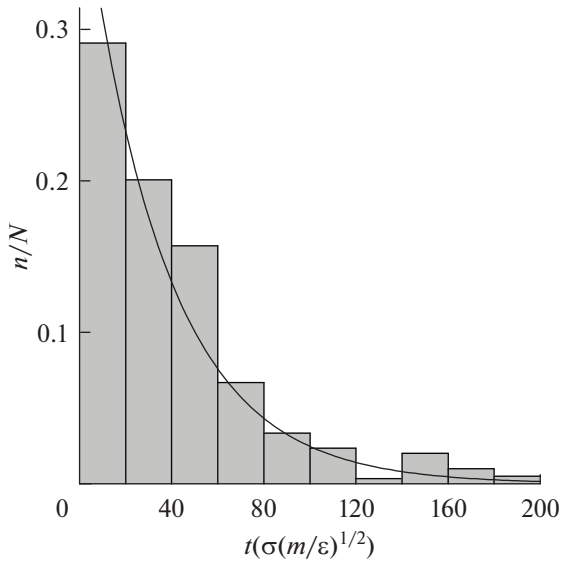

Рис. 2. Распределение времен ожидания появления первой жизнеспособной полости в растянутом кристалле из 32000 частиц при $T = 0.4$, $\rho = 0.835$, $N = 154$, $\bar{\tau} = 35.64$; сплошная кривая – распределение Пуассона.

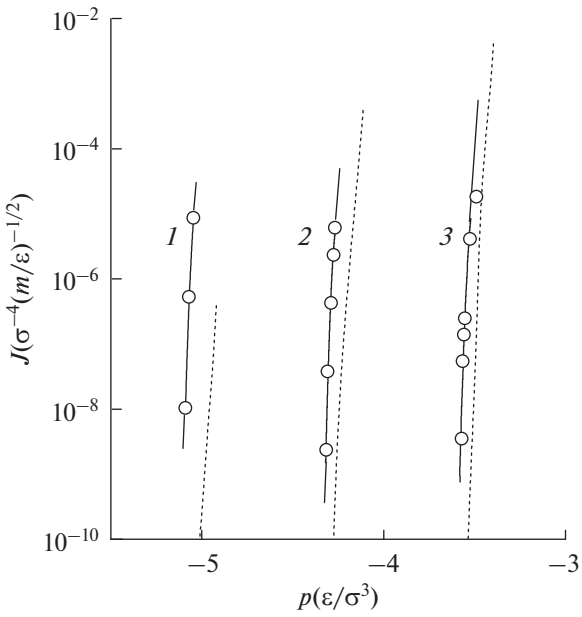

Рис. 3. Барическая зависимость частоты зародышеобразования в ЛД ГЦК-кристалле при температурах: *1* – $T = 0.2$, *2* – 0.3, *3* – 0.4; пунктирные линии – КТЗ ($\gamma_e = \gamma_{e\infty}$).

ся по данным о модулях μ и μ' ГЦК-кристалла как $\langle\mu\rangle = (3\mu + 2\mu')/5$ [15]. При нахождении работы образования и радиуса сферического зародыша использовались значения поверхностной свободной энергии на плоской межфазной границе кристалл–газ $\gamma_{e\infty}$ [16].

При существенном, до семи порядков по частоте нуклеации ($T = 0.2$), расхождении данных МД-моделирования и теории (рис. 3) имеет место близость наклонов изотерм J, т.е. производных $(d\ln J/dp)_T$.

С использованием МД-данных о частоте нуклеации рассчитаны работа образования критического зародыша (уравнение (3)), поверхностная свободная энергия γ_{e*} и радиус R_* критического зародыша (уравнения (4), (5)). При $T = 0.4$ и $\rho = 0.845$ получены значения $R_* = 0.68$, $\gamma_{e*} = 1.96$. Уменьшение плотности кристалла до $\rho = 0.825$ приводит к уменьшению размера критического зародыша и поверхностной свободной энергии: $R_* = 0.20$, $\gamma_{e*} = 1.14$. Поверхностная свободная энергия на плоской межфазной границе кристалл–газ при данной температуре равна $\gamma_{e\infty} = 2.75$ [16].

Результаты МД-моделирования позволяют оценить эффективный радиус полости, с которого начинается ее необратимый рост. При температуре $T = 0.4$ и плотностях $\rho = 0.825$ и 0.845 это 0.24 и 0.52 соответственно. КТЗ дает для этих плотностей значения $R_* = 0.48$, $R_* = 0.95$. Таким образом, можно предположить, что вблизи температуры конечной точки линии плавления расхождения в частоте зародышеобразования между данными МД-моделирования и КТЗ связаны с размерной зависимостью поверхностной свободной энергии на границе кристалл–полость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование ЛД ГЦК-кристалла показало, что при $T < T_K$ первым обращается в нуль модуль всестороннего сжатия K, при этом потери восстановительной реакции ГЦК-кристаллом на длинноволновые возмущения плотности не наблюдается. Кристалл сохраняет устойчивость и в состояниях с $K \le 0$. Это отличает поведение ГЦК-кристалла при $T < T_K$ от $T > T_K$, где состояния, в которых происходит зануление какого-либо из модулей упругости, не достигаются, а экстраполяция модулей к их нулевым значениям свидетельствует, что первым обращается в нуль модуль тетрагонального сдвига μ' [14].

Устойчивость кристалла относительно бесконечно малых неоднородных деформаций определяет модуль одностороннего сжатия $\tilde{K}$. Экстраполяция модуля $\tilde{K}$ к нулевому значению свидетельствует, что потеря устойчивости ГЦК-кристаллом связана с направлением [100].

При $T < T_K$ в состояниях с $K \le 0$ фазовый распад носит активационный характер и начинается с появления первого жизнеспособного зародыша. Времена ожидания жизнеспособных зародышей распределены по закону Пуассона. Это характерно как для распада кристаллической фазы при $T > T_K$, когда образуются зародыши жидкой фазы [14], так и для других метастабильных фаз [1, 2].

Сопоставление результатов МД-расчетов частоты зародышеобразования с данными КТЗ показывает, что при удовлетворительном согласии в барической зависимости J имеют место систематические расхождения в абсолютных значениях частоты, которые достигают шести–семи порядков. Рассчитанные в соответствии с КТЗ по МД-данным о частоте зародышеобразования значения поверхностной свободной энергии критического зародыша меньше, чем на плоской межфазной границе. Меньшее значение имеет при этом и радиус критического зародыша. Для $T = 0.4$ расхождения в значениях $\gamma_{e\infty}$ и γ_{e*} составляют 30–60%. Радиусы критических зародышей здесь – 0.20–0.68, что хорошо согласуется с прямыми оценками размеров критических полостей в процессе МД-моделирования.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
2. *Baidakov V.G., Protsenko S.P.* Singular Point of a System of Lennard-Jones Particles at Negative Pressures // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 1. 015701.
3. *Байдаков В.Г., Проценко С.П.* Метастабильные продолжения линий фазовых равновесий и особые точки простого вещества // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 6. С. 1014.
4. *Ginzburg V.L., Levanyuk A.P.* On Light Scattering near Phase-transition Points in the Solid State // Phys. Lett. A. 1974. V. 47. № 4. P. 345.
5. *Wang J., Li Ju., Yip S., Phillot S., Wolf D.* Mechanical Instabilities of Homogeneous Crystals // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 17. P. 12627.
6. *Born M.* Thermodynamics of Crystals and Melting // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 8. P. 591.
7. *Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н.* Временная зависимость прочности твердых тел // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
8. *Зельдович Я.Б.* Теория образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
10. *Turnbull D., Fisher J.C.* Rate of Nucleation in Condensed Systems // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 1. P. 71.
11. *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithm for Short-range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
12. *Squire D.R., Holt A.C., Hoover W.G.* Isothermal Elastic Constants for Argon. Theory and Monte Carlo Calculations // Physica. 1969. V. 42. № 1. P. 388.
13. *Байдаков В.Г., Галашев А.Е., Скрипов В.П.* Устойчивость перегретого кристалла в молекулярно-динамической модели аргона // ФТТ. 1980. Т. 22. № 9. С. 2681.
14. *Байдаков В.Г., Тупеев А.О.* Идеальная и предельная прочность твердого тела при растяжении // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 193.
15. *Hill R.* The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate // Proc. Phys. Soc. A. 1952. V. 65. № 5. P. 349.
16. *Baidakov V.G., Tipeev A.O., Protsenko K.R.* Surface Free Energy and Some Other Properties of a Crystal–Vapor Interface: Molecular Dynamics Simulation of a Lennard-Jones System // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 680. P. 10.