

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Проценко Ксения Романовна

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКОСТИ ПРИ УМЕРЕННЫХ
ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯХ И ПЕРЕГРЕВАХ (молекулярно-динамическое
моделирование)

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в лаборатории криогеники и энергетики ФГБУН
Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
Байдаков Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: **ПОПЕЛЬ Петр Станиславович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный
педагогический университет», г. Екатеринбург,
профессор кафедры физики, технологии и
методики обучения физике и технологии;

РЫЛЬЦЕВ Роман Евгеньевич,
доктор физико-математических наук, ФГБУН
Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург,
старший научный сотрудник отдела физической
химии;

СТЕГАЙЛОВ Владимир Владимирович,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГБУН Объединенный институт высоких
температур Российской академии наук, г. Москва,
заведующий отделом 14 многомасштабного
суперкомпьютерного моделирования.

Защита диссертации состоится «27» января 2023 г. в 15:00 часов на
заседании диссертационного совета УрФУ 1.3.02.06 по адресу: УрФУ, 620002, г.
Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина» <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4162>

Автореферат разослан « ____ » декабря 2022 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Как метастабильная, жидкость сохраняет свою устойчивость относительно бесконечно малых изменений параметров состояния при температурах ниже температуры фазового равновесия жидкость-кристалл (переохлаждение) и выше температуры фазового равновесия жидкость-пар (перегрев). Переохлаждение и перегрев жидкой фазы широко распространенные в природе и технике явления, их изучение важно как с точки зрения фундаментальной науки, так и для развития ряда технологий: выращивания монокристаллов из растворов, создания кристаллических поверхностей с заданными свойствами, проектирования насосов, турбин и других устройств.

Метастабильная жидкость устойчива по всем признакам, кроме возникновения в ней зародышей стабильной фазы, размер которых превышает некоторое критическое значение. Возникновение жизнеспособного зародыша связано с преодолением энергетического барьера, отделяющего метастабильное и стабильное состояния. Высота активационного барьера определяется термодинамическими условиями и механизмом протекания зародышеобразования.

Конечное время жизни метастабильных систем и малый размер образующихся зародышей усложняют экспериментальное исследование кинетики и термодинамики зародышеобразования. Новые возможности в изучении этого процесса открывает метод молекулярной динамики (МД), позволяющий получать информацию о свойствах метастабильных фаз, параметрах зародышей новой фазы и кинетике фазового распада при больших переохлаждениях и перегревах, которые сегодня недоступны натурному эксперименту. Это достоинство метода МД является в то же время и его ограничением. Прямое МД моделирование зародышеобразования в области натурального эксперимента оказывается невозможным ввиду больших затрат вычислительных ресурсов.

Диссертационная работа посвящена исследованию зародышеобразования в области умеренных переохлаждений и перегревов жидкости, которая не достигается ни в прямом МД моделировании, ни в натуральных экспериментах. Для проведения МД исследований в этой области параметров состояния в алгоритм моделирования должны быть включены некоторые дополнительные процедуры.

Классическая теория зародышеобразования (КТЗ) формулируется с использованием целого ряда предположений и ограничений. В натурном эксперименте она проверяется только по конечному результату – частоте

зародышеобразования. МД моделирование позволяет провести проверку КТЗ по промежуточным результатам и установить границы применимости заложенных в нее приближений.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время кинетика распада метастабильной жидкости методами прямого МД моделирования изучена в относительно узком диапазоне параметров состояния, отвечающих частотам зародышеобразования $J = (10^{31} - 10^{35}) \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$. Нижняя граница этого диапазона на 10 порядков превышает верхнюю границу натуральных экспериментов.

В литературе описан ряд методов моделирования редких событий, позволяющих на их основе провести исследование зародышеобразования при $J < 10^{31} \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$. Методы зонтичной выборки (Umbrella Sampling) и метадинамика (Metadynamics) применялись для расчета высоты активационного барьера. Методы Беннета-Чандлера (Bennett-Chandler methods), выборки путей перехода (Transition Path Sampling), выборки путей перехода с поверхностями (Transition Interface Sampling), контрольных точек (Milestoning) и выборки прямого потока (Forward Flux Sampling) позволяют рассчитать частоту зародышеобразования.

Некоторые из указанных выше подходов ранее применялись к исследованию процесса распада метастабильной жидкости, однако комплексного изучения кинетики и термодинамики зародышеобразования в широком диапазоне температур и давлений данными методами не проводилось.

Цель работы – исследование кинетики зарождения и свойств зародышей новой фазы при кристаллизации и кавитации жидкости методом молекулярно-динамического моделирования в области умеренных переохлаждений и перегревов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Адаптировать программное обеспечение с открытым исходным кодом SSAGES [1] к исследованию процесса зарождения новой фазы в переохлажденной и перегретой жидкости методом выборки прямого потока (ВПП).
2. Используя метод ВПП, получить температурные и барические зависимости частоты зародышеобразования при кристаллизации и кавитации жидкости.
3. Разработать программное обеспечение для применения метода внедрения зародыша новой фазы (ВЗНФ) к исследованию распада

метастабильной жидкости в области умеренных переохлаждений и перегревов.

4. Определить размер критических зародышей кристаллической фазы и кавитационных полостей в рамках метода ВЗНФ.
5. В МД моделировании определить значения коэффициента диффузии кристаллических зародышей и кавитационных полостей в пространстве их размеров.
6. Сопоставить данные МД моделирования и КТЗ, установить границы применимости заложенных в теорию приближений.
7. Исследовать зависимость удельной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей и кавитационных полостей от их размера.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При умеренных переохлаждениях и перегревах (растяжениях) Леннард-Джонсовской жидкости имеет место систематическое рассогласование данных МД моделирования и КТЗ по частоте зародышеобразования. В случае кристаллизации частота зародышеобразования, определенная в моделировании, ниже ее теоретических значений и величина рассогласования растет с ростом температуры изотермы. При кавитации полученная в МД моделировании частота зародышеобразования выше теоретических оценок и рассогласование уменьшается с повышением температуры изотермы.
2. Значения коэффициентов диффузии критических зародышей кристаллической фазы и кавитационных полостей выше предсказываемых формулами Тарнбалла-Фишера (кристаллизация) и Зельдовича (кавитация), рассогласование не превышает двух порядков.
3. На размерной зависимости эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей при $T = const$ имеется максимум. Величина превышения удельной поверхностной свободной энергии зародыша над плоским пределом в точке максимума при температуре тройной точки составляет 12%. В разложении по кривизне межфазной границы поверхностной свободной энергии кристаллических зародышей необходим учет квадратичного слагаемого.
4. Поверхностная свободная энергия критических кавитационных полостей всегда меньше, чем на плоской межфазной границе жидкость-пар. В отличие от кристаллических зародышей,

размерная зависимость поверхностной свободной энергии кавитационных полостей при радиусах (1-4) нм удовлетворяет формуле Толмена.

Научная новизна:

1. Впервые проведено комплексное МД исследование кинетики и термодинамики фазового распада метастабильной жидкости при умеренных переохлаждениях и перегревах.
2. Установлены величины рассогласований данных МД моделирования и КТЗ при кристаллизации и кавитации жидкости в широкой области температур, давлений и частот зародышеобразования.
3. Определена размерная зависимость эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей и кавитационных полостей, установлены границы применимости традиционно используемых для описания этой зависимости приближений.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы для определения границ применимости ряда приближений, заложенных в классическую теорию зародышеобразования, при описании капиллярных явлений в нано- и мезопористых системах, процессов кристаллизации и кавитации в наножидкостях.

Методология и методы исследования. Кристаллизация и кавитация жидкости исследовались методом МД с применением высокопроизводительных параллельных вычислений. При изучении зародышеобразования в области умеренной метастабильности использованы методы ВПП и ВЗНФ.

Достоверность полученных результатов оценивалась их сопоставлением с данными других методов моделирования. Моделирование выполнялось в апробированной для молекулярно-динамических экспериментов программе LAMMPS [2].

Соответствие Паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника для физико-математических наук (пункт 1. Фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах).

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы были представлены на 14 научных конференциях, в том числе на 4 международных: Всероссийская школа-семинар по проблемам физики

конденсированного состояния (Екатеринбург, 2016, 2018, 2019); Всероссийская научная конференция студентов – физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2017); V Российская конференция с элементами научной школы для молодых ученых "Метастабильные состояния и флуктуационные явления" (Екатеринбург, 2017); International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017; Санкт-Петербург, 2019; Казань, 2022); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2018); VII Информационная школа молодого ученого (Екатеринбург, 2019); XXIII Школа-семинар молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева "Проблемы газодинамики и теплообмена в энергетических установках" (Екатеринбург, 2021); Международная конференция MELTS (Екатеринбург, 2021); VI Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" (Севастополь, 2021; Сочи 2022).

Личный вклад автора. Представленные в диссертационной работе результаты получены автором под научным руководством д.ф.-м.н., профессора Владимира Георгиевича Байдакова. Автором лично осуществлялась разработка программного обеспечения и проведение молекулярно-динамических расчетов. Выбор объектов и методов исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций проводились автором совместно с научным руководителем.

Диссертация выполнялась в рамках планов научно-исследовательских работ ИТФ УрО РАН и поддерживалась грантами РФФИ № 18-08-00403, № 18-38-00823 и РФФИ № 14-19-00567, № 18-19-00276, № 18-19-00276-П.

Публикации. Общее количество опубликованных работ по теме диссертационной работы – 18, из них в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ – 4, в том числе в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus – 4.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 108 страниц с 44 рисунками и 10 таблицами. Список литературы содержит 165 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены выносимые на защиту положения.

В первой главе обсуждаются различные подходы к исследованию зародышеобразования в жидкой фазе.

В **разделе 1.1** приведены основные положения классической теории зародышеобразования. В стационарных условиях КТЗ определяет число жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема жидкости за единицу времени – частоту зародышеобразования [3]:

$$J = \rho Z_c D_c \exp(-W_c/k_B T). \quad (1)$$

Здесь ρ – число частиц в единице объема жидкости, Z_c – неравновесный фактор Зельдовича, D_c – коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров, W_c – работа образования критического зародыша, T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

Критический зародыш находится в механическом

$$p'_c - p = 2\gamma/R_c \quad (2)$$

и вещественном

$$\mu'(p'_c, T) = \mu(p, T) \quad (3)$$

равновесии с жидкостью. В ур. (2) и (3) p – давление в жидкости, p'_c – давление в критическом зародыше, γ – поверхностная свободная энергия критического зародыша, зависящая от его размера, R_c – радиус критического зародыша, μ' и μ – химический потенциал зарождающейся и жидкой фаз.

Работа образования критического зародыша

$$W_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(p'_c - p)^2}. \quad (4)$$

Величина W_c обычно определяется в макроскопическом приближении: $\gamma = \gamma_\infty$, где γ_∞ – поверхностная свободная энергия плоской межфазной границы.

Неравновесный фактор Зельдовича Z_c определяет долю нескомпенсированных в среднем переходов молекул из метастабильной фазы в зародыш и может быть записан в виде:

$$Z_c = \left(\frac{W_c}{3\pi n_c^2 k_B T} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где n_c – число частиц в критическом зародыше.

Коэффициент диффузии зародышей D_c определяется факторами, сдерживающими рост зародыша. В случае кристаллизации для его оценки

применяется формула Тарнбалла-Фишера [4]:

$$D_c = i_c (k_B T / h) \exp(-E / k_B T). \quad (6)$$

Здесь i_c – число молекул на поверхности критического зародыша, $k_B T / h$ – частота колебаний молекул, h – постоянная Планка, E – энергия активации диффузии атомов при присоединении к зародышу. Величина E обычно принимается равной энергии активации вязкого течения, тогда

$$D_c = \frac{i_c k_B T}{3\pi d_0^3 \eta}, \quad (7)$$

где d_0 – эффективный диаметр молекулы, η – вязкость жидкости.

При кавитации жидкости используется формула Зельдовича [3]:

$$D_c = \frac{3k_B T v}{4\eta}, \quad (8)$$

где v – объем критического зародыша.

Раздел 1.2 посвящен термодинамике зародышеобразования, обсуждается зависимость γ от кривизны межфазной границы. Если радиус кривизны межфазной границы (R) много больше толщины межфазного слоя, то эта зависимость определяется уравнением Толмена [5]:

$$\gamma(R) = \gamma_\infty (1 - 2\delta_\infty / R), \quad (9)$$

где δ_∞ – параметр Толмена, зависящий от температуры.

Поверхностная свободная энергия межфазной границы кристалл-жидкость зависит от ориентации кристаллической фазы к поверхности раздела. В работе используется сферическая аппроксимация кристаллических зародышей и вводится эффективная поверхностная свободная энергия $\gamma_e = (4\pi R^2)^{-1} \int \gamma dA$, где A – площадь поверхности кристаллика.

В **разделах 1.3** и **1.4** приводится обзор экспериментальных и МД работ по изучению кристаллизации и кавитации жидкости.

Во **второй главе** описана МД модель вещества и базовые принципы методов, используемых для расчета параметров зародышеобразования.

В **разделе 2.1** приводится вид применяемого в работе потенциала межчастичного взаимодействия – потенциала Леннард-Джонса (ЛД), с радиусом обрезания $r_c = 6.78\sigma$. Параметры потенциала σ и ϵ , масса частицы

m и постоянная Больцмана k_B используются для приведения рассчитываемых величин к безразмерному виду. Единица температуры – ε/k_B , давления – ε/σ^3 , плотности – $1/\sigma^3$, времени – $(m/\varepsilon)^{1/2}\sigma$, частоты зародышеобразования – $(\varepsilon/m)^{1/2}/\sigma^4$, поверхностной свободной энергии – ε/σ^2 . Далее в тексте, если не указано иное, все величины приводятся в безразмерном виде.

В разделе 2.2 описан алгоритм метода выборки прямого потока [6], применяемый для расчета частоты зародышеобразования. В рамках данного подхода фазовое пространство исследуемой системы делится конечным числом непересекающихся поверхностей, задаваемых параметром порядка λ . В качестве данного параметра мы использовали размер наибольшего зародыша новой фазы. Если состояния, отвечающие однородной метастабильной фазе, имеют параметр $\lambda \leq \lambda_0$, а метастабильной фазе, содержащей закритический зародыш, – $\lambda \geq \lambda_n$, то частота зародышеобразования

$$J = J_0 P(\lambda_n | \lambda_0), \quad (10)$$

где $J_0 = N_0/(tV)$ – частота перехода системы через поверхность λ_0 , N_0 – число пересечений поверхности λ_0 в направлении возрастания параметра порядка за время t , V – объем системы, $P(\lambda_n | \lambda_0)$ – вероятность перехода от поверхности λ_0 к поверхности λ_n , которая рассчитывается как

$$P(\lambda_n | \lambda_0) = \prod_{i=0}^{n-1} P(\lambda_{i+1} | \lambda_i). \quad (11)$$

Здесь $P(\lambda_{i+1} | \lambda_i)$ – вероятность того, что система, вышедшая из однородного метастабильного состояния и достигшая λ_i , далее пересечет поверхность λ_{i+1} , а не вернется в начальное состояние.

В разделе 2.3 рассмотрен метод внедрения зародыша новой фазы [7], позволяющий оценить размер критического зародыша. Для этого в метастабильную жидкость помещался зародыш новой фазы и анализировалось изменение его размера в процессе МД моделирования. При фиксированных параметрах состояния в метастабильной жидкости генерировалось некоторое множество конфигураций, включающих зародыши заданных размеров, и определялась вероятность роста зародышей. Критическим считался зародыш имеющий вероятность роста 0.5.

В разделах 2.4 и 2.5 описаны применяемые в работе способы поиска и определения размера зародыша новой фазы.

Поиск кристаллоподобных структур выполнялся согласно методу, предложенному в [8]. Для каждой частицы вычислялась комплексная

функция

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\vec{r}_{ij}), \quad (12)$$

где $Y_{6m}(\vec{r}_{ij})$ – сферические функции, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, \vec{r}_i и \vec{r}_j – радиус-векторы i -ой и j -ой частицы, соответственно, m – целое число из интервала от -6 до 6 , $N_b(i)$ – число ближайших соседей i -ой частицы. Частицы считались ближайшими соседями, если расстояние между ними r_{ij} было меньше r_N . Величина r_N есть расстояние до первого минимума радиальной функции распределения жидкой фазы.

По данным о $q_{6m}(i)$ рассчитывалась корреляционная функция:

$$s_{ij} = \sum_{m=-6}^6 \widehat{q}_{6m}(i) \widehat{q}_{6m}^*(j). \quad (13)$$

Здесь $\widehat{q}_{6m}(i) = q_{6m}(i) / \left(\sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right)^{1/2}$. Символ $*$ в (13) обозначает комплексное сопряжение. При $s_{ij} \geq 0.5$ частицы i и j считались связанными. Если у частицы i было более 11 связей, то она рассматривалась как принадлежащая кристаллической фазе. Две связанные кристаллические частицы относились к одному кристаллическому кластеру.

Для поиска и определения размера полостей в перегретую жидкость встраивалась виртуальная трехмерная кубическая решетка, узлы которой задавались радиусом-вектором $\vec{L} = d(l_1\vec{i} + l_2\vec{j} + l_3\vec{k})$, где d – половина среднего расстояния между двумя частицами, l_1, l_2, l_3 – целые числа, $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – единичные вектора декартовой системы координат. Если центр ячейки решетки находился от любой из частиц жидкости на расстоянии меньшем σ , то ячейка считалась принадлежащей жидкой фазе. Все остальные ячейки относились к газовой фазе. Объем наибольшей полости рассчитывался как объем наибольшего кластера, состоящего из соприкасающихся ячеек решетки, не принадлежащих жидкой фазе.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости.

В **разделе 3.1** приводятся детали МД моделирования. Исследуемые системы содержали от $N = 5000$ до $N = 300000$ ЛД частиц, размещенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями по трем пространственным направлениям. Расчеты проводились в NVT и NpT ансамблях. Частота зародышеобразования рассчитывалась по четырем изобарам $p = -1.00, 0.00, 3.60, 6.91$ и трем изотермам $T = 0.55, 0.70, 0.87$.

В разделе 3.2 приведены результаты метода ВПП. Температурные зависимости частоты зародышеобразования представлены на Рисунке 1. Значения J лежат в интервале от 10^{21} до 10^{30} м⁻³с⁻¹. Они дополнены данными метода среднего времени жизни (СВЖ) [9, 10], которые относятся к более высоким переохлаждениям. Наблюдается хорошее согласие этих двух подходов. Метод ВПП позволил опуститься по частоте зародышеобразования на 5 порядков ниже метода СВЖ.

Сделаны оценки отклонения формы кристаллических зародышей от сферической. Анизотропия формы кристаллика характеризуется величиной отношения максимального (ξ_{\max}) и минимального (ξ_{\min}) главных радиусов центрального эллипсоида инерции. Это отношение равно единице для идеально сферического зародыша и больше единицы в противном случае. Для всех рассмотренных состояний, на каждой из поверхностей λ_i , определено среднее значение отношения ξ_{\max}/ξ_{\min} , величина которого изменяется в интервале 1.2 - 2.0. При заданных температуре и давлении

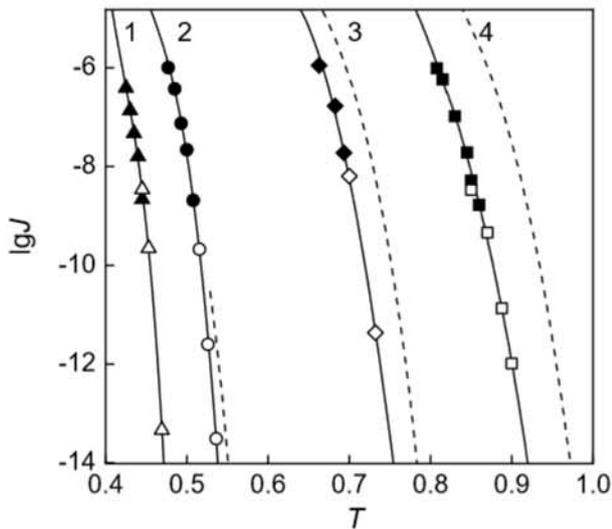


Рисунок 1 — Частота зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной жидкости (изобары): (1) $p = -1.00$, (2) 0.00 , (3) 3.60 , (4) 6.91 . Темные точки — метод СВЖ [10], светлые — ВПП. Сплошные линии — аппроксимирующие кривые, штриховые — КТЗ в макроскопическом приближении.

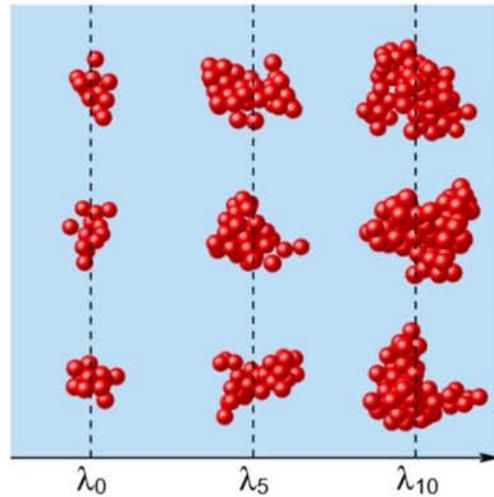


Рисунок 2 — Кристаллические кластеры, полученные методом ВПП на поверхностях λ_0 , λ_5 и λ_{10} при $T = 0.52$ и $p = 0.00$.

величина ξ_{\max}/ξ_{\min} убывает с увеличением размера кристаллического кластера. Для критических кристаллических зародышей отношение ξ_{\max}/ξ_{\min} составляет 1.3 - 1.7 и уменьшается с приближением к линии фазового равновесия. Изображения кристаллических зародышей на трех поверхностях λ приведены на Рисунке 2.

В рамках метода ВПП рассчитан коэффициент диффузии зародышей по формуле [11]:

$$D_c = \frac{\langle (n(\tau) - n_c)^2 \rangle}{2\tau}, \quad (14)$$

где $n(\tau)$ – число частиц в кристаллическом зародыше в момент времени τ , скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю. Зависимость D_c от температуры представлена на Рисунке 3. Формула Тарнбалла-Фишера (7) дает заниженные относительно МД данные значения D_c . Расхождения достигают двух порядков (см. Рисунок 3).

В разделе 3.3 представлены результаты метода ВЗНФ. Температурные зависимости числа частиц в критических кристаллических

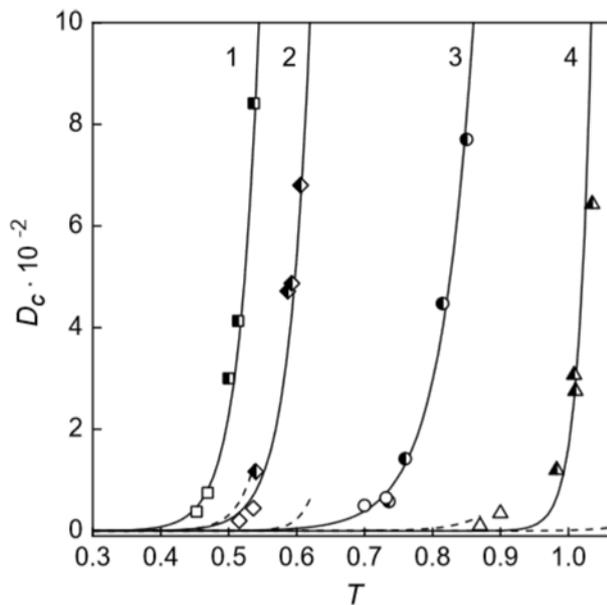


Рисунок 3 — Коэффициент диффузии зародышей: (1) $p = -1.00$ (2) 0.00 (3) 3.60 (4) 6.91, открытые символы – метод ВПП, черные – метод ВЗНФ. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые, штриховые – расчет по формуле Тарнбалла-Фишера (7).

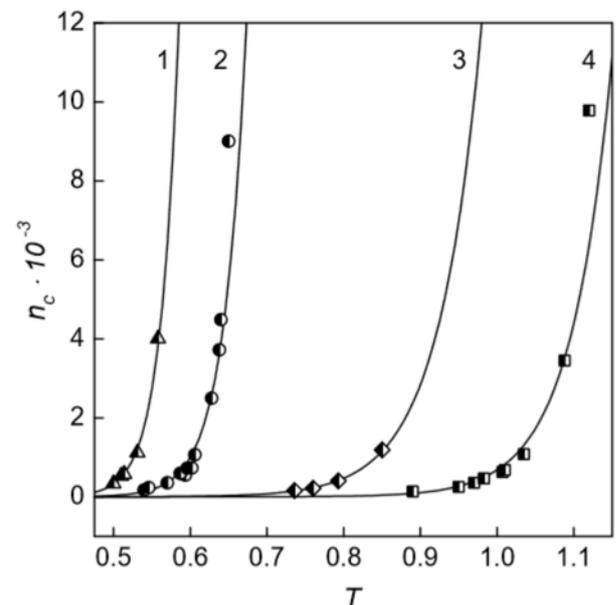


Рисунок 4 — Число частиц в критическом кристаллическом зародыше по данным метода ВЗНФ: (1) $p = -1.00$, (2) 0.00, (3) 3.60, (4) 6.91. Сплошные линии – аппроксимирующие кривые.

зародышах показаны на Рисунке 4. Значения n_c лежат в интервале от 135 до 9000, радиусы таких зародышей $R_c = 3.1 - 13.0$ или $(1.0 - 4.4)$ нм.

Метод ВЗНФ не позволяет при МД моделировании определить частоту зародышеобразования. Значения J , рассчитанные по данным о R_c и D_c (см. Рисунок 3) метода ВЗНФ из КТЗ (ур. (1)), представлены на Рисунке 5. Такой подход позволил оценить частоту зародышеобразования при очень малых переохлаждениях (до $10^{-200} \text{М}^{-3} \text{с}^{-1}$). Полученные значения J существенно ниже, чем в натуральных экспериментах, где их реализацию ограничивают гетерогенное и инициированное зародышеобразование, а также временной масштаб эксперимента. Надо также иметь в виду, что внедряемый зародыш имеет сферическую форму и идеальную гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку, это отличает его от зародышей, возникающих флуктуационным путем.

В разделе 3.4 данные методов ВПП и ВЗНФ сопоставляются с результатами КТЗ в макроскопическом приближении (см. Рисунки 1, 3, 5). Расчет J в макроскопическом приближении возможен только при температурах выше температуры конечной точки линии плавления (T_K). В ЛД системе параметры конечной точки $T_K = 0.529$, $p_K = -1.713$ [12]. Достигнутые в МД моделях частоты зародышеобразования (исключая температуры и давления близкие к конечной точке линии плавления) ниже предсказываемых КТЗ. Величина рассогласования данных МД и КТЗ по частоте зародышеобразования зависит от глубины вторжения в метастабильную область.

Раздел 3.5 посвящен рассмотрению размерной зависимости эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей γ_e . Эффективная поверхностная свободная

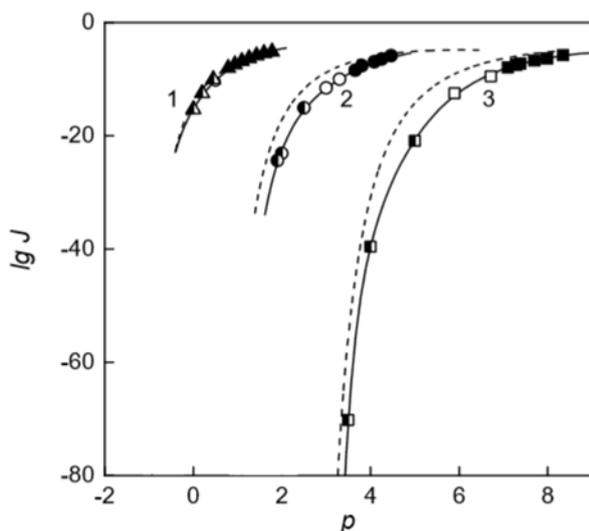


Рисунок 5 — Частота зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной жидкости (изотермы): (1) $T = 0.55$, (2) 0.70, (3) 0.87. Темные точки — метод СВЖ [9, 10], светлые — ВПП, черно-белые — ВЗНФ. Сплошные линии — аппроксимирующие кривые, штриховые — КТЗ в макроскопическом приближении.

энергия критических зародышей рассчитывалась из уравнений КТЗ (1), (4), (5), (7) с использованием данных метода ВПП о частоте зародышеобразования и из условия механического равновесия (2) по данным метода ВЗНФ. Давление и плотность кристаллической фазы определялись из условия его вещественного равновесия с переохлажденной жидкостью (ур. (3)), алгоритм расчета химических потенциалов был взят из [12]. Рисунок 6 иллюстрирует зависимость γ_e от радиуса критических зародышей на четырех изобарах. В области низких давлений ($p = 0.00$ и -1.00) величина поверхностной свободной энергии плоской межфазной границы определена только при температурах выше T_K [12]. Однако, это не исключает существования γ_e на искривленной поверхности разрыва при $T < T_K$.

В изотермических условиях (Рисунок 7) на зависимости $\gamma_e(1/R)$ при всех исследованных температурах имеется максимум. Понижение температуры уменьшает величину расхождения в значениях γ_e и γ_∞ . Максимум на зависимости $\gamma_e(1/R)$ смещается в область больших радиусов кривизны.

Уравнение (9) представляет собой разложение γ_e в ряд по кривизне поверхности разрыва, где учтено только линейное по $1/R$ слагаемое. Для описания представленных на Рисунках 6 и 7 зависимостей $\gamma_e(1/R)$ в таком разложении должен быть учтен также квадратичный по кривизне член, т.е.

$$\gamma_e(R) = \gamma_\infty \left(1 - 2\delta_\infty/R + \alpha/R^2 \right). \quad (15)$$

Значения параметров δ_∞ и α , найденные аппроксимацией МД данных составляют соответственно равны $-0.06..-0.10$ и $1.71..1.82$ для изобар, $-0.38..-0.13$ и $0.63..1.30$ для изотерм.

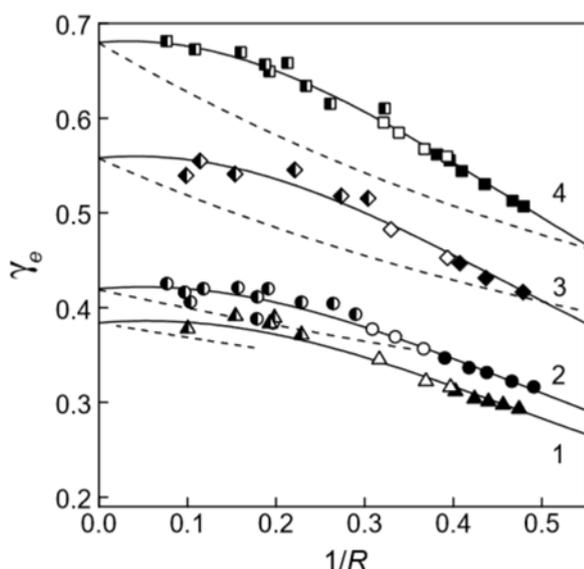


Рисунок 6 — Эффективная поверхностная свободная энергия критических зародышей кристаллической фазы (изобары): (1) $p = -1.00$, (2) 0.00 , (3) 3.60 , (4) 6.91 . Темные точки — метод СВЖ [10], светлые — ВПП, черно-белые — ВЗНФ. Сплошные линии — расчет по ур. (15), штриховые — поверхностная свободная энергия плоской межфазной границы кристалл-жидкость [13].

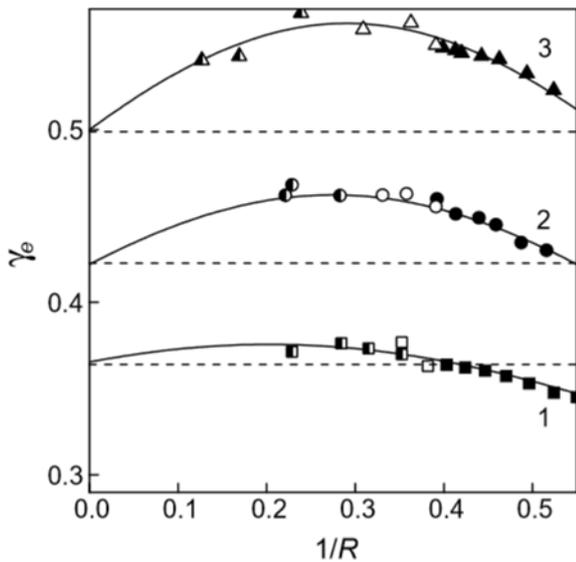


Рисунок 7 — Эффективная поверхностная свободная энергия критических кристаллических зародышей (изотермы): (1) $T = 0.55$ (2) 0.70 (3) 0.87 . Другие обозначения см. Рисунок 6.

Четвертая глава содержит результаты моделирования кавитации ЛД жидкости.

В разделе 4.1 описан алгоритм реализации МД моделирования для изучения зарождения кавитационных полостей. Исследуемые системы содержали от $N = 5000$ до $N = 300000$ ЛД частиц. Моделирование проводилось в NVT и NpT ансамблях. Частота зародышеобразования рассчитана при температурах как выше, так и ниже температуры тройной точки ($T_t = 0.692$): $T = 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0$. Здесь плотность паровой фазы много меньше плотности жидкости и вероятность нахождения частиц в зародыше была крайне мала. Фактически мы имели дело с пустыми кавитационными полостями, давление внутри которых полагалось равным нулю.

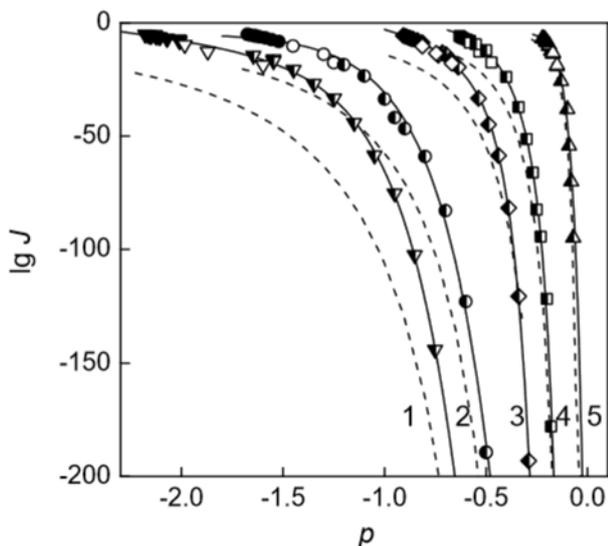


Рисунок 8 — Барическая зависимость логарифма частоты зародышеобразования при кавитации растянутой жидкости: (1) $T = 0.40$, (2) 0.50 , (3) 0.70 , (4) 0.80 , (5) 1.00 . Темные точки — метод СВЖ [14, 15], светлые — ВПИ, черно-белые — ВЗНФ. Сплошные линии — аппроксимирующие кривые, штриховые — КТЗ в макроскопическом приближении.

Раздел 4.2 содержит результаты применения метода ВПП к исследованию кавитации жидкости. Частота зародышеобразования как функция давления представлена на Рисунке 8.

На Рисунке 9 изображены кавитационные полости, регистрируемые в методе ВПП. Отношение максимального и минимального главных радиусов центрального эллипсоида инерции ξ_{\max}/ξ_{\min} кавитационных полостей изменяется от 1.1 до 1.7. При заданных температуре и давлении величина этого отношения убывает с увеличением объема полости.

Раздел 4.3 посвящен применению метода ВЗНФ к изучению кавитации растянутой жидкости. В области исследованных состояний значения радиусов критических полостей лежат в диапазоне 2.0 - 11.4, что в размерных единицах составляет (0.7 - 3.8) нм.

Рассчитан коэффициент диффузии зародышей в пространстве их размеров (формула (14), где n заменяется на v – объем кавитационной полости). Данные прямого МД расчета D_c сопоставляются с результатами формулы Зельдовича ур. (8) (см. Рисунок 10). Во всем исследованном диапазоне параметров состояния это величины одного порядка.

Как и в случае кристаллизации, по данным метода ВЗНФ о R_c и D_c из КТЗ рассчитана частота кавитации J . Эти данные, совместно с результатами других подходов, приведены на Рисунке 8.

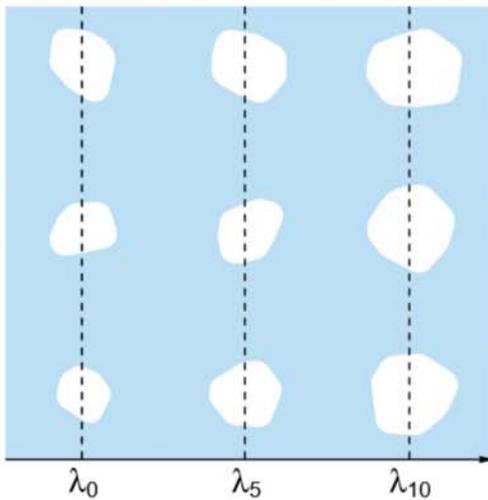


Рисунок 9 – Кавитационные полости в методе ВПП на поверхностях λ_0 , λ_5 и λ_{10} при $T = 0.40$, $p = -1.90$.

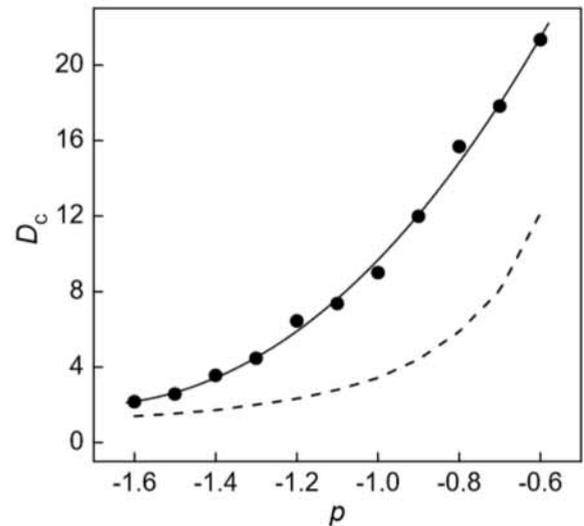


Рисунок 10 – Коэффициент диффузии зародышей при $T = 0.7$, точки – метод МД, сплошная линия – аппроксимирующая кривая, штриховая линия – ур. (8).

В разделе 4.4 МД данные по частоте кавитации растянутой жидкости анализируются в рамках КТЗ с использованием макроскопического приближения. Во всем исследованном диапазоне параметров состояния полученные при моделировании значения J выше их теоретических оценок. Чем ниже температура, тем больше данное рассогласование. Для $T = 0.4$ расхождения достигают 18 порядков и стремятся к нулю с приближением к линии фазового равновесия.

В разделе 4.5 обсуждается зависимость поверхностной свободной энергии критических кавитационных полостей от их радиуса. Результаты определения γ из МД данных о частоте зародышеобразования и размере критических кавитационных полостей представлены на Рисунке 11. С приближением к линии фазового равновесия γ монотонно возрастает и в пределе $R \rightarrow \infty$ стремится к γ_∞ . В отличие от кристаллических зародышей, для корректного описания зависимости $\gamma(R)$ кавитационных полостей в исследуемом диапазоне параметров состояния достаточно ограничиться только линейным по кривизне межфазной границы слагаемым, то есть использовать уравнение Толмена (9). Параметр δ_∞ положителен и монотонно возрастает с ростом T .

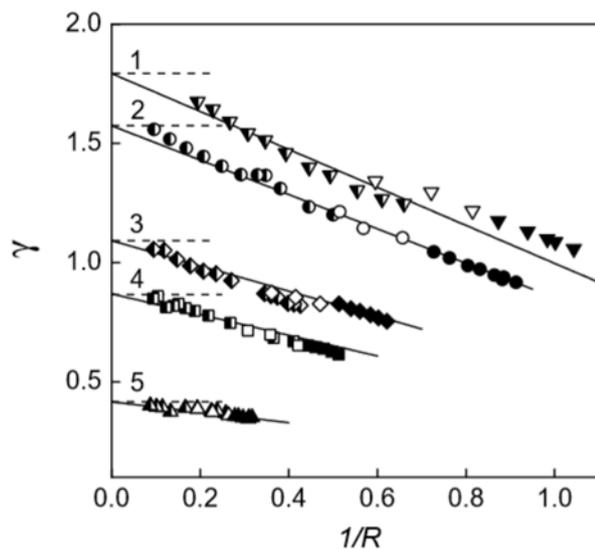


Рисунок 11 — Поверхностная свободная энергия критических кавитационных полостей как функция радиуса кривизны разделяющей поверхности: (1) $T = 0.40$, (2) 0.50, (3) 0.70, (4) 0.80, (5) 1.00. Темные точки — метод СВЖ [14, 15], светлые — ВПП, черно-белые — ВЗНФ. Сплошные линии — расчет по ур. (9), штриховые линии — поверхностная свободная энергия плоской межфазной границы жидкость-пар [16].

Заключение

Применение методов ВПП и ВЗНФ в МД моделировании позволило изучить процессы гомогенного зарождения новой фазы в ЛД жидкости при умеренных переохлаждениях и перегревах, доступных в том числе и натурным экспериментам. Исследованы как кинетика, так и термодинамика зародышеобразования. Проведено сопоставление данных моделирования и ряда теоретических подходов к определению параметров зародышеобразования.

Основные результаты работы:

1. Для исследования зародышеобразования при умеренных переохлаждениях и перегревах жидкости в рамках метода МД реализован подход, сочетающий в себе динамический и стохастический элементы (метод ВПП), а также подход, базирующийся на внедрении зародыша новой фазы (метод ВЗНФ).

2. По изотермам и изобарам в широком интервале температур и давлений для переохлажденной и растянутой ЛД жидкости рассчитаны частота зародышеобразования, коэффициент диффузии зародышей, радиус критического зародыша. Полученные данные сопоставлены с КТЗ в макроскопическом приближении.

3. Частоты зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной ЛД жидкости ниже рассчитанных из КТЗ в макроскопическом приближении. В случае кавитации ситуация обратная, полученные в моделировании значения J выше их теоретических оценок. Рассогласование результатов теории и моделирования по J при кристаллизации возрастает с повышением температуры, при кавитации – уменьшается.

4. По данным МД моделирования коэффициент диффузии как кристаллических зародышей, так и кавитационных полостей выше рассчитанных по формулам Тарнбалла-Фишера и Зельдовича. Рассогласование не превышает двух порядков.

5. Исследована форма критических зародышей кристаллической фазы и кавитационных полостей. С ростом степени метастабильности отклонения формы зародышей от сферической нарастают. В рамках сферической аппроксимации установлен эффективный радиус таких зародышей.

6. По МД данным о частоте зародышеобразования с использованием КТЗ и условий механического и вещественного равновесия зародыша определена размерная зависимость поверхностной свободной энергии критических зародышей кристаллической фазы и кавитационных полостей

радиусом (0.8-4.4) нм. Установлено, что поверхностная свободная энергия кавитационных полостей всегда ниже ее значения на плоской межфазной границе жидкость-пар. При кристаллизации, в зависимости от температуры и давления, эта величина может быть как выше, так и ниже ее плоского предела.

7. Показано, что асимптотическая формула Толмена применима для описания размерной зависимости поверхностной свободной энергии критических кавитационных полостей с радиусами до 4 нм. При описании эффективной поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей в разложении необходимо учесть не только линейное, но и квадратичное по кривизне межфазной границы слагаемое.

Список цитированной литературы

1. SSAGES: software suite for advanced general ensemble simulations / H. Sidky, Y.J. Colón, J. Helfferich *et al.* // *J. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 148, N 4. – P. 044104(10).
2. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // *J. Comp. Phys.* – 1995. – Vol. 117, N 1. – P. 1-19.
3. Зельдович, Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // *ЖЭТФ* – 1942. – Т. 12, № 11-12. – С. 525-538.
4. Turnbull, D. Kinetics of crystal nucleation in some normal alkane liquids / D. Turnbull, R.L. Cormia // *J. Chem. Phys.* – 1961. – Vol. 34, N 3. – P. 820-831.
5. Tolman, R.S. The effect of droplet size on surface tension / R.S. Tolman // *J. Chem. Phys.* – 1949. – Vol. 17, N 3. – P. 333-337.
6. Allen, R.J. Forward flux sampling for rare event simulations / R.J. Allen, C. Valeriani, P.R. ten Wolde // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21, N 46. – P. 463102(21).
7. Seeding approach to crystal nucleation / J.R. Espinosa, C. Vega, C. Valeriani, E. Sanz // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 144, N 3. – P. 034501(10).
8. ten Wolde, P.R. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling. / P.R. ten Wolde, M.J. Ruiz-Montero., D. Frenkel // *J. Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 104, N 24. – P. 9932-9947.
9. Crystal nucleation rate isotherms in Lennard-Jones liquids / V.G. Baidakov, A.O. Tipeev, K.S. Bobrov, G.V. Ionov // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 132, N 23. – P. 234505(9).
10. Типеев, А.О. Кристаллизация переохлажденной жидкости в молекулярно-динамических моделях: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. - Ур. федер.

ун-т имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 2016.
- 112 с.

11. Auer, S. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids / S. Auer, D. Frenkel // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120 , N 6. – P. 3015-3029.
12. Baidakov, V.G. Metastable extensions of phase equilibrium lines and singular points of simple substance / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko // J. Exp. Theor. Phys. – 2006. – Vol. 103, N 6. – P. 876-886.
13. Baidakov, V.G. Temperature dependence of the crystal-liquid interfacial free energy and the endpoint of the melting line / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, A.O. Tipeev // J. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 139, N 22. – P. 224703(11).
14. Baidakov, V.G. Spontaneous cavitation in a Lennard-Jones liquid at negative pressures / V.G. Baidakov, K.S. Bobrov // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 140, N 18. – P. 184506(11).
15. Baidakov, V.G. Spontaneous cavitation in a Lennard-Jones liquid: Molecular dynamics simulation and the van der Waals-Cahn-Hilliard gradient theory / V.G. Baidakov // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 144, N 7. – P. 074502(11).
16. Metastable extension of the liquid-vapor phase equilibrium curve and surface tension / V.G. Baidakov, S.P. Protsenko, Z.R. Kozlova, G.G. Chernykh // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126, N 21. – P. 214505(9).

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Baidakov, V.G. Surface free energy and some other properties of a crystal-vapor interface: Molecular dynamics simulation of a Lennard-Jones system / V.G. Baidakov, A.O. Tipeev, **K.R. Protsenko** // Chem. Phys. Lett. – 2017. – Vol. 680 – P. 10-16. (0.45 п.л./0.22 п.л.) (Scopus, WoS).
2. Baidakov, V.G. Spontaneous crystallization of a supercooled Lennard-Jones liquid: molecular dynamics simulation / V.G. Baidakov, **K.R. Protsenko** // J. Phys. Chem. B. – 2019. – Vol. 123, № 38. – P. 8103-8112. (0.63 п.л./0.45 п.л.) (Scopus, WoS).
3. Baidakov, V.G. Effective surface free energy of crystalline phase nuclei / V.G. Baidakov, **K.R. Protsenko** // Coll. J. – 2019. – Vol. 81, N 6. – P. 634-641. (0.47 п.л./0.23 п.л.) (Scopus, WoS).
4. Baidakov, V.G. Molecular dynamics simulation of cavitation in a Lennard-Jones liquid at negative pressures / V.G. Baidakov, **K.R. Protsenko** //

Chem. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 760 – P. 138030(6). (0.37 п.л./0.25 п.л.) (Scopus, WoS).

Другие публикации:

5. Baidakov, V.G. Surface free energy and some other properties of a crystal–gas interface / V.G. Baidakov, A.O. Tipeev, **К.Р. Protsenko** // Book of Abstracts of XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), г. Новосибирск. – 2017. – P.74. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

6. **Проценко К.Р.** Расчет параметров межфазной границы кристалл-газ на линии сублимации методом молекулярно-динамического моделирования / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Материалы конференции XXIII Всероссийская конференция студентов-физиков и молодых ученых, г. Екатеринбург. – 2017. – С.171. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

7. **Проценко К.Р.** Молекулярно-динамическое изучение структуры квазижидкостного слоя на поверхности кристалла при предплавлении / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов V Российской конференции "Метастабильные состояния и флуктуационные явления" , г. Екатеринбург. – 2017. – С.58. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

8. Tipeev A.O. Поверхностная свободная энергия межфазной границы кристалл-пар и поверхностное предплавление (молекулярно-динамическое моделирование) / А.О. Типеев, В.Г. Байдаков, **К.Р. Проценко** // Тезисы докладов V Российской конференции "Метастабильные состояния и флуктуационные явления" , г. Екатеринбург. – 2017. – С.66. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

9. **Проценко К.Р.** Исследование методом выборки прямого потока спонтанной кристаллизации леннард-джонсовской жидкости / **К.Р. Проценко**, А.О. Типеев, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов XIX Всероссийской школы - семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19), г. Екатеринбург. – 2018. – С.162. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

10. **Проценко К.Р.** Исследование свойств межфазной границы кристалл-пар леннард-джонсовской системы / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов Всероссийской конференции "XXXIV Сибирский теплофизический семинар" (СТС-34), г. Новосибирск. – 2018. – С.112. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

11. Baidakov, V.G. Interfacial free energy at a curved liquid–crystal interface: molecular dynamics Simulation / V.G. Baidakov, **К.Р. Protsenko** // Book of Abstracts of XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019), Saint Petersburg. – 2019. – P.53. (0.1 п.л./0.02 п.л.).

12. **Проценко К.Р.** Расчет поверхностной свободной энергии критических кристаллических зародышей методами компьютерного моделирования / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов XX Всероссийской школы - семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), г. Екатеринбург. – 2019. – С.184. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
13. **Проценко К.Р.** Расчет частоты кристаллизации Леннард-Джонсовской жидкости методами компьютерного моделирования / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Сборник научных трудов VII Информационной школы молодого ученого, г. Екатеринбург. – 2019. – С.87-94. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
14. Baidakov, V.G. Interfacial free energy at crystal-gas and crystal-liquid surfaces: molecular dynamics simulation / V.G. Baidakov, **К.Р. Protsenko**, А.О. Tipeev // International Conference "MELTS" , Ekaterinburg. – 2021. – P.70. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
15. **Проценко К.Р.** Молекулярно-динамическое моделирование кавитации в растянутой жидкости / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов XXIII Школы-семинара молодых ученых и специалистов под руководством академика РАН А.И. Леонтьева “Проблемы газодинамики и тепломассообмена в энергетических установках” , г. Екатеринбург. – 2021. – С.114. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
16. **Проценко К.Р.** Молекулярно-динамическое моделирование кавитации в жидкости и кристалле при малой степени метастабильности / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов VI Всероссийской научной конференции "Теплофизика и физическая гидродинамика"(ТФГ-2021), г. Севастополь. – 2021. – С.195. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
17. **Protsenko K.R.** Surface free energy of critical crystal nuclei and cavities: molecular dynamics simulation / **К.Р. Protsenko**, V.G. Baidakov // Book of Abstracts of XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022), Kazan. – 2022. – P.291. (0.1 п.л./0.02 п.л.).
18. **Проценко К.Р.** Молекулярно-динамическое исследование кинетики зарождения и свойств кавитационных полостей в растянутой жидкости / **К.Р. Проценко**, В.Г. Байдаков // Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции "Теплофизика и физическая гидродинамика"(ТФГ-2022), г. Сочи. – 2022. – С.187. (0.1 п.л./0.02 п.л.).