

# НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ ЗАРОДЫШЕЙ СТАБИЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ ЮКАВЫ

*В. В. Решетняк<sup>a,b\*</sup>, О. Б. Решетняк<sup>a</sup>, А. В. Филиппов<sup>a,b</sup>*

<sup>a</sup> *Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований  
108840, Троицк, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 сентября 2020 г.,  
после переработки 2 сентября 2020 г.  
Принята к публикации 22 октября 2020 г.

Рассмотрен неравновесный процесс формирования и роста стабильной кристаллической фазы в переохлажденной жидкости Юкавы. Установлено, что при значениях эффективного параметра неидеальности в диапазоне  $120 \leq \Gamma^* \leq 150$  фазовый переход сопровождается формированием сферического зародыша объемно-центрированной кубической фазы. Рост зародыша хорошо аппроксимируется зависимостью, полученной в рамках классической теории нуклеации, и в пределах погрешности вычислений зависит от единственного параметра  $\Gamma^*$ . Возможная зависимость коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы  $\gamma$  от радиуса зародыша  $R$  не учитывалась. При дальнейшем охлаждении жидкости до  $\Gamma^* = 160$  фазовое расслоение наблюдалось по всему объему системы без образования компактного зародыша.

DOI: 10.31857/S0044451021020127

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Пылевая плазма и заряженные коллоидные системы широко используются в качестве модельных объектов при изучении неравновесных процессов в неидеальных системах, в частности, фазовых переходов. Основным преимуществом данного подхода является возможность прямого измерения траекторий частиц в экспериментах [1–5].

При моделировании различных процессов в указанных системах для приближенного описания межчастичных взаимодействий используются эффективные парные потенциалы. В наиболее простых случаях это потенциал твердых сфер, потенциал Дебая (Юкавы) или их суперпозиция. В случае, когда взаимодействие частиц является преимущественно электростатическим, а их размеры малы по сравне-

нию со средним межчастичным расстоянием, обычно используется потенциал Юкавы [4, 6–10]:

$$u(r) = \frac{u_0}{r} e^{-r/\lambda}. \quad (1)$$

Здесь  $r$  — расстояние между частицами,  $u_0$  — параметр связи, определяющий величину кулоновского взаимодействия частиц,  $\lambda$  — параметр экранирования.

Теоретическому исследованию фазовых переходов в модельных ансамблях, частицы которых взаимодействуют посредством потенциала (1), посвящены работы [1, 5, 11–34]. Значительное внимание уделено изучению фазовой диаграммы, в то время как неравновесный процесс кристаллизации переохлажденной жидкости Юкавы менее изучен.

Экспериментальный и теоретический анализ неравновесной кристаллизации переохлажденной плазменно-пылевой системы был выполнен в работах [5, 11, 35–38]. Однако в этих работах кинетическая модель либо была предложена для поздних стадий развития фазового перехода, соответствующих постоянной скорости роста стабильной фазы, либо не предлагалась вовсе.

\* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

Исследованию процесса нуклеации в системе Юкавы с исключенным объемом посвящена работа [33], где разупорядоченный ансамбль частиц стабилизировался в течение длительного времени в условиях (давление, температура), соответствующих стабильной кристаллической фазе (объемно- или гранцентрированной кубической, ОЦК или ГЦК). Анализировалась временная зависимость фазового состава ансамбля частиц. Работа свидетельствует о том, что зародыш фазового перехода имеет ОЦК-структуру даже в тех областях фазовой диаграммы, где предполагается стабильность ГЦК-кристалла. Форма зародыша была близка к сферической.

В работах [39, 40] выполнено численное предсказание констант скорости кристаллизации для коллоидных систем, основанное на использовании классической теории нуклеации. Однако в этих работах рассматривались ансамбли твердых сфер.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики кристаллизации переохлажденной жидкости Юкавы. При этом использовалась аналитическая модель, основанная на классической теории нуклеации (КТН), и численная, в которой кристаллизация наблюдалась при непосредственном расчете траекторий частиц в переохлажденной жидкости методом молекулярной динамики (МД).

Молекулярное моделирование неравновесных редких процессов, к которым относится и нуклеация, связано со значительными вычислительными затратами [41] и сопутствующей проблемой накопления статистических данных. При численном расчете для ускорения нуклеации был применен подход, предложенный в работе [42]. Согласно указанному подходу для ускорения нуклеации используется кристаллический прекурсор малого размера (радиус прекурсора должен быть меньше критического), атомы которого удерживаются вблизи своих исходных позиций гармоническими связями. В ходе расчета спустя некоторое время в переохлажденной жидкости вокруг такого прекурсора начинается рост стабильной кристаллической фазы. Жесткость связей изменяется в ходе вычислений и полностью отключается к моменту достижения кристаллическим зародышем критического радиуса  $R_{cr}$ .

В настоящей работе процесс формирования зародыша критического радиуса не анализировался. Вместо этого был выполнен анализ движения границы раздела фаз при монотонном росте сверхкритического зародыша. Анализ начинался спустя некоторое время (5000 шагов) после полного отключения

гармонических связей. Предполагается, что введение такого временного интервала позволяет устранить возможные эффекты, не имеющие физической природы и связанные с искусственным введением прекурсора кристаллизации.

Использование кристаллического прекурсора позволяет значительно сократить время, необходимое для формирования критического зародыша, а также устраняет неопределенность его расположения в расчетной области. Это существенно упрощает накопление статистических данных, необходимых для анализа средних величин (например, среднего радиуса зародыша в заданный момент времени). В отличие от работы [42] мы использовали классическую теорию нуклеации для анализа роста зародыша радиусом  $R \gtrsim R_{cr}$ . Результаты неравновесных вычислений в настоящей работе были использованы для расчета параметров скорости роста стабильной кристаллической фазы в переохлажденной жидкости: параметра  $\Delta\mu = \mu_{bcc} - \mu_{liq}$ , равного разности химических потенциалов кристаллической  $\mu_{bcc}$  и жидкой  $\mu_{liq}$  фаз, и удельной свободной энергии межфазной границы  $\gamma$ . Для тестирования результатов моделирования в настоящей работе указанные параметры были рассчитаны также и в равновесных системах.

В отличие от обычных веществ, состояние которых определяется температурой и плотностью, а параметры потенциала взаимодействия считаются постоянными, эксперименты с пылевой плазмой часто проводятся при постоянных значениях температуры и сопровождаются изменением параметров потенциала. Поэтому в качестве масштаба энергии удобно использовать температуру. В качестве масштаба длины широко используется среднее межчастичное расстояние  $\delta = n^{-1/3}$ , где  $n$  — плотность. При таком масштабировании уравнения движения автомодельны и состояние однофазной системы полностью определяется двумя безразмерными величинами: параметром неидеальности  $\Gamma = u/(\delta kT)$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура) и структурным параметром  $\kappa = \delta/\lambda$  [6].

Кристаллизация жидкости Юкавы является фазовым переходом первого рода и сопровождается скачкообразным изменением плотности. Использование связанных с плотностью масштабов при изучении двухфазных систем неизбежно приведет к потере точности. Однако известно, что величина скачка плотности  $\Delta n/n$  при кристаллизации жидкости Юкавы мала [34], а ошибка при вычислении положения бинодали, связанная с неопределенностью масштабов, не превышает  $\Delta n/n$  [43]. Поэтому можно

ожидать, что использование указанных масштабов и двух безразмерных параметров состояния позволит обеспечить достаточную точность при исследовании неравновесных процессов в двухфазных системах.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

### 2.1. Рост зародыша стабильной фазы в рамках КТН

Изменение свободной энергии Гиббса при образовании кристаллического кластера из  $N$  атомов в переохлажденной жидкости определяется формулой [44, 45]

$$\Delta G = N\Delta\mu + 4\pi R^2\gamma. \quad (2)$$

Выражение (2) содержит два неизвестных параметра: разность химических потенциалов стабильной и метастабильной фаз  $\Delta\mu$  и удельную свободную энергию межфазной границы  $\gamma$ .

Считая зародыш сферическим, запишем уравнение движения межфазной границы в безразмерных переменных [46]:

$$\frac{d\tilde{R}}{d\tilde{t}} = \frac{1}{4\pi\tilde{R}^2} (\tilde{j}^+ - \tilde{j}^-), \quad (3)$$

где тильдой сверху отмечены безразмерные переменные,  $j^+$  и  $j^-$  — потоки частиц через границу раздела фаз. В качестве масштаба длины и времени используются среднее межчастичное расстояние  $\delta$  и период тепловых колебаний частиц кристалла:

$$\nu_0^{-1} = l/v_T, \quad (4)$$

где  $v_T$  — средняя скорость теплового движения частиц:  $v_T = (3kT/m)^{1/2}$ ,  $l$  — средняя амплитуда колебаний:  $l = c\delta$ ,  $c = 0.2$  — критерий Линдемманна [17]. Масса частиц  $m$  в настоящей работе была принята равной  $4.19 \cdot 10^{-12}$  г (соответствует примерно капле воды радиусом 1 мкм), температура  $T$  задавалась равной 300 К.

В дальнейшем везде в настоящей работе, если не оговорено обратное, будут использоваться только безразмерные переменные, а символ « $\approx$ » будет опущен. Будем рассматривать только зародыши размером не меньше критического. Тогда изменение свободной энергии при добавлении к кластеру одного атома равно

$$\Delta g = \frac{d}{dN} (\Delta G) < 0. \quad (5)$$

Потоки частиц сквозь фазовую границу можно определить согласно выражению

$$\begin{aligned} j^+ &= 4\pi R^2 v^+, \\ j^- &= 4\pi R^2 v^- \exp(\Delta g). \end{aligned} \quad (6)$$

Скорости  $v^\pm$  положим равными друг другу и оценим как  $v = f_0 D$ . Эмпирический коэффициент  $f_0 \sim 1$  входит в модель в качестве параметра и может быть найден путем аппроксимации результатов вычислений или экспериментов. Безразмерный коэффициент диффузии, согласно [47],  $D \propto \exp(-\Gamma^*/\Gamma_{melt}^*)$ . Значение эффективного параметра неидеальности на линии плавления  $\Gamma_{melt}^* \approx 106$  [48, 49]. Тогда из уравнений (3) и (6) следует уравнение движения межфазной границы, которое в выбранных масштабах примет вид

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= v [1 - \exp(\Delta g)], \\ v &= f_0 \exp(-\Gamma^*/\Gamma_{melt}^*). \end{aligned} \quad (7)$$

При больших значениях радиуса зародыша  $\Delta g \approx \Delta\mu$  и не зависит от  $R$ . В этом случае скорость движения фронта волны кристаллизации постоянна, что и наблюдалось в экспериментах [5, 11].

В случае, когда размер зародыша близок к критическому и  $\Delta g \ll 1$ , экспоненту в выражении (7) можно разложить по малому параметру:

$$\frac{dR}{dt} = -v \left( \Delta\mu + \frac{2\gamma}{R} \right). \quad (8)$$

Пренебрегая зависимостью  $\gamma$  от  $R$  и решая дифференциальное уравнение методом разделения переменных, получим

$$-\frac{R - R_0}{v\Delta\mu} + \frac{2\gamma}{v\Delta\mu^2} \ln \left[ \frac{\Delta\mu R + 2\gamma}{\Delta\mu R_0 + 2\gamma} \right] = t. \quad (9)$$

Считается, что в начальный момент времени  $t = 0$  радиус зародыша равен  $R_0$ . Если  $R_0 = R_{cr} = -2\gamma/\Delta\mu$ , логарифм в левой части уравнения (9) обращается в бесконечность. Следовательно, рост зародыша от критического радиуса до  $R$  длится бесконечно долго. Это формальное следствие нулевой скорости роста критического зародыша отражает тот факт, что предложенная модель роста не учитывает флуктуационного характера появления зародыша размером больше критического. Поскольку в настоящей работе формула (9) используется только при  $R > R_{cr}$ , указанная особенность модели не может привести к появлению не имеющих физического смысла результатов. Заметим, что при известных значениях параметров  $\gamma$  и  $\Delta\mu$  константа скорости нуклеации может быть легко вычислена в рамках КТН [44, 45].

## 2.2. Равновесные расчеты методом молекулярной динамики

Расчет энергии межфазной границы в равновесной двухфазной системе предполагает стабилизацию разделенных фазовой границей кристалла и жидкости. Стабилизация выполнялась в два этапа. Сначала в каноническом (NVT) ансамбле с использованием термостата Ланжевена система выводилась на заданную равновесную температуру. Затем термостат отключался, после чего выполнялся расчет средних величин.

Вычисления методом МД выполнены в программе LAMMPS [50, 51] для пяти точек вдоль линии фазового равновесия:  $\kappa = 2, 3, \dots, 6$ . Шаг по времени задавался равным  $dt = \nu_0^{-1}/100$ . Для анализа локального порядка использовался параметр  $q_6$  [52, 53]. Вычисление параметров порядка при этом осуществлялось для каждого атома с учетом 14 ближайших соседей.

Рассматривалась система из 32000 частиц (изначально — суперъячейка ОЦК-кристалла размером  $40 \times 20 \times 20$ ), разделенная на две равные части плоскостью границы раздела фаз с индексами Миллера (100). Длина экранирования  $\lambda$  задавалась равной 50 мкм, а плотность системы — в соответствии с выбранным значением структурного параметра  $\kappa$ . Объем ячейки во время расчета поддерживался постоянным. Величина параметра связи  $u_0$  вычислялась из условия фазового равновесия в соответствии с данными работы [43] для температуры 300 К.

Сначала система стабилизировалась при температуре 600 К. Периодическая структура половины вещества (жидкости) при этом нарушалась в результате плавления. Для предотвращения плавления второй половины вещества (ОЦК-кристалла), его частицы удерживались вблизи исходных положений специально введенными упругими связями. Кристаллическая часть вещества при этом представляла собой периодическую в направлениях  $y$  и  $z$  пленку, которая располагалась посреди расчетной области и была отделена от границ равными между собой по толщине слоями жидкости. Далее система медленно охлаждалась до температуры плавления, равной 300 К. Жесткость связей при этом линейно уменьшалась с уменьшением температуры и обращалась в нуль на бинадали. После установления температуры плавления упругие связи удалялись и система стабилизировалась в течение  $10^4$  шагов в NVT-ансамбле с термостатом Ланжевена. После стабилизации термостат выключался и система стабилизировалась еще  $10^5$  шагов в микроканониче-

ском ансамбле (NVE). При этом контролировалась температура системы, измерение которой в ходе стабилизации в NVE-ансамбле не превышало 2%.

Коэффициент поверхностного натяжения был рассчитан после стабилизации в рамках гидростатического приближения [54, 55] по формуле

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^l (P_N - P_T) dx, \quad (10)$$

где  $P_N$  и  $P_T$  — локальные значения нормальной и тангенциальной по отношению к поверхности раздела фаз компонент напряжений, а  $l$  — длина расчетной области в направлении  $x$ , перпендикулярном межфазной границе. Усреднение выполнялось по 20 статистически независимым вычислениям, в каждом из которых результат усреднялся на временном интервале в  $10^5$  шагов.

Расчет разности химических потенциалов жидкости и кристалла был выполнен методом термодинамического интегрирования с использованием алгоритма, описанного в наших предыдущих работах [34, 43, 56]. Свободные энергии кристалла и жидкости вычислялись отдельно друг от друга в зависимости от величины  $\Gamma^*$ . При этом для расчета энергии жидкости была выбрана область параметров  $85 \leq \Gamma^* \leq 100$ , соответствующая стабильной жидкой фазе, а для кристалла — область  $125 \leq \Gamma^* \leq 140$ , соответствующая стабильной ОЦК-фазе. Зависимости свободной энергии от  $\Gamma^*$  аппроксимировались линейными функциями, по разности значений которых вычислялась величина  $\Delta\mu(\Gamma^*)$ .

## 2.3. Неравновесный расчет формирования и роста кристаллического зародыша в метастабильной жидкой фазе

Для ускорения процесса нуклеации с целью набора необходимого количества статистически независимых результатов нами был использован подход, предложенный в работе [42]. Рассматривалась система из 128000 частиц (изначально — кристаллическая суперъячейка ОЦК размером  $40 \times 40 \times 40$ ). В центре расчетного домена была выбрана сферическая область  $\Omega$  малого радиуса, величина которого подбиралась эмпирически и составляла примерно от 2 до  $2.5 \delta$  для рассмотренных значений  $\Gamma^*$  в диапазоне от 120 до 160. Частицы, принадлежащие области  $\Omega$ , удерживались вблизи своих исходных позиций гармоническими связями. Жесткость связей изменялась в ходе вычислений, уменьшаясь с ростом зародыша ОЦК-фазы. Таким образом частицы в вы-

бранной области служили прекурсором для формирования зародыша фазового перехода.

Система частиц плавилась при температуре, равной удвоенной температуре плавления, а затем охлаждалась до температуры  $T = 300$  К, соответствующей выбранному значению  $\Gamma^*$  и условиям стабильности ОЦК-фазы. Значение параметра потенциала  $u_0$  в выражении (1) вычислялось в соответствии с заданным значением  $\Gamma^*$ , которое в ходе исследований изменялось в диапазоне значений от 120 до 160. Спустя некоторое время (не менее  $5 \cdot 10^4$  шагов) в окрестности области  $\Omega$  формируется кристаллическая фаза критического размера. С этого момента радиус зародыша монотонно растет с течением времени. Возможность длительного существования метастабильной фазы с кристаллическим прекурсором говорит о том, что выбранный радиус области  $\Omega$  не превышал значение  $R_{cr}$ . В момент достижения зародышем своего критического радиуса гармонические связи удалялись. Анализ скорости движения межфазной границы начинался спустя 5000 шагов после удаления гармонических связей.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость  $\mu(\Gamma^*)$  хорошо аппроксимируется линейной функцией как для жидкости, так и для ОЦК-кристалла Юкавы. Результаты расчета разности химических потенциалов  $\Delta\mu(\Gamma^*, \kappa)$  для разных значений  $\kappa$  мало отличаются друг от друга: средние квадратические отклонения параметров линейной аппроксимации  $a$  и  $b$  составляют примерно 3% от средних значений. Поэтому в дальнейших вычислениях была использована линейная аппроксимация с усредненными по  $\kappa$  параметрами

$$\Delta\mu = -9.71 \cdot 10^{-3}\Gamma^* + 0.99. \quad (11)$$

Таким образом, в указанном диапазоне  $\kappa$  фазовому равновесию соответствует среднее значение  $\Gamma^* \approx 102$ . Этот результат согласуется с данными работ [34, 43, 48, 49].

Среднее вдоль линии плавления значение коэффициента поверхностного натяжения на плоской границе раздела фазы ОЦК (100) и жидкой фазы, рассчитанного по формуле (10), составило  $\gamma = 0.49$ . Указанное значение находится в разумном соответствии с данными работы [55], где для межфазных границ в системе твердых сфер были получены значения от 0.17 до 0.71 в единицах  $kT/\sigma^2$ , а также с данными работы [57], где анализ системы мягких сфер дал значения  $\gamma$  в диапазоне от 0.46 до  $0.62 kT/\sigma^2$ .

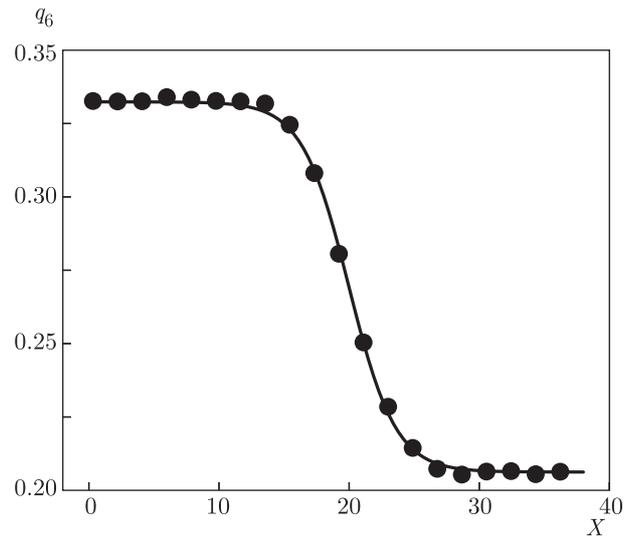


Рис. 1. Зависимость параметра локального порядка  $q_6$  от безразмерной координаты в направлении, перпендикулярном межфазной границе: ● — результаты МД-вычислений, сплошная кривая — аппроксимация результатов функцией (12)

Для вычисления ширины межфазной границы в настоящей работе была проанализирована зависимость параметра порядка  $q_6$  от координаты  $x$ , которая аппроксимировалась следующим выражением:

$$q_6(x) = 0.5(q_{bcc} + q_{liq}) - 0.5(q_{bcc} - q_{liq}) \operatorname{th} \left[ \frac{2(x - x_0)}{\zeta} \right], \quad (12)$$

где  $q_{bcc}$  и  $q_{liq}$  — значения параметра локального порядка  $q_6$ , соответствующие ОЦК и жидкой фазам;  $x_0$  и  $\zeta$  — параметры, характеризующие положение границы и ее ширину. Величина параметра  $\zeta$  определяет ширину межфазной границы. Результаты аппроксимации представлены на рис. 1, при этом начало координат смещено в центр расчетной области.

Анализ данных МД-моделирования позволяет сделать вывод о том, что в выбранных масштабах ширина межфазной границы с точностью около 15% совпадает для разных  $\kappa$  и составляет  $\zeta \approx 7.5$ .

Данные, полученные в ходе равновесных расчетов, позволяют оценить границы применимости линейного разложения экспоненты, использованного нами в преобразовании формулы (7) к виду (8). Ограничив погрешность линеаризации экспоненты величиной 10% и используя найденные в равновесных расчетах значения  $\gamma$  и  $\Delta\mu$ , получим оценку для максимального радиуса зародыша  $R = 9.0$ .

Результаты неравновесных вычислений также свидетельствуют о слабой зависимости скорости

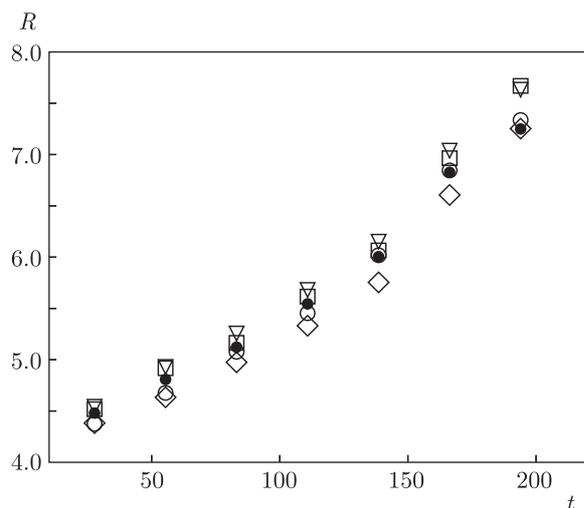


Рис. 2. Зависимость радиуса зародыша от времени, рассчитанная в безразмерных величинах для разных значений структурного параметра при  $\Gamma^* = 150$ : ● —  $\kappa = 2$ , ○ —  $\kappa = 3$ , ▽ —  $\kappa = 4$ , □ —  $\kappa = 5$ , ◇ —  $\kappa = 6$

движения межфазной границы от  $\kappa$ . Положение межфазной границы относительно центра зародыша (радиус зародыша  $R$ ) определялось с использованием аппроксимации радиального распределения параметра локального порядка  $q_6$  выражением (12). Вычисленные для разных  $\kappa$  зависимости  $R(t)$  представлены на рис. 2.

Начальное значение радиуса зародыша  $R_0$  меньше вычисленной ранее ширины плоской межфазной границы  $d$ . Поэтому правомерность пренебрежения зависимостью  $\gamma(R)$  требует дополнительного анализа. В то же время, данный результат ограничивает применимость толменовской модели зависимости  $\gamma(R)$ , предполагающей малость параметра  $\zeta/R$ .

Аппроксимация по формуле (12) функции радиального распределения параметра порядка  $q_6(R)$  была использована также для вычисления ширины межфазной границы. Анализ, выполненный для  $\Gamma^* = 150$ , свидетельствует о том, что с ростом зародыша ширина межфазной границы растет, и на начальном этапе  $\zeta \sim R$ . Зависимость  $\zeta(R)$  при этом можно аппроксимировать гиперболическим тангенсом:

$$\zeta = a \operatorname{th} \frac{R - R_1}{b}, \tag{13}$$

с параметрами  $a = 6.66$ ,  $b = 1.83$  и  $R_1 = 3.21$ .

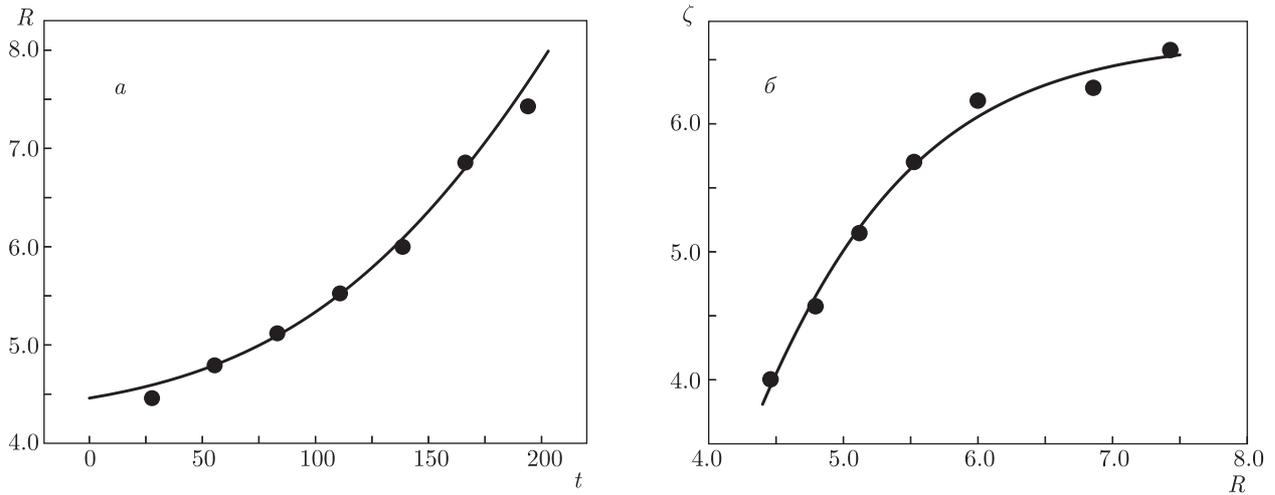
Аппроксимации усредненных по  $\kappa$  зависимостей  $R(t)$  и  $\zeta(R)$  выражениями (9) и (13) для  $\Gamma^* = 150$  представлены на рис. 3. В ходе аппроксимации зависимости  $R(t)$  выражением (9) были вычислены значения параметров  $f_0 = 0.67$ ,  $\Delta\mu = -0.42$  и  $\gamma = 0.89$ .

Учитывая использованные допущения, можно считать что результаты равновесных ( $\Delta\mu = -0.45$  и  $\gamma = 0.49$ ) и неравновесных ( $\Delta\mu = -0.42$  и  $\gamma = 0.89$ ) вычислений совпадают с достаточной точностью.

Подстановка в формулу (11) для  $\Delta\mu$  значений  $\Gamma^*$  в диапазоне  $120 \leq \Gamma^* \leq 160$  дает  $-0.56 \leq \Delta\mu \leq -0.17$ . По формуле (7), используя вычисленную в ходе аппроксимации величину  $f_0$ , получим асимптотическое значение скорости движения фронта кристаллизации для зародышей большого радиуса в диапазоне от 0.5 до 3.0  $\delta \text{ c}^{-1}$ , что соответствует результатам [5, 11, 36], где наблюдалось движение фронта кристаллизации со скоростью  $v_f \sim 1 \delta \text{ c}^{-1}$ .

Значения критического радиуса зародыша  $R_{cr} = 2\gamma/\Delta\mu$ , вычисленные по равновесным и неравновесным значениям параметров, отличаются примерно в 2 раза. Так данные, взятые из равновесных расчетов при  $\Gamma^* = 150$ , дают  $R_{cr} = 2$ . Неравновесные же вычисления свидетельствуют о том, что в указанных условиях метастабильная жидкость с погруженным в нее зародышем ОЦК-фазы соответствующего радиуса может долго существовать, не испытывая фазового перехода. Монотонный рост зародыша со временем наблюдался в неравновесных расчетах лишь при  $R > 4$ . Указанное расхождение связано вероятно с тем, что формула (10) была нами использована только для плоской границы раздела фаз с индексами Миллера (100), в то время как при росте зародыша вероятно появление межфазных границ различной ориентации. Энергии этих поверхностей могут существенно различаться. В частности, для системы твердых шаров в работе [55] энергия поверхности раздела жидкой и кристаллической фаз с индексами (100) была минимальной и примерно в четыре раза отличалась от энергии поверхности (111). Также, среди возможных источников несоответствия следует выделить принятые при выводе уравнения (9) допущения КТН и применение гидростатического приближения при вычислении коэффициента поверхностного натяжения по формуле (10).

Аналогичные неравновесные расчеты были проведены для  $\Gamma^* = 120, 130, 140, 160$ . Во всех случаях результаты слабо зависели от  $\kappa$ . С уменьшением значения  $\Gamma^*$  время формирования зародыша критического размера существенно возрастало, а скорость роста падала. Такой характер зависимости скорости фазового перехода от  $\Gamma^*$  очевидно следует из формул (8) и (11). При этом полученная в ходе неравновесных вычислений в выбранном диапазоне  $\Gamma^*$  функция  $\Delta\mu(\Gamma^*)$  аппроксимируется линейной зависимостью  $\Delta\mu = -9.5 \cdot 10^{-3} \Gamma^* + 0.89$  и, следовательно,



**Рис. 3.** Усредненные по  $\kappa$  характеристики структуры, полученные в ходе неравновесного расчета роста кристаллического зародыша в метастабильной жидкости Юкавы при  $\Gamma^* = 150$ : *a* — зависимость радиуса зародыша от времени, *б* — зависимость ширины межфазной границы от радиуса зародыша; • — расчеты методом МД, сплошные линии — аппроксимации выражениями (9) и (13) (результаты приведены в безразмерных величинах)

хорошо совпадает с вычисленной методом термодинамического интегрирования (аппроксимация (11)). Значение коэффициента поверхностного натяжения с изменением  $\Gamma^*$  менялось в пределах ошибки аппроксимации, и в среднем составляло  $\gamma = 0.95$ .

При  $\Gamma^* = 160$  формирование компактного зародыша вблизи области с гармоническими связями не наблюдалось. Вместо этого фазовый переход сопровождался быстрым появлением и ростом областей ОЦК-фазы, случайным образом распределенных в объеме жидкости. Время жизни метастабильной жидкости в таких условиях оказалось малым, соизмеримым со временем температурной релаксации стабильной однофазной системы (порядка 5000 шагов, или  $50\nu_0^{-1}$  против 50000 шагов при  $\Gamma^* = 150$ ). Следовательно, при  $\Gamma \geq 160$  жидкость Юкавы испытывает спинодальный распад. Интересно, что формальная оценка критического радиуса зародыша при  $\Gamma^* = 160$  с использованием  $\Delta\mu = -0.56$  (значение получено по формуле (11)) и  $\gamma = 0.89$  дает  $R_{cr} \approx 3.16$ . Это значение примерно соответствует нулю функции  $\zeta(R)$ ,  $R_1 = 3.2$  в формуле (13). Однако анализ возможной взаимосвязи между формальным нулем ширины межфазной границы  $R_1$  и условиями спинодального распада выходит за рамки настоящего исследования.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода молекулярной динамики и классической теории нуклеации изучен про-

цесс роста зародыша кристаллической фазы в переохлажденной жидкости Юкавы. Применены подходы, основанные на исследовании состояния равновесных фаз, а также неравновесного процесса кристаллизации метастабильной жидкости. Анализ результатов неравновесных расчетов указывает на то, что скорость распространения фронта волны кристаллизации на ранних стадиях фазового перехода хорошо аппроксимируется выражением (9), полученным в рамках классической теории нуклеации. При этом размер критического зародыша и скорость движения межфазной границы при выбранном масштабировании оказываются независимыми от структурного параметра  $\kappa$  (в пределах погрешности аппроксимации) и полностью определяются эффективным параметром неидеальности  $\Gamma^*$ .

Использованная в настоящей работе модель движения межфазной границы не учитывала возможной зависимости коэффициента поверхностного натяжения от радиуса зародыша  $R$ . Анализ ширины межфазной границы  $\zeta$  указывает на то, что на начальных стадиях роста  $\zeta \sim R$ , причем  $\zeta(R)$  монотонно растет и достигает насыщения примерно при  $\zeta = 6.7$ . Этот результат находится в разумном соответствии с данными, полученными при анализе равновесной двухфазной системы с плоской межфазной границей:  $\zeta = 7.5$ . Зависимость  $\zeta(R)$  аппроксимируется гиперболическим тангенсом (13) с параметрами  $a = 6.66$ ,  $b = 1.83$  и  $R_1 = 3.21$ .

Полученные в широком диапазоне  $\Gamma^*$  путем аппроксимации  $R(t)$  значения разности химических потенциалов  $\Delta\mu$  в пределах погрешности согласуются с вычисленными для равновесных систем методом термодинамического интегрирования. Значения коэффициента поверхностного натяжения  $\gamma$ , рассчитанные в равновесной двухфазной системе в рамках гидростатического приближения, и в неравновесной — путем аппроксимации  $R(t)$ , различаются примерно в два раза. Наиболее вероятной причиной этого различия является тот факт, что в настоящей работе равновесный расчет был выполнен только для плоской границы раздела жидкой и ОЦК-фаз с индексами Миллера (100), в то время как зародыш кристаллической фазы может иметь границы различной ориентации. При этом вычисленные значения находятся в разумном соответствии с известным из литературы результатами расчетов для ансамблей твердых и мягких сфер.

Неравновесные расчеты свидетельствуют о том, что при  $\Gamma^* \geq 160$  фазовый переход не сопровождается нуклеацией и жидкость Юкавы в этих условиях испытывает спиноподобный распад. Интересно отметить факт совпадения при этом вычисленных формально безразмерных значения радиуса критического зародыша  $R_{cr} = 2\gamma/\Delta\mu \approx 3.16$  ( $\gamma = 0.89$  и  $\Delta\mu = 0.56$ ) и нуля функции  $\zeta(R)$  (см. выражение (13))  $R_1 = 3.2$ . Однако анализ возможной взаимосвязи между формальным нулем ширины межфазной границы в аппроксимации  $\zeta(R)$  и условиями спиноподобного распада выходит за рамки настоящего исследования.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10424).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Клумов, УФН **180**, 1095 (2010).
2. A. Yethiraj, *Soft Matter* **3**, 1099 (2007).
3. D. M. Herlach, I. Klassen, P. Wette, and D. Holland-Moritz, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 153101 (2010).
4. Л. Кедей, В. М. Носенко, С. Жданов, А. В. Ивлев, И. Лаут, Е. В. Яковлев, Н. П. Крючков, П. В. Овчаров, А. М. Липаев, С. О. Юрченко, УФН **189**, 1070 (2019).
5. Д. И. Жуховицкий, В. Н. Наумкин, А. И. Хуснулгагин, В. И. Молотков, А. М. Липаев, ЖЭТФ **157**, 734 (2020).
6. V. E. Fortov and G. E. Morfill *Complex and Dusty Plasmas: from Laboratory to Space*, CRC Press, Boca Raton (2009).
7. V. E. Fortov, A. V. Ivlev, S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, and G. E. Morfill, *Phys. Rep.* **421**, 1 (2005).
8. И. С. Арансон, УФН **183**, 87 (2013).
9. A.-P. Hynninen, C. G. Christova, R. Van Roij, A. Van Blaaderen, and M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 138308 (2006).
10. J. Dobnikar, D. Haložan, M. Brumen, H.-H. Von Gruenberg, and R. Rzehak, *Comput. Phys. Commun.* **159**, 73 (2004).
11. Б. А. Клумов, М. Рубин-Зуич, Г. Е. Морфилл, Письма в ЖЭТФ **84**, 636 (2007).
12. B. Klumov, P. Huber, S. Vladimirov, H. Thomas, A. Ivlev, G. Morfill, V. Fortov, A. Lipaev, and V. Molotkov, *Plasma Phys. Contr. F.* **51**, 124028 (2009).
13. B. Klumov, G. Joyce, C. R ath, P. Huber, H. Thomas, G. E. Morfill, V. Molotkov, and V. Fortov, *Eur. Phys. Lett.* **92**, 15003 (2010).
14. D. Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474 (1983).
15. W. Y. Shih, I. A. Aksay, and R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **79**, 1474 (1983).
16. M. O. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
17. E. J. Meijer and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **94**, 2269 (1991).
18. R. T. Farouki and S. Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2973 (1992).
19. C. F. Tejero, J. F. Lutsko, J. L. Colot, and M. Baus, *Phys. Rev. A* **46**, 3373 (1992).
20. G. Dupont, S. Moulinasse, J. P. Ryckaert, and M. Baus, *Mol. Phys.* **79**, 453 (1993).
21. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *J. Chem. Phys.* **105**, 7641 (1996).
22. S. Hamaguchi, R. T. Farouki, and D. H. E. Dubin, *Phys. Rev. E* **56**, 4671 (1997).
23. H. S. Lee, D. Y. Chen, and B. Rosenstein, *Phys. Rev. E* **56**, 4671 (1997).

24. G. P. Hoffmann and H. Löwen, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7359 (2000).
25. J. Dobnikar, Y. Chen, R. Rzehak, and H.-H. Von Grünberg, *J. Chem. Phys.* **119**, 4971 (2003).
26. O. S. Vaulina, I. E. Drangevski, X. G. Adamovich, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195001 (2006).
27. S. A. Khrapak, H. M. Thomas, and G. E. Morfill, *Eur. Phys. Lett.* **91**, 25001 (2010).
28. D. I. Zhukhovitskii, *Phys. Plasmas* **24**, 033709 (2017).
29. S. Maity and A. Das, *Phys. Plasmas* **26**, 023703 (2019).
30. V. S. Nikolaev and A. V. Timofeev, *Phys. Plasmas* **26**, 073701 (2019).
31. V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **416**, 811 (2002).
32. Y. Feng, B. Liu, and J. Goree, *Phys. Rev. E* **78**, 026415 (2008).
33. X. Ji, Zh. Sun, W. Ouyang, and Sh. Xu, *J. Chem. Phys.* **148**, 174904 (2018).
34. В. В. Решетняк, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **156**, 545 (2019).
35. V. E. Fortov and G. E. Morfill, *Plasma Phys. Contr. F* **54**, 124040 (2012).
36. M. Rubin-Zuzic, G. E. Morfill, A. V. Ivlev, R. Pompl, B. A. Klumov, W. Bunk, H. M. Thomas, H. Rothermel, O. Havnes, and A. Fouquet, *Nat. Phys.* **2**, 181 (2006).
37. S. A. Khrapak, B. A. Klumov, P. Huber, V. I. Molotkov, A. M. Lipaev, V. N. Naumkin, A. V. Ivlev, H. M. Thomas, M. Schwabe, G. E. Morfill, O. F. Petrov, V. E. Fortov, Yu. Malentschenko, and S. Volkov, *Phys. Rev. E* **85**, 066407 (2012).
38. S. A. Khrapak, B. A. Klumov, P. Huber, V. I. Molotkov, A. M. Lipaev, V. N. Naumkin, H. M. Thomas, A. V. Ivlev, G. E. Morfill, O. F. Petrov, V. E. Fortov, Yu. Malentschenko, and S. Volkov, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 205001 (2011).
39. S. Auer and D. Frenkel, *Nature* **409**, 1020 (2001).
40. S. Auer and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **120**, 3015 (2004).
41. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications*, Computational sciences series, Vol. 1, pp. 1–638, Academic Press, San Diego (2002).
42. Y. Sun, H. Song, F. Zhang, L. Yang, Zh. Ye, M. I. Mendeleev, C.-Zh. Wang, and K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 085703 (2018).
43. V. V. Reshetniak, O. B. Reshetniak, and A. V. Filipov, submitted to *J. Phys. Conf. Ser.*
44. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
45. Я. И. Френкель, *Собрание избранных трудов. Т. III. Кинетическая теория жидкостей*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1959).
46. K. A. Jackson, *Interface Sci.* **10**, 159 (2002).
47. O. S. Vaulina and S. V. Vladimirov, *Phys. Plasmas* **9**, 835 (2002).
48. O. S. Vaulina and S. A. Khrapak, *ЖЭТФ* **117**, 326 (2000).
49. O. S. Vaulina, S. V. Vladimirov, O. F. Petrov, and V. E. Fortov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 245002 (2002).
50. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
51. LAMMPS <http://lammps.sandia.gov>.
52. P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1297 (1981).
53. W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, *J. Chem. Phys.* **138**, 044501 (2013).
54. S. Ono and S. Kondo, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids*. In: *Structure of Liquids*, Vol. 3/10, Springer, Berlin, Heidelberg (1960).
55. R. L. Davidchack and B. B. Laird, *J. Chem. Phys.* **108**, 9452 (1998).
56. В. В. Решетняк, А. Н. Старостин, А. В. Филиппов, *ЖЭТФ* **154**, 1258 (2018).
57. B. B. Laird and R. L. Davidchack, *J. Phys. Chem. B* **109**, 17802 (2005).