

УДК 541.3+536.421.4+548.51

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПО ДАННЫМ
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ NaCl**© 2008 Ю.Г. Бушуев^{1*}, С.В. Давлетбаева²¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 19 октября 2007 г.

Рассмотрены особенности моделирования кристаллизации и исследования структуры переохлажденного расплава соли NaCl. Предложен критерий для классификации структурных состояний ионов в переходном режиме нуклеации. Показано, что в объеме переохлажденной жидкости появляются и исчезают эмбрионы кристаллической фазы с короткими временами существования. Найдено распределение критических кластеров по форме и размеру. Сделано предположение, что рост кристалла идет путем коллективной синхронизации движения частиц в кристалле и в жидкости вблизи поверхности раздела фаз. Образовавшиеся в процессе нуклеации нанокристаллы NaCl имеют кубическую форму с четко выраженными гранями и ребрами. Увеличение степени переохлаждения жидкости приводит к формированию дефектных поликристаллических структур.

Ключевые слова: структура метастабильных жидкостей, нуклеация, кинетика нуклеации, кристаллизация, компьютерное моделирование жидкостей.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи, связанные с установлением закономерностей кристаллизации жидкостей, сложны для исследования как экспериментальными, так и теоретическими методами. Согласно классическому теоретическому подходу [1] процесс нуклеации представляется как цепь последовательных реакций присоединения и отсоединения мономеров (A_1) от зародыша кристаллической фазы размера n (A_n)



В капиллярном приближении зависимость свободной энергии Гиббса от размера зародыша определяется двумя вкладками — разностью химических потенциалов частиц в жидкой μ_l и кристаллической μ_g фазе и затратами энергии на образование поверхности раздела фаз:

$$G(n) = -(\mu_l - \mu_g)n + \sigma n^{2/3}. \quad (2)$$

Эта зависимость имеет максимум при критическом значении n^* . Если образовался сверхкритический кластер, то вероятность его роста будет больше вероятности его уменьшения.

Переходный режим нуклеации наиболее сложен для экспериментального исследования, поскольку, как правило, размер зародышей мал, и суммарные структурные изменения системы недостаточны для надежного их определения. Ситуация существенно усложняется при исследовании околокритической области размеров. В последнее время появляются теоретические работы, где предлагаются механизмы процесса нуклеации, существенно отличающиеся от принятых в классическом подходе. Так, был предложен механизм [2], где фазовый переход идет через несколько стадий. При этом структура переходных состояний отличается от структуры исходной и конечной фаз. Более века назад было сформулировано правило Оствальда, согласно

* E-mail: bushuev@isuct.ru

которому при гомогенной нуклеации зародыши имеют структуру метастабильных или более высокоэнергетических кристаллических фаз, нежели чем равновесная структура конечной фазы. Недавно Мартыновым [3] была предложена флуктуационная модель фазового перехода, когда коллективные синфазные колебания приводят к возникновению сверхкритических зародышей.

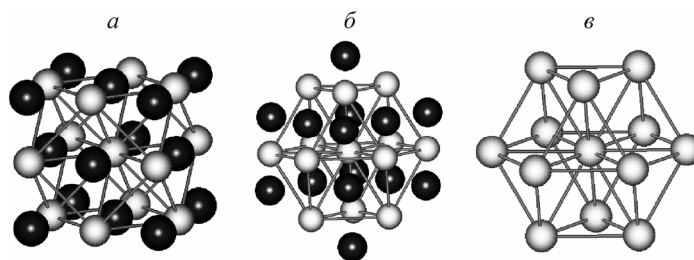
В сложившейся ситуации использование методов компьютерного моделирования способствует установлению наиболее вероятных механизмов нуклеации. Естественно, что каждое вещество или класс веществ может иметь свои специфические особенности нуклеации. Постановка компьютерных экспериментов усложнена значительной длительностью изучаемых процессов и необходимостью многократного повторения компьютерного эксперимента для выявления статистически значимых закономерностей при моделировании больших систем. Этим объясняется и относительно небольшое количество работ по данной тематике, и простота исследуемых систем [4—12]. Как правило, исследуют простые жидкости, расплавы солей и металлов, молекулярные жидкости без специфических взаимодействий.

Ранее, основываясь на результатах компьютерного моделирования расплава NaCl, было показано [12], что вероятностный подход в трактовке нуклеации, предложенный Милошевым и Ву [1, 13], можно применить для описания смоделированного процесса нуклеации. При этом в сверхкритической области размеров зародышей асимптотические аналитические решения базовой системы уравнений классической теории для приведенных потоков соответствуют распределениям кумулятивной вероятности, т.е. существует взаимосвязь классической и вероятностной трактовки. Применение специальной методики определения времени первого появления зародыша заданного размера позволило расширить использование вероятностного подхода на область субкритических размеров. Одно из главных преимуществ вероятностного подхода состоит в том, что нет необходимости конкретизировать механизм структурных преобразований системы. Для каждого значения n события нуклеации рассматриваются как случайные, характеризуемые функцией распределения вероятностей. Для выявления статистических закономерностей необходимо моделировать большое количество событий, поэтому в качестве исследуемого объекта были выбраны кластеры, содержащие по 500 молекул NaCl. Моделировали кристаллизацию 4000 кластеров расплавов соли при трех температурах, соответствующих переохлажденным состояниям. Основное внимание уделяли определению кинетических характеристик нуклеации. Однако последовательные записи конфигураций содержат и структурную информацию, которую можно анализировать.

Изучение структуры кластеров сопряжено с решением сложной задачи идентификации фаз. Способ структурного анализа, развиваемый в работах Наберухина и Медведева [10, 11, 14, 15], основан на использовании геометрических методов Вороного—Делоне. Определяя концентрации геометрически различающихся симплексов Делоне (СД) и особенности их взаимных сочетаний в объеме простых жидкостей, удалось в деталях охарактеризовать структуру жидкостей и определить закономерности структурных преобразований при фазовом переходе. В случае моделирования изолированных кластеров кроме поверхности раздела жидкость—кристалл присутствуют поверхности жидкость—пар и кристалл—пар. При относительно большой доле поверхностных частиц методы структурного анализа, основанные на разбиении пространства на симплексы, не способны дать объективную фазовую классификацию этих частиц. Многогранники Вороного невозможно построить для частиц, находящихся вблизи границ раздела. Закономерности сочетаний СД вблизи поверхности кластера иные, нежели чем в объеме. Поэтому мы использовали комбинированный критерий классификации частиц, основанный на методе Q_6 [4] и определении структурных мотивов кристаллических решеток подсистем ионов.

Цель настоящей работы состоит в качественной характеристике структурных преобразований, в установлении стадий и возможных механизмов процесса фазового перехода жидкость—кристалл для переохлажденных расплавов кластеров NaCl.

Рис. 1. Фрагмент кристалла NaCl (а), фрагмент после поворота относительно центрального атома (б) и последующего удаления одноименных ионов (в). Разноименные ионы обозначены шарами разного цвета. Ближайшие друг к другу одноименные ионы соединены линиями



МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Классификация частиц. Метод Q_6 основан на расчете инвариантов, характеризующих пространственное распределение частиц в окружении каждой выделенной частицы. Если существует пространственная когерентность в расположении частиц, свойственная кристаллической фазе, то выделенную частицу относят к кристаллу. Метод позволяет классифицировать частицы и при этом не важен тип кристаллической решетки конечной фазы. Рассчитываемый параметр слабо чувствителен к количеству ближайших соседей выделенной частицы, что является большим преимуществом при классификации частиц, находящихся вблизи поверхности кластера. Структурный анализ мы проводили отдельно для подсистем катионов и анионов. Согласно методу Q_6 для каждого иона i мы рассчитывали 13-мерные векторы

$$q_{6m}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\hat{r}_{ij}), \quad (3)$$

где $N_b(i)$ — число ближайших соседей с одноименными зарядами в окружении иона i ; \hat{r} — единичный вектор, соединяющий ионы i и j ; Y_{6m} — сферические гармоники. Скалярное произведение векторов

$$\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) = \sum_{m=-6}^{m=6} \tilde{q}_{6m}(i) \tilde{q}_{6m}^*(j) \quad (4)$$

давало желаемые инварианты, где координаты нормированных векторов определялись по формуле

$$\tilde{q}_{6m}(i) = q_{6m}(i) / \left[\sum_{m=-6}^{m=6} |q_{6m}(i)|^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Ионы считались когерентными (solidlike), если скалярное произведение векторов превышало 0,6 при предельном расстоянии до ближайших соседей 0,45 нм. В метастабильной жидкости еще до начала нуклеации значительная доля частиц находится в когерентном состоянии. Число таких частиц определяется значением порогового критерия. Для идеальной кристаллической структуры скалярное произведение равно единице. Одинаково заряженные ионы этого типа считали относящимися к кристаллической фазе (bulklike), если они формировали тетраэдры и полуоктаэдры в сетке "связей" ближайших соседей. На рис. 1 представлен фрагмент идеального кристалла, состоящий из 27 ионов. Для более наглядной иллюстрации мы развернули его относительно центрального иона и удалили ионы противоположного знака. Центральный ион окружают 12 одноименных ионов. Все расстояния между ближайшими ионами, соединенными линиями, одинаковы. Эти линии и формируют в пространстве тетраэдры и полуоктаэдры, совокупность которых образует структуру, представленную на рис. 1, в. Тетраэдр тождественен симплексу Делоне, а полуоктаэдр можно представить как специфическое сочетание симплексов.

Эффективность работы критерия проверяли путем анализа тестовых конфигураций. Представленный критерий сочетает достоинства двух методов структурного анализа. С его помощью можно довольно быстро отнести частицы к структурным типам жидкости и кристалла, что немаловажно в задачах исследования кинетики нуклеации.

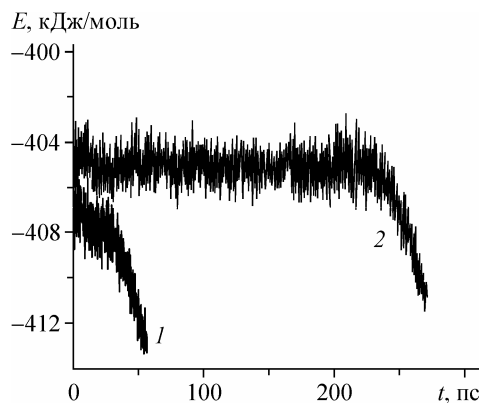
Метод расчета. Процесс кристаллизации сопровождается существенными изменениями энергетических и объемных характеристик системы, поэтому важно выбрать методику моделирования, адекватную поставленной задаче. Свободные кластеры NaCl сосуществуют с паровой фазой. Однако учет испарения и конденсации частиц ведет к существенному усложнению алгоритма расчета. При испарении и конденсации частиц возможно появление коллективного поступательного и вращательного движения кластера, что крайне нежелательно. Поэтому мы уделяли особое внимание приготовлению стартовых конфигураций. Их генерировали таким способом, когда за время моделирования не наблюдалось событий испарения частиц. Таким образом, кластеры находились в вакууме и могли свободно менять размер и форму. Каждый кластер состоял из 500 молекул NaCl. Без обмена энергией с термостатом процесс кристаллизации подавлялся бы на ранних стадиях вследствие роста температуры кластера.

Моделирование кластеров переохлажденных расплавов NaCl мы проводили методом молекулярной динамики в изотермическом ансамбле по разработанной нами программе [12]. Межчастичные взаимодействия описывали потенциалом Тоси—Фуми [16, 9]. Заданные значения температуры поддерживали с помощью термостата Нозе—Хувера ($\tau_T = 0,1$ пс). Шаг интегрирования уравнений движения был равен 5 фс. На первом этапе был смоделирован кластер, разогретый до температуры, превышающей температуру плавления ($T_{пл} = 1064$ К для потенциала Тоси—Фуми), далее его температура была снижена до 900 К. При этой температуре характерные времена нуклеации на несколько порядков превышают времена моделирования. На квазиравновесном участке были отобраны 4000 статистически независимых конфигурации, которые в дальнейшем были использованы в качестве стартовых для моделирования процессов нуклеации. После одномоментного снижения температуры до желаемых значений (740, 690 и 640 К) начинался второй этап моделирования. Траектории движения частиц сохраняли, а затем анализировали с помощью разработанных нами программ. Процесс останавливали, когда более 60 % частиц принадлежали к кристаллической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичная зависимость потенциальной энергии кластера в процессе нуклеации и последующего роста кристалла представлена на рис. 2. После одномоментного понижения температуры энергия кластера быстро приближается к квазиравновесному значению. Скорость релаксации зависит от качества используемого термостата. В наших условиях этот процесс длился несколько пикосекунд. Далее переохлажденная жидкость находилась в метастабильном состоянии. Длительность этого периода варьировалась для разных кластеров в широких пределах, после чего следовал процесс фазового перехода, характеризующийся быстрым падением потенциальной энергии кластера.

Поскольку ранее высказывалось мнение [3], что в переохлажденной жидкости не наблюдается образования докритических зародышей (эмбрионов), а случайные структурные флуктуации быстро исчезают, сначала обратимся к результатам структурного анализа квазиравновесного участка. Нами использован метод визуализации молекулярных конфигураций, для чего была разработана программа создания статических и мультипликационных изображений. Со-



гласно принятому критерию эмбрион не может состоять менее чем из четырех одноименных ионов. Наблюдение за эволюцией кластера показало, что простейшие эмбрионы появляются и быстро исчезают в объеме. Время их жизни измеряется десятками долями пикосекунды. Эмбрионы большего размера состоят из ионов обоих знаков и выглядят как группы частиц нерегулярной формы. Структурные флуктуации создают эффект мерцания. Эмбрионы, состоящие из десятка ионов, могут

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии переохлажденных кластеров от времени при $T = 640$ (1) и 740 К (2)

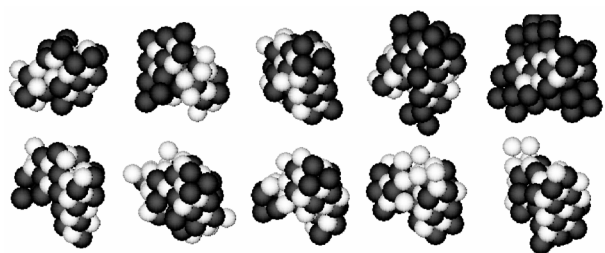


Рис. 3. Околокритические зародыши кристаллической фазы для кластера, энергия которого представлена кривой 2 на рис. 2.

Фотографии сделаны с интервалом 0,1 пс. Начальное время равно 232,5 пс. Последовательность просмотра: слева направо и сверху вниз. Ионы, относящиеся к жидкой фазе, не показаны

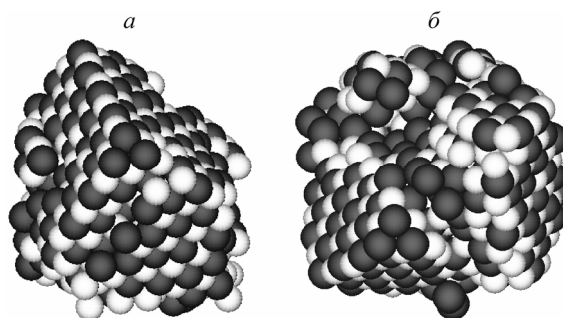


Рис. 4. Кристаллы, выросшие при 740 (а) и 640 К (б)

жить несколько пикосекунд. Для них в большей степени характерен механизм случайного флуктуационного образования, чем механизм пошагового увеличения или уменьшения размера (1). Таким образом, результаты компьютерного моделирования однозначно указывают на формирование эмбрионов кристаллической фазы в объеме метастабильной жидкости, однако механизм их возникновения и эволюции существенно отличается от постулируемого в классической теории.

Время начала необратимого фазового перехода соответствует времени быстрого уменьшения потенциальной энергии. Грубую оценку размеров критического кластера можно дать на основе определения размеров зародышей на этом этапе нуклеации. На рис. 3 представлены зародыши. Их форма отличается от правильных сфер или кубов, что подразумевается в рамках классической теории нуклеации. Пик функции энергии Гиббса (2) соответствует достаточно широкое распределение размеров и форм зародышей. Более правильно говорить не о существовании критического зародыша одного размера, а о совокупности критических зародышей разной формы и размера.

После преодоления энергетического барьера в сверхкритической области размеров вероятность роста зародыша превышает вероятность его распада и быстро стремится к единице. Для этого этапа также характерно распределение форм зародышей, но в их основе лежит кубическая форма. Одно из основных преимуществ нашего критерия состоит в том, что с его помощью удастся правильно классифицировать частицы, находящиеся на ребрах и в вершинах куба — наиболее сложных для идентификации областей границы раздела фаз (рис. 4). Рост кристалла может идти как по граням, так и вдоль плоскости (1 1 1). Механизм роста достаточно сложный. Его невозможно определить, основываясь только на анализе статических фотографий конфигураций. Даже способ изображения частиц имеет большое значение. На рис. 5 представлены два способа изображения одних и тех же конфигураций. Дан вид на границу раздела фаз кристалл—жидкость, на поверхность, перпендикулярную направлению роста кристалла. Если ионы изображать маленькими шарами, то проявляется картина, характерная для кристалла. Отчетливо видна его слоистая структура. Однако если увеличить размер шаров так, чтобы ближние к наблюдателю ионы существенно закрывали нижележащие ионы, то четко проявится текстура слоя. На мгновенных фотографиях (см. рис. 5, б) видны чередующиеся участки роста с преимущественным содержанием ионов одного заряда. Колебательный спектр кристалла отличается от спектральных характеристик движения частиц в жидкости. Процесс роста кристалла может быть связан с коллективным движением его частиц у поверхности раздела, во время которого происходит синхронизация движения частиц жидкости с колебаниями кристалла, торможение и захват кристаллом частиц. Эти колебания проявляются в виде коллективных мерцаний границы раздела. Они отчетливо видны при мультипликационном способе отображения конфигураций. Частица вблизи раздела может несколько раз изменить свое состояние, прежде чем она окажется в объеме кристалла.

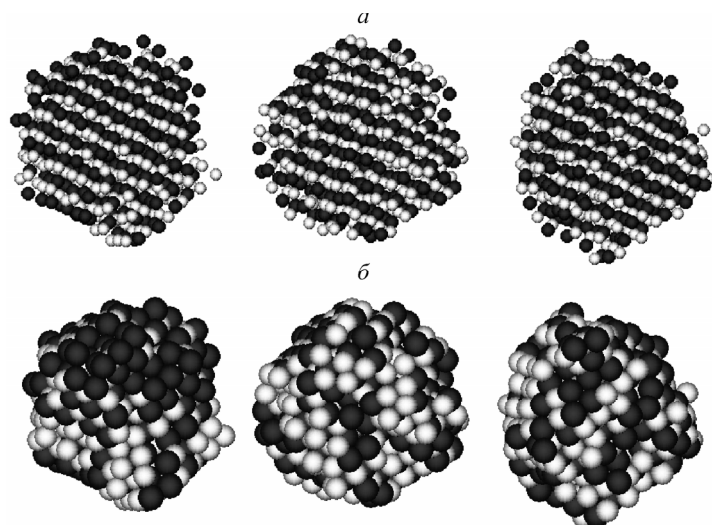


Рис. 5. Вид на границу раздела фаз со стороны направления роста кристалла для $t = 268, 269$ и 270 пс (слева направо), *a* — изображение мелкими, *b* — крупными шарами. Ионы, относящиеся к жидкой фазе, не показаны

Наряду с правильной кубической структурой в объеме кластеров образуются дефектные структуры. Понижение температуры до 640 К ведет к существенному изменению функции потенциальной энергии. Нуклеация, приводящая к появлению критических зародышей, в среднем происходит за более короткое время.

Размер критических зародышей резко уменьшается, и в объеме кластера может образоваться несколько критических зародышей, что приводит к появлению поликристаллов и фасеточному виду поверхности кластера на последних стадиях кристаллизации (см. рис. 4, б).

ВЫВОДЫ

Представленные в данной работе результаты дают качественную картину структурных изменений при кристаллизации, и она отличается от ранее предложенных. Пошагового изменения размера зародышей мы не наблюдали, но и флуктуационный механизм образования зародышей не совсем корректен. В объеме переохлажденной метастабильной жидкости появляются и исчезают зародыши докритического размера. Вопреки классической теории нуклеации следует говорить о существовании не одного критического кластера определенной формы, а о широком наборе критических и околоскритических кластеров, обладающих близкими значениями энергии Гиббса. Рост сверхкритических зародышей идет путем коллективной синхронизации движения частиц в кристалле и частиц вблизи поверхности раздела фаз. В некотором смысле, границу раздела можно представлять в виде переходной области, диффузного поверхностного слоя. На микроуровне кристалл NaCl имеет кубическую форму с четко выраженными гранями и ребрами. Множественная нуклеация приводит к формированию поликристаллических структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu D. // Solid State Physics / Eds. H. Ehrenreich, F. Spaepen. — N. Y.: Academic Press, 1997. — **50**. — P. 38.
2. Filobelo L.F., Galkin O., Vekilov P.G. // J. Chem. Phys. — 2005. — **123**. — P. 014904.
3. Мартынов Г.А. // Журн. физ. химии. — 2006. — **80**. — С. 1736.
4. van Duijneveldt J.S., Frenkel D. // J. Chem. Phys. — 1992. — **96**. — P. 4655.
5. Huang J., Zhu X.G., Bartell L.S. // J. Phys. Chem. A. — 1998. — **102**. — P. 2708.
6. Chushak Y., Santikary P., Bartell L.S. // Ibid. — 1999. — **103**. — P. 5636.
7. Bartell L.S., Chushak Y.G., Huang J. // Atmos. Res. — 2003. — **65**. — P. 153.
8. Koishi T., Yasuoka K., Ebisuzaki T. // J. Chem. Phys. — 2003. — **119**. — P. 11298.
9. Valeriani C., Sanz E., Frenkel D. // Ibid. — 2005. — **122**. — P. 194501.
10. Аникеенко А.В., Медведев Н.Н. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**. — С. 273.
11. Ким А.В., Медведев Н.Н. // Там же. — Прилож. — С. S144.
12. Bushuev Yu.G., Bartell L.S. // J. Phys. Chem. B. — 2007. — **111**. — P. 1712.
13. Miloshev N. // Atmos. Res. — 1992. — **28**. — P. 173.
14. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
15. Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, Прилож. — С. S129.
16. Tosi M.P., Fumi F.G. // J. Phys. Chem. Solids. — 1964. — **25**. — P. 45.