



Казанский Федеральный  
УНИВЕРСИТЕТ



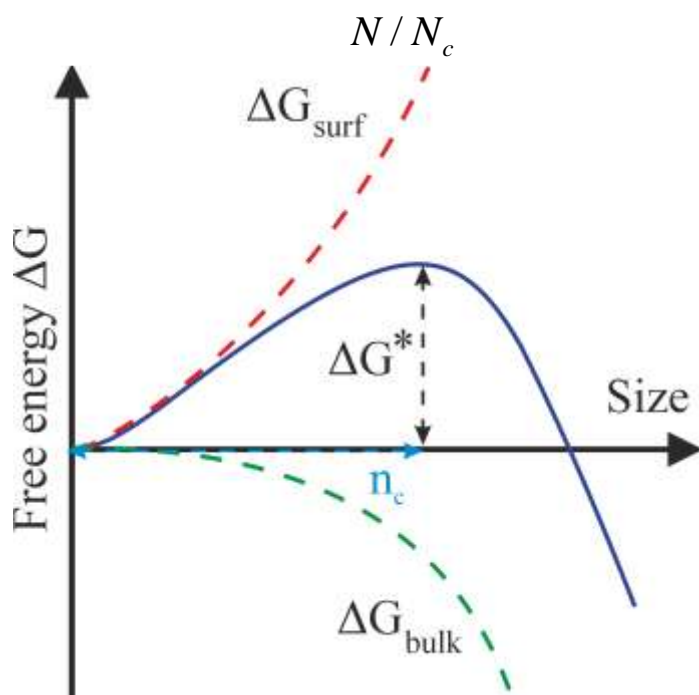
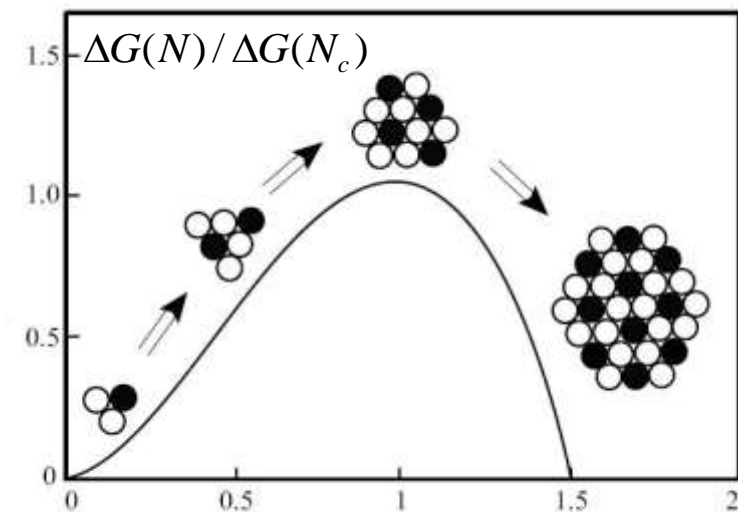
# Кинетика роста кристаллических зародышей в стекольных системах

Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

«Буревестник», Сочи - 2016

## Классическая теория зародышеобразования



$$\Delta G(N) = \Delta G_{bulk}(N) + \Delta G_{surf}(N)$$

$$\Delta G(N) = -|\Delta\mu|N + \alpha_s N^{2/3}$$

$$\alpha_s = (36\pi)^{1/3} \sigma_s \rho^{-2/3}$$

Свободная энергия, необходимая для формирования зародыша  $N$ -размера



$$\frac{d\Delta G(N)}{dN} = |\Delta\mu| \left[ \left( \frac{N_c}{N} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

$$N_c = \left( \frac{2}{3} \frac{\alpha_s}{|\Delta\mu|} \right)^{1/3} \quad \text{- критический размер}$$

R. Becker, W. Doring, Ann. Phys. 24, 719 (1935).

D. Kashchiev / Nucleation: Basic Theory with Applications (Butterworth Heinemann: Oxford, U.K., 2000).

V.M. Fokin et al., J. Non-Cryst. Solids 2006, 352, 2681-2714.

## Скорость роста зародыша формирующейся фазы

$$v_N = \frac{dN}{dt} \quad - \quad \text{скорость роста зародыша, размер которого превышает критический (в терминах числа частиц)}$$

$$v_N = g^+(N) - g^-(N)$$

$$P(N-1)g^+(N-1) = P(N)g^-(N)$$

условие детального баланса



$$v_N = g^+(N) \left[ 1 - \frac{P(N-1)}{P(N)} \right]$$

R. Becker, W. Doring, Ann. Phys. 24, 719 (1935).  
V.A. Shneidman, J. Chem. Phys. 115, 8141 (2001).

$$\frac{P(N-1)}{P(N)} = \exp \left[ \frac{1}{k_B T} \frac{d\Delta G(N)}{dN} \right]$$



$$\frac{d\Delta G(N)}{dN} = |\Delta\mu| \left[ \left( \frac{N_c}{N} \right)^{1/3} - 1 \right]$$

$$v_N = g^+(N) \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{|\Delta\mu|}{k_B T} \left( \left\{ \frac{N_c}{N} \right\}^{1/3} - 1 \right) \right] \right\}$$

скорость роста зародыша определяется кинетическим и термодинамическим вкладом

V.A. Shneidman, J. Chem. Phys. 115, 8141 (2001)  
M.C. Weinberg et al. C. R. Chimie 5, 765 (2002)

## Решаемые задачи

- Как происходит рост кристаллических зародышей в переохлажденных жидкостях и стекольных системах на ранних этапах фазового перехода? *(исследование кинетики роста зародышей методом молекулярной динамики)*
- Каким образом сравнивать температурные зависимости скорости роста для систем, чьи стеклообразующие способности существенно отличаются?
- Каковы общие закономерности в температурных зависимостях скорости роста зародышей при кристаллизации переохлажденных жидкостей и стекол? *(идея единого описания кинетики роста)*

## Детали моделирования

Применяется метод классической  
молекулярной динамики

Рассматриваются две системы:

1. Однокомпонентная система Джугутова (Dz)

Roth, J.; Denton, A. R. Phys. Rev. E 61, 6845 (2000)

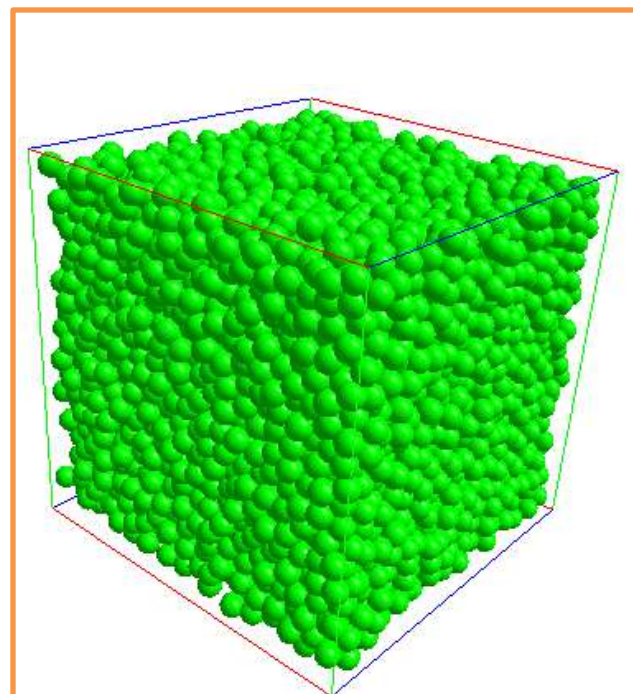
2. Двухкомпонентная система Леннард-Джонса (bLJ), состоящая из двух типов частиц [A (80%) и B (20%)] с разными размерами.

J.S. Rowlinson, *Liquid and Liquid Mixtures* (Butterworths, London, 1969)

A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. 142, 104502 (2015)

### Параметры систем

	<u>Dz:</u>	<u>bLJ:</u>
Число частиц:	$N = 6912$	$N = 6912$
Внешнее давление:	$P = 14\varepsilon / \sigma^3$	$P = 17\varepsilon / \sigma^3$
Температура системы:	$T \in [0.1, 0.5]\varepsilon / k_B$	$T \in [0.1, 0.3]\varepsilon / k_B$
Температура стеклования (плавления):	$T_g \approx 0.65(1.51)\varepsilon / k_B$	$T_g \approx 0.92(1.62)\varepsilon / k_B$
Временной шаг:	$\Delta t = 0.005\tau, \tau \approx 10^{-12}c$ (в леннард-джонсовских единицах)	



Вид системы

(трехмерная симуляционная ячейка с периодическими граничными условиями)

C Yang et al., J. Phys.: Condens. Matter 20, 015201 (2008)

Saika-Voivod et al., Phys. Rev. Lett. 103, 225701 (2009)

B. Mantisi, A. Tanguy, G. Kermouche, and E. Barthel, Eur. Phys. J. B. 85, 304 (2012)

## Кластерный анализ, основанный на расчете параметров локального ориентационного порядка

P. Steinhardt, D. Nelson, and M. Ronchetti, Phys. Rev. B 28, 784 (1983)

### Локальное окружение частиц

$$q_i(i) = \left( \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad q_{lm}(i) = \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$$

$$q_6(i) = \left( \frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{n_b(i)} \sum_{j=1}^{n_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2 \right)^{1/2} \quad i = 1, 2, \dots, N$$

$n_b(i)$  – число ближайших соседей  $i$ -ой частицы

Неупорядоченная система:  $q_6(i) < 0.4$

ГЦК:  $q_6(i) \in [0.52; 0.55]$

ГПУ:  $q_6(i) \in [0.45; 0.46]$

$\theta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  – полярные и азимутальные углы

$Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$  – сферические гармоники

### Условие!

Частица  $i$  считается входящей в кристаллический зародыш, если она формирует упорядоченную структуру с четырьмя и более частицами из ближайшего окружения.

### Коррелированность в расположении частиц

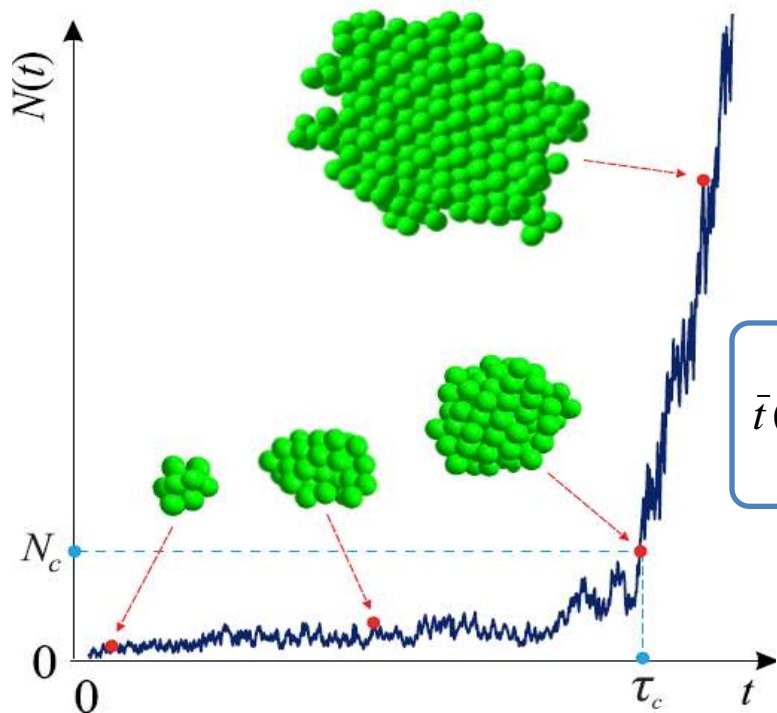
$$\left| \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(i) q_{6m}^*(j) \right| > 0.5, \quad q_{6m}^*(j) = q_{6m}(j) \left[ \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(j)|^2 \right]^{-1/2}$$

P. ten Wolde, M. Ruiz-Montero, and D. Frenkel Phys. Rev. Lett. 75, 2714 (1995)

## Обработка результатов моделирования

### Анализ среднего времени первого появления зародыша методом инвертированного усреднения

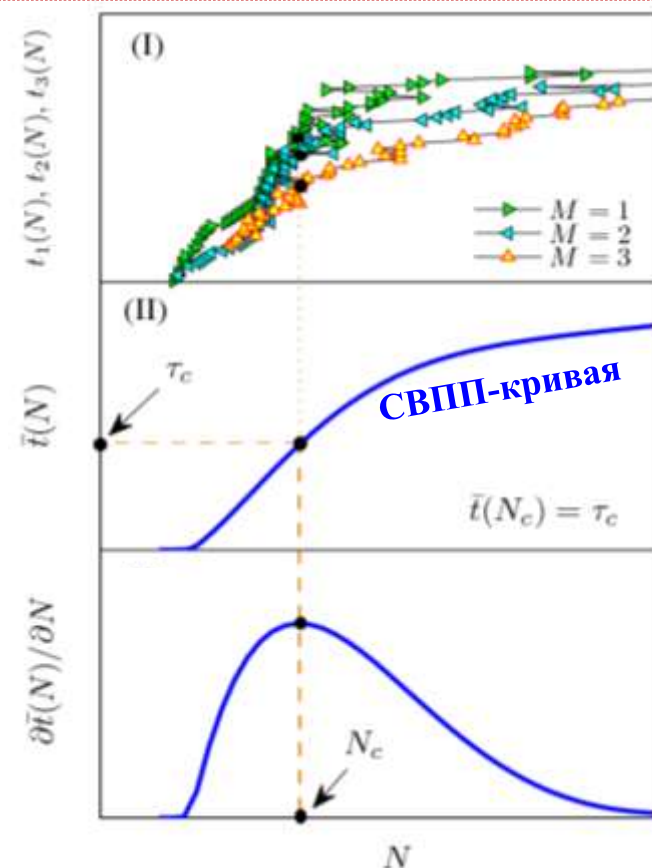
[A.V. Mokshin, B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. 140, 024104 (2014)]



Демонстрация эволюции размера самого крупного зародыша в системе

$\tau_c$  - время ожидания появления критического зародыша

$$\bar{t}(N) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M t_i(N)$$



Демонстрация процедуры инвертированного усреднения и определения критического размера

## Расчет скорости роста на основе данных моделирования молекулярной динамики

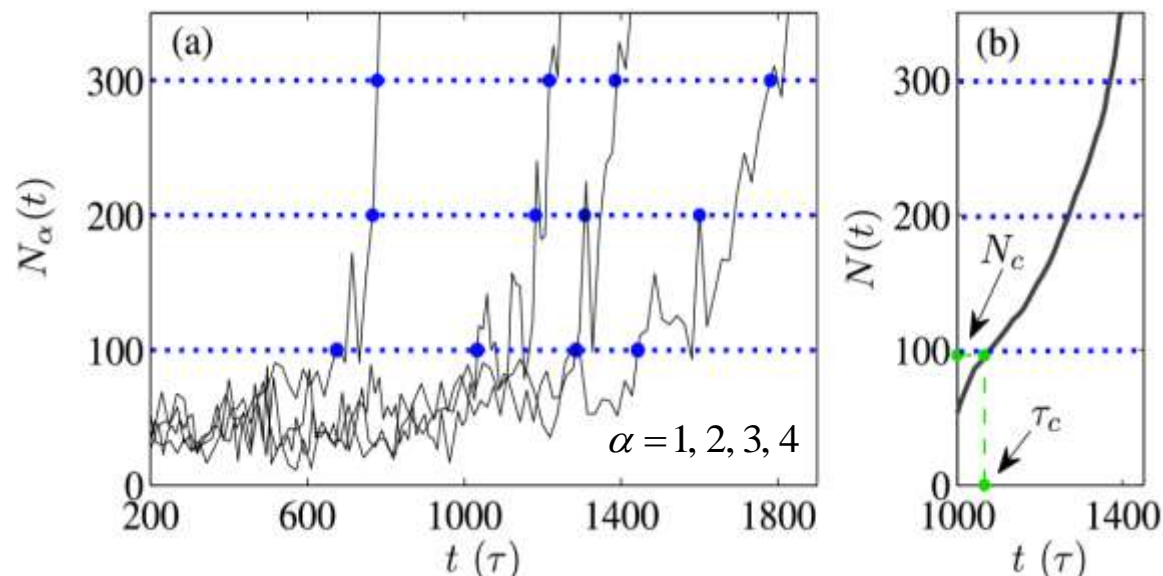
$$v_N = \frac{dN(t)}{dt}$$

$N(t)$  - размер зародыша  
(количество частиц)  
в момент времени  $t$

$$v_R = \frac{dR(t)}{dt}$$

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{N(t)}{\rho_c}}$$

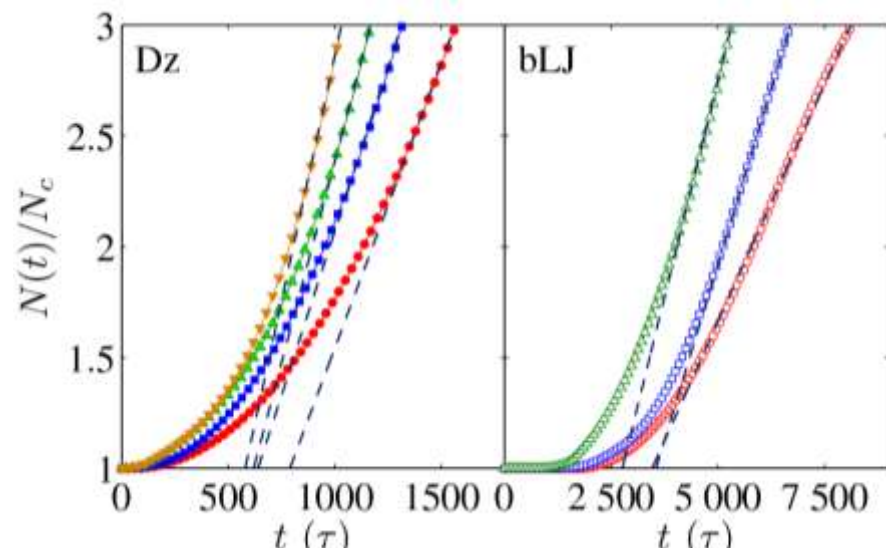
средний радиус зародыша  
в момент времени  $t$   
(предполагает сферическую форму  
зародыша)



- (a) Кривые роста (зависимость размера зародыша от времени), полученные на основе четырех независимых МД-итераций.
- (b) Вид усредненной кривой роста самого крупного зародыша (инвертированная СВПП-кривая).



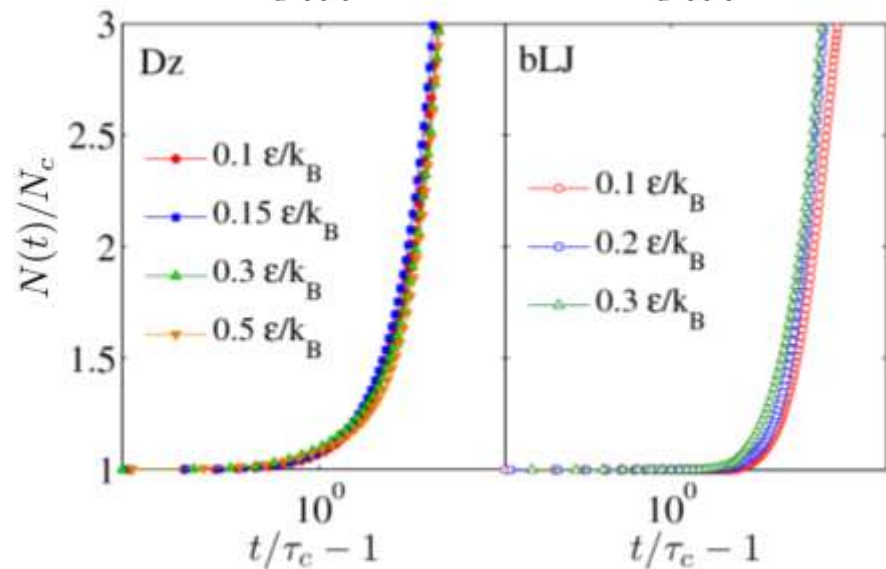
**Результаты:** Наиболее вероятные кривые роста самого крупного зародыша  
(получены методом инвертированного усреднения на основе данных МД-расчетов)



**Верхний рисунок.** Кривые роста при различных температурах для Dz и bLJ-систем.

**Нижний рисунок.** Кривые роста, масштабированные на время ожидания.

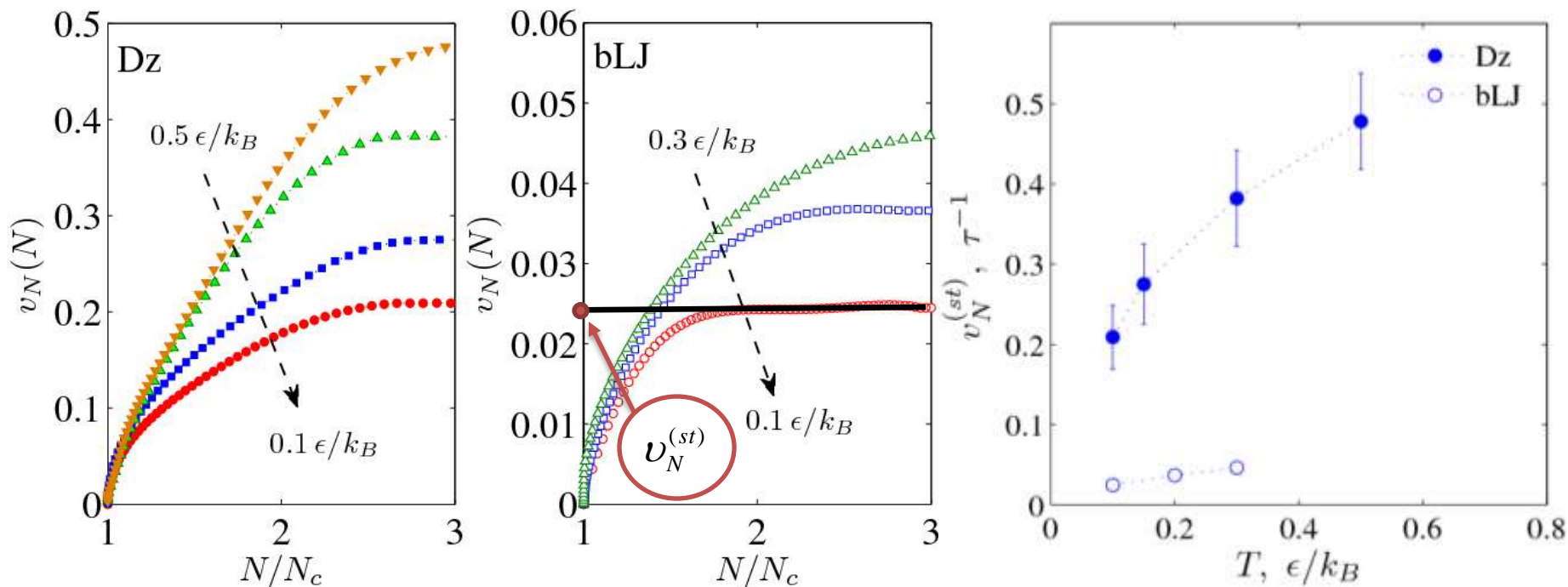
Усреднение: 50 независимых МД-итераций



● Масштабированные кривые роста характеризуются единым поведением по отношению к температуре. !

● Наблюдается устойчивый режим роста, где временная зависимость размера зародыша хорошо интерполируется линейной зависимостью. !

## Результаты: Скорость роста зародыша (в терминах количества частиц)

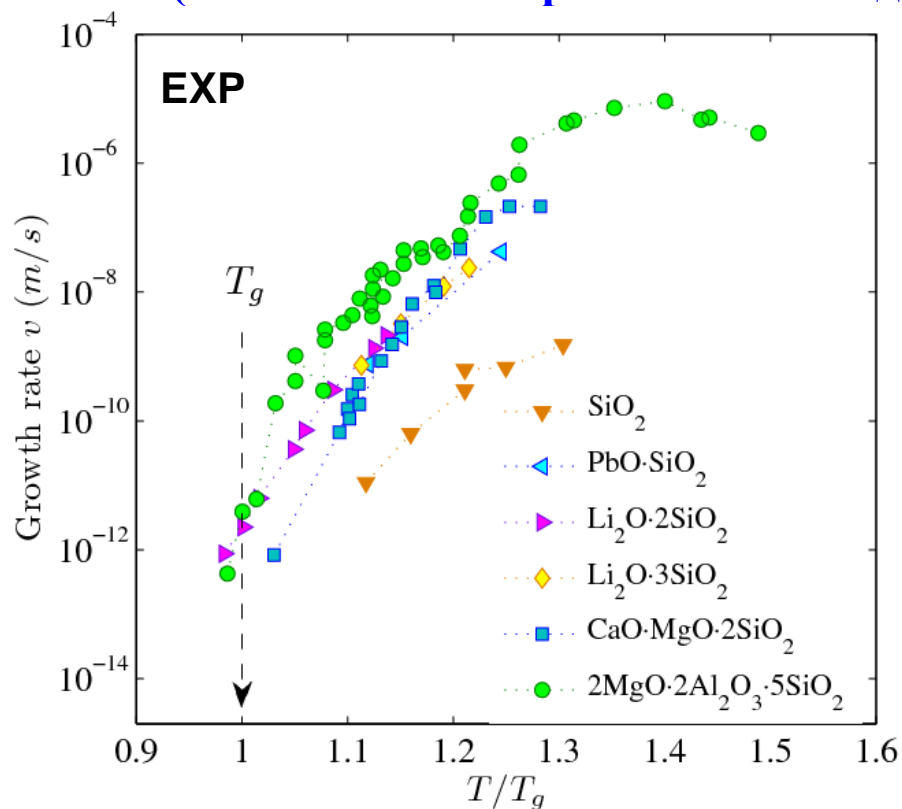


- ! Зависимость скорости роста от размера имеет линейный режим.
- ! Переход к режиму происходит при размере зародыша  $N \approx [2.5; 3]N_c$  (для Dz) и  $N \approx [1.7; 3]N_c$  (для bLJ).
- ! Чем ниже температура системы, тем меньше значение размера зародыша, при котором происходит переход.

$$v_N = \frac{dN(t)}{dt}$$

Скорость роста –  
производная от кривой  
роста

## Скорость роста кристаллов (межфазной границы жидкость-кристалл) (известные экспериментальные данные и результаты моделирования)



### Экспериментальные данные

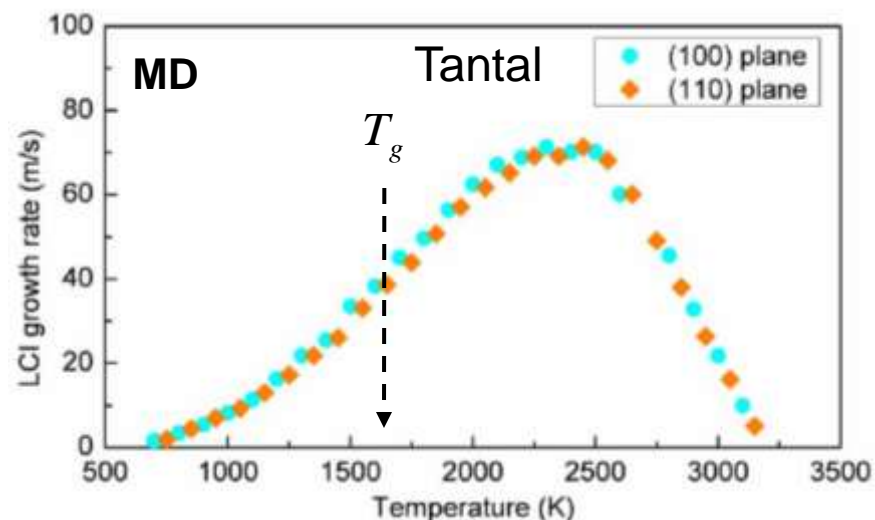
T. Ogura, R. Hayami, M. Kadota,  
J. Ceram. Assoc. Jpn.76, 277 (1968)

V. M. Fokin et al., G. Russ.  
J. Phys. Chem. A 77, 146 (2003)

M. L. F. Nascimento, E. D. Zanotto,  
J. Chem. Phys. 133, 174701 (2010)

### Данные моделирования

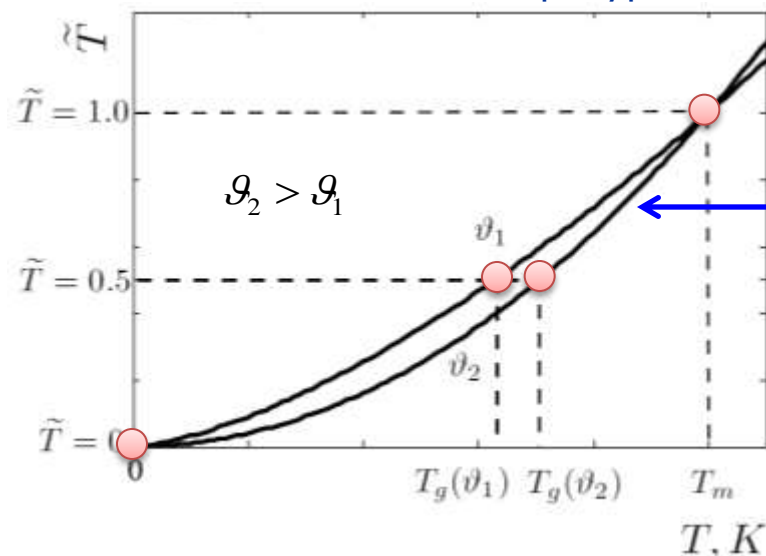
L. Zhong et al.,  
Nature, 512, 177 (2014)



## Сопоставление результатов моделирования и эксперимента с помощью единой масштабированной температурной шкалы

[A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. 142, 104502 (2015)]

Абсолютная температура заменяется масштабированной температурой  $\tilde{T}$

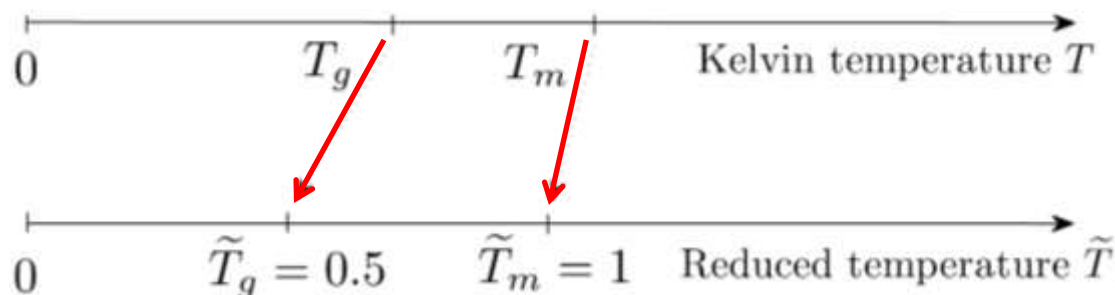


Уравнение параболы, проходящей через три температурные точки

$$\tilde{T} = K_1 \left( \frac{T}{T_g} \right) + K_2 \left( \frac{T}{T_g} \right)^2$$

Коэффициенты:

$$K_1 = \frac{0.5T_m^2 - T_g^2}{T_m(T_m - T_g)}, \quad K_2 = \frac{T_g(T_g - 0.5T_m)}{T_m(T_m - T_g)}$$



**Температурные точки ранжируются одинаковым образом для различных систем**

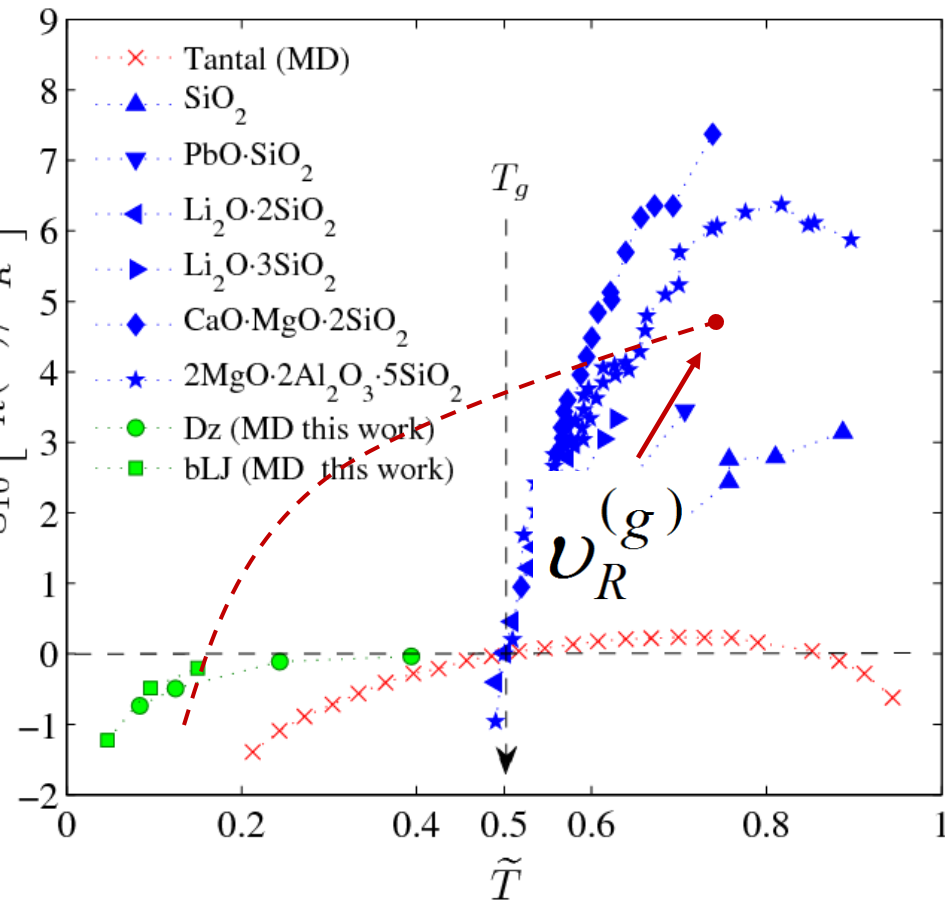
## Сопоставление результатов моделирования и эксперимента (использование единой масштабированной температурной шкалы)

$$v_N^{(st)} \Rightarrow v_R^{(st)}$$

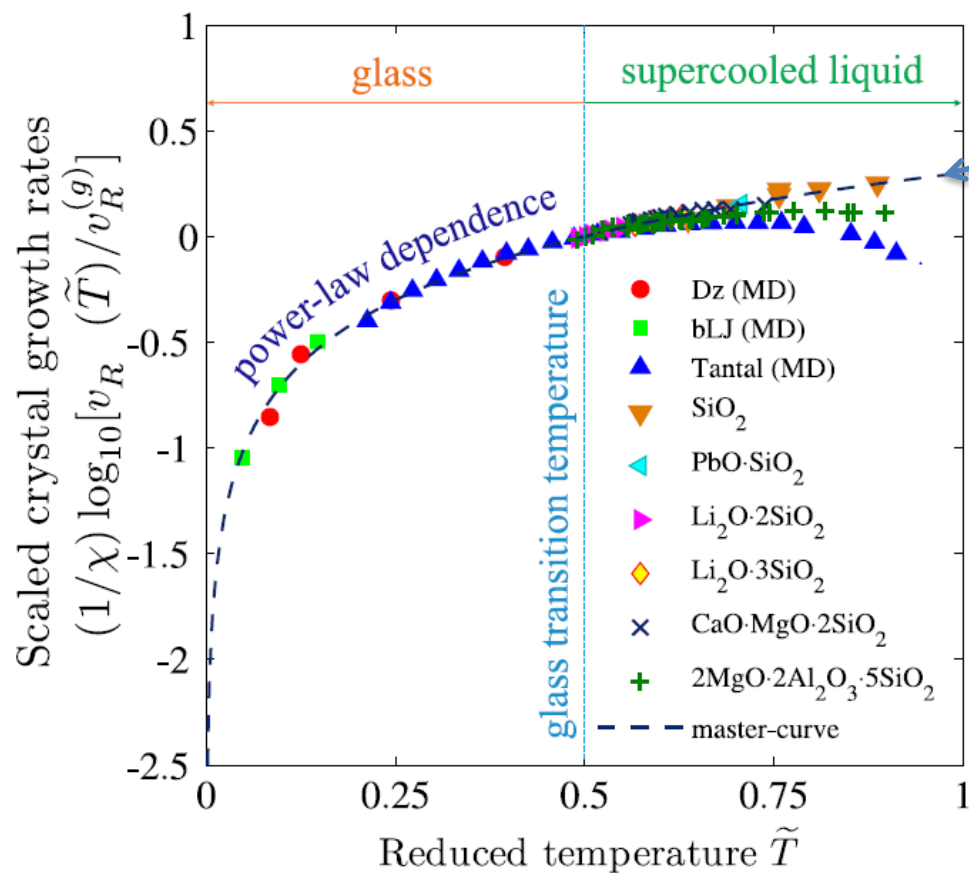
$$v_R \equiv v_R^{(st)}$$

$$\frac{1}{\chi} \log_{10} \left[ \frac{v_R(\tilde{T})}{v_R^{(g)}} \right]$$

$$\log_{10} \left[ \frac{v_R(\tilde{T})}{v_R^{(g)}} \right]$$



**Результаты:** масштабированная скорость роста зародыша как функция от приведенной температуры



$$\frac{v_R(\tilde{T})}{v_R^{(g)}} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g} \quad \text{master-curve}$$

$v_R^{(g)}$  — Скорость роста при температуре  $T_g$

Поведение скорости роста при температуре ниже (и вблизи)  $T_g$  воспроизводится степенным законом, единым для рассмотренных систем.

$$v_R(\tilde{T}) = v_R^{(g)} \left( \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g} \right)^\chi$$

System	$\chi$
Dz (at $P = 14\epsilon/\sigma^3$ )	$0.37 \pm 0.06$
bLJ (at $P = 17\epsilon/\sigma^3$ )	$0.41 \pm 0.07$
Ta	$3.5 \pm 0.6$
SiO <sub>2</sub>	$12.6 \pm 1.4$
PbO·SiO <sub>2</sub>	$22.6 \pm 1.5$
Li <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	$49.2 \pm 4.5$
Li <sub>2</sub> O·3SiO <sub>2</sub>	$34.5 \pm 2.5$
CaO·MgO·2SiO <sub>2</sub>	$49.8 \pm 4.8$
2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub>	$53.2 \pm 6.2$

Наблюдаемое расхождение при высоких температурах вызвано доминированием термодинамических аспектов роста над кинетическими.

## Основные выводы

- Кинетика роста кристаллических зародышей в стекольных системах Dz и bLJ характеризуется едиными механизмами.
- В кривых роста наблюдается устойчивый режим, который хорошо интерполируется линейной зависимостью. Переход к этому режиму происходит при размере зародыша  $N \approx [2.5; 3]N_c$  (для Dz) и  $N \approx [1.7; 3]N_c$  (для bLJ).
- Чем ниже температура системы, тем меньше значение размера зародыша, при котором происходит переход.
- Поведение скорости роста различных систем при температуре ниже  $T_g$  воспроизводится единым степенным законом.

---

**Спасибо за внимание**

---



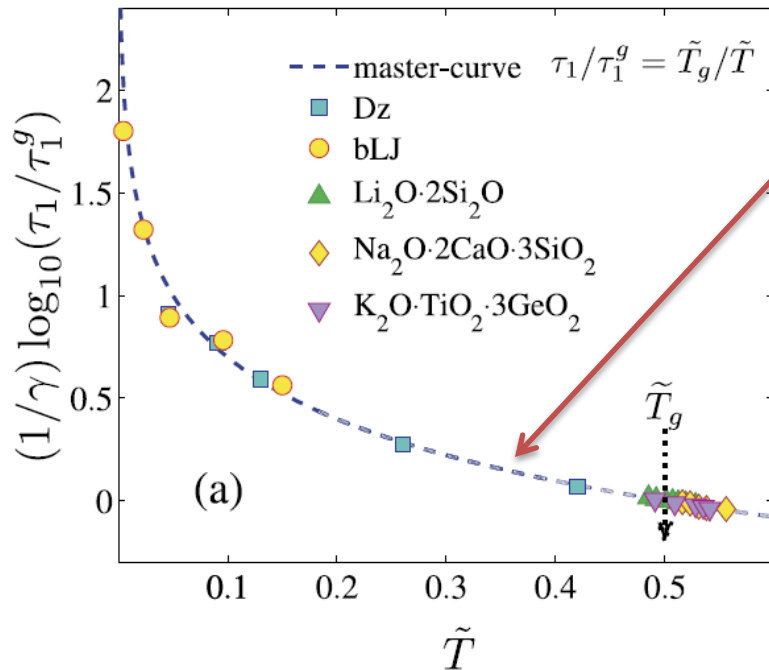
---

# Приложение

---

## Результаты: Время ожидания критического зародыша

[A.V. Mokshin and B.N. Galimzyanov, J. Chem. Phys. 142, 104502 (2015)]



master-curve

$$\frac{\tau_1(\tilde{T})}{\tau_1^g} = \frac{\tilde{T}_g}{\tilde{T}}$$

$\tau_1$  - время ожидания

$$\log_{10} \left[ \frac{\tau_1(T)}{\tau_1^g} \right] = \frac{1}{\ln 10} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \left( \frac{T}{T_g} \right)^{-\gamma n} \times \left[ \left\{ 2K_1 \left( 1 - \frac{T}{T_g} \right) + \frac{T}{T_g} \right\}^{-\gamma} - \left( \frac{T}{T_g} \right)^{\gamma} \right]^n,$$

$\tau_1(T) \sim \eta(T)$  - корреляция с температурным поведением вязкости

System	$\tau_1^g$	$\gamma$
Dz (at $p = 14\varepsilon/\sigma^3$ )	$211 \tau_0$	0.27
bLJ (at $p = 17\varepsilon/\sigma^3$ )	$760 \tau_0$	0.025
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1869 s	70
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	5150 s	50
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{GeO}_2$	990 s	30

$$m \sim \left. \frac{\partial \log_{10}(\tau_1)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \sim 2\gamma(1 - K_1)$$

Параметр хрупкости согласно О. Энджеллу

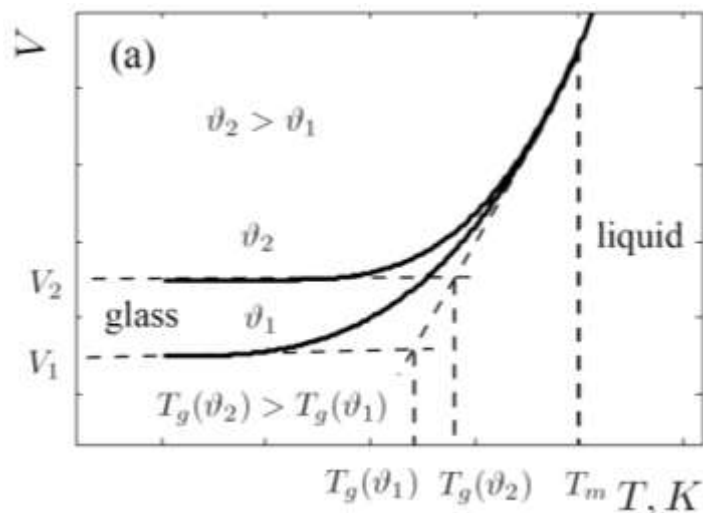
L.-M. Martinez & C. A. Angell,  
Nature 410, 663 (2001)

## Сопоставление результатов моделирования и эксперимента

### Масштабированная температурная шкала с использованием температуры стеклования

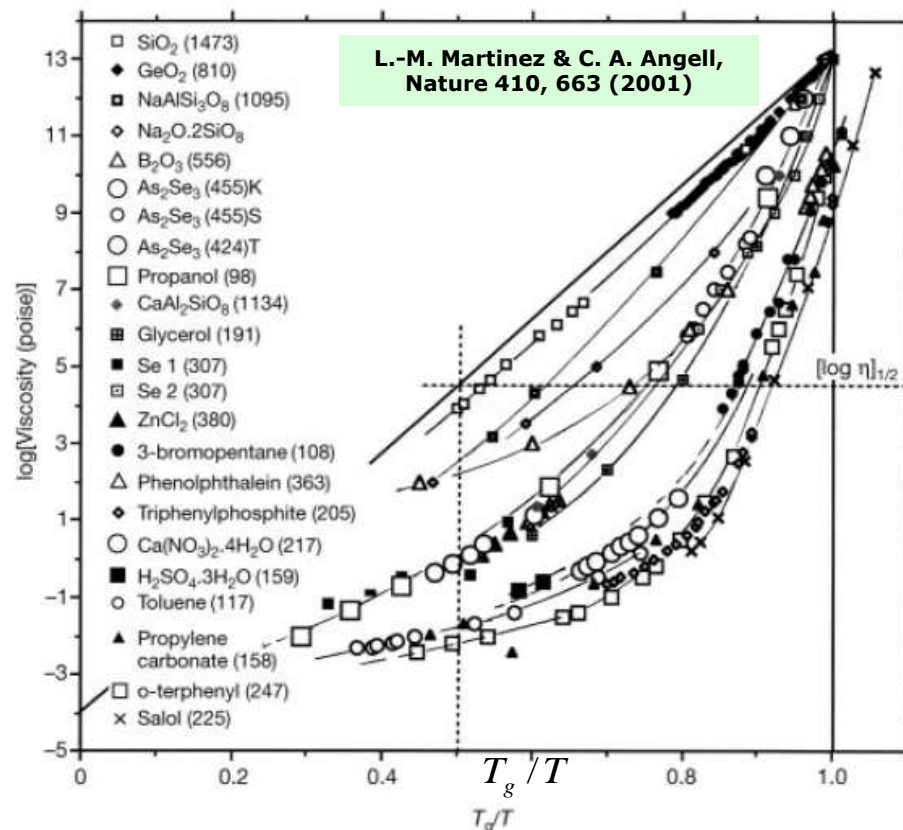
Динамическая вязкость:

$$\text{при } T = T_g \rightarrow \eta = 10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с} \text{ (} 10^{13} \text{ Пуаз)}$$



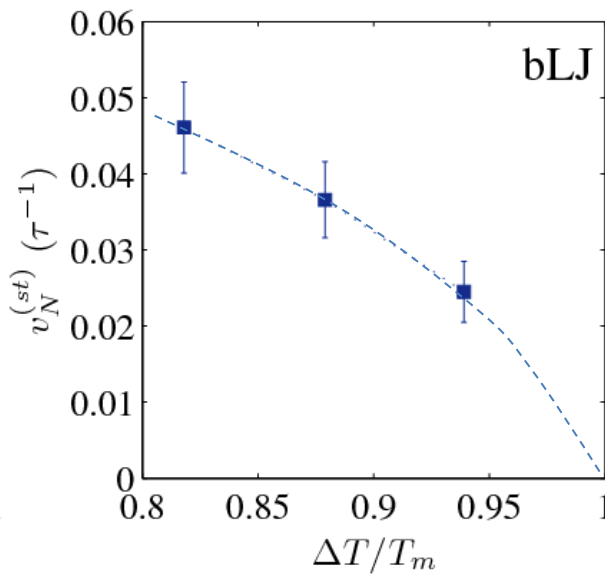
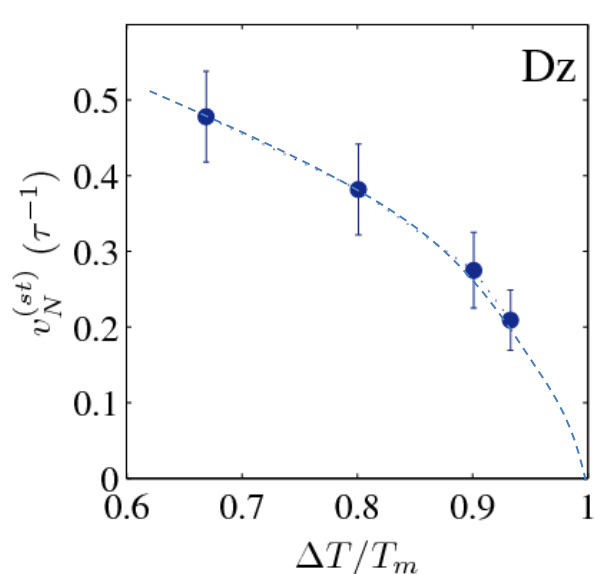
Система	$T_m$ , (K)	$T_g$ , (K)	$T_g/T_m$
SiO <sub>2</sub>	2000	1460	0.73
Li <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	1286	720	0.56
Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub>	1362	687	0.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	540	0.75
PbO·B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	983	658	0.67
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	1825	1113	0.61
Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub>	1393	1087	0.78

Характеристики некоторых силикатных  
и боратных систем



Температура стеклования зависит от условий  
приготовления стекольной системы

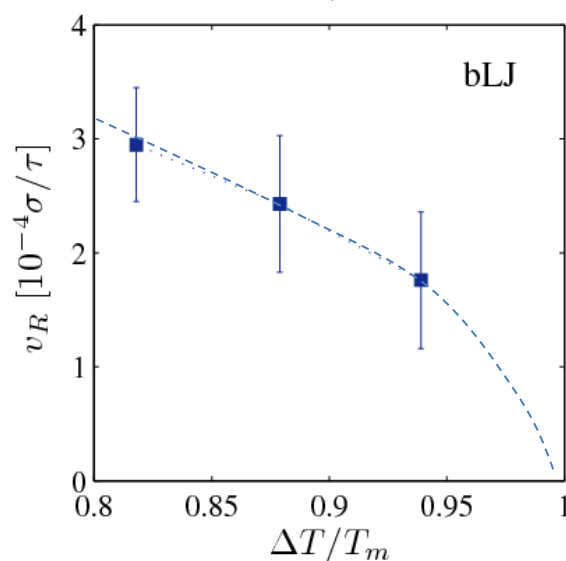
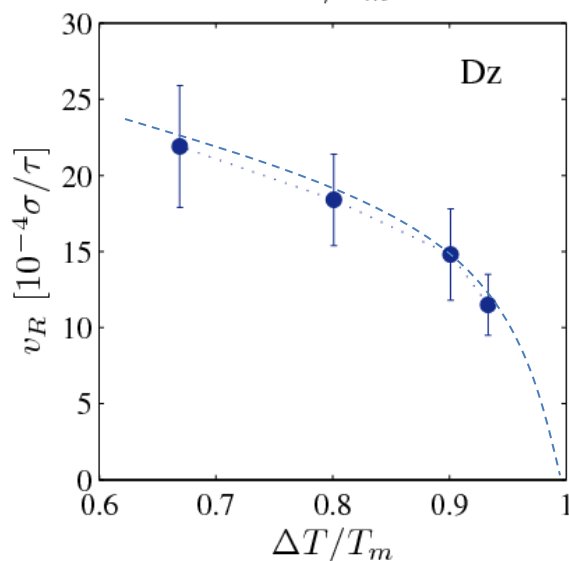
**Результаты:** Зависимость «стационарной» скорости роста от переохлаждения  
(переход от числа частиц к среднему радиусу зародыша)



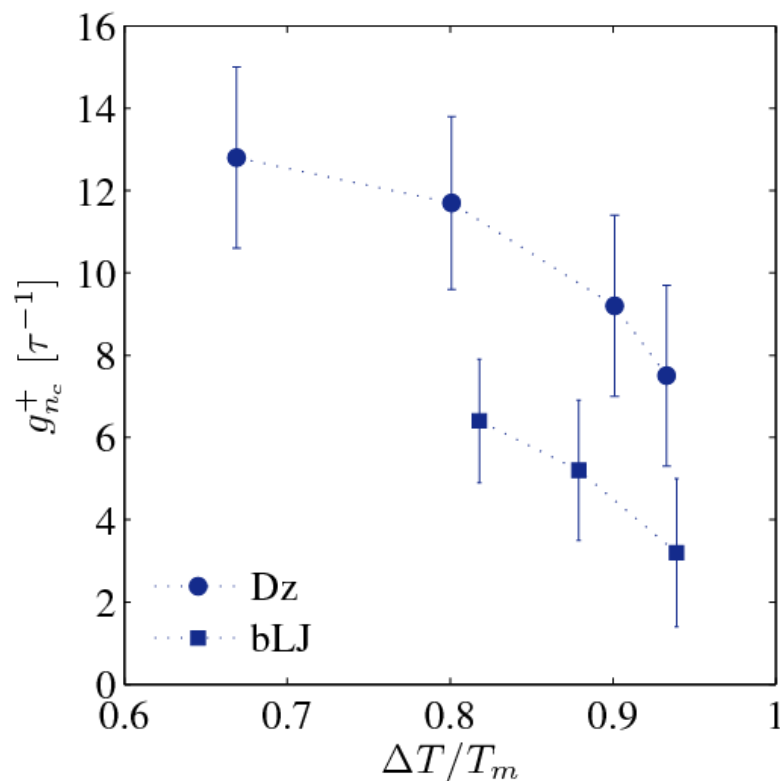
$$v_N^{(st)} \Rightarrow v_R^{(st)}$$

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{N(t)}{\rho_c}}$$

средний радиус  
зародыша  
в момент  
времени  $t$   
(предполагает  
сферическую форму  
зародыша)



## Результаты: скорость присоединения частиц к критическому зародышу

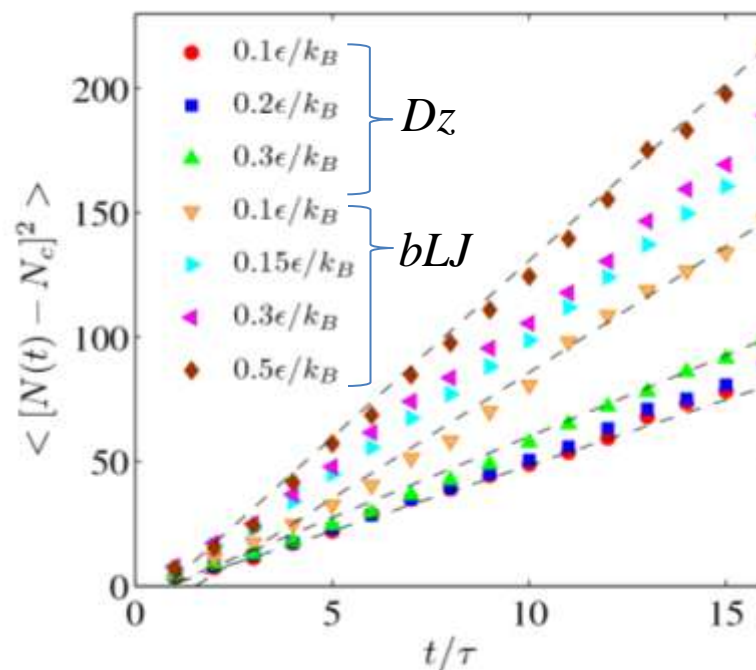


Скорость присоединения частиц к критическому зародышу как функция от переохлаждения

Расчет скорости присоединения частиц (из данных МД-моделирования)

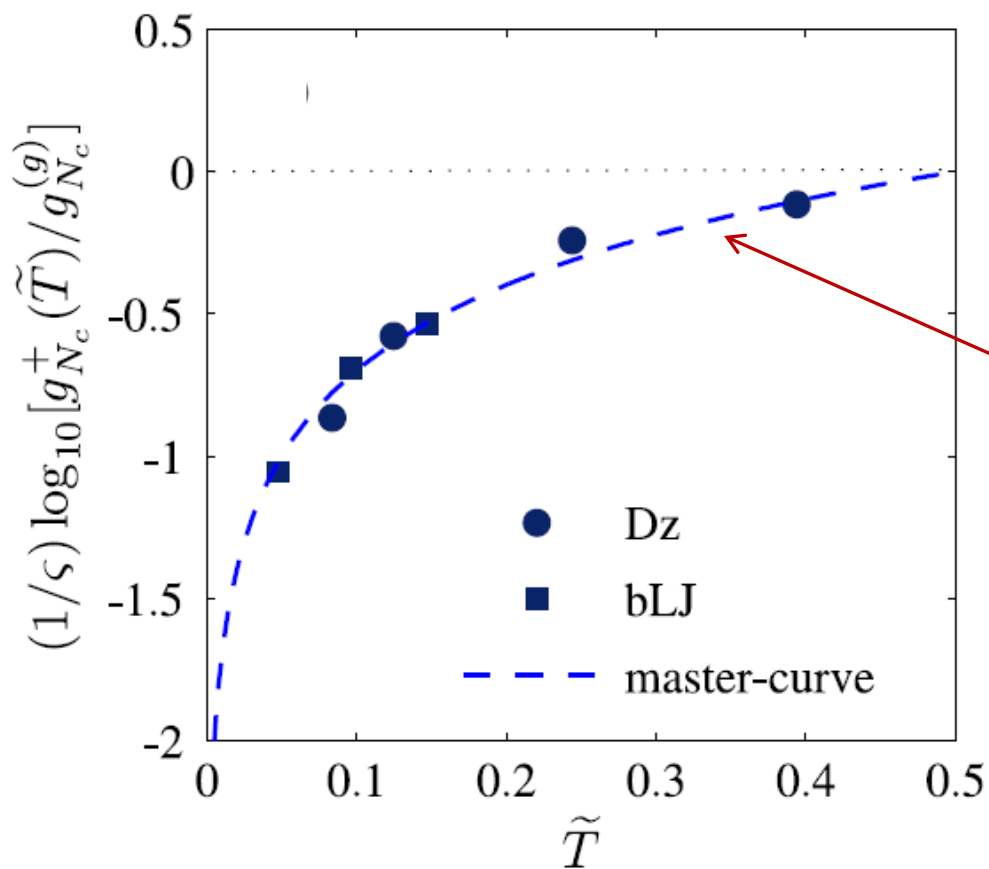
$$g_{nc}^+ = \frac{1}{2} \frac{\langle [N(t) - N_c]^2 \rangle}{\tau_w}, \quad \tau_w \in [\tau_c - \Delta t, \tau_c + \Delta t]$$

[S.Auer and D. Frenkel, J. Chem. Phys. **120**, 3015 (2004)]



Среднеквадратичное смещение числа частиц вблизи критического размера

**Результаты:** скорость присоединения частиц к критическому зародышу



**master-curve**

$$\frac{g_{n_c}^+(\tilde{T})}{g_{n_c}^+} = \frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_g}$$

System	$\zeta$
Dz (at $P = 14\epsilon/\sigma^3$ )	$0.31 \pm 0.04$
bLJ (at $P = 17\epsilon/\sigma^3$ )	$0.58 \pm 0.06$

Масштабированная скорость присоединения частиц как функция от приведенной температуры для Dz и bLJ-систем.