

## Поверхностная свободная энергия кристалл–жидкость на метастабильном продолжении линии плавления

В. Г. Байдаков<sup>1)</sup>, С. П. Проценко, А. О. Типеев

Институт теплофизики УрО РАН, 260016 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 октября 2013 г.

В рамках молекулярно-динамического моделирования определены поверхностная свободная энергия  $\gamma$ , избыточные поверхностные энергия  $\epsilon$  и напряжение  $\tau$  на межфазной границе кристалл–жидкость Леннард-Джонсовской системы. Расчеты проведены при температурах как выше, так и ниже температуры тройной точки, в области, где каждая из сосуществующих фаз метастабильна и находится под отрицательным давлением. Исследована асимптотика  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\tau$  при подходе к конечной точке линии плавления – точке контакта метастабильного продолжения линии плавления и спинодали растянутой жидкости (V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, Phys. Rev. Lett. **95**, 015701 (2005)). Установлено, что в этой точке  $\gamma$ ,  $\epsilon$  и  $\tau$  имеют конечные значения, а избыточная поверхностная энтропия равна нулю.

DOI: 10.7868/S0370274X13240089

Две фазы, каждая из которых метастабильна по отношению к некоторой третьей конкурирующей с ними фазе, могут сосуществовать, находясь конечное время в равновесии друг с другом. Для фазового равновесия кристалл–жидкость это означает возможность продолжения линии плавления за тройную точку в область отрицательных давлений (растянутых состояний сосуществующих фаз). Экспериментально такое продолжение линии плавления наблюдалось для воды до  $p = -24$  МПа [1]. Большие растягивающие напряжения в кристалле и жидкости реализуются в ударно-волновых экспериментах [2, 3].

Как показано в работах [4, 5], с понижением температуры метастабильное продолжение линии плавления приближается к спинодали растянутой жидкости и приходит в контакт с ней. Точка контакта – конечная точка линии плавления, есть точка прекращения фазового равновесия кристалл–жидкость. В отличие от критической точки жидкость–газ, в которой фазы становятся тождественными, в конечной точке линии плавления критическое (спинодальное) состояние достигается только для жидкой фазы. Кристаллическая фаза в этом состоянии таким свойством не обладает.

В данном письме представлены результаты исследования температурной зависимости поверхностной свободной энергии  $\gamma$  и других параметров межфазной границы кристалл–жидкость в областях стабильного и метастабильного сосуществования фаз и при подходе к конечной точке линии плавления. Ис-

следования проводились методом молекулярной динамики. Взаимодействие между частицами описывалось усеченным потенциалом Леннарда–Джонса (ЛД) с радиусом обрезания  $r_c = 6.78\sigma$ . Здесь  $\sigma$ , а далее и  $\epsilon$  – параметры потенциала. Ранее нами была рассчитана спинопаль растянутой жидкости для ЛД-системы [6] и установлены параметры конечной точки линии плавления [4, 5].

Частицы помещались в ячейки, имеющие форму параллелепипеда с ребрами  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ . Длина ребра ячейки  $L_z$  в направлении оси  $z$  была примерно в три раза больше, чем в направлениях  $x$  и  $y$ . Длины ребер ячейки  $L_x$ ,  $L_x$  составляли около пяти радиусов обрезания потенциала  $r_c$ . На границы ячейки налагались периодические граничные условия. Число  $N$  содержащихся в ней частиц варьировалось от  $8 \cdot 10^4$  до  $25 \cdot 10^4$  в зависимости от метода расчета поверхностной свободной энергии и ориентации кристалла в ячейке.

При формировании двухфазных систем кристаллическая фаза протяженностью  $L_z/2$  размещалась в центре ячейки. С двух сторон кристалла располагались участки жидкой фазы протяженностью  $L_x/4$ . Кристаллическая фаза ориентировалась относительно плоскости  $(x, y)$  кристаллографическими плоскостями (100), (110) и (111).

Параметры фазового равновесия кристалл–жидкость и свойства межфазной границы рассчитывались в тройной точке ( $T_t^* = k_B T_t / \epsilon = 0.692$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана) и при температурах выше ( $T^* = 0.85, 1.0, 1.2$ ) и ниже ( $T^* = 0.65, 0.625, 0.6, 0.575$ ) температуры тройной точки. Движение

<sup>1)</sup>e-mail: baidakov@itp.uran.ru

вдоль метастабильного продолжения линии плавления к спинодали связано с сокращением времени жизни как жидкой, так и кристаллической фаз. Если ввести характерное время ожидания зародыша новой фазы  $t_{\text{lif}}$  (время жизни метастабильной фазы), то характерное время расчета термодинамических величин  $t_{\text{cal}}$  при молекулярно-динамическом моделировании не может превышать значения  $t_{\text{lif}}$ . В наших расчетах  $t_{\text{cal}}^* \simeq 550\text{--}600$  (в единицах  $(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$ , где  $m$  – масса частицы). По результатам исследования кинетики спонтанной кавитации в ЛД-жидкости [7] при  $T^* = 0.6$  и давлении фазового равновесия  $p^* = p\sigma^3/\varepsilon \simeq -1.0$  значение  $t_{\text{lif}}^* \approx 10^9$ . При  $T^* = 0.575$  и  $p^* \simeq -1.3$  величина  $t_{\text{lif}}^* \approx 10^3$ , а при  $T^* = 0.55$  и  $p^* \simeq -1.5$  имеем  $t_{\text{lif}}^* \approx 1$ . Последнее существенно меньше времени  $t_{\text{cal}}$ , необходимого для расчета термодинамических параметров. Таким образом, именно спонтанное зародышеобразование явилось тем лимитирующим фактором, который не позволил нам провести расчеты при температуре ниже  $T^* = 0.575$ .

Для определения температурной зависимости поверхностной свободной энергии кристалл–жидкость использовался метод термодинамического интегрирования [8, 9]. Базовое уравнение данного метода имеет вид [9]

$$\frac{d(\gamma_g/T)}{dT} = -\rho_s^{-2/3} \left[ \frac{e}{T^2} + \frac{2\tau}{3\rho_s T} \left( \frac{d\rho_s}{dT} \right) \right], \quad (1)$$

где  $\rho_s$  – числовая плотность кристалла,  $\gamma_g = \gamma\rho_s^{-2/3}$  – поверхностная свободная энергия на одну частицу поверхности,  $e$  – избыточная поверхностная энергия,  $\tau$  – избыточное поверхностное напряжение. Производные берутся вдоль линии сосуществования фаз. Входящие в (1) избыточные поверхностные величины рассчитываются относительно разделяющей поверхности Гиббса.

При определении распределений плотности числа частиц  $\rho(z)$  и энергии  $\rho_e(z)$  ячейка разбивалась вдоль оси  $z$  на слои толщиной  $\Delta z^* = \Delta z/\sigma = 0.05$ . В области кристаллической фазы и переходном слое зависимости  $\rho(z)$  и  $\rho_e(z)$  имеют “пилообразный” вид. Для получения монотонных функций  $\rho(z)$ ,  $\rho_e(z)$  и определения свойств объемной кристаллической фазы использовался фильтр, предложенный в работе [10].

По данным о  $\rho(z)$ ,  $\rho_e(z)$  для каждой из двух межфазных границ в ячейке определялось положение  $L_G$  разделяющих поверхностей Гиббса и рассчитывалась избыточная поверхностная энергия

$$e = E_{\text{int}}/A - \rho_{e,s}L_G - \rho_{e,l}(L_{\text{int}} - L_G), \quad (2)$$

где  $E_{\text{int}}$  – энергия межфазного слоя,  $L_{\text{int}}$  – его толщина,  $A = L_x L_y$  – площадь одной из двух межфазных границ. Индексы “s” и “l” относятся, соответственно, к кристаллу и жидкости.

Как следует из рис. 1, для ориентаций кристалла (110) и (111) при всех значениях температуры вели-

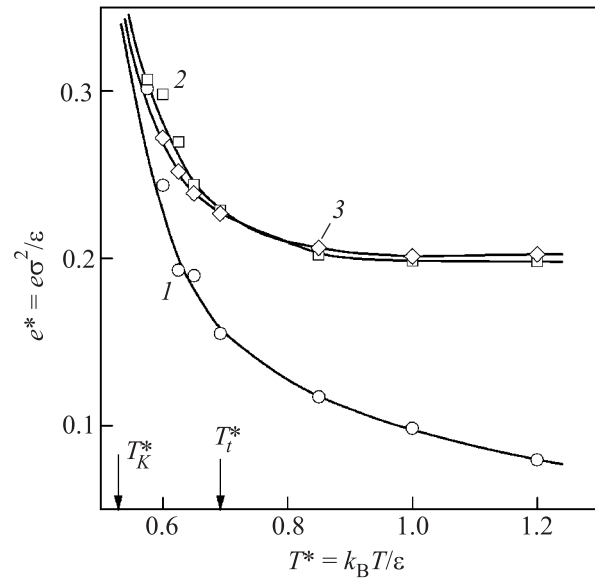


Рис. 1. Избыточная поверхностная энергия при различных ориентациях кристалла к границе раздела фаз: 1 – (100), 2 – (110), 3 – (111);  $T_t^*$  и  $T_K^*$  – температура в тройной и конечной точках

чины  $e(110)$  и  $e(111)$  близки. В области стабильного сосуществования фаз значение  $e(100)$  примерно в два раза меньше, чем  $e(110)$  и  $e(111)$ . Заход в область отрицательных давлений ( $T < T_t$ ) сопровождается ростом избыточной поверхностной энергии и уменьшением расхождения между величинами  $e(100)$ ,  $e(110)$  и  $e(111)$ .

Избыточное поверхностное напряжение  $\tau$  определялось как интеграл от разности нормальной ( $P_N$ ) и тангенциальной ( $P_T$ ) компонент тензора давления:

$$\tau = \int (P_N - P_T) dz. \quad (3)$$

В отличие от избыточной поверхностной энергии избыточное поверхностное напряжение отрицательно (рис. 2). В стабильной области по мере понижения температуры величина  $\tau(100)$  убывает, в то время как значения  $\tau(110)$  и  $\tau(111)$  возрастают, демонстрируя выход на максимум в окрестности температуры тройной точки. Такое поведение  $\tau(110)$  и  $\tau(111)$  связано с тем, что функция  $P_N(z) - P_T(z)$ , которая имеет минимум в межфазном слое, с понижением температуры при положительных давлениях растет, а с за-

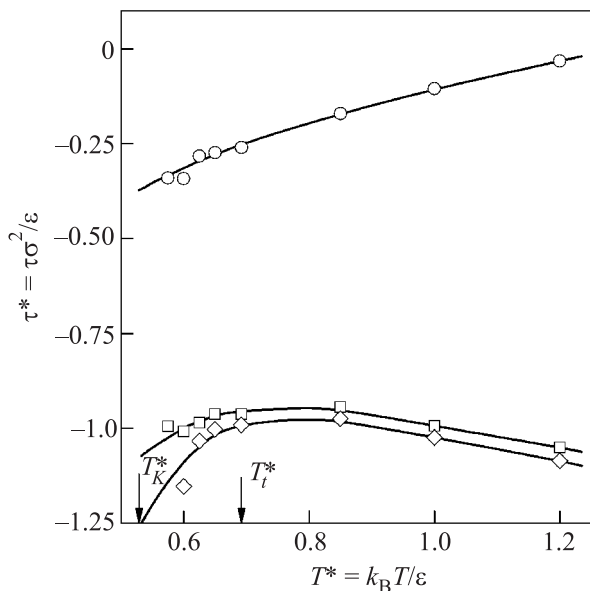


Рис. 2. Избыточное поверхностное напряжение как функция температуры (обозначения как на рис. 1)

ходом в область отрицательных давлений начинает убывать.

Поверхностная свободная энергия определялась интегрированием уравнения (1) от температуры тройной точки. Для расчета  $\gamma$  в тройной точке ЛД-системы использовался метод разделяющего потенциала [11, 12]. Расчет начинался с формирования в ячейках однородных жидкой и кристаллической фаз требуемой плотности. Кристаллическая фаза задавалась в виде идеального ГЦК-кристалла с ориентациями (100), (110) и (111) относительно плоскости ячейки ( $xy$ ).

Процедура расчета поверхностной свободной энергии включала этапы разрезания однородных кристаллической и жидкой фаз по центру ячейки в плоскости ( $xy$ ) путем введения разделяющих стенок, совмещения поверхностей разных фаз и удаления разделяющих стенок. На каждом из этапов формирования двухфазной системы рассчитывалась затрачиваемая работа  $w_i$ . Поверхностная свободная энергия определялась как сумма этих работ, отнесенная к единице площади разделяющей поверхности:  $\gamma = (2A)^{-1} \sum_i w_i$ .

При температуре тройной точки для трех ориентаций кристаллической фазы имеем  $\gamma_t^*(100) = \gamma_t^* \sigma^2 / \epsilon = 0.430(4)$ ,  $\gamma_t^*(110) = 0.422(4)$ ,  $\gamma_t^*(111) = 0.408(5)$ . Усредненное по ориентациям значение  $\gamma_{0t}^* = 0.420$ , что больше полученного в работах [11–13] значения для модифицированного Броутоном и Гильмером [11] потенциала ЛД с эффективным ра-

диусом обрезания  $r_c = 2.5\sigma$ . Отметим, что температура тройной точки в системе с модифицированным ЛД-потенциалом равна  $T_t^* = 0.617$  [11, 12]. При отличиях в значениях поверхностной свободной энергии имеет место хорошее согласие в анизотропии  $\gamma$ . Как и в [12, 13], мы находим, что  $\gamma_t^*(100) > \gamma_t^*(110) > \gamma_t^*(111)$ .

На рис. 3 показаны результаты расчета поверхностной свободной энергии для трех ориентаций кри-

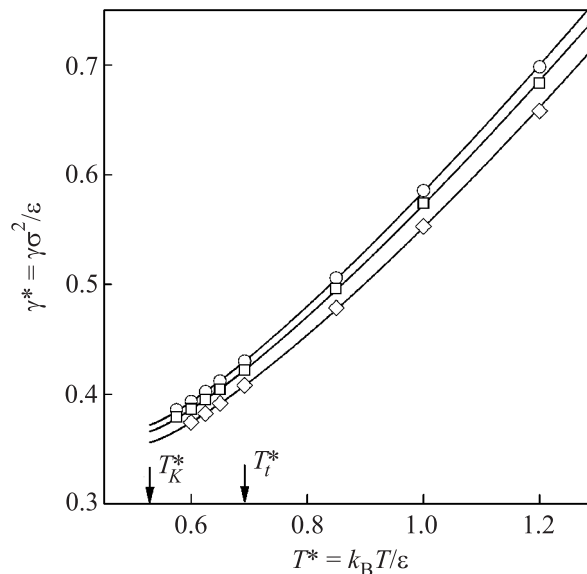


Рис. 3. Температурная зависимость поверхностной свободной энергии (обозначения как на рис. 1)

сталлической фазы. Повышение температуры приводит к монотонному возрастанию  $\gamma$ . Анизотропия  $\gamma$  при этом изменяется незначительно, соотношение между величинами  $\gamma(100)$ ,  $\gamma(110)$  и  $\gamma(111)$  сохраняется. Производная  $d\gamma/dT$  уменьшается с приближением к тройной точке и заходом в область метастабильных состояний.

Результаты моделирования позволяют сделать некоторые общие заключения относительно поведения свойств межфазной границы кристалл–жидкость с приближением к конечной точке линии плавления. Согласно [4, 5] параметры конечной точки ЛД-системы  $T_K^* = 0.529$ ,  $p_K^* = -1.715$ . Из полученных данных следует, что при  $T = T_K$  поверхностная свободная энергия имеет конечное отличное от нуля значение.

Согласно (1) производная  $d\gamma/dT$  определяется суммой двух слагаемых, одно из которых пропорционально  $(d\rho_s/dT)(\gamma - \tau)$ , а другое  $-\gamma - e$ . Как показано в [5], в координатах  $p, T$  касательная к линии плавления в конечной точке совпадает с касательной к

изохоре кристалла, проходящей через эту точку. Так как конечная точка не принадлежит спинодали перегретого кристалла, производная для кристаллической фазы здесь  $(\partial p_s / \partial \rho)_{T,K} \neq 0$ . Это означает, что на кристаллической ветви линии плавления в конечной точке  $d\rho_s/dT|_K = 0$ , а следовательно, равно нулю и первое слагаемое в (1) определяющее значение производной  $d\gamma/dT$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что при  $T \rightarrow T_K$  величины  $\gamma$  и  $e$  стремятся к одному предельному значению  $\gamma_K = e_K$  (см. рис. 1 и 3). Отсюда и из сказанного выше следует, что в конечной точке линии плавления  $d\gamma/dT = 0$ . Нулевое значение принимает и избыточная поверхностная энтропия, которая пропорциональна разности  $e - \gamma$ .

Во всем исследованном интервале температур и при всех ориентациях кристаллической фазы результаты расчетов  $\gamma$  (в пределах погрешности расчета) могут быть описаны уравнением вида

$$\Delta\gamma^* = \gamma^* - \gamma_K^* = E(T^* - T_K^*)^\mu, \quad (4)$$

где  $\gamma_K^*$  – поверхностная свободная энергия в конечной точке линии плавления. Для рассматриваемых ориентаций кристаллической фазы получено  $\gamma_K^*(100) = 0.372(4)$ ,  $\gamma_K^*(110) = 0.366(4)$ ,  $\gamma_K^*(111) = 0.356(5)$ ,  $\mu = 1.24(5)$ . Усредненное по ориентациям значение  $\gamma_{0K}^* = 0.365$ . Величина показателя  $\mu$  для межфазной границы кристалл–жидкость близка к его значению для границы жидкость–газ. По данным [14] для поверхностного натяжения на границе жидкость–газ ЛД-системы показатель  $\mu = 1.303$ .

Мерой толщины межфазной границы является корреляционная длина. При подходе к спинодали вдоль линии плавления корреляционная длина в жидкой фазе возрастает, оставаясь малой величиной в кристаллической фазе. Поэтому можно ожидать существенную асимметрию профиля плотности в окрестности конечной точки линии плавления. Сохранение достаточно резкой межфазной границы со стороны кристаллической фазы предполагает конечное значение  $\gamma$  при  $T = T_K$ . Отметим, что с прибли-

жением к конечной точке наряду с уширением межфазной границы наблюдался рост амплитуды флуктуаций плотности как в объеме жидкой фазы, так и на межфазной границе кристалл–жидкость.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН # 2 при поддержке УрО РАН (проект # 12-П-2-1008) и РФФИ (проект # 12-08-00467). Авторы благодарят межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и суперкомпьютерный вычислительный центр ИММ УрО РАН за вычислительные ресурсы, предоставленные для выполнения данной работы.

1. S. J. Henderson and R. J. Speedy, *J. Chem. Phys.* **91**, 3069 (1978).
2. G. Kanel, S. Razorenov, K. Baumung, and J. Singer, *J. Appl. Phys.* **90**, 136 (2001).
3. С. И. Ашитков, П. С. Комаров, М. Б. Агранат, Г. И. Канель, В. Е. Фортов, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 439 (2013).
4. V. G. Baidakov and S. P. Protsenko, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 015701 (2005).
5. В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, *ЖЭТФ* **130**, 1014 (2006).
6. V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, and Z. R. Kozlova, *J. Chem. Phys.* **135**, 054512 (2011).
7. V. B. Baidakov, K. S. Bobrov, and A. S. Teterin, *J. Chem. Phys.* **135**, 054512 (2011).
8. T. Frolov and Y. Mishin, *Phys. Rev. B* **79**, 045430 (2009).
9. B. B. Laird, R. L. Davidchack, Y. Yang, and M. Asta, *J. Chem. Phys.* **131**, 114110 (2009).
10. R. L. Davidchack and B. B. Laird, *J. Chem. Phys.* **108**, 9452 (1998).
11. J. Q. Broughton and G. H. Gilmer, *J. Chem. Phys.* **84**, 5759 (1986).
12. R. L. Davidchack and B. B. Laird, *J. Chem. Phys.* **118**, 7651 (2003).
13. J. R. Morris, and X. Song, *J. Chem. Phys.* **119**, 3920 (2003).
14. V. G. Baidakov, S. P. Protsenko, Z. R. Kozlova, and G. G. Chernykh, *J. Chem. Phys.* **126**, 214505 (2007).