Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 10, с. 689 – 693

Особенность в точке перехода от равновесной к метастабильной фазе металлического расплава

Г. Э. Норман[+*×], *В. В. Писарев*[+*×], *Д. Ю. Флейта*[*×1)]

[+] *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

[*] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[×] *Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 января 2019 г.
После переработки 8 апреля 2019 г.
Принята к публикации 10 апреля 2019 г.

Исследованы равновесное и метастабильное состояния жидкости в окрестности точки фазового перехода жидкость–кристалл в металлическом расплаве. В качестве инструмента исследования выбрана зависящая от времени четырехточечная корреляционная функция. Эта функция была предложена ранее для выявления коллективных движений атомов в равновесной жидкости. Обнаружено характерное изменение поведения жидкости при переходе в метастабильную область. Количественно это проявляется в особенности модифицированного четырехточечного коррелятора в переходной области от равновесного к метастабильному состоянию при изохорическом охлаждении. В качестве примеров рассматривались EAM (embedded atom model) модели меди и никеля, использовался метод молекулярной динамики.

DOI: 10.1134/S0370274X19100096

Введение. Аппарат корреляционных функций (см., например, [1–5]) стал мощным инструментом исследования структурных свойств жидкостей и других неупорядоченных систем благодаря применению метода молекулярной динамики [6–8], который позволяет находить временные зависимости изменения структурных свойств вещества и проводить изучение пространственно-временных особенностей упорядоченности любых систем. В работе [9] был предложен новый подход к исследованию динамики коллективных движений атомов в жидкости: в рамках этого метода, с помощью анализа четырехточечных двухатомных временных корреляционных функций, был раскрыт характер коллективных движений в равновесных состояниях жидкости [9, 10].

В настоящей работе подход [9, 10] применен к метастабильным состояниям жидкости в окрестности точки фазового перехода кристаллизации. Поскольку точка фазового перехода не представляет математической особенности для термодинамических величин (см., например, [11]), то справедливо аналитическое продолжение всех функций равновесного состояния в область метастабильного равновесия системы. При рассмотрении системы на временах, меньших времени жизни, возможно определение любых величин в метастабильных системах в рамках тех же подходов, что и для равновесных состояний.

В первом разделе проведена модификация метода четырехточечных корреляционных функций: предложена интегральная количественная характеристика. Во втором разделе изложен способ получения изохор в рамках метода молекулярной динамики. В третьем разделе представлены и обсуждаются свидетельства изменения пространственно-временного поведения структуры расплава при переходе от равновесного к метастабильному состоянию вдоль изохоры в окрестности точки фазового перехода кристаллизации.

Четырехточечный коррелятор. Рассмотрим функцию (обозначения введены в [9])

$$V2(t) \equiv \langle [\mathbf{r}_{ik}(t) - \mathbf{r}_{ik}(0)]^2 \rangle_{R_0}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{r}_{ik}(t) = \mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_i(t)$, а $\mathbf{r}_k(t)$ и $\mathbf{r}_i(t)$ – радиус-векторы атомов k и i в момент времени t; угловые скобки $\langle \ldots \rangle_{R0}$ означают усреднение по всем парам атомов, которые отдалены друг от друга на расстояние $(R_0 \pm \epsilon)$ в начальный момент времени для данной конфигурации.

Функция $V2(t)$ характеризует согласованность движения соседних атомов между собой. Поэтому значение R_0 естественно выбирать, начиная с радиуса первой координационной сферы. По своему смыслу функция $V2(t)$ позволяет выявлять коллектив-

1) e-mail: fleyta.du@phystech.edu

ные движения атомов. Однако, она не является оптимальной для этих целей. Поэтому преобразуем ее, раскрыв $\mathbf{r}_{ik}(t)$ и $\mathbf{r}_{ik}(0)$ в (1) и отделяя индивидуальные движения атомов:

$$V2(t) = \langle[\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]^2 + [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2\rangle_{R_0} - \\ - 2\langle[\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)] \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]\rangle_{R_0}. \qquad (2)$$

Первые два члена описывают диффузию атомов и могут быть опущены из рассмотрения. Выделим отдельно коррелятор $DP(t) \equiv \langle[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]\rangle_{R_0}$, который становится инструментом исследования коллективных перемещений. Эта функция описывает эволюцию среднего скалярного произведения векторов перемещений двух атомов, отдаленных на R_0 в начальный момент времени. Нормируя парный коррелятор $DP(t)$, получаем выражение

$$CC(t) \equiv \left\langle \frac{[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] \cdot [\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]}{|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)| \cdot |\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)|} \right\rangle_{R_0} = \\ = \langle\cos\varphi(t)\rangle_{R_0}. \qquad (3)$$

Полученная функция описывает эволюцию среднего косинуса угла между векторами перемещений двух частиц, отдаленных на расстояние R_0 в начальный момент времени. Иными словами, корреляционная функция $CC(t)$ описывает временную зависимость степени сонаправленности векторов перемещений двух атомов, первоначально близких друг к другу. Функция $CC(t)$ монотонно спадает для любого состояния расплава [12], и, в силу своего определения, не должна явно зависеть от температуры системы. Данное свойство наиболее важно в случае изучения свойств при охлаждении системы.

Для изучения интересующего нас характера изменения свойств вдоль изохор рассмотрим значения $CC(t)$ для различных температур T при фиксированном времени наблюдения τ. Введем корреляционный коэффициент

$$CC(T,\tau) = \\ = \left\langle \frac{[\mathbf{r}_i(t+\tau) - \mathbf{r}_i(t)] \cdot [\mathbf{r}_k(t+\tau) - \mathbf{r}_k(t)]}{|\mathbf{r}_i(t+\tau) - \mathbf{r}_i(t)| \cdot |\mathbf{r}_k(t+\tau) - \mathbf{r}_k(t)|} \right\rangle_{R_0,t} = \\ = \langle\cos\varphi\rangle_{R_0,t}, \qquad (4)$$

неявно зависящий от температуры и R_0, не рассматривавшийся ранее в работах [9, 10]. Величина $CC(T,\tau)$ позволяет сравнить степени сонаправленности смещений, т.е. степени коллективности движения атомов при различных температурах. Именно этот коэффициент будет применяться далее для изучения свойств жидкости в зависимости от температуры и размера R_0 в окрестности точки фазового перехода кристаллизации вдоль изохоры.

Сканирование изохоры. Поведение жидкости изучалось на основе траекторий атомов в рамках метода молекулярной динамики для последовательных температур вдоль изохоры на примере расплавов меди и никеля. Взаимодействия между атомами бралось для модели погруженного атома с параметрами, рассчитанными в работах [13, 14]. Область моделирования представляет собой куб размерами $24a_0 \times 24a_0 \times 24a_0$, содержащий 13 824 атомов с наложенными периодическими условиями по трем осям x, y, z. В качестве начальной конфигурации атомы размещались в узлах простой кубической решетки ($a_{\mathrm{Cu}} = 2.3635$ Å и $a_{\mathrm{Ni}} = 2.3197$ Å), что соответствует плотностям жидкой фазы в окрестности точек плавления. Начальные скорости атомов задавались максвелловским распределением.

Получение точки на изохоре для каждой температуры проводилось в четыре этапа. На первом – система плавилась и стабилизировалась при температуре 3000 К в течении 100 пс. На втором – расплав охлаждался до заданной температуры в диапазоне (800–2000) К методом масштабного изменения (рескейлинга) скоростей частиц. В силу незначительной разницы в поведении системы при скоростях охлаждения в диапазоне $(5–50)\times10^{13}$ К с$^{-1}$, все дальнейшие результаты соответствуют одной скорости охлаждения, равной 10^{14} К с$^{-1}$.

После процедуры рескейлинга скоростей частиц в системе возникает некоторый избыток потенциальной энергии из-за сохранения равновесного пространственного расположения частиц жидкости, соответствующего более горячему расплаву. Чтобы нивелировать этот небольшой остаточный эффект, на третьем этапе на коротком промежутке времени проводится термостатирование по Нозе–Гуверу на выбранной температуре. После трех подготовительных этапов проводится расчет равновесных молекулярнодинамических траекторий при постоянной полной энергии системы. Именно эти траектории используются для вычисления корреляторов. Траектории атомов были непрерывными, поскольку могли выходить за пределы основной ячейки. Для каждой температуры конфигурации атомов записывались каждые 1 000 шагов при шаге расчета МД 1 фс. В результате были набраны не менее 8 000 последовательных конфигураций системы для одного начального состояния.

Указанные расчеты проводились не менее 16 раз для каждой температуры на изохоре. Статистическая независимость траекторий обеспечивалась различными розыгрышами начальных максвелловских распределений скоростей. Усреднение по нескольким независимым траекториям позволяло проводить расчеты параллельно, что существенно сокращало время расчета по сравнению с усреднением по одной траектории той же суммарной длины.

Длина каждой траектории была намного выше ожидаемого характерного времени исследуемых корреляций (порядка десятка наносекунд), что позволяет усреднять значения корреляций на большом количестве отрезков одной траектории, каждый раз сдвигая точку отсчета на интервал, больший не только времени памяти, но и времени жизни гидродинамических флуктуаций (50 пс). Для повышения точности усреднения под $\langle \ldots \rangle_{R0}$ в (4) понимается и дополнительное усреднение по всем таким конфигурациям вдоль траекторий. Параметр допустимого отклонения величины межчастичного расстояния в паре $\epsilon = 0.5\,\text{Å}$.

Расчеты проводились с использованием пакета LAMMPS [15]. Программа расчета корреляционного коэффициента (4) написана дополнительно.

Особенность в окрестности точки фазового перехода. Результаты расчетов корреляционного коэффициента $CC(T,\tau)$ вдоль изохоры при $\tau = 1$ нс и трех значениях R_0 представлены на рис. 1a для меди и рис. 1b – для никеля. Пробные расчеты были проведены для разных значений τ в интервале 500–2500 пс, но в силу незначительности различий кривых [12] было выбрано промежуточное значение $\tau = 1$ нс из соображений набора большей статистики. Результаты воспроизводятся для разных размеров системы (7000–85000 атомов).

Температурные зависимости $CC(T,\tau)$ оказались близкими к линейным, однако наклон этих зависимостей в равновесной и метастабильной областях оказался различным. Экстраполяция этих зависимостей (пунктирные линии на рис. 1) для $R_0 = 3\,\text{Å}$ дала их пересечения при температуре, близкой к температуре кристаллизации. В переходной области численные значения коррелятора оказались неустойчивыми и демонстрируют разброс значений по различным траекториям охлаждения, в силу чего значения в этой области на графиках опущены. На участках вне окрестности точки кристаллизации характерный наклон температурных зависимостей $CC(T,\tau)$ воспроизводится от серии к серии расчетов динамики охлаждения расплава. В силу слабой зависимости $CC(T,\tau)$ от температуры, кривые в рассматриваемом узком интервале значений T можно интерполировать линейной функцией.

Корреляционный коэффициент $CC(T,\tau)$ растет с понижением температуры на рис. 1. Это понятно, поскольку этот коэффициент является мерой коллективности движения атомов, а с уменьшением температуры в жидкости увеличивается число флуктуаций, приводящих к образованию зародышей новой фазы, где согласованность движения атомов выше. При этом рост $CC(T,\tau)$ в метастабильной области круче, чем в стабильной. Дело в том, что в стабильной фазе возникают зародыши только докритического размера, а в метастабильной спектр размеров зародышей сразу расширяется. Скачок температурного наклона $CC(T,\tau)$ в точке фазового перехода можно считать предвестником нуклеации метастабильной фазы.

При понижении температуры расплава металла ниже $T_{\rm crys}$ в жидкости возникают кристаллиты, критический размер которых уменьшается с повышением степени переохлаждения расплава. В работе [17] было показано, что количество атомов в таких кристаллитах для сильно метастабильного состояния в разы меньше, чем для слабо переохлажденной жидкости, а времена жизни отличаются на несколько порядков. Согласно классической теории нуклеации [18], частота нуклеации кристаллитов будет экспоненциально расти вместе с ростом величины переохлаждения расплава. Таким образом, более частое появление зародышей, несмотря на уменьшение их предельных размеров, может пояснить обнаруженный рост корреляций в системе при переохлаждении.

Наибольшие значения $CC(T,\tau)$ получены для $R_0 = 3\,\text{Å}$, т.е. для размера первой координационной сферы. В пределах этого объема коллективность движения атомов выражена наиболее сильно. Поскольку для $CC(T,\tau)$, соответствующих большому размеру R_0, растет уровень шумов, анализ температурных зависимостей справедлив для $R_0 \leq 5\,\text{Å}$.

Заключение. Найдена функция, зависимость которой от температуры не является гладкой в точке перехода от равновесного к метастабильному состоянию расплава при охлаждении в области кристаллизации. Этой функцией оказался четырехточечный корреляционный коэффициент $CC(T,\tau)$, представляющий собой средний косинус угла между векторами смещений двух атомов жидкости за время τ, удаленных друг от друга на расстояние R_0 в начальный момент времени. Этот коэффициент учитывает корреляцию между движением соседних частиц, т.е. коллективные эффекты.

Обнаруженный эффект заключается в изломе линейной зависимости $CC(T,\tau)$ от температуры T в точке фазового перехода при фиксированном τ.

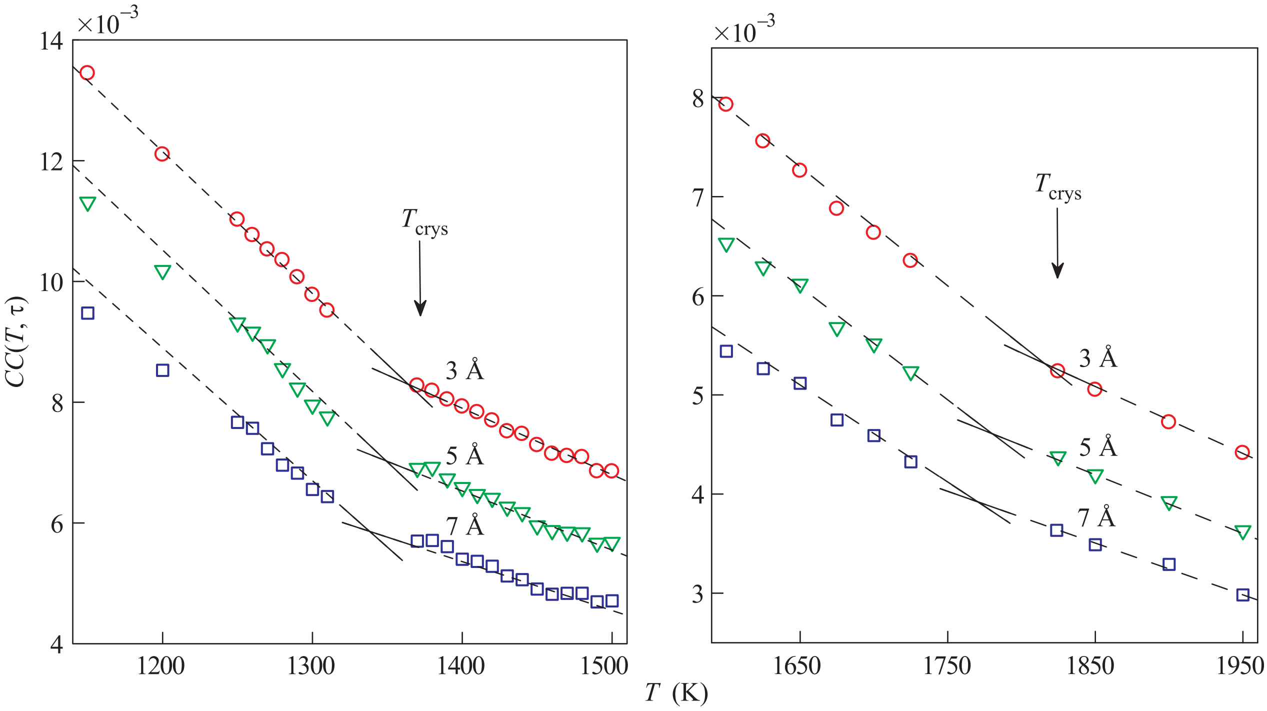

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость функции $CC(T,\tau)$ для меди (слева) и никеля (справа) при $\tau = 1$ нс для трех значений радиуса $R_0 = 3$ (◯), 5 (▽) и 7 Å (□). Вертикальной стрелкой указаны значения температуры кристаллизации, согласно [14, 16], где проведены расчеты этой величины методом молекулярной динамики со сходными EAM (embedded atom model) потенциалами

Точка излома найдена экстраполяцией зависимостей $CC(T,\tau)$ слева и справа, поскольку в переходной области наблюдается рост флуктуации. Оптимальным оказалось значение $R_0 = 3$ Å, близкое к радиусу первой координационной сферы. Точка излома, найденная экстраполяцией, совпадает по температуре с расчетной точкой плавления [14, 16]. Можно сказать, что это обусловлено изменением спектра размеров зародышей новой фазы при прохождении точки фазового перехода [19, 20–22].

Общеизвестно, что точка фазового перехода первого рода не рассматривается как представляющая какую-либо особенность [11, 23, 24]. Результат, полученный в настоящей работе, ни в коем случае не ставит под сомнение этот вывод. Дело в том, что рассматриваются не термодинамические, а структурные свойства, динамика их пространственно-временных изменений, которая никак не отражается на термодинамике системы.

Исследование проведено методом молекулярной динамики на примерах расплавов меди и никеля.

Статья подготовлена в ходе проведения работы в рамках Программы фундаментальных исследований Национального исследовательского университета “Высшая школа экономики” (НИУ ВШЭ) и с использованием средств субсидии в рамках государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации “5–100” (Г. Э. Норман и В. В. Писарев) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-5922.2018.8 (Д. Ю. Флейта).

Авторы благодарят Суперкомпьютерные центры Объединенного института высоких температур РАН и Московского физико-технического института за предоставленное вычислительное время.

1. Г. Темперли, Д. Роулинсон, Д. Рашбрук, *Физика простых жидкостей. Статистическая теория*, Мир, М. (1971).
2. А. В. Затовский, Н. П. Маломуж, И. З. Фишер, ЖЭТФ **65**, 207 (1973).
3. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика. Том 2*, Мир, М. (1978).
4. T. V. Lokotosh and N. P. Malomuzh, Physica A **286**, 447 (2000).
5. T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks. Structural analysis of complex materials*, Elveiser, Amsterdam (2003).

6. Д. К. Рапапорт, *Искусство молекулярной динамики, Регулярная и хаотическая динамика*, Институт компьютерных исследований, М., Ижевск (2012).
7. Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, Матем. моделирование. **24**(6), 3 (2012).
8. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям*, Научный мир, М. (2013).
9. В. П. Волошин, Г. Г. Маленков, И. Ю. Наберухин, Журн. структ. химии **54**(2), 2397 (2013).
10. А. В. Аникеенко, Ю. И. Наберухин, Письма в ЖЭТФ **106**(5), 269 (2017).
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М. (1976), гл. 83.
12. D. Iu. Fleita, V. V. Pisarev, and G. E. Norman, J. Phys.: Conf. Ser. **1147**, 012015 (2019).
13. M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes, Mat. Sci. Rep. **9**, 251 (1993).
14. F. J. Cherne, M. I. Baskes, and P. A. Deymier, Phys. Rev. B **65**, 024209 (2001).
15. S. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
16. H. Loulijat, H. Zerradi, S. Mizani, El. M. Achhal, A. Dezairi, and S. Ouaskit, J. Mol. Liq. **211**, 695 (2015).
17. В. В. Писарев, Журн. физ. химии **88**, 1201 (2014).
18. М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы*, Наука, М. (1986), с. 204.
19. А. Ф. Андреев, ЖЭТФ **45**(6), 2064 (1963).
20. A. Y. Kuksin, I. Morozov, and G. E. Norman, Mol. Simul. **31**, 1005 (2005).
21. Д. К. Белащенко, О. И. Островский, Журн. физ. химии **82**(3), 443 (2008).
22. A. O. Tipeev, E. D. Zanotto, and J. P. Rino, J. Phys. Chem. C **122**(50), 28884 (2018).
23. P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids. Concepts and Principles*, Princeton University Press, New Jersey (1996), p. 412.
24. В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин, *Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие*, ФИЗМАТЛИТ, М. (2003), с. 160.