

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ СФЕР

В. Я. Рудяк\*, А. А. Белкин

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет  
630008, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 2 марта 1999 г.

Методом молекулярной динамики изучено влияние тяжелой дисперсной частицы на фазовый переход жидкость–твердое тело в молекулярной системе твердых сфер. Показано, что наличие дисперсной частицы приводит к смещению перехода в зону более высоких плотностей и давлений. Кроме того, в жидком состоянии гетерогенная система имеет давление ниже, а в твердом — выше, чем в соответствующих состояниях однородной среды. Установлено, что давления гетерогенной смеси в областях до и после фазового перехода могут быть пересчитаны на давление однокомпонентной системы введением некоторых масштабирующих множителей (эффективных плотностей среды).

PACS: 64.60.Cn, 64.70.Dv

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В пионерской работе Олдера и Вайнрайта [1] методом молекулярной динамики было установлено, что фазовый переход жидкость–твердое тело существует в однородной системе твердых сфер. Вместе с тем особенности протекания указанного фазового перехода в неоднородной системе все еще не изучены. Широкое распространение гетерогенных сред как в природных условиях, так и в различных технологических применениях делает их изучение и актуальным, и важным. В частности, это относится и к изучению фазового перехода. Исследованию влияния малых дисперсных частиц на фазовый переход жидкость–твердое тело и посвящена данная работа.

Рассмотрена эволюция гетерогенной системы твердых сфер, представляющей собой однородную молекулярную систему твердых сфер радиуса  $r$  и массы  $m$ , в которую погружена дисперсная частица, имеющая радиус  $R$  и массу  $M$ . Эволюция системы изучалась методом молекулярной динамики [2]. Отношение масс принималось равным  $M/m = 100$ . Модель представляла собой ячейку в форме прямоугольного параллелепипеда, в которой находилась одна частица, окруженная молекулами. В начальный момент молекулы располагались в узлах плотной гексагональной решетки (такая структура характерна, например, для кристаллического гелия  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$ ). Отношение радиусов частиц и молекул в экспериментах изменялось в диапазоне  $R/r = 2-4$ . Для создания пустой области, в которую помещалась частица, из ячейки удалялось  $N_m^*$  молекул. Чтобы компенсировать конечность числа исследуемых в данной ячейке молекул, использовались периодические граничные условия. Все численные эксперименты

\*E-mail: rudyak@ngasu.nsk.su

выполнены на ЭВМ DEC-Alpha/533 МГц. В расчетах использовалось от 200 до 5800 молекул. Время счета одной точки на диаграммах изотерм с числом молекул в ячейке равным  $N_m \sim 2500$  вблизи зоны фазового перехода (здесь особенно велико время релаксации системы в жидкое состояние) составляет около 10 ч.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Явление фазового перехода жидкость–твердое тело в системе твердых сфер хорошо иллюстрируется рис. 1. Здесь сплошной линией изображена типичная изотерма однофазной жидкости. Эта изотерма представлена зависимостью коэффициента сжимаемости  $\kappa = (p - p_0)/p_0$  от плотности упаковки молекул в системе

$$\alpha_f = \frac{V}{V_0} = \frac{V\sqrt{2}}{8r^3 N_m^0}, \quad (1)$$

где  $p$  — давление в системе,  $p_0 = nkT$  — давление идеального газа,  $N_m^0 = N_m + N_m^*$ . Температура  $T$  определяется средним квадратом скорости молекул,  $3kT = m\langle v^2 \rangle$ . Методом молекулярной динамики вычисляются координаты и скорости всех молекул. Затем по рассчитанным таким образом динамическим переменным системы определяются термодинамические переменные. В частности, для вычисления давления в системе используется теорема вириала (см., например, [3]).

В чистой однофазной жидкости при увеличении плотности системы коэффициент сжимаемости при некотором значении плотности  $\alpha_f^* \approx 1.472$  (см. рис. 1) терпит разрыв и при больших плотностях среды переходит на новую ветвь, соответствующую состоянию твердого тела. Это явление и интерпретируется как фазовый переход первого рода.

Физически фазовый переход в модели твердых сфер объясняется следующим образом. В начальном состоянии молекулы располагаются в узлах плотной гексагональной решетки. Такая упаковка соответствует максимальному среднему расстоянию между соседними молекулами при заданной плотности среды. Добавка к давлению, вызванная взаимодействием молекул, при этом минимальна. Если плотность системы достаточно велика, молекула все время остается около узла решетки. Такая среда является аналогом твердого тела. При уменьшении концентрации молекул упорядоченная структура

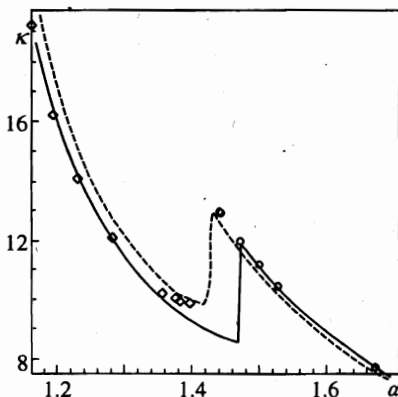


Рис. 1. Зависимости факторов сжимаемости «чистой жидкости» от  $\alpha_f$  (сплошная линия) и бинарной смеси ( $R = 4r$ ,  $N_m = 2637$ ) от  $\alpha_{fp}$  (штриховая линия),  $\alpha_{fp}^*$  (квадраты),  $\alpha_{fp}^l$  (кружки)

нарушается, система переходит в «жидкое» состояние, давление при этом увеличивается скачкообразно.

Если в рассматриваемой молекулярной системе одну из молекул заменить ее «тяжелым изотопом» (например, масса замененной молекулы может равняться  $100m$ , но радиусы тяжелой и легких молекул одинаковы), то характер наблюдаемого фазового перехода практически не меняется. Коэффициент сжимаемости снова будет описываться сплошной кривой на рис. 1.

Характер фазового перехода, однако, существенно изменяется, если в однородную жидкость добавляется крупная дисперсная частица. В расчетах, как уже указывалось, отношение масс частиц и молекул выбиралось равным  $M/m = 100$ , а отношение их радиусов — равным  $R/r = 2, 3, 4$ . Параметрами такой гетерогенной системы являются отношения объемных  $n_p/n_f$  и массовых  $\rho_p/\rho_f$  концентраций. Здесь и везде ниже индексы « $p$ » и « $f$ » относятся соответственно к дисперсным частицам и молекулам несущей среды. Так что, например,  $n_f = N_m/V$ , где  $V$  — полный объем ячейки. Плотность такой смеси определяется параметром (ср. с (1))

$$\alpha_{fp} = \frac{V\sqrt{2}}{8r^3 N_m + 8R^3}, \quad N_m + N_m^* = N_m^0. \quad (2)$$

В расчете, представленном на рис. 1, изотерме описанной гетерогенной системы (жидкость + дисперсная частица) соответствует штриховая кривая. Здесь радиус дисперсной частицы  $R = 4r$  и в ячейке было  $N_m = 2637$  молекул. Фазовый переход при наличии в системе дисперсной частицы происходит при больших плотностях и давлениях. Плотность, при которой имеет место фазовый переход, увеличивается, что соответствует уменьшению параметра  $\alpha_{fp}$  до значения 1.43. Коэффициент сжимаемости  $\kappa$  при этом увеличивается с 11.9 до 12.95.

Кроме того, в жидком состоянии давление в смеси меньше, чем в однофазной жидкости той же плотности. В самом деле, в жидком состоянии вся область около частицы доступна для молекул. Введение в однородную молекулярную жидкость дисперсной частицы приводит для несущей молекулярной среды к уменьшению доступного объема ячейки на величину объема частицы  $V_p = 4\pi R^3/3$  и, как следствие, к уменьшению числа молекул. Эффективный параметр плотности смеси в жидком состоянии поэтому можно записать так

$$\alpha_{fp}^l = \frac{(V - V_p)\sqrt{2}}{8r^3 N_m}. \quad (3)$$

Легко убедиться, что  $\alpha_{fp} < \alpha_{fp}^l$ , а следовательно, дисперсная система в жидком состоянии имеет более низкое давление, нежели однородная, что и показывает рис. 1 (правая ветвь изотермы при  $\alpha_{fp} > 1.43$ ).

Напротив, если смесь остается в твердом состоянии, около частицы образуются экранированные пустые области. Эффективный объем частицы в твердом состоянии увеличивается. Количественно он равен объему, который заняли бы  $N_m^*$  удаленных молекул. Соответствующий параметр плотности равен

$$\alpha_{fp}^s = \frac{V\sqrt{2}}{8r^3(N_m + N_m^*)}. \quad (4)$$

Поскольку  $\alpha_{fp}^s < \alpha_{fp}$ , дисперсная система в твердом состоянии оказывается эффективно более плотной, чем однородная (левая ветвь изотермы при  $\alpha_{fp} < 1.43$  на рис. 1).

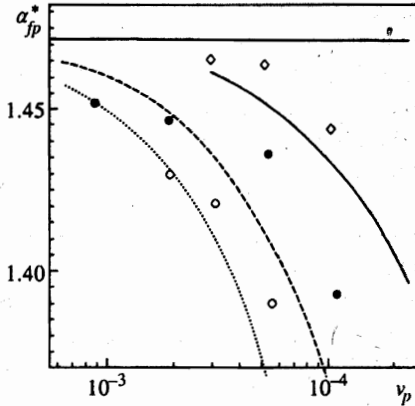


Рис. 2

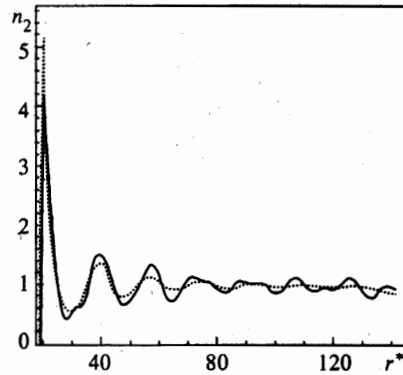


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости критической плотности смеси от концентрации частиц  $\nu_p$ . Данные численных экспериментов:  $R = 2$  ( $\diamond$ );  $R = 3$  ( $\bullet$ ),  $R = 4$  ( $\circ$ ). Теоретические кривые:  $R = 2$  (сплошная линия);  $R = 3$  (штрихи);  $R = 4$  (пунктир)

Рис. 3. Парные функции распределения чистого газа (сплошная кривая) и смеси (пунктир) одинаковой плотности ( $\alpha = 1.446$ ,  $r^* = r'/r$ )

Заметим, что если ветви изотермы в жидком и твердом состояниях гетерогенной жидкости построить как функции соответственно параметров  $\alpha_{fp}^l$  и  $\alpha_{fp}^s$ , то мы окажемся на ветвях изотерм однородной жидкости. Эти ветви отмечены на рис. 1 соответственно кружками и квадратами. Таким образом, можно сказать, что параметры  $\alpha_{fp}^l$  и  $\alpha_{fp}^s$  являются масштабирующими множителями, которые позволяют, зная изотермы однородной жидкости, построить изотермы гетерогенной системы.

Повышение плотности  $\alpha_{fp}$ , при которой наблюдается фазовый переход, также связано с эффектами экранирования. Критическое значение плотности  $\alpha_{fp}^*$  для гетерогенной системы, т. е. плотности, при которой имеет место разрыв изотермы, может быть получено из критического значения плотности  $\alpha_f^*$  для однородной жидкости:

$$\alpha_{fp}^* = \alpha_f^* \frac{\alpha_f}{\alpha_{fp}^l}. \quad (5)$$

Анализ данных, представленных на рис. 1, свидетельствует о том, что наличие в молекулярной системе дисперсной частицы существенно меняет характер фазового перехода в системе. С другой стороны, из физических соображений ясно, что с уменьшением объемной плотности  $n_p$  дисперсных частиц их влияние на фазовый переход в системе должен уменьшаться. Проведенные эксперименты подтверждают эту точку зрения. На рис. 2 представлены зависимости критической плотности  $\alpha_{fp}^*$  от приведенной концентрации частиц  $\nu_p = 4\pi r^3 n_p / 3$  при различных их радиусах. Масштаб по оси абсцисс логарифмический. Горизонтальная линия соответствует критической плотности  $\alpha_f^*$ , теоретические кривые получены по формуле (5). Видно, что при  $R = 2$  и  $\nu_p \lesssim 3 \cdot 10^{-4}$  влиянием частиц на характер изотерм можно пренебречь. С увеличением радиуса дис-

персных частиц граница «концентраций влияния» становится все более низкой.

Использование теоремы вириала — не единственный метод численного исследования уравнения состояния системы твердых сфер. Нетрудно показать, что для системы твердых сфер коэффициент сжимаемости  $\kappa$  пропорционален объемной плотности и парной функции распределения молекул в точке взаимодействия,  $n_2$  (см., например, [4]). Функция  $n_2(r')$  представляет собой концентрацию молекул на расстоянии  $r'$  от центра одной из них, нормированную на среднюю концентрацию молекул  $n_f$ . На рис. 3 представлен расчет парных функций распределения однородной молекулярной жидкости (сплошная кривая) и гетерогенной системы (пунктирная кривая,  $R = 4$ ,  $N_m = 2637$ ) при одинаковом значении плотности  $\alpha = 1.446$ , т.е. в области жидкого состояния для гомогенной системы и твердого — для гетерогенной (см. рис. 1). Это и подтверждает рис. 3. Парная функция гетерогенной системы периодична даже для больших  $r'$ , что характерно для упорядоченной структуры твердого тела. Первый максимум функции  $n_2$  для смеси существенно больше, чем для однородной системы, соответственно, давление в жидком состоянии выше. Измеряя значение  $n_2$  в точке первого максимума, можно вычислить давление в системе. Рассчитанные обоими методами изотермы хорошо согласуются между собой практически во всей области плотностей (относительное отклонение  $< 2\%$  при  $\alpha > 1.3$ ). Заметные изменения наблюдаются лишь в области твердого тела вдали от точки фазового перехода. Но в этой области адекватность самого уравнения состояния может вызывать нарекания.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциал твердых сфер является на сегодня основной моделью для исследований плотных газов и жидкостей методами прямого численного моделирования. Расстояния между молекулами в таких средах малы, поэтому основную роль в межмолекулярных взаимодействиях играет отталкивательная часть потенциала, которая хорошо моделируется потенциалом твердых сфер. В этом смысле полученные результаты не только правдоподобно описывают качественную картину фазового перехода жидкость–твердое тело в гетерогенной системе, но и позволяют получить важную количественную информацию.

Выполненное в данной работе моделирование фазового перехода в гетерогенной системе было ограничено низкими концентрациями дисперсных частиц и малыми их размерами. Низкие концентрации дисперсных частиц ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$ ) означали, что влиянием взаимодействия частиц между собой можно пренебречь. По сути речь шла об изучении влияния на фазовый переход уединенной дисперсной частицы, погруженной в молекулярную среду. В качестве дисперсных частиц здесь фигурировали либо крупные молекулы, либо наночастицы, в частности кластеры. Широкое распространение в последнее десятилетие нанотехнологий делает актуальным изучение влияния даже столь малых частиц.

В процессах фазового перехода жидкость–твердое тело определяющую роль играет размер дисперсной частицы. Связано это с тем, что сам переход в значительной мере имеет геометрическую природу. Варьирование массы дисперсной частицы от  $50m$  до  $10^3m$  практически не сказывается на характере изотерм, хотя, конечно, гетерогенные среды с дисперсными частицами разной массы будут иметь разные времена релаксации.

Особо следует отметить, что полученные результаты позволяют рассчитывать изо-

термы гетерогенных систем по соответствующим данным гомогенной молекулярной системы (по крайней мере при достаточно низких концентрациях дисперсных частиц).

Следует ожидать, что обнаруженные закономерности протекания фазового перехода будут сохраняться и при увеличении размеров частиц. Для подтверждения этого были проведены пробные расчеты нескольких точек изотермы системы с  $N_m = 13341$  и  $R = 8\tau$ . Сдвиг перехода в сторону более высоких плотностей наблюдается и в такой системе. Ошибка в оценке по полученным формулам величины сдвига не превышает по крайней мере 30%.

Авторы признательны рецензенту за замечания, позволившие улучшить содержание статьи.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 98-01-00719 и 96-15-96310).

### Литература

1. В. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
2. В. Я. Рудяк, Г. В. Харламов, А. А. Белкин, *Прямое численное моделирование процессов переноса в гетерогенных средах. I. Коэффициент диффузии броуновской частицы*, Препринт НГАСУ № 2(12)–98, Новосибирск (1998).
3. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).
4. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния*, Мир, Москва (1978).