

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

*Д. И. Жуовицкий**

*Институт высоких температур Российской академии наук
127412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 августа 2001 г.

В численном эксперименте обнаружено, что распределение частиц, образующих достаточно большой расплавленный аргонподобный кластер, по числу связей является бимодальным. Этот результат интерпретируется как следствие образования двух «фаз»: частиц, находящихся внутри кластера, и монослой частиц, лежащих поверх остальных. Показано, что вблизи поверхности кластера имеются спонтанно образующиеся цепочки частиц. Отрыв от них отдельных частиц является наиболее вероятным механизмом испарения. Развита модельные представления, описывающие зависимости, наблюдаемые в численном эксперименте.

PACS: 68.10.Jy, 68.35.Bs, 68.35.Ct

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно современным представлениям, между сосуществующими газом и жидкостью имеется переходный слой. Основу для его описания заложили работы Гиббса [1] и Ван дер Ваальса [2]. Гиббсом были получены термодинамические соотношения между различными макроскопическими величинами, характеризующими переходный слой в целом; его микроскопическая структура не рассматривалась. В рамках теории Ван дер Ваальса предполагается, что внутри переходного слоя, толщина которого заметно превосходит межмолекулярное расстояние, свойства одной фазы плавно переходят в свойства другой, а поверхностные термодинамические величины выражаются через параметры, характеризующие этот переход.

Современные подходы к описанию поверхности основываются на аппарате статистической механики [3]. Наиболее широко используется метод функционала плотности [4–6], где предполагается, что плотность является непрерывной функцией координаты, перпендикулярной поверхности раздела фаз; характерная толщина переходного слоя обычно оказывается порядка четырех-пяти межмолекулярных расстоя-

ний. Используются также модифицированная теория Ван дер Ваальса [7] и приближение среднего поля в ее рамках [8].

С помощью метода функционала плотности и других приближений, использующих предположение о плавной трансформации одной фазы в другую, были достигнуты значительные успехи в описании равновесных свойств поверхности. Однако эти подходы неприменимы для описания приповерхностной кинетики, например, наблюдаемых в численных экспериментах незатухающих корреляций плотности [9] и высоких значений коэффициента самодиффузии [10]. Эти явления находят качественное объяснение, если, следуя Френкелю [11], представить переходный слой в виде совокупности элементарных тепловых возбуждений типа капиллярных волн. При этом плавные зависимости величин от координаты внутри слоя получаются при усреднении мгновенных значений в данной точке по времени. Данный подход получил дальнейшее развитие [12–14], однако, поскольку он предполагает использование макроскопических величин (поверхностное натяжение, плотность) для описания волн с микроскопической длиной, результаты, полученные с его помощью, носят лишь качественный характер и не могут быть мерой адекватности этой модели.

*E-mail: dmrzh@orc.ru

Таким образом, актуальным является вопрос о том, какова в действительности структура переходного слоя на микроскопическом уровне. В настоящее время накоплен большой массив данных, полученных в результате численного моделирования межфазной поверхности методами молекулярной динамики [9, 15–17] и Монте-Карло [18, 19]. Однако в численном эксперименте изучаются, как правило, только усредненные по времени величины: в системах, состоящих из большого числа частиц, исследование мгновенных конфигураций затруднено ввиду сложности последних. Можно сделать лишь вывод о том, что поверхность жидкости является чрезвычайно неровной, заметны сильные флуктуации.

В данной работе предложена методика исследования микроструктуры межфазной поверхности в численном эксперименте, основанная на определении функций распределения частиц, составляющих систему, по числу связей (числу ближайших соседей). Эта величина является одной из фундаментальных, характеризует состояние и структуру конденсированного вещества, она чувствительна к их изменению и в то же время легко определяется в численном эксперименте. Объектом исследования, выполненного методом молекулярной динамики, являлись аргоноподобные кластеры различных размеров, находящиеся в пересыщенном паре при температуре выше тройной точки соответствующего вещества. В отличие от традиционно используемого в методе молекулярной динамики плоского слоя конденсированной фазы [9, 15–17], кластеры представляют собой удобный для исследования объект с легко изменяемым соотношением чисел частиц на поверхности и в объеме. Кроме того, отсутствует нижняя стенка, которая формирует в традиционных экспериментах профиль межфазной поверхности и может влиять на результаты измерений.

Для достаточно больших кластеров, содержащих не менее нескольких сотен частиц, распределение частиц по числу связей носит ярко выраженный бимодальный характер и может быть представлено в виде суммы двух гауссовых экспонент; соотношение между модами является функцией размера кластера. Бимодальный характер распределения свидетельствует о наличии двух резко различающихся по свойствам групп частиц, или двух «фаз». Частицы, лежащие поверх остальных и образующие монослой (поверхностные частицы), имеют пониженное число связей; все остальные (внутренние) частицы имеют то же число связей, что и в сплошной жидкости. Оказывается, что распределения поверхностных и внутренних частиц по числу связей точно воспроиз-

водят моды, наблюдаемые для кластера в целом. Это означает, что в каждый момент времени существует предельно резкая граница, разделяющая однородные газ и жидкость; ее положение изменяется со временем.

Как было показано в [20], малые кластеры, содержащие менее десяти частиц, находятся преимущественно в состоянии с числом связей, равным двум, т. е. образуют виртуальные цепи. Подобные структуры обнаруживаются и вблизи поверхности больших кластеров; они играют важную роль в процессе испарения кластеров. Оказывается, что наиболее вероятный механизм испарения с поверхности жидкости сводится к отделению частиц от приповерхностных виртуальных цепей.

Для интерпретации зависимости числа связей в кластере от его размера используется модель двухфазного кластера, состоящего из ядра внутренних и слоя поверхностных частиц. Предельные случаи малых и больших кластеров можно связать линейной интерполяцией, которая удовлетворительно описывает наблюдаемую в численном эксперименте размерную зависимость.

В разд. 2 описана методика численного моделирования и приведены полученные функции распределения частиц по числу связей. В разд. 3 сформулирована модель двухфазного кластера, разд. 4 посвящен обсуждению результатов.

2. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЧИСЛУ СВЯЗЕЙ (ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ)

Как отмечалось во Введении, для исследования функции распределения частиц по числу связей удобно рассматривать кластеры различных размеров. При этом выясняется зависимость исследуемых величин от размера кластера, а граница раздела пар–жидкость является пределом бесконечно большого кластера. В работе использовался метод молекулярной динамики в (P, T) -ансамбле. Методика численного эксперимента подробно описана в [21, 22] и состоит в следующем. Моделируемая система, представляющая собой кластер, помещенный в пар с фиксированными средними значениями концентрации и кинетической энергии, находится в сферической ячейке. Система является открытой: на границе ячейки происходят удаление частиц, достигающих ее изнутри, и генерация частиц пара, направленных внутрь ячейки, с максвелловским распределением по скоростям. В центре ячейки инициализируется кластер; исследуемые величины регистриру-

ются в процессе его эволюции. В отличие от традиционно используемого микроканонического ансамбля (см., например, [23]), (P, T) -ансамбль удобен тем, что в процессе моделирования прослеживается весь спектр размеров кластеров, от больших до самых малых. Кроме того, такое моделирование соответствует условиям реального эксперимента.

Предполагается, что взаимодействие частиц в системе задается парным аддитивным короткодействующим потенциалом

$$u(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (1)$$

$$v(r) = 4\epsilon \left(\frac{a^{12}}{r^{12}} - \frac{a^6}{r^6} \right),$$

где радиус обрезания $r_c = 2.5a$, ϵ и a — глубина потенциала и масштаб длины. Потенциал (1) с радиусом обрезания указанной величины часто используется при исследовании аргоноподобной системы. Для уменьшения влияния флуктуаций температуры кластера на результаты использовался модифицированный метод термостата Берендсена [21, 22]. Температура системы принималась равной $0.75\epsilon/k_B$, где k_B — постоянная Больцмана, радиус ячейки выбирался равным $R = 16a$, концентрация пара n_v варьировалась в пределах $(0.008-0.016)a^{-3}$. При этом критический размер кластера был больше или порядка 10^3 . Начальный размер кластера составлял 2500; в процессе эволюции кластер полностью испарялся.

Для нахождения функции распределения частиц по числу связей необходимо определить понятие связи. Будем говорить, что частица имеет b связей, если b частиц, принадлежащих тому же кластеру, находятся от нее на расстоянии, не превышающем r_b . Очевидно, что выбор r_b должен приводить к корректному определению размера кластера. В соответствии с наиболее часто используемым определением Стиллинджера [23], кластер представляет собой множество частиц, каждая из которых связана по крайней мере с одной частицей, принадлежащей этому кластеру. Для того чтобы размер кластера был наблюдаемой величиной, он не должен зависеть от величины r_b по крайней мере в небольшом интервале ее значений. Значение, равное расстоянию до точки обращения потенциала в нуль, предложенное Стиллинджером, этому условию не удовлетворяет. Как показано в [24], существует такое значение r_b , при котором первая и вторая производные зависимости числа частиц в кластере (его размера g) от r_b обращаются в нуль, т. е. в окрестности этого значения g не зависит от r_b . Именно это значение выберем

для определения размера кластера и числа связей; для указанных выше параметров численного эксперимента $r_b = 1.65a$. Заметим, что аналогичным образом определяется поверхностное натяжение искривленной поверхности в классической термодинамике: в окрестности поверхности натяжения оно не зависит от положения разделяющей поверхности. В [24] также показано, что при таком выборе r_b величина g определяет эквимолярный радиус кластера R_ϵ : $g = R_\epsilon^3 n_\ell$, n_ℓ — концентрация частиц в сплошной жидкости.

Определим функцию распределения по числу связей для системы частиц, $F(b)$, как среднее число частиц, имеющих b связей. Тогда величины

$$g = \sum_{b=1}^{\infty} F(b), \quad B = \sum_{b=1}^{\infty} b F(b) \quad (2)$$

представляют собой соответственно число частиц в кластере и полное число связей. Величина $F(b)$ определялась в ходе численного моделирования. Каждая реализация процесса испарения многократно повторялась; величина $F(b)$ регистрировалась с интервалом во времени $\tau_0/2$, где $\tau_0 = a\sqrt{M/24\epsilon}$ — характерное время молекулярной динамики, M — масса частицы. Мгновенные значения $F(b)$ усреднялись для каждого размера кластера g , а затем и в интервале $g \pm 0.04g$.

Результаты определения $F(b)$ для кластера, содержащего 2152 частицы, приведены на рис. 1. Функцию $F(b)$ можно представить в виде суммы двух гауссовых экспонент:

$$F(b) = a_1 \exp \left[-\frac{(b - b_1)^2}{c_1^2} \right] + a_2 \exp \left[-\frac{(b - b_2)^2}{c_2^2} \right], \quad (3)$$

параметры которых подбирались из условия наилучшего описания результатов численного моделирования: $a_1 = 113$, $a_2 = 326$, $b_1 = 8.78$, $b_2 = 12.93$, $c_1 = 5.00$, $c_2 = 2.03$. Видно, что эта аппроксимация оказывается достаточно точной.

Для выяснения причины возникновения бимодальности разделим частицы, принадлежащие кластеру, на два типа: внутренние и поверхностные. Частицу 1 с радиус-вектором \mathbf{r}_1 (начало координат находится в центре масс кластера) назовем внутренней, если она имеет более четырех связей, и существует по крайней мере одна частица 2 с координатой \mathbf{r}_2 такой, что выполняются условия

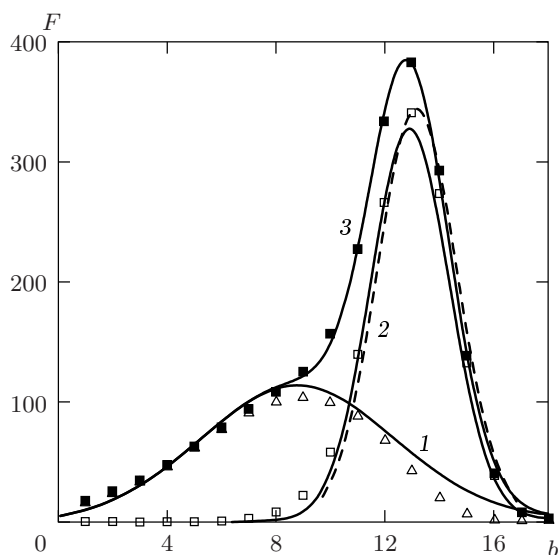


Рис. 1. Функции распределения по числу связей для кластера, содержащего 2152 частицы. Точки — результаты численного моделирования для всех частиц, образующих кластер (темные квадраты), поверхностных (светлые треугольники) и внутренних (светлые квадраты) частиц. Сплошные кривые 1 и 2 — разложение результатов моделирования на две гауссовы экспоненты, 3 — их сумма (3); штриховые — функция распределения по числу связей для ближайшей к центру масс частицы, нормированная на число внутренних частиц

$$\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 > r_1^2, \tag{4}$$

$$r_1^2 - \frac{(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1)^2}{r_1^2} < \frac{1}{3n_\ell^{2/3}}. \tag{5}$$

Условие (4) означает, что проекция радиус-вектора частицы 2 на направление радиус-вектора частицы 1 превосходит длину последнего. Условие (5) ограничивает длину проекции вектора \mathbf{r}_2 на плоскость, перпендикулярную \mathbf{r}_1 . Оно подразумевает модельное представление о том, что поверхностная частица расположена в одной вершине правильного тетраэдра с длиной ребра $n_\ell^{-1/3}$, равной среднему расстоянию между частицами в жидкости, а три остальные частицы, расположенные в других вершинах этого тетраэдра, являются внутренними.

Частицы, не являющиеся внутренними, будем называть поверхностными. Как показано ниже, частицы с числом связей менее пяти, также отнесенные к поверхностным, образуют виртуальные цепи, прикрепленные к поверхности кластера.

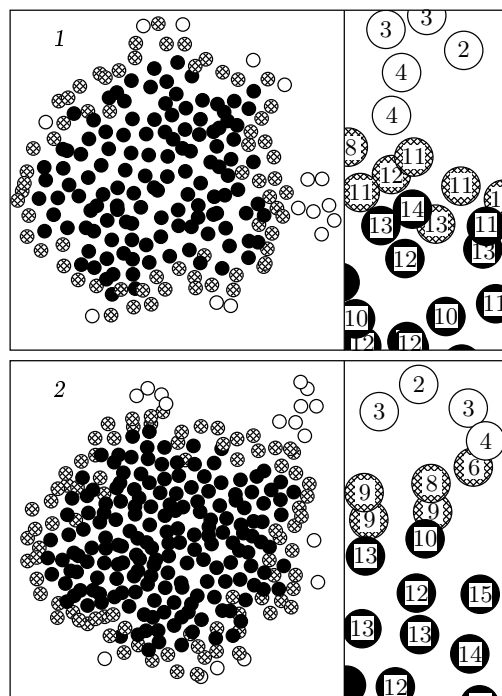


Рис. 2. Типичный вид поперечных сечений кластеров при различных размерах g кластеров и толщинах h слоя: 1 — $g = 1592$, $h = 1.39a$; 2 — $g = 2230$, $h = 1.57a$. Темные кружки обозначают внутренние частицы, заштрихованные — поверхностные, светлые — виртуальные цепи, частицы газа не показаны. Справа даны фрагменты сечений; для каждой частицы указано число связей

Поскольку поверхность кластера сильно отличается от сферической, простое условие наибольшего расстояния поверхностной частицы от центра масс недостаточно. Более точные условия (4), (5) выделяют частицы 2, которые могут не находиться в малой окрестности частицы 1, но лежат в пределах малого телесного угла с вершиной в центре масс кластера и осью, проходящей через точку \mathbf{r}_1 , на расстоянии от центра масс больше r_1 . При этом, если внутри кластера спонтанно образуется микрополость, прилегающие к ней частицы остаются внутренними в соответствии с (4), (5). Вместе с тем при образовании глубокой впадины или резкой выпуклости на поверхности кластера поверхностные частицы правильно очерчивают их контуры.

Определение (4), (5) носит эвристический характер, однако связанное с ним разделение частиц на внутренние и поверхностные в большинстве случаев соответствует очевидным представлениям. Типич-

ный вид поперечного сечения показан на рис. 2. Толщина сечения порядка среднего межчастичного расстояния. Видно, что поверхностные частицы формируют монослой, сильно искривленный тепловыми флуктуациями. Незначительные отличия от структуры монослоя связаны с тем, что показанные частицы не лежат в одной плоскости. Видно, что для внутренних частиц число связей не менее десяти; частицы, имеющие не более четырех связей, образуют виртуальные цепи.

Результаты измерения функций распределения по числу связей для поверхностных, $F_1(b)$, и внутренних, $F_2(b)$, частиц, представленные на рис. 1, удовлетворительно описываются гауссовыми экспонентами, стоящими в правой части выражения (3) (исключая асимптотику при больших b , которая не может быть гауссовой из-за сильного отталкивания частиц при $r < a$). В численном эксперименте определялась также функция распределения по числу связей, $F_0(b)$, для частицы, которая находится ближе остальных к центру масс (центральной частицы, определяемой в процессе моделирования на каждом шаге по времени). Эта функция не зависит от размера кластера при $g > 300$ и также может быть представлена в виде гауссовой экспоненты (штриховая кривая на рис. 1):

$$F_0(b) = a_0 \exp \left[-(b - b_0)^2 / c_0^2 \right],$$

где

$$a_0 = \frac{\sum_{b=1}^{\infty} a_2 \exp \left[-(b - b_2)^2 / c_2^2 \right]}{\sum_{b=1}^{\infty} \exp \left[-(b - b_0)^2 / c_0^2 \right]} \approx 342$$

— множитель, нормирующий распределение $F_0(b)$ на число внутренних частиц; $b_0 = 13.19$, $c_0 = 2.06$. Видно, что распределения для центральной и внутренних частиц почти не различаются, из чего следует, что вся область, занимаемая внутренними частицами, однородна. Из результатов расчета следует также, что в соответствии с используемым определением связи число связей, приходящихся на одну частицу в сплошной жидкости, равно 13.2.

На рис. 3 показаны результаты определения функций распределения по числу связей для поверхностных и внутренних частиц для кластеров меньшего размера. Сравнение рис. 1 и 3 показывает, что ярко выраженная бимодальность сохраняется независимо от размера, однако соотношение между модами изменяется: при уменьшении g число поверх-

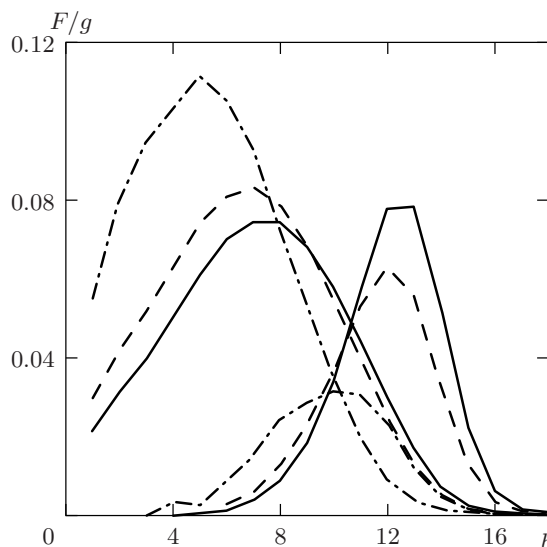


Рис. 3. Функции распределения для поверхностных (левые кривые) и внутренних (правые кривые) частиц кластеров. Сплошная кривая — $g = 316$, штриховая — $g = 198$, штрихпунктирная — $g = 72$

ностных частиц растет, заметно смещение максимумов распределений в сторону меньших b , что связано с понижением плотности частиц в малых кластерах. С изменением размера кластера меняется и среднее число связей поверхностных частиц

$$\langle b_s \rangle = \frac{\sum_{b=1}^{\infty} b F_1(b)}{\sum_{b=1}^{\infty} F_1(b)}$$

(рис. 4). Видно, что для малых кластеров величина $\langle b_s \rangle$ мало отличается от двойки, т. е. они находятся преимущественно в состоянии виртуальных цепей. По мере роста g растет и $\langle b_s \rangle$, сначала медленно, затем при $g > 15$ быстрее, а при $g > 27$ величина $\langle b_s \rangle$ линейно зависит от $g^{-1/3}$. Последнее обстоятельство позволяет экстраполировать полученную зависимость на случай плоской поверхности раздела фаз газ–жидкость ($g = \infty$): $\langle b_s \rangle \approx 9.58$. Заметим, что отношение $\langle b_s \rangle / b_0$ близко к соответствующему отношению для грани идеального кристалла гексагональной структуры (9/12).

Таким образом, можно говорить о разделении частиц, составляющих кластер, на две фазы, резко различающиеся по свойствам: поверхностную и внутреннюю. Рассмотрим упрощенную модель, с по-

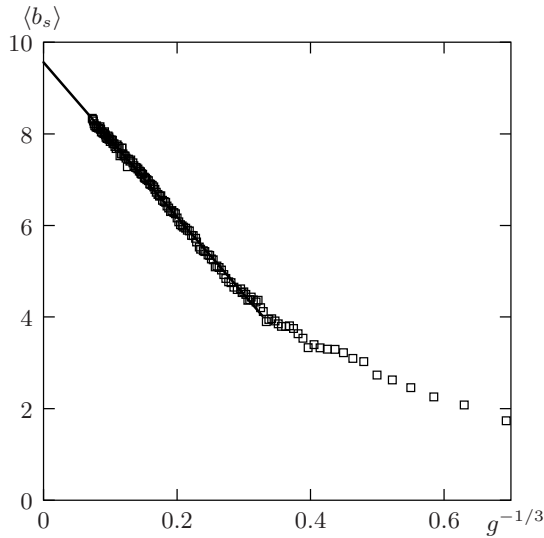


Рис. 4. Среднее число связей поверхностных частиц для кластеров различных размеров. Квадраты — данные численного моделирования, прямая — экстраполяция к плоской поверхности

мощью которой можно интерпретировать полученные результаты.

3. МОДЕЛЬ ДВУХФАЗНОГО КЛАСТЕРА

Результаты численного моделирования позволяют рассматривать кластер, состоящий из двух частей (фаз): ядра и поверхностного слоя. Для простоты будем рассматривать сферически-симметричную модель. Как следует из результатов численного моделирования, сферическая симметрия кластера сильно возмущена тепловыми флуктуациями, поэтому число поверхностных частиц в реальном кластере превосходит это число в сферически-симметричном монослое, вводимом в модели. Для того чтобы охарактеризовать кластер в целом, удобно приписать поверхностным частицам, вводимым в модели, число связей, отличное от истинного, и ввести понятие их эффективного числа. Последнее можно связать с полным числом частиц g следующим образом. Рассмотрим кластер с радиусом ядра R_1 и внешним радиусом поверхностного слоя R_2 . Предположим, что концентрация частиц в ядре совпадает с концентрацией n_ℓ в сплошной жидкости, а в поверхностном слое концентрация равна ηn_ℓ , где η — параметр модели. По определению эквимолярного радиуса R_e для кластера,

находящегося в однородной паре с концентрацией n_v , имеем

$$(R_e^3 - R_1^3)(\eta - 1) + (R_2^3 - R_e^3) \left(\eta - \frac{n_v}{n_\ell} \right) = 0. \quad (6)$$

Вводя обозначения

$$\lambda = \frac{R_2 - R_1}{r_\ell}, \quad r_\ell = \left(\frac{3}{4\pi n_\ell} \right)^{1/3}, \quad \delta = \eta\lambda - \frac{\lambda}{2}$$

и предполагая, что $\eta \gg n_v/n_\ell$, запишем (6) в виде [25]

$$g = \left(\delta + \frac{\lambda}{2} \right) \beta + g_1, \quad g_0 = \left(\delta + \frac{\lambda}{2} \right) \beta, \quad (7)$$

$$\beta = 3g_1^{2/3} + 3\lambda g_1^{1/3} + \lambda^2,$$

где g_0 и $g_1 = (4\pi/3)R_1^3 n_\ell$ — эффективные числа частиц соответственно в поверхностном слое и ядре кластера. Параметры λ и δ можно связать с той или иной термодинамической величиной, характеризующей кластер. Так, если выбран химический потенциал кластера, то δ является длиной Толмена для плоской межфазной границы [24], а

$$\eta\lambda = \delta + \frac{\lambda}{2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma r_\ell^2}{k_B T \ln(K_2/n_1)},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности жидкости, T — температура, K_2 — константа равновесия для реакции образования димера, n_1 — концентрация мономеров в насыщенном паре. Кроме того, λ и δ определяют такое число частиц в кластере

$$z = \left(\delta + \frac{\lambda}{2} \right) (\lambda^2 + 3\lambda + 3) + 1, \quad (8)$$

при котором ядро состоит только из одной частицы (при $g < z$ полагаем $g_0 = g$). Обычно λr_ℓ порядка межчастичного расстояния в жидкости, а z приближенно равно числу ближайших соседей [25].

Заметим, что рассмотренная модель может быть использована также и для пузырьков в жидкости. Предполагая, что пар в пузырьке и жидкость разделены слоем толщины λr_ℓ с концентрацией частиц ηn_ℓ , вместо первого соотношения (7) получим

$$g = (-\delta + \lambda/2) \beta + g_1,$$

где $g = (4\pi/3)R_e^3 n_\ell$ — эквимолярный размер пузырька, а второе соотношение (7) остается без изменений. Таким образом, случаи кластера и пузырька можно объединить следующим образом:

$$g = \left(\kappa\delta + \frac{\lambda}{2} \right) \beta + g_1, \quad g_0 = \left(\delta + \frac{\lambda}{2} \right) \beta, \quad (9)$$

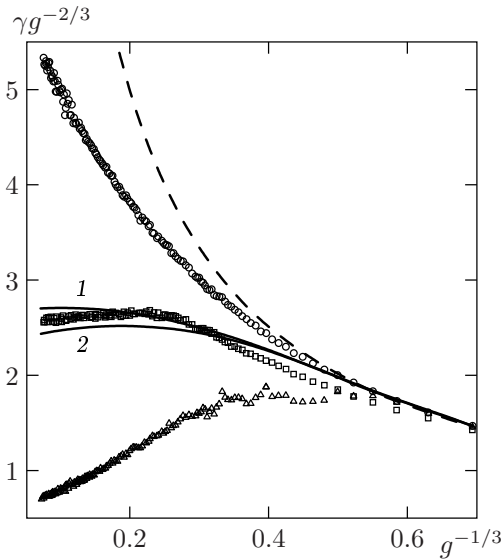


Рис. 5. Число частиц на поверхности кластера в зависимости от его размера: $\gamma = g_s$ (кружки, истинное число поверхностных частиц), g_0 (квадраты, эффективное число частиц), g_{vc} (треугольники, число частиц в виртуальных цепях). Кривые — расчет по формуле (11) для параметров внутренней энергии (1) и химического потенциала (2) [24] при $\gamma = g_0$ (сплошные кривые); штриховая кривая для $\gamma = g$ приведена для сравнения

где $\kappa = 1$ для кластера и $\kappa = -1$ для пузырька соответствуют знаку кривизны поверхности.

Рассмотрим размерную зависимость полного числа связей B в кластере. Для ее описания можно применить процедуру построения линейной интерполяции для термодинамических потенциалов кластера [25]. Как видно из рис. 4, для малых кластеров $\langle b_s \rangle \approx 2$, а из рис. 5, в свою очередь, следует, что в таких кластерах практически все частицы являются поверхностными. При этом число связей линейно зависит от размера кластера: $B = 2(g - 1) = 2(g_0 - 1)$. Для большого кластера доля поверхностных частиц пренебрежимо мала и число связей gb_ℓ , где $b_\ell \approx b_0$ — число связей частицы в сплошной жидкости, пропорционально размеру кластера. Предельные случаи малых и больших кластеров можно объединить формулой

$$B = 2(g_0 - 1) + b_\ell(g - g_0). \quad (10)$$

Соотношение (10) совместно с уравнениями (7) позволяет рассчитать размерную зависимость B в модели двухфазного кластера. В частности, при $g \rightarrow \infty$ получим

$$B = 3(2 - b_\ell)(\delta + \lambda/2)g^{2/3} + b_\ell g = -4\pi\alpha R_c^2 + b_\ell g,$$

где $\alpha = (3/4\pi r_\ell^2)(b_\ell - 2)(\delta + \lambda/2)$ — «дефицит» числа связей на единицу площади поверхности. Отсюда следует, что в модели двухфазного кластера поверхностным частицам можно приписать любое эффективное число связей b_{eff} , такое что $2 < b_{eff} < b_\ell$, тогда множитель $\delta + \lambda/2$ следует заменить на $(\delta + \lambda/2)(b_\ell - 2)/(b_\ell - b_{eff})$. Также в $(b_\ell - 2)/(b_\ell - b_{eff})$ раз увеличивается доля поверхностных частиц g_0/g . Однако в этом случае применимость модели оказывается ограниченной в области малых g , где кластер не содержит ни одной внутренней частицы.

Из (10) следует, что, зная полное число связей B , можно определить эффективное число поверхностных частиц с двумя связями,

$$g_0 = \frac{gb_\ell - B - 2}{b_\ell - 2}, \quad (11)$$

наряду с истинным числом поверхностных частиц

$$g_s = \sum_{b=1}^{\infty} F_1(b).$$

Данные численного эксперимента, представленные в виде размерной зависимости эффективного числа g_0 , показаны на рис. 5. Для расчета g_0 использовались значения λ и δ , полученные в [24] для аргоноподобной системы с параметрами потенциала (1) и температурой, совпадающими с использованными в данной работе. Значения $\lambda = 2.124$, $\delta = -0.175$ описывают внутреннюю энергию кластера, а $\lambda = 2.386$, $\delta = -0.420$ — его химический потенциал. Из рис. 5 видно, что эти наборы значений дают близкие результаты для g_0 , которые удовлетворительно согласуются с данными численного моделирования. Наибольшее расхождение наблюдается в переходной области, где кластеры содержат несколько десятков частиц. Естественно, точность описания результатов моделирования может быть заметно повышена при подборе соответствующих значений λ и δ . Видно, что удельное эффективное число поверхностных частиц $g_0 g^{-2/3}$ стремится к постоянной величине при $g \rightarrow \infty$, а истинное число поверхностных частиц заметно превосходит эффективное. Заметим, что значение $z = 13.3$, соответствующее обоим парам значений λ и δ (формула (8)), близко к b_0 . Таким образом, модель двухфазного кластера пригодна для описания размерной зависимости числа связей в кластере, что свидетельствует в пользу применимости этой модели и для описания равновесных свойств кластеров.

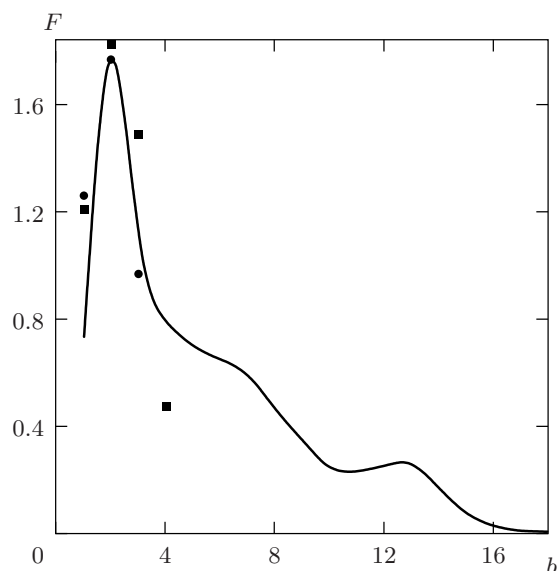


Рис. 6. Функция распределения по числу связей для частиц, связанных с испаряющейся (кривая — сглаженные результаты численного моделирования). Точки — функции распределения малых кластеров по числу связей: $g = 4$ (кружки) и 5 (квадраты)

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты численного моделирования свидетельствуют о том, что на фазовой границе жидкость–газ образуется монослой частиц, разделяющий две однородные фазы. Форма этого слоя сильно отличается от сферической (или плоской в случае раздела макроскопических фаз) и флуктуирует со временем. Поэтому можно говорить о существовании новой поверхностной фазы. В теории Гиббса ее иногда называли «поверхностный азеотроп» [3]. При рассмотрении термодинамики искривленной поверхности в классической теории обычно предполагается, что длина Толмена не зависит от кривизны поверхности. В модели двухфазного кластера постоянна не длина Толмена, а толщина поверхностной фазы.

Как отмечалось в разд. 2, часть поверхностных частиц образует виртуальные цепи, прикрепленные к поверхности кластера. Для больших кластеров доля таких частиц среди поверхностных в условиях данного численного эксперимента невелика: при $g = 2200$ она составляет 0.14. Однако энергия связи частиц в виртуальных цепях минимальна. Поэтому следует ожидать, что испаряющиеся частицы отделяются именно от них. Для исследования роли вир-

туальных цепей с шагом по времени $\tau_0/2$ фиксировался каждый акт испарения и определялась функция распределения по числу связей для частиц, которые были связаны с испарившейся на предыдущем шаге. Оказалось, что при $g > 500$ вид функции распределения практически не зависит от g . Результаты ее усреднения в интервале $1500 < g < 2500$, представленные на рис. 6, свидетельствуют о наличии у нее трех особенностей, соответствующих трем механизмам испарения. Первая особенность — резкий максимум — расположена при числе связей $b = 2$, которое характерно для виртуальных цепей и свидетельствует об их определяющей роли в процессе испарения. Функция распределения на рис. 6 нормирована так, что высота первого максимума равна высоте максимума для функции распределения по числу связей для кластера, содержащего четыре частицы. Из рис. 6 видно, что исследуемая функция расположена между функциями распределения для кластеров с размерами $g = 4$ и 5 . Это обстоятельство позволяет заключить, что характерное число частиц в приповерхностной виртуальной цепи того же порядка, и ограничить число связей для входящих в нее частиц числом четыре, что и предполагалось в разд. 2. Присутствие частиц с числом связей больше двух учитывает как наличие точек ветвления, так и примесь компактных состояний виртуальной цепи с числом связей, превышающим минимальное [26].

Вторая особенность функции $F(b)$ расположена при $b \approx \langle b_s \rangle$ и, очевидно, соответствует отрыву испаряющихся частиц от поверхностных (небольшой сдвиг этой особенности влево относительно $\langle b_s \rangle$, возможно, связан с тем, что частицы отрываются преимущественно от выпуклых участков поверхности). Третья особенность — слабо выраженный максимум при $b \approx b_0$ — возникает вследствие прямого отрыва поверхностных частиц, не образующих виртуальные цепи, от внутренних частиц. Видно, что вероятность реализации третьего механизма испарения мала.

В работе [27] было высказано предположение о том, что испаряющиеся частицы отрываются от спонтанно образующихся выпуклых участков поверхности жидкости. Результаты данной работы подтверждают это предположение и уточняют его: приповерхностные виртуальные цепи можно рассматривать как предельный случай выпуклостей.

Представляет интерес рассмотрение размерных зависимостей чисел поверхностных частиц g_s и числа частиц, которые составляют виртуальные цепи,

$$g_{vc} = \sum_{b=1}^4 F_1(b),$$

приходящихся на единицу поверхности кластера (рис. 5). Видно, что при больших g величина $g_{vc}g^{-2/3}$ почти линейно зависит от $g^{-1/3}$:

$$g_{vc}g^{-2/3} \approx C_1 + C_2g^{-1/3},$$

где C_1 и C_2 — постоянные. В соответствии с классической теорией нуклеации [11] скорость испарения частиц с единицы поверхности кластера пропорциональна $\exp(8\pi\sigma r_\ell^2/3k_B T g^{1/3})$, где величина σ считается не зависящей от g для больших кластеров ($g > 300$). При больших g показатель экспоненты меньше единицы и

$$\exp\left(\frac{8\pi\sigma r_\ell^2}{3k_B T g^{1/3}}\right) \approx 1 + \frac{8\pi\sigma r_\ell^2}{3k_B T g^{1/3}}.$$

Если предположить, что испаряющиеся частицы отрываются только от виртуальных цепей, скорость испарения должна быть пропорциональна $g_{vc}g^{-2/3}$, и тогда должно быть

$$C_2/C_1 = 8\pi\sigma r_\ell^2/3k_B T.$$

Для использованных в данном численном эксперименте значений радиуса обрезания потенциала и температуры имеем $\sigma = 0.52\epsilon/a^2$, $r_\ell = 0.68a$ [16]. Тогда $C_2/C_1 = 2.48$, что соответствует значению $C_2/C_1 \approx 3$, которое следует из результатов численного моделирования (рис. 5).

Возможно, размерная зависимость числа поверхностных частиц g_s свидетельствует об изменении фрактальной размерности поверхностной фазы. По-видимому, этим же эффектом объясняется и размерная зависимость среднего числа связей поверхностных частиц $\langle b_s \rangle$ при большом g (рис. 4). Заметим, что доля поверхностных частиц g_s/g довольно медленно убывает с ростом g . Так, кластер на 90% состоит из поверхностных частиц при $g = 37$ (рис. 5), и $g_s/g = 0.5$ при $g = 1000$. Экстраполяция данных в область больших g дает значение $g_s/g = 0.1$ при $g \sim 10^5$. Этот размер, по-видимому, можно рассматривать как пороговый, при котором кластер приобретает свойства макроскопической капли.

Приведенный выше анализ зависимостей $g_s(g)$ и $g_{vc}(g)$ носит лишь качественный характер. Актуальными задачами являются детальное исследование приповерхностных структур типа виртуальных цепей, в частности, уточнение их определения, и нахождение фрактальной размерности поверхностной фазы.

При уменьшении размера кластера точность аппроксимации функций распределения $F_1(b)$ и $F_2(b)$

гауссовыми экспонентами (3) ухудшается, а максимумы распределений смещаются влево. Это может быть связано с постепенным исчезновением ядра внутренних частиц при уменьшении g . Можно считать, что ядро формируется при $g > 200$, поскольку при дальнейшем увеличении размера практически не изменяется плотность частиц в центре кластера. Таким образом, диапазон размеров $z < g < 200$ является переходной областью, где формируется ядро кластера. По своему смыслу модель двухфазного кластера (разд. 3) должна быть применима при $g > 200$; при $g < 200$ ее результаты следует рассматривать как экстраполяционные. В связи с этим неудивительно, что наибольшее расхождение ее результатов с данными численного эксперимента имеет место в диапазоне $7 < g < 20$.

Число связей для внутренней частицы естественно отождествить с числом ближайших соседей в жидкости. Как следует из величины параметра b_0 , в рассматриваемых условиях оно равно 13.19. Тот факт, что это число превышает число ближайших соседей в гексагональном кристалле, равное двенадцати, не удивителен, поскольку для кристалла используется понятие атомных оболочек, а не параметр длины r_b . С используемым в данной работе значением r_b , которое приближенно соответствует расстоянию до первого минимума радиальной функции распределения в жидкости, число «ближайших соседей» для кристалла оказывается равным девятнадцати.

Наличие сильных флуктуаций формы поверхности кластера в сочетании с существованием резкой границы, разделяющей однородные жидкость и газ, можно интерпретировать как капиллярные волны на межфазной границе. С этой точки зрения полученные результаты подтверждают ее капиллярно-волновую модель [12–14]. Из результатов моделирования следует, что внутренняя толщина переходного слоя, обычно вводимая в теории, равна толщине слоя поверхностных частиц, которая близка к среднему межчастичному расстоянию, а полная толщина определяется усреднением положения межфазной границы.

Одной из трудностей теории термокапиллярных волн является расходимость их спектра [14]. Возможно, ее причина заключается в рассмотрении волн как макроскопических и использовании значения поверхностного натяжения σ для плоской поверхности. Между тем, если длина волны порядка межчастичного расстояния, необходимо учитывать размерную поправку к σ . Для этой цели может оказаться полезным соотношение (9). Развитие

капиллярно-волновой теории межфазной границы является актуальной задачей, решение которой позволило бы описать не только равновесные, но и транспортные свойства поверхности.

Работа частично поддержана РФФИ (проекты 00-15-96529 и 99-02-16094).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, *Термодинамика. Статистическая механика*, Наука, Москва (1982).
2. И. Д. Ван дер Ваальс, Ф. Констамм, *Курс термостатики*, ч. I, II, ОНТИ, Москва (1936).
3. Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности*, Мир, Москва (1986).
4. X. C. Zeng and D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **94**, 4472 (1991).
5. V. Talanquer and D. W. Oxtoby, *J. Phys. Chem.* **99**, 2865 (1995).
6. Т. V. Вукон and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **111**, 3705, 10602 (1999).
7. M. P. A. Fisher and M. Wortis, *Phys. Rev B* **29**, 6252 (1984).
8. A. E. van Giessen, E. M. Blokhuis, and D. J. Bukman, *J. Chem. Phys.* **108**, 1148 (1998).
9. S. I. Anisimov, D. O. Dunikov, V. V. Zhakhovskii, and S. P. Malysenko, *J. Chem. Phys.* **110**, 8722 (1999).
10. A. ten Bosch and D. I. Zhukhovitskii, in *Proceedings of the First Int. Conf. on Computational Nanoscience*, Hilton, Head Island, South Carolina, USA, March 19–21, 2001, p. 141.
11. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей. Собрание избранных трудов*, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1959).
12. F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
13. M.-D. Lacasse, G. S. Grest, and A. J. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 309 (1998).
14. S. W. Sides, G. S. Grest, and M.-D. Lacasse, *Phys. Rev. E* **60**, 6708 (1999).
15. M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker, C. Bruin, and J. H. Sikkenk, *J. Chem. Phys.* **89**, 3789 (1988).
16. M. J. Hays and C. Bruin, *J. Chem. Phys.* **100**, 556 (1993).
17. M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer, *J. Chem. Phys.* **107**, 9264, (1997).
18. J. K. Lee, J. A. Barker, and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.* **60**, 1976 (1974).
19. G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **8**, 1133 (1977).
20. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **113**, 181 (1998).
21. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **109**, 839 (1996).
22. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **103**, 9401 (1995).
23. F. H. Stillinger, Jr., *J. Chem. Phys.* **38**, 1486 (1963).
24. Д. И. Жуховицкий, *ЖФХ* **75**, 1157 (2001).
25. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **101**, 5076 (1994).
26. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **110**, 7770 (1999).
27. В. В. Жаховский, С. И. Анисимов, *ЖЭТФ* **111**, 1328 (1997).