

Расчеты поверхностного натяжения малых капель методом молекулярной динамики

Г.В. Харламов^{1,2}, А.А. Онищук², П.А. Пуртов^{2,5}, С.В. Восель^{2,3}, А.В. Болеста^{4*}

¹Новосибирский государственный технический университет
630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

²Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

³Институт геологии и минералогии СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

⁴Институт теоретической и прикладной механики СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

⁵Новосибирский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 30.01.2008 г.

Методом молекулярной динамики проведены систематические расчеты поверхностного натяжения малых капель лэннард-джонсовской жидкости в зависимости от эквиволярного радиуса (R_e) и температуры (T). Показано, что поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением эквиволярного радиуса капли вплоть до нуля при некотором R_0 , зависящем от температуры. Зависимость отношения поверхностного натяжения капли к поверхностному натяжению плоской границы жидкость – пар (σ/σ_∞) является универсальной функцией отношения эквиволярного радиуса капли к R_0 . Предложены аппроксимационные формулы зависимостей $\sigma/\sigma_\infty = f(R_e/R_0)$ и $R_0(T)$.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, нуклеация, метод молекулярной динамики.

Введение

Поверхностное натяжение малых капель играет определяющую роль в классической теории нуклеации и ее многочисленных модификациях [1]. Эти теории постоянно используются для интерпретации экспериментальных данных, однако часто дают неудовлетворительные результаты. Это связывают с тем, что для малых капель понятие поверхностного натяжения может оказаться неприменимым. Дж. Гиббс считал, что концепция поверхностного натяжения применима для самых малых капель, пока радиус поверхности натяжения, введенной им же, является положительной величиной [2]. При уменьшении размера капли одновременно уменьшаются как радиус поверхности натяжения, так и поверхностное натяжение, одновременно обращаясь в нуль. Таким образом, поверхностное натяжение капель должно зависеть от их радиуса.

Исходя из термодинамических соображений, Толмен получил выражение для зависимости поверхностного натяжения от радиуса [3]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{1}{1 + 2\delta/R_s}, \quad (1)$$

где σ , σ_∞ – поверхностное натяжение капли и плоской поверхности «жидкость – газ»; R_s – радиус поверхности натяжения; $\delta = R_e - R_s$ – разность между эквиволярным радиусом и R_s . Формула (1) часто используется при интерпретации экспериментальных данных в рамках классической теории нуклеации (см., например, [4]). Однако эта формула применима только для больших капель, для которых δ слабо зависит от R_s . В связи с этим возникает проблема точного определения зависимости поверхностного натяжения от радиуса капли.

Для решения этой проблемы наиболее адекватными являются методы прямого численного моделирования – Монте-Карло и молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики давно используется для расчетов поверхностного натяжения плоской поверхности «жидкость – газ» [5]. Он неоднократно использовался и используется в настоящее время для расчетов поверхностного натяжения жидких капель [5–10]. Наиболее интересными с этой точки зрения являются работы [6, 7], в которых, по существу, заложены основы методики молекулярно-динамических расчетов поверхностного натяжения малых капель. В то же время все эти

* Георгий Владимирович Харламов (harlamov@mbit.ru); Андрей Александрович Онищук (onischuk@kinetics.nsc.ru); Петр Александрович Пуртов (purtov@ns.kinetics.nsc.ru); Сергей Владиславович Восель; Алексей Владимирович Болеста (bolesta@itam.nsc.ru).

расчеты выполнены в узкой области изменения параметров системы и не дают возможности точного определения зависимости поверхностного натяжения капель от радиуса. Кроме того, они не рассматривают проблемы применимости концепции поверхностного натяжения к каплям малого радиуса.

В настоящей статье представлены систематические расчеты поверхностного натяжения малых капель методом молекулярной динамики. Расчеты проведены в широком диапазоне изменения температуры и размеров системы и позволили сделать некоторые обобщения. Установлен предел применимости концепции поверхностного натяжения к каплям малого радиуса.

Методика расчетов

Расчеты поверхностного натяжения плоской границы «жидкость – газ» проводились по формуле

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_N - P_T) dz, \quad (2)$$

где P_T и P_N – тангенциальная и нормальная составляющие тензора давления по отношению к поверхности раздела; z – ось, перпендикулярная поверхности. Расчеты составляющих тензора давления выполнялись по известным формулам статистической физики, приведенным в [5]. При этом создавался плоский жидкий слой, окруженный паром и разделяющий прямоугольную ячейку на две части. Ячейка содержала 4500 молекул.

Расчеты поверхностного натяжения капель проводились методом молекулярной динамики с кубической ячейкой, содержащей от 70 до 4500 частиц, с периодическими граничными условиями. Расчеты тензора давления $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, радиуса поверхности натяжения R_s и поверхностного натяжения капель σ проводились по формулам [5, 6]:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}) &= \mathbf{e}_r P_N(r) + (\mathbf{e}_\theta \mathbf{e}_\theta + \mathbf{e}_\phi \mathbf{e}_\phi) P_T(r); \\ \sigma &= \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{R_s} \right)^2 [P_N(r) - P_T(r)] dr, \\ \sigma &= \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{R_s} \right)^{-1} [P_N(r) - P_T(r)] dr; \\ P_N(r) &= kT n(r) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \frac{(\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{e}_r)^2}{r_{12}} u'(r_{12}) \times \\ &\quad \times \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(r_{12}, |\mathbf{r} - \alpha \mathbf{r}_{12}|), \\ P_T(r) &= kT n(r) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} \frac{(\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{e}_\phi)^2}{r_{12}} u'(r_{12}) \times \\ &\quad \times \int_0^1 d\alpha \rho^{(2)}(r_{12}, |\mathbf{r} - \alpha \mathbf{r}_{12}|). \end{aligned} \quad (3)$$

Последние две формулы соответствуют тензору давления Ирвинга–Кирквуда. Здесь $n(r)$ – концентрация молекул газа или жидкости; $\rho^{(2)}(r_{12}, |\mathbf{r} - \alpha \mathbf{r}_{12}|)$ –

парная конфигурационная функция молекул, находящихся на расстоянии r_{12} друг от друга. Линия, соединяющая эти две молекулы, проходит через точку \mathbf{r} и делится ею в отношении $\alpha/(1-\alpha)$; $u'(r_{12})$ – производная парного потенциала взаимодействия двух молекул; $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ – единичные векторы в сферической системе координат. Методом молекулярной динамики рассчитывались температура T , концентрация $n(r)$ и интегралы, входящие в формулы (3) для составляющих давления. Методика таких расчетов дается в [5–7].

Использовался парный потенциал взаимодействия, представляющий собой потенциал Леннарда–Джонса с «обрезанием» сплайном [11, 12]:

$$\begin{aligned} u(r) &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right], \text{ если } r \leq 4,5\sigma_0, \\ u(r) &= a(r - 5\sigma_0)^2 + b(r - 5\sigma_0)^3, \text{ если } 4,5\sigma_0 \leq r \leq 5\sigma_0, \\ u(r) &= 0, \text{ если } r \geq 5\sigma_0. \end{aligned} \quad (4)$$

Константы a и b выбирались из условия сшивания потенциала и его производных в точке $r = 4,5\sigma_0$. Все расчеты проводились при средней плотности в ячейке $\rho = N/V = 0,066143$; N – число частиц в ячейке; $V = L_x L_y L_z$ (L_x, L_y, L_z – размеры ячейки в единицах σ_0).

Начальное состояние капли формировалось следующим образом. Частицы располагались в узлах гранцентрированной решетки в центре ячейки в глубокой сферической потенциальной яме. Им придавались определенные скорости в соответствии с заданной температурой. После нескольких тысяч временных шагов в центре ячейки формировалась сферическая капля. После этого потенциальный барьер снимался и частицы постепенно занимали весь объем ячейки. При этом поддерживалась заданная температура. В результате такой процедуры получалась равновесная система, состоящая из жидкой капли, находящейся в центре ячейки, и пара, занимающего остальное пространство. Размер капли зависел от числа частиц в ячейке и температуры.

Для полученных капель проводился расчет профиля плотности, тензора давления, профиля энергии и температуры в зависимости от расстояния до центра капли. Центр капли отыскивался как центр масс частиц, имеющих в своем ближайшем окружении ($r \leq 1,5\sigma_0$) три и более частиц. В центр капли помещалось начало координат и все пространство ячейки разбивалось на 210 сферических слоев. Через каждые 20 временных шагов рассчитывались число частиц в каждом слое, нормальная и тангенциальная составляющие давления на границах слоев, энергия и температура в каждом слое. Полное время одного расчета составляло не менее $1,6 \cdot 10^7$ временных шагов. Расчет P_N проводился по формулам (3) согласно методике, описанной в [7]. Расчет P_T также проводился по формуле (3) в отличие от [7], где учитывалось условие механического равновесия капли.

Всюду использовались приведенные переменные [11]: расстояние $r = r^*/\sigma_0$, температура $T = kT^*/\epsilon$,

энергия $U = U^*/\varepsilon$, плотность $\rho = \rho^* \sigma_0^3$, время $t = t^*/\sigma_0(\varepsilon/m_0)^{1/2}$, давление $p = p^* \sigma_0^3/\varepsilon$, поверхностное натяжение $\sigma = \sigma^* \sigma_0^2/\varepsilon$, где ε и σ_0 — параметры потенциала Леннарда—Джонса, m_0 — масса молекулы. Переменные, отмеченные «звездочкой», являются размерными. Были выполнены расчеты для следующих приведенных температур: $T = 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95$. Погрешность расчетов поверхностного натяжения не превышала 3%.

Результаты расчетов и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены типичные профили плотности капли $\rho(r)$. По этим зависимостям вычислялись эквивалентные радиусы капель по формуле [7]:

$$R_e^3 = \frac{1}{\rho_g - \rho_l} \int_0^\infty r^3 \frac{d\rho(r)}{dr} dr, \quad (5)$$

где ρ_l, ρ_g — плотности в центре капли и в газе соответственно.

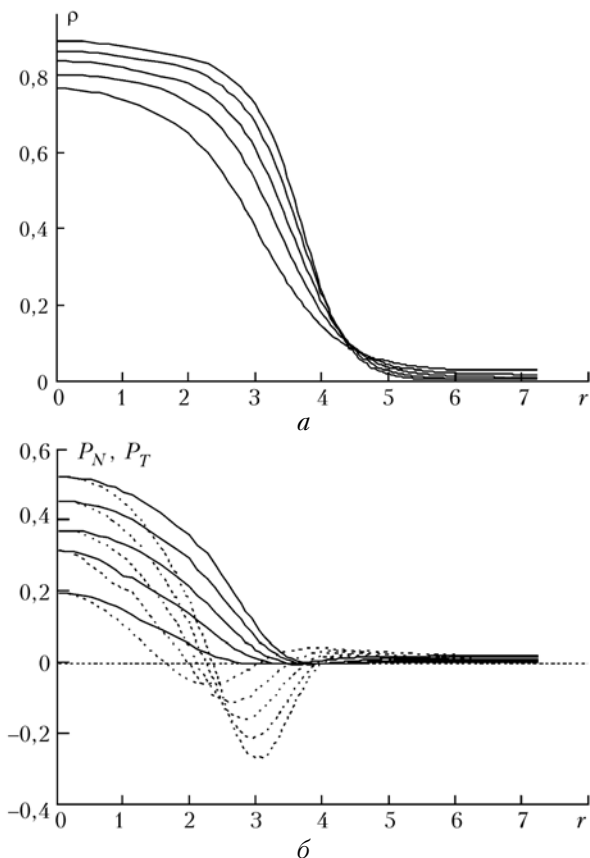


Рис. 1. Профили плотности (*a*) и составляющих тензора давления (*b*) для системы, содержащей $N = 200$ молекул в ячейке, при $T = 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85$ (сверху вниз). (P_N — сплошные линии, P_T — штрихованные линии)

На рис. 1, *b* представлены типичные зависимости составляющих тензора давления от расстояния до центра капли. С использованием этих зависи-

стей вычислялись радиусы поверхности натяжения и поверхностное натяжение капель в соответствии с формулами (3). Результаты таких расчетов приведены на рис. 2.

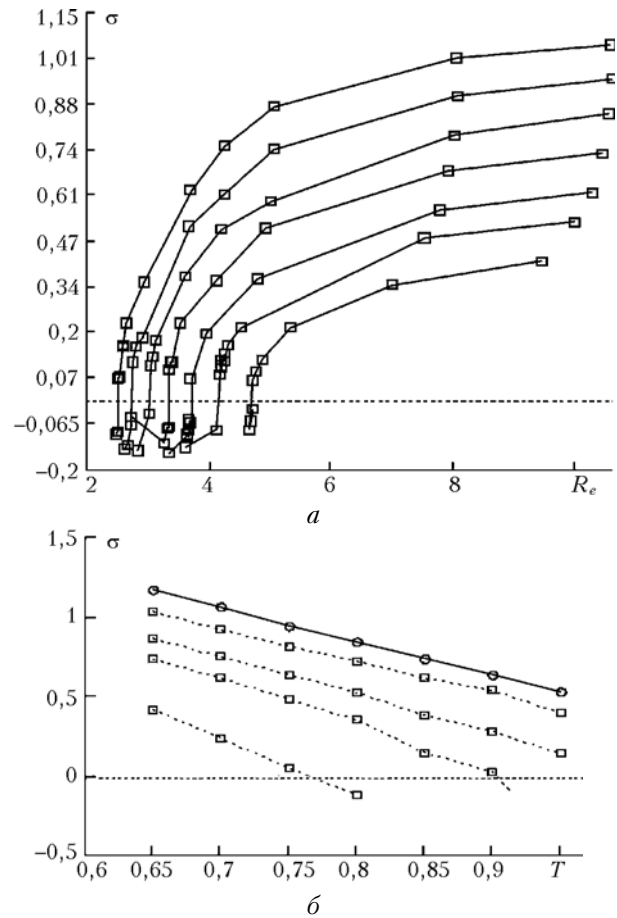


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения капель (σ) от эквивалентного радиуса (R_e) при неизменной температуре ($T = 0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95$ сверху вниз) (*a*) и от температуры (T) при неизменном эквивалентном радиусе ($R_e = \infty; 10; 5; 4; 3$ сверху вниз) (*b*)

На рис. 2, *a* представлены зависимости поверхностного натяжения от эквивалентного радиуса капель. При возрастании радиуса капля поверхностное натяжение стремится к пределу, соответствующему поверхностному натяжению плоской границы «жидкость—пар» при данной температуре. При уменьшении радиуса поверхностное натяжение капля сильно уменьшается и становится равным нулю при некотором эквивалентном радиусе R_0 , величина которого зависит от температуры. Следует заметить, что при этом радиус поверхности натяжения R_s также становится равным нулю в соответствии с замечанием Гиббса [2]. Однако, в согласии с предположением Гиббса [2], капля при этом не испаряется и не обнаруживается никаких качественных изменений в профилях плотности и составляющих тензора давления даже для капель, характеризующихся формально отрицательным поверхностным натяжением. Так, на рис. 1 кривые, соответствующие температуре $T = 0,85$ (нижние

кривые), относятся к капле с отрицательным поверхностным натяжением.

На рис. 2, б приведены температурные зависимости поверхностного натяжения капель при одинаковых эквимолярных радиусах. Верхняя кривая относится к поверхностному натяжению плоской границы «жидкость–пар», рассчитанному нами по формуле (2) для плоского слоя жидкости. Данная зависимость в заданном интервале изменения температуры хорошо аппроксимируется прямой $\sigma_\infty = 2,5421 - 2,1202T$. Капли, имеющие большой эквимолярный радиус, проявляют похожую температурную зависимость, но прямые лежат несколько ниже. Для малых капель существует такая температура, при которой поверхностное натяжение становится отрицательным. Эта температура намного ниже критической температуры системы.

Приведенные результаты расчетов позволяют сделать некоторые обобщения. Так, если построить зависимость σ/σ_∞ от отношения R_e/R_0 , то точки, соответствующие различным температурам, ложатся на одну кривую (рис. 3, а).

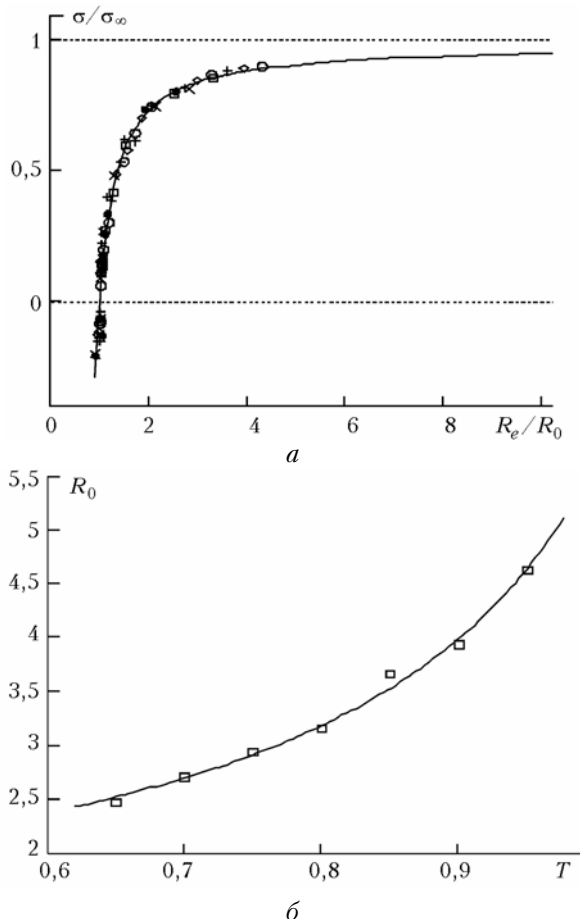


Рис. 3. Зависимость отношения поверхностного натяжения капли к поверхностному натяжению плоской поверхности (σ/σ_∞) от отношения эквимолярного радиуса к радиусу R_0 (а) и зависимость радиуса R_0 от температуры (б). а: $T=0,65(^\circ)$; $0,7(\diamond)$; $0,75(+)$; $0,8(\square)$; $0,85(\times)$; $0,9(\bullet)$; $0,95(+)$; сплошная кривая — зависимость (6); б: \square — результаты МД расчетов, сплошная кривая — зависимость (7)

Это указывает на универсальный характер зависимости поверхностного натяжения от эквимолярного радиуса капли.

Аппроксимация данной зависимости полиномом третьей степени R_0/R_e имеет вид

$$\frac{\sigma(R_e)}{\sigma_\infty} = 1 - 0,519 \frac{R_0}{R_e} + 0,426 \left(\frac{R_0}{R_e}\right)^2 - 0,907 \left(\frac{R_0}{R_e}\right)^3. \quad (6)$$

На рис. 3, б приводится зависимость R_0 от температуры, которая хорошо аппроксимируется выражением

$$R_0 = 0,768 + \frac{0,963}{1,199 - T}. \quad (7)$$

Эта аппроксимация подбиралась таким образом, чтобы при критической температуре ($T_k \approx 1,199$) R_0 обращался в бесконечность, так как при этой температуре исчезает даже плоская граница раздела «жидкость–пар».

Совсем недавно появилась экспериментальная работа по измерению скорости нуклеации аргона в импульсной криогенной камере при температуре от 42 до 58 К [13], где для оценки размера критического зародыша используется формула Гиббса — Томсона

$$n_{GT} = \frac{32\pi}{3} \frac{v_l^2 \sigma^*{}^3}{(kT^* \ln S)^3}. \quad (8)$$

Здесь n_{GT} — число молекул в критическом зародыше; v_l — объем одной молекулы; $S = p^*/p_e^*$ — пересыщение пара; σ^* — поверхностное натяжение критического зародыша, которое принималось равным поверхностному натяжению объемной жидкой фазы. Формула (8) записана в размерных переменных. Авторы получили следующие значения n_{GT} : при $T^* = 58$ К $n_{GT} = 80$; при $T^* = 42$ К $n_{GT} = 40$. Оценки по формуле (7) показывают, что для этих температур для аргона ($\varepsilon/k = 120$ К) R_0 равны 2,33 и 1,9 соответственно. По нашим оценкам, плотность жидкости в центре капли при этих условиях равна $\rho_l \approx 0,82$. Если определить радиус критического зародыша R_{GT} в соответствии с формулой $n_{GT} = 4/3\pi(R_{GT})^3\rho_l$, то получим для этих температур 2,86 и 2,27 соответственно. Используя (6), получим для σ/σ_∞ 0,368 и 0,33. Очевидно, применение формулы (8) для оценки размера критического зародыша является некорректным. Необходимо учитывать уменьшение поверхностного натяжения критического зародыша по сравнению с σ_∞ .

В работе [14] нуклеация аргона изучалась методом молекулярной динамики и для оценки размеров критических зародышей использовались модели, включающие концепцию поверхностного натяжения. Было найдено, что в диапазоне изменения температуры от 45 до 70 К размер критического зародыша меняется от 11 до 28 атомов. Эти значения приводят к «отрицательному» поверхностному натяжению критического зародыша. Таким образом,

для оценки размера критического зародыша в этом случае нельзя пользоваться понятием поверхностного натяжения.

Не исключая возможности применимости концепции поверхностного натяжения для построения теории нуклеации в некоторых случаях, приходится с осторожностью использовать это понятие. Необходимо развивать методы расчета работы образования критического зародыша в процессе нуклеации, не используя капельную модель.

Один из авторов (Г.В. Харламов) благодарит администрацию НГТУ за финансовую поддержку работы.

1. *Анисимов М.П.* Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 7. С. 664–704.
2. *Гиббс Дж.В.* О равновесии гетерогенных веществ // Гиббс Дж.В.. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 61–344.
3. *Tolman R.C.* The Effect of Droplet Size on Surface Tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. N 3. P. 333–337.
4. *Onischuk A.A., Purto P.A., Baklanov A.M., Karasev V.V., Vosel S.V.* Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. 014506. 13 p.
5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
6. *Бродская Е.Н., Русанов А.И.* Исследование малых систем методом молекулярной динамики // Коллоид. ж. 1977. Т. 39. № 4. С. 636–656.
7. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S.* A molecular dynamics study of liquid drops // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 1. P. 530–542.
8. *Powles J.G., Fowler R.F., Evans W.A.B.* A new method for computing surface tension using a drop of liquid // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. N 3. P. 289–292.
9. *El Bardouni H., Mareschal M., Lovett R., Baus M.* Computer simulation study of the local pressure in a spherical liquid – vapor interface // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 21. P. 9804–9809.
10. *Arcidiacono S., Poulikakos D., Ventikos Y.* Oscillatory behavior of nanodroplets // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. 011505. 7 p.
11. *Holian B.L., Evans D.J.* Shear viscosities away from the melting line: A comparison of equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 8. P. 5147–5150.
12. *Rosjorde A., Fossmo D.W., Bedeaux D., Kjelstrup S., Hafskjold B.* Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in condensation // J. Colloid and Interface Sci. 2000. V. 232. P. 178–185.
13. *Iland K., Wölk J., Strey R., Kashchiev D.* Argon nucleation in a cryogenic nucleation pulse chamber // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. 154506. 11 p.
14. *Wedekind J., Wölk J., Reguera D., Strey R.* Nucleation rate isotherms of argon from molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. 154515. 11 p.

G.V. Kharlamov, A.A. Onischuk, P.A. Purto, S.V. Vosel, A.V. Bolesta. **Calculations of a molecular dynamics calculations of surface tension of small drops.**

The dependence of the surface tension of Lennard–Jones liquid small drops on the equimolar radius (R_e) and temperature (T) has been calculated by the molecular dynamics method. It is shown that the surface tension decreases with the decrease of equimolar radius of the drop, and it may reach zero at certain R_0 depending on temperature. The dependence of the ratio of the surface tension of the drop to the surface tension of the flat surface liquid-vapor (σ/σ_∞) on the ratio of the equimolar radius of the drop to R_0 is a universal function. Approximation $\sigma/\sigma_\infty = f(R_e/R_0)$ and $R_0(T)$ are proposed.