

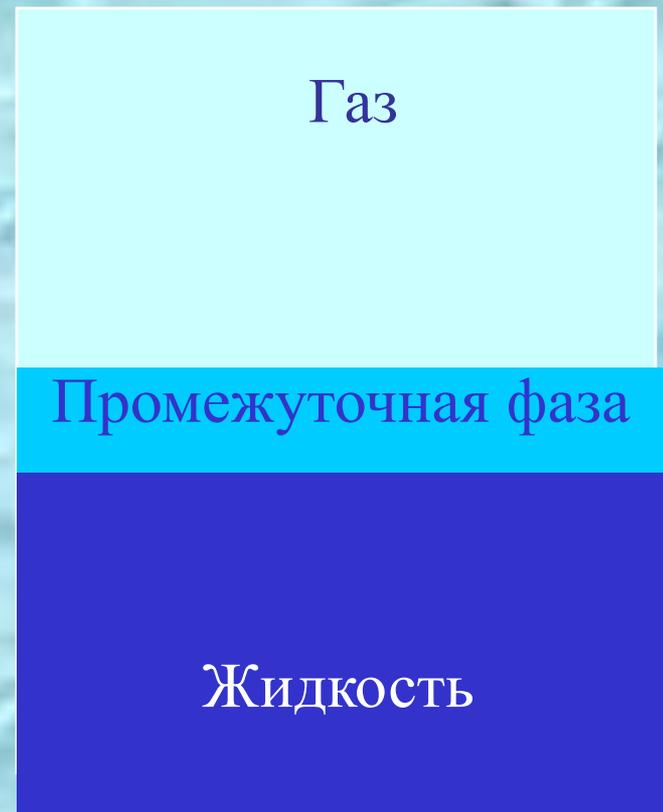
# Капиллярно-волновая модель межфазных границ: итоги и перспективы исследований

Д.И. Жуховицкий

гл. н. сотр. ОИВТ РАН

# Граница пар—жидкость:

плавный переход или слоистая структура?



## Методы исследования:

1. аналитические;
2. экспериментальные (отражение рентгеновского излучения и нейтронов);
3. численный эксперимент (молекулярная динамика + Монте-Карло).

## Трудности капиллярно-волновой модели:

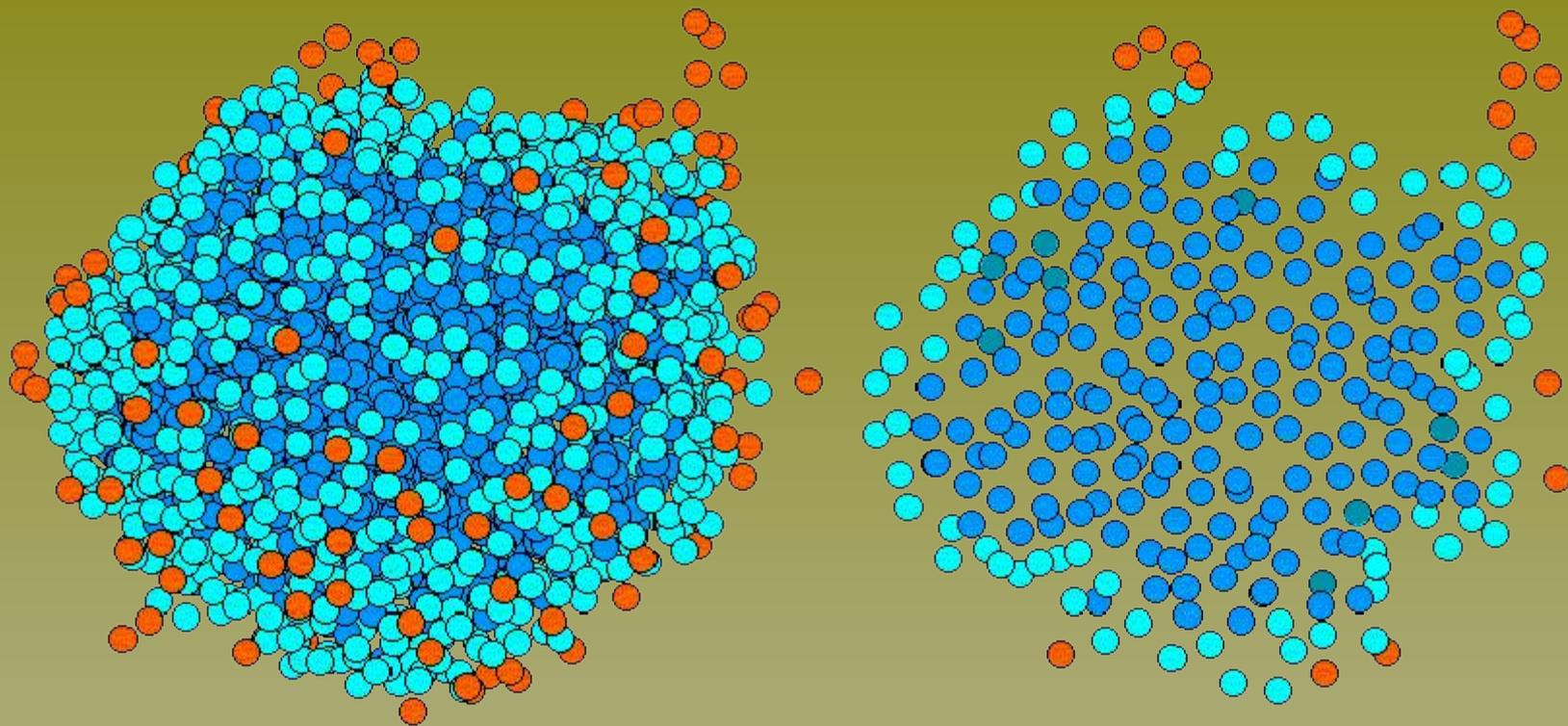
1. *Что такое микроскопическая волновая поверхность? Как рассматривать «гребешки» волн?*
2. *Как отделить капиллярные флуктуации от объемных?*
3. *Какое поверхностное натяжение адекватно микрокапиллярным флуктуациям?*

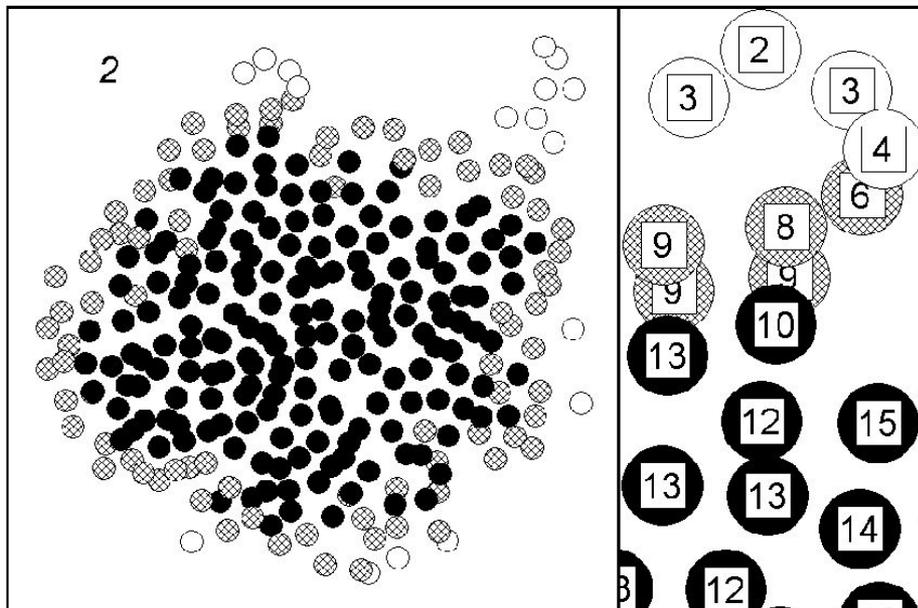
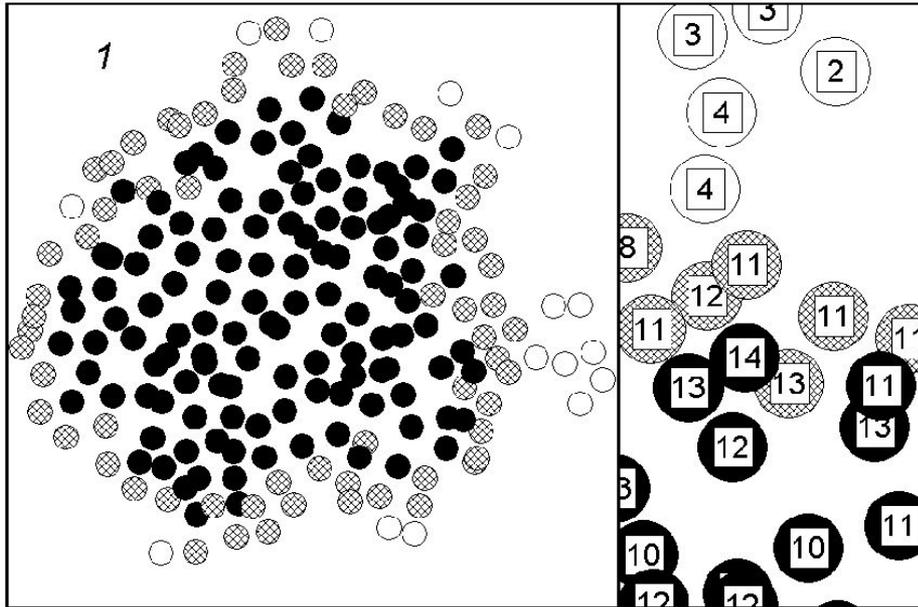
Положение №1: разделить частицы, являющиеся «опорными» для волновой (флуктуационной) поверхности и виртуальные цепи (частицы, слабо связанные с кластером). Как следствие, ограничивается максимальная кривизна волновой поверхности.

Частицы делятся на три типа. Частицу 1 с радиус-вектором  $\mathbf{r}_1$  назовем *внутренней*, если существует по крайней мере одна частица 2 с числом связей более четырех и координатой  $\mathbf{r}_2$  такой, что выполняются условия

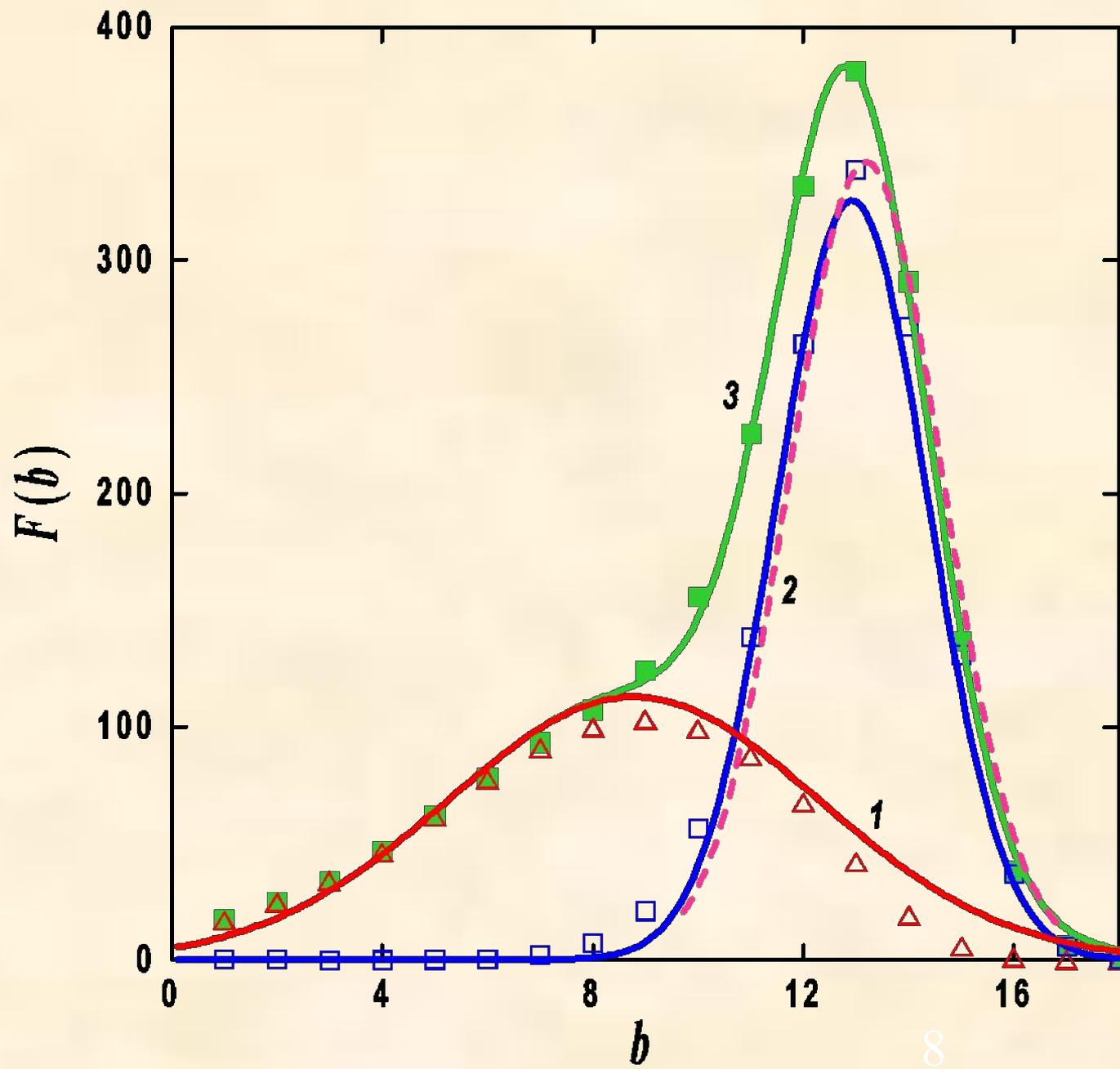
$$\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 > r_1^2, \quad r_2^2 - \frac{(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2)^2}{r_1^2} < \frac{1}{3n_\varrho^{2/3}},$$

где  $n_\varrho$  – число частиц кластера в единице объема. Частицы, не являющиеся внутренними и имеющие более четырех ближайших соседей, будем называть *поверхностными*, а частицы с числом связей менее пяти отнесем к *виртуальным цепям*.



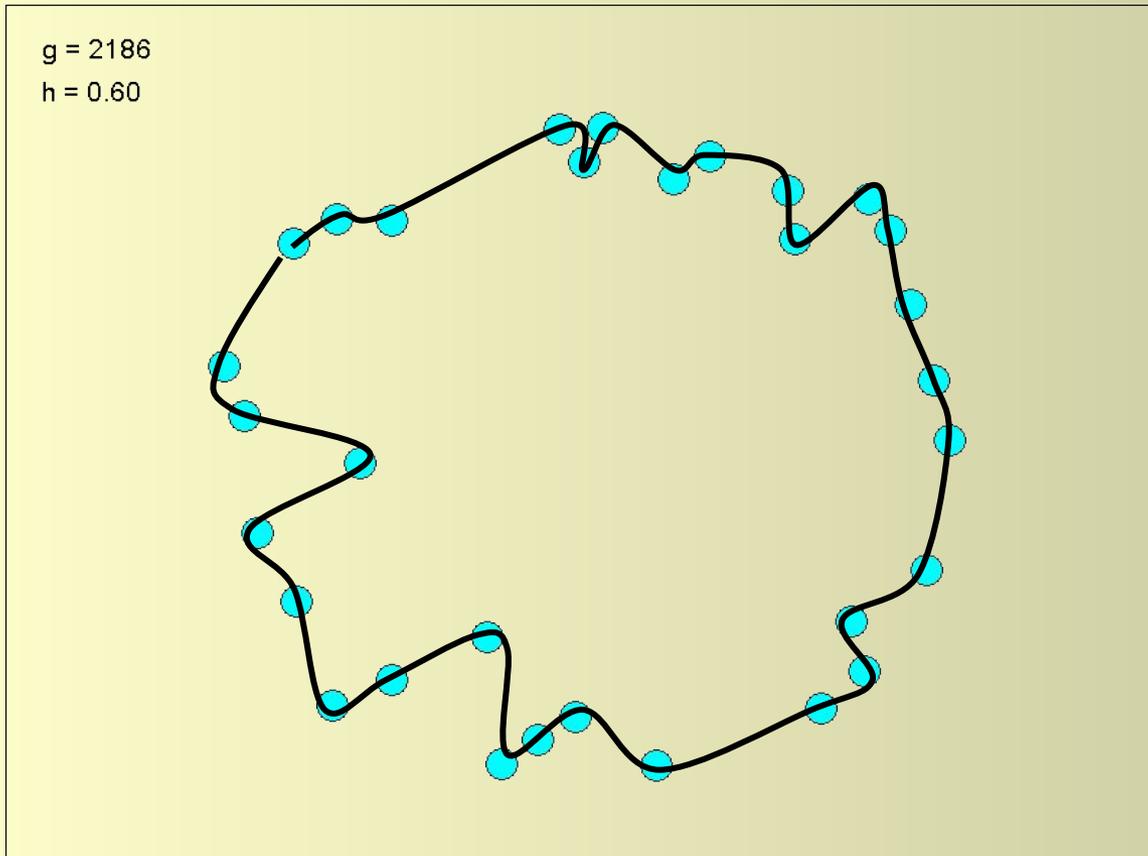


Поперечные сечения кластеров, содержащих 1592 (1) и 2320 (2) частиц. Темные кружки — внутренние частицы, заштрихованные — поверхностные, светлые — виртуальные цепи. Поверхностные частицы формируют монослой, сильно искривленный тепловыми флуктуациями. Для внутренних частиц число связей не менее 10, а частицы, имеющие не более четырех связей, образуют виртуальные цепи.



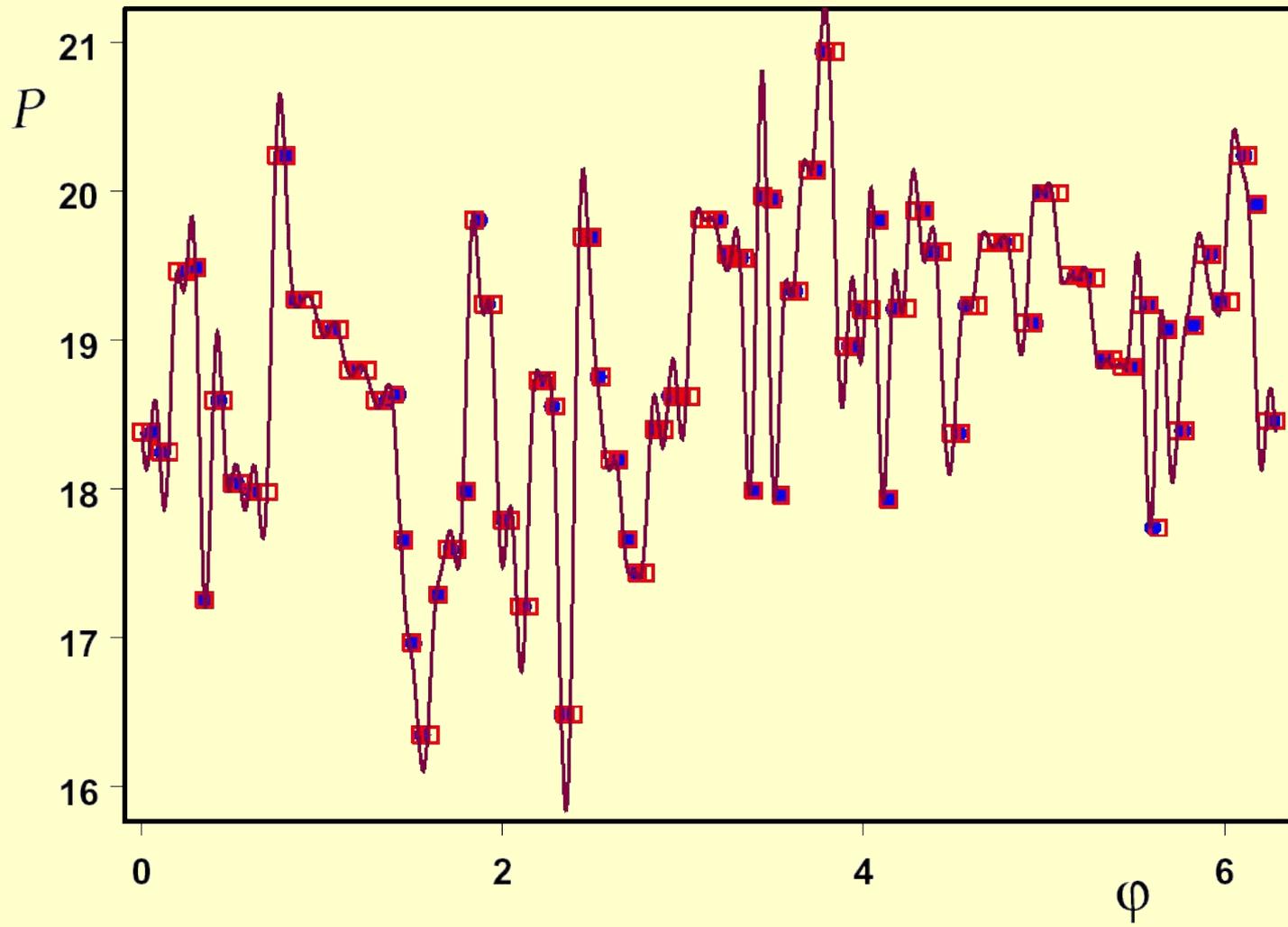
Выделим поверхностные частицы, расположенные между двумя параллельными плоскостями. Полярные координаты частиц — это значения непрерывной функции

$$P(\varphi) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k \cos k\varphi + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \beta_k \sin k\varphi.$$

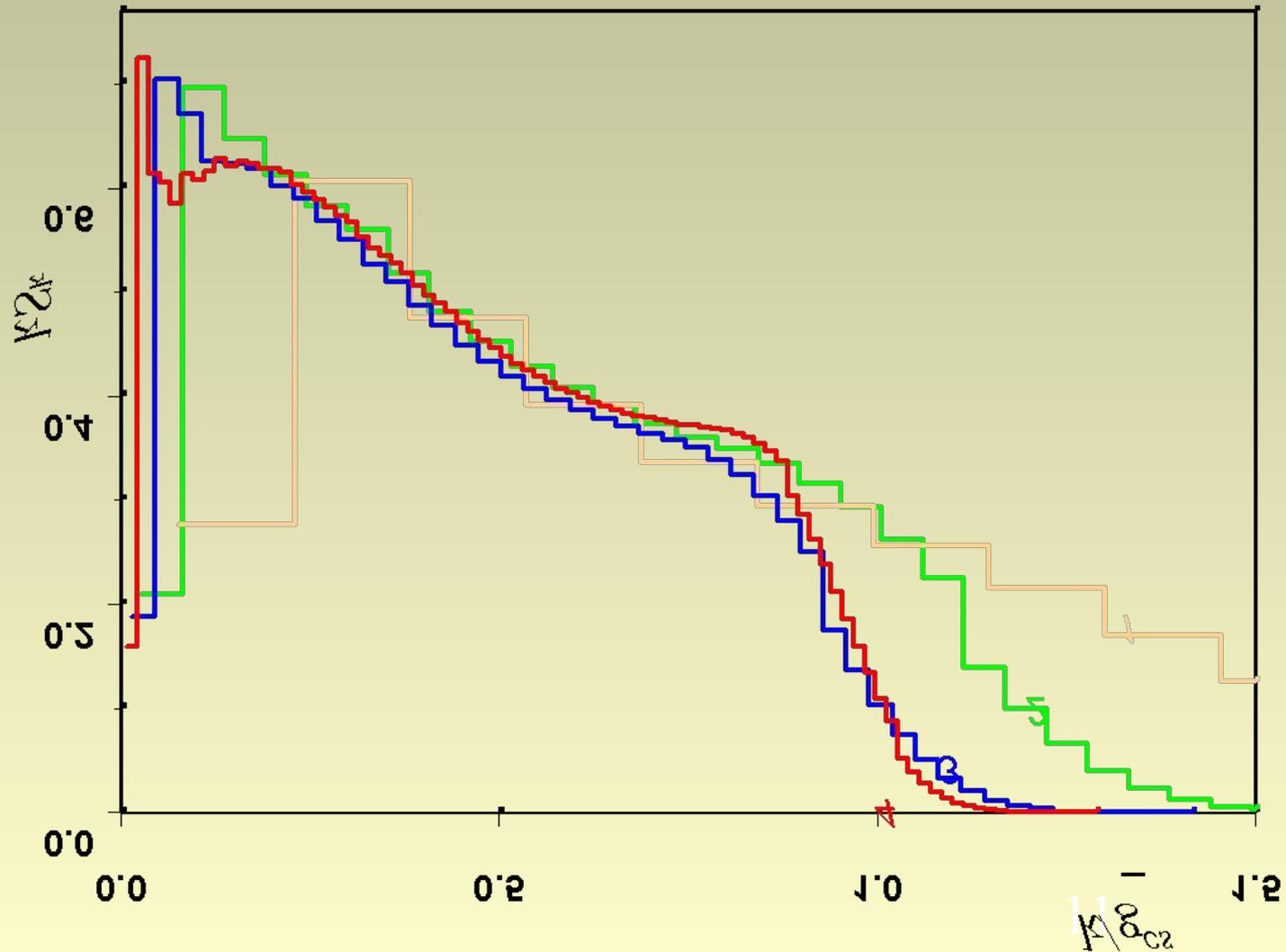


Спектральные амплитуды сечений определялись усреднением как по конфигурациям кластера, так и по углам Эйлера при вращении каждой конфигурации:

$$S_k = \frac{\sum g_{cs} \langle \alpha_k^2 + \beta_k^2 \rangle_{\psi_1, \psi_2}}{\sum g_{cs}}.$$

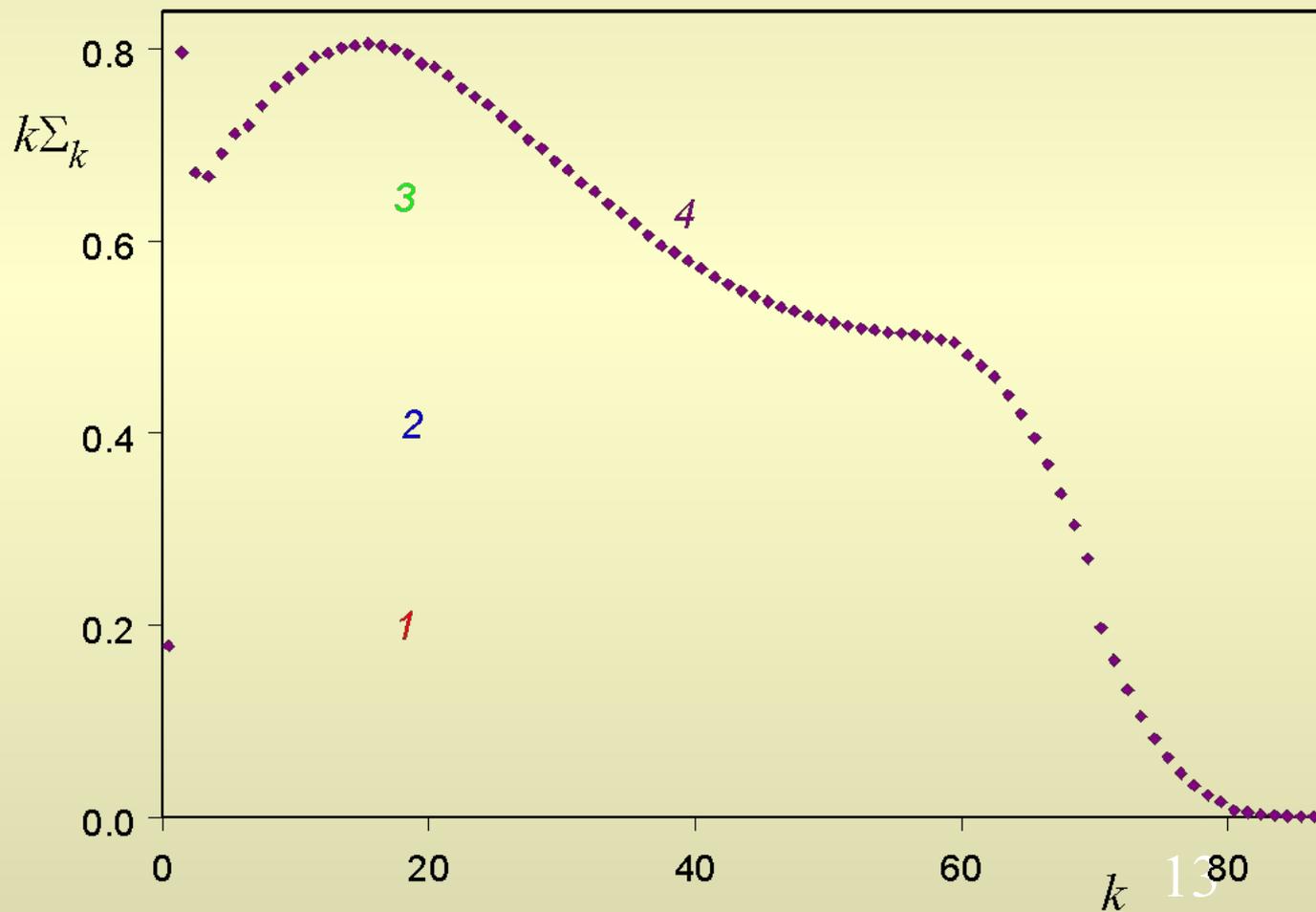


Спектральные амплитуды сечений кластеров, содержащих 150 (1), 1000 (2), 3000 (3) и 24450 (4) частиц, при температуре 0.75 глубины межчастичного потенциала (численный эксперимент). Точки — теоретический расчет для 24450 частиц.





Различные компоненты спектральной амплитуды флуктуаций поверхности кластера, содержащего 30000 частиц при температуре 0.75 глубины межчастичного потенциала. (1) — объемные,  $\Sigma_k = R_k$ ; (2) — капиллярные флуктуации,  $\Sigma_k = Q_k$ ; (3) — полная спектральная амплитуда,  $\Sigma_k = S_k$ ; (4) — полная спектральная амплитуда без выделения виртуальных цепей.



## Теория капиллярных флуктуаций

В пионерской работе (Buff, Lovett, Stillinger, 1965) было получено соотношение

$$\gamma = \gamma_0 + 3k_{\max}^2 / 16\pi\beta,$$

где  $\gamma_0$  — константа связи.

Попытки учесть зависимость поверхностного натяжения для флуктуаций от волнового числа приводит в противоречивым результатам, например к возрастающей (Helfrich, 1973)

$$\gamma(q) = \gamma_0 + \kappa q^2,$$

где  $\kappa$  — жесткость на изгиб для поверхности,

убывающей зависимости  $\gamma(q)$  (Меске, 1999) и к более сложным зависимостям.

**Согласно теории флуктуаций, изменение свободной энергии Гиббса поверхности кластера есть**

$$\Delta\Phi = \frac{\gamma_0 R^2}{2} \int_{\Omega} |\nabla \xi(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{\gamma_0 R^2}{2} \sum_{l,m} |a_{lm}|^2 (l-1)(l+2),$$

где

$$\xi(\vartheta, \varphi) = R \sum_{l,m} a_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad -l \leq m \leq l.$$

**С помощью теоремы о равномерном распределении получим**

$$\langle |a_{lm}|^2 \rangle = \frac{T}{\gamma_0 R^2 (l-1)(l+2)}.$$

**Условие конечности избыточной поверхности кластера**

$$\langle \Delta A \rangle = \frac{T}{2\gamma_0} \sum_{l=2}^{\Lambda} (2l+1) \approx \frac{T\Lambda^2}{2\gamma_0} \quad (l \leq \Lambda)$$

позволяет найти максимальное значение  $l$

$$\Lambda(\kappa) = R\kappa \left[ \frac{8\pi\gamma}{(2 + \kappa^2)T} \right]^{1/2}$$

и связь между константой связи и обычным поверхностным натяжением  $\gamma$  :

где

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 + \frac{\kappa^2}{2}.$$

Здесь

$$\kappa = \sqrt{\langle |\nabla \xi(\vartheta, \varphi)|^2 \rangle} \approx 0.548$$

— универсальная постоянная.

Капиллярная флуктуация в форме сферической гармоники  $Y_{lm}$

$$r_i = R + A_{lm} \sqrt{\frac{T}{\gamma(l-1)(l+2)}} P_l^m(\cos \vartheta_i) \cos m\varphi_i,$$

где  $A_{lm}$  — амплитуда, соответствующая  $\langle |a_{lm}|^2 \rangle = T / \gamma R^2 (l-1)(l+2)$ , дает вклад в наблюдаемый в численном эксперименте двумерный спектр

$$\tilde{S}_k(l) = \sum_{m=0}^l \langle g_{cs} \rangle_{\psi_1, \psi_2}^{-1} \left\langle g_{cs} \left[ \left( \alpha_k^{(l,m)} \right)^2 + \left( \beta_k^{(l,m)} \right)^2 \right] \right\rangle_{\psi_1, \psi_2}.$$

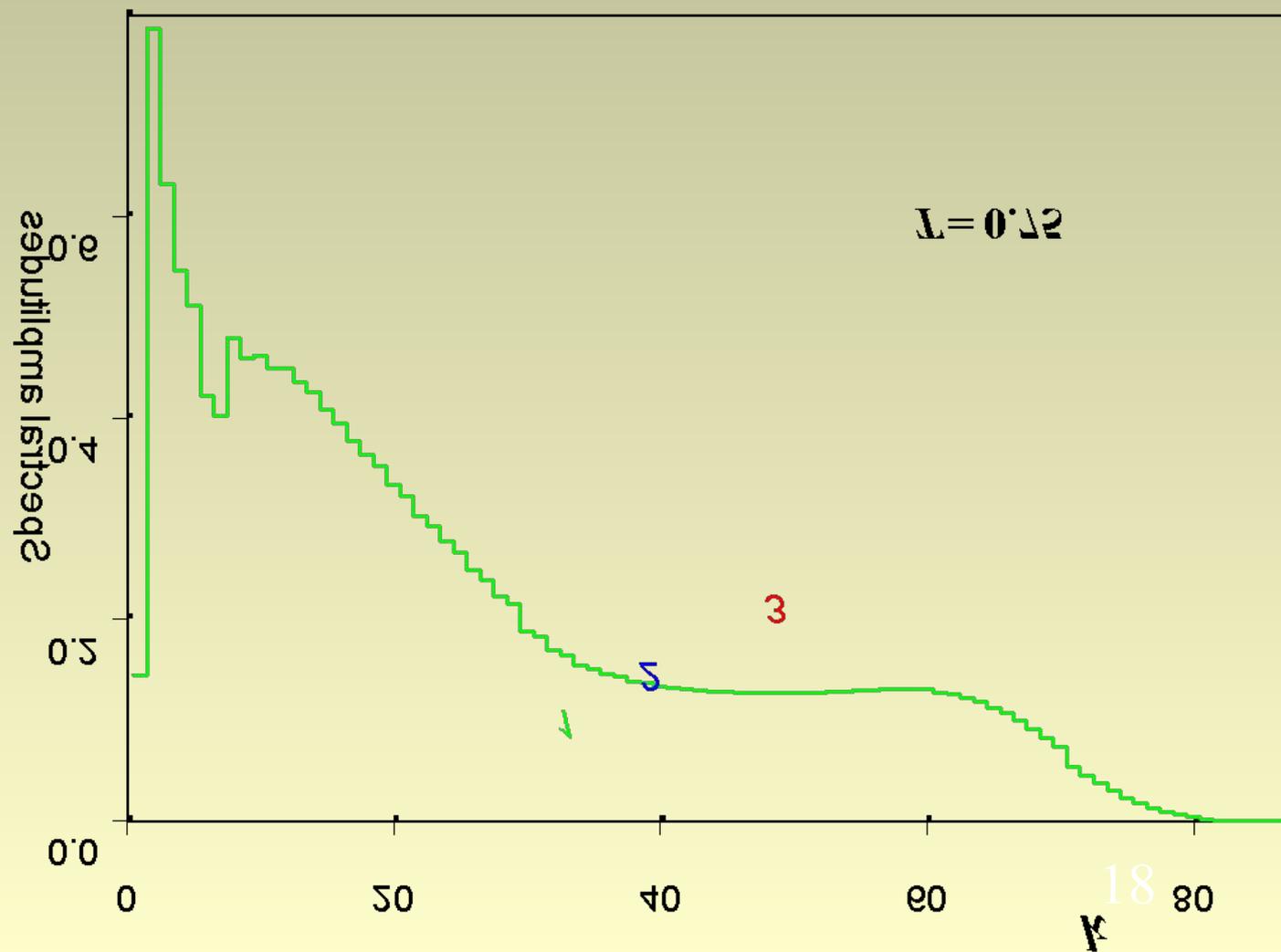
Он определяется коэффициентами Фурье-разложения границы сечения

$$\tilde{P}^{(l,m)}(\varphi) = \frac{\alpha_0^{(l,m)}}{2} + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \alpha_k^{(l,m)} \cos k\varphi + \sum_{k=1}^{k_{\max}} \beta_k^{(l,m)} \sin k\varphi.$$

Тогда полная спектральная амплитуда капиллярных флуктуаций

$$Q_k = \left( 1 + \frac{\kappa^2}{2} \right) \sum_{l=2}^{\Lambda(\kappa)} \tilde{S}_k(l).$$

Спектральные амплитуды капиллярных (1, 2) и объемных (3) флуктуаций для кластера, содержащего 30000 частиц при температуре 0.75 глубины межчастичного потенциала. (1) — теория, (2, 3) — молекулярная динамика.



**Эффективное поверхностное натяжение определяется как**

$$\gamma_{\text{eff}}(l) \equiv \frac{T(2l+1)}{R^2(l-1)(l+2)} \left( \sum_{m=-l}^l \langle |a_{lm}|^2 \rangle \right)^{-1} = \frac{\langle |a_{lm}|^2 \rangle}{\langle \gamma |a_{lm}|^2 \rangle},$$

где  $\langle |a_{lm}|^2 \rangle$  не зависит от  $m$ . В «классической» теории  $\gamma_{\text{eff}}(l) \equiv \gamma$ . Полная спектральная амплитуда капиллярных флуктуаций

$$Q_k = \frac{R^2}{2\pi} \sum_{l=2}^{\infty} \gamma \gamma_{\text{eff}}^{-1}(l) \langle \gamma |a_{l0}|^2 \rangle \sum_{m=-l}^l s_k(l, m).$$

**Рассматривалась двухпараметрическая**

$$\gamma / \gamma_{\text{eff}} = (\gamma / \gamma_0) [1 - \theta(l - \Lambda)]$$

**( $\theta$  – функция Хевисайда) и трехпараметрическая**

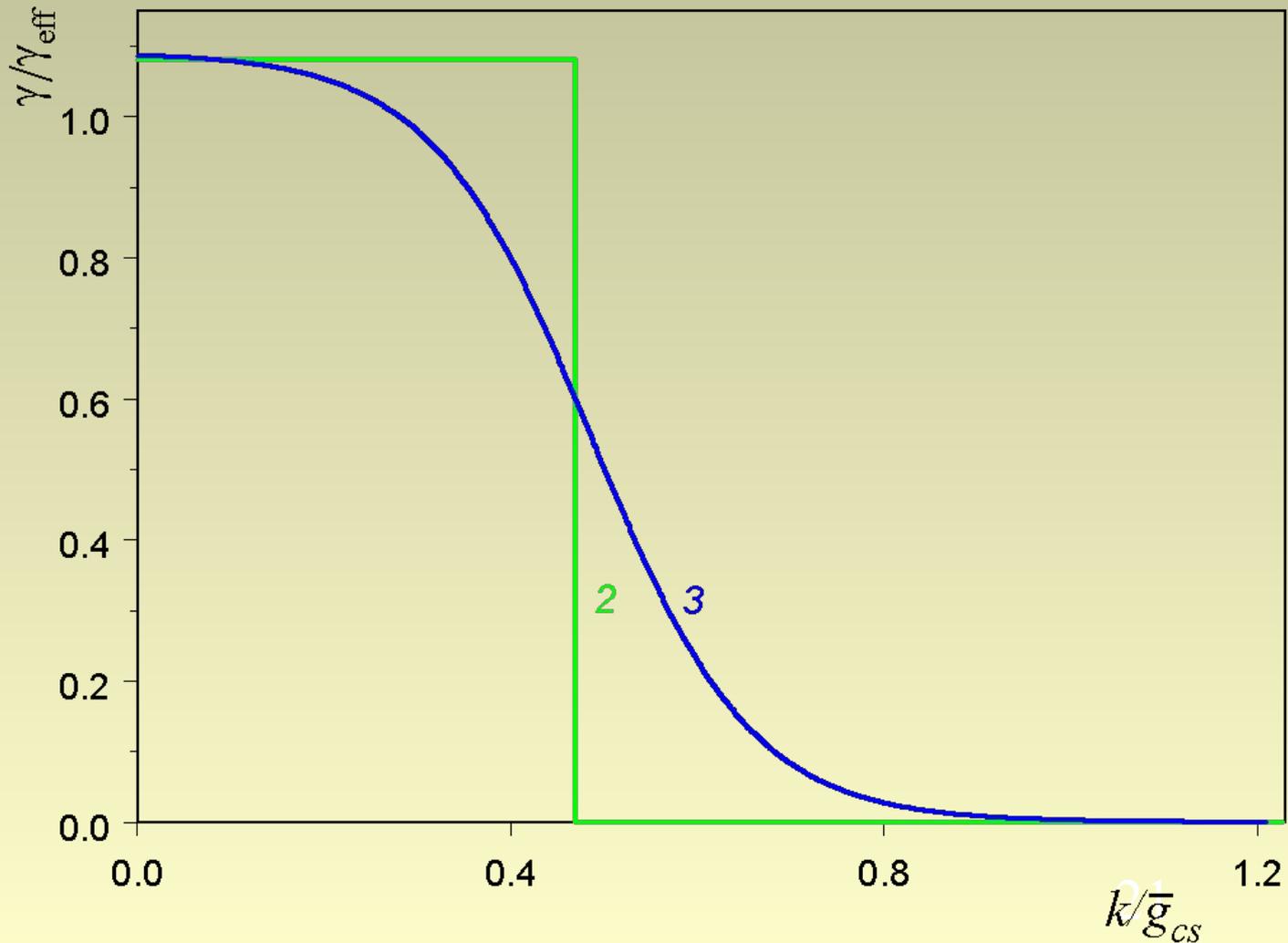
$$\gamma / \gamma_{\text{eff}} = (\gamma / 2\gamma_0) \{1 - \text{th}[(l - \Lambda) / \lambda]\}$$

**зависимости. Параметры выбирались из условия наилучшего описания МД:**

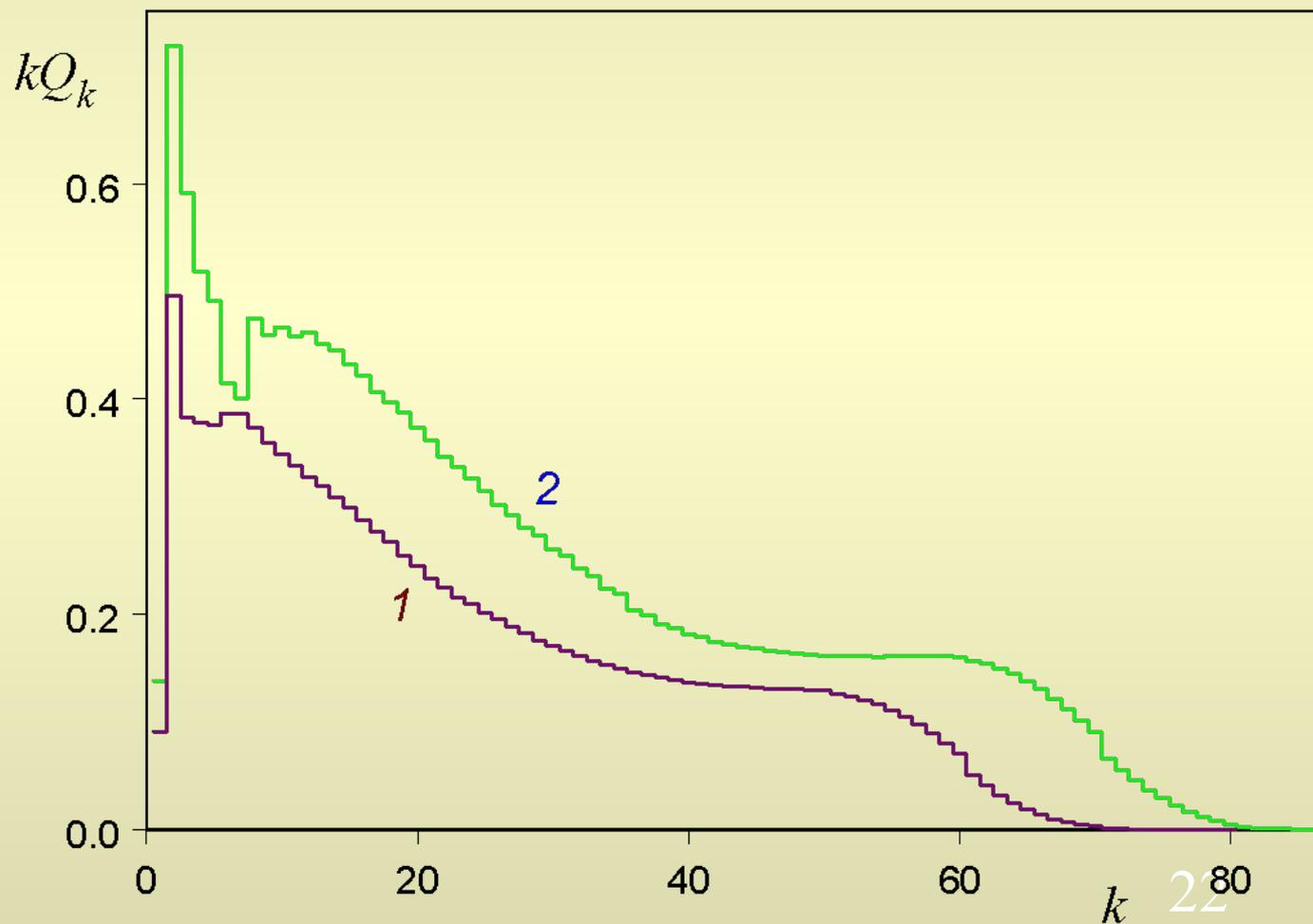
$$\sum_{k=1}^{\Lambda} k^2 \left[ Q_k - \frac{R^2}{2\pi} \sum_{l=2}^{k_{\text{max}}} \gamma \gamma_{\text{eff}}^{-1}(l) \langle \gamma |a_{l0}|^2 \rangle \sum_{m=-l}^l s_k(l, m) \right]^2 \rightarrow \min.$$

	Число параметров	$\gamma/\gamma_0$	$\Lambda$	$\lambda$
$T = 0.75,$ $g = 30000$	1	1.16	(30)	—
	2	1.10	33	—
	3	1.09	37	13
$T = 0.69,$ $g = 19400$	1	1.14	(28)	—
	2	1.08	31	—
	3	1.13	34	20

Эффективное поверхностное натяжение в **двухпараметрическом** и **трехпараметрическом** приближениях для кластера, содержащего 30000 частиц при температуре 0.75 глубины межчастичного потенциала.

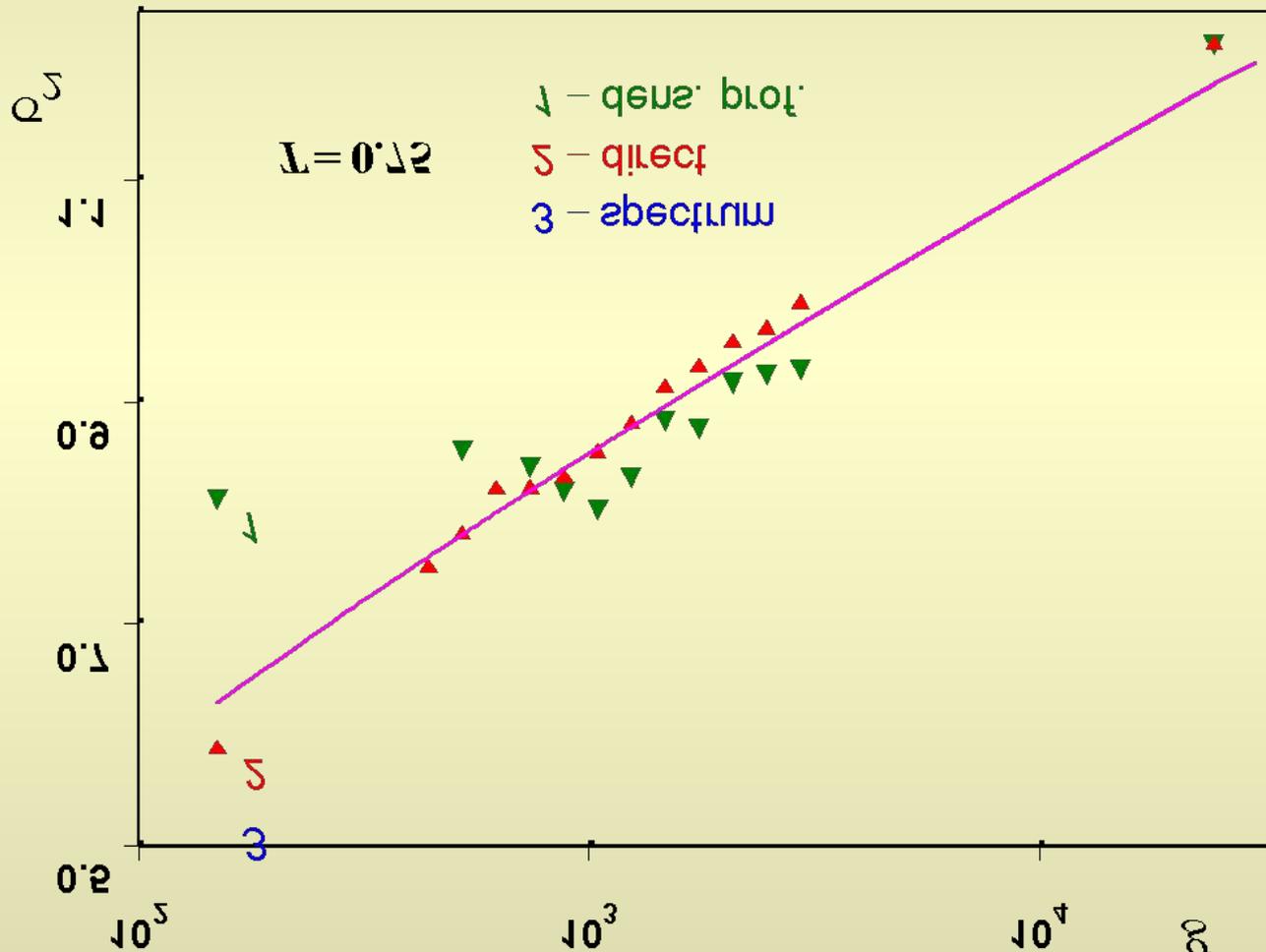


Капиллярные флуктуации для кластера, содержащего 19400 частиц при  $T = 0.69$  (1) и для кластера, содержащего 30000 частиц при  $T = 0.75$  (2). Точки – молекулярная динамика, линии – расчет с трехпараметрическим эффективным поверхностным натяжением.



Толщина межфазной границы пар–жидкость определяется величиной

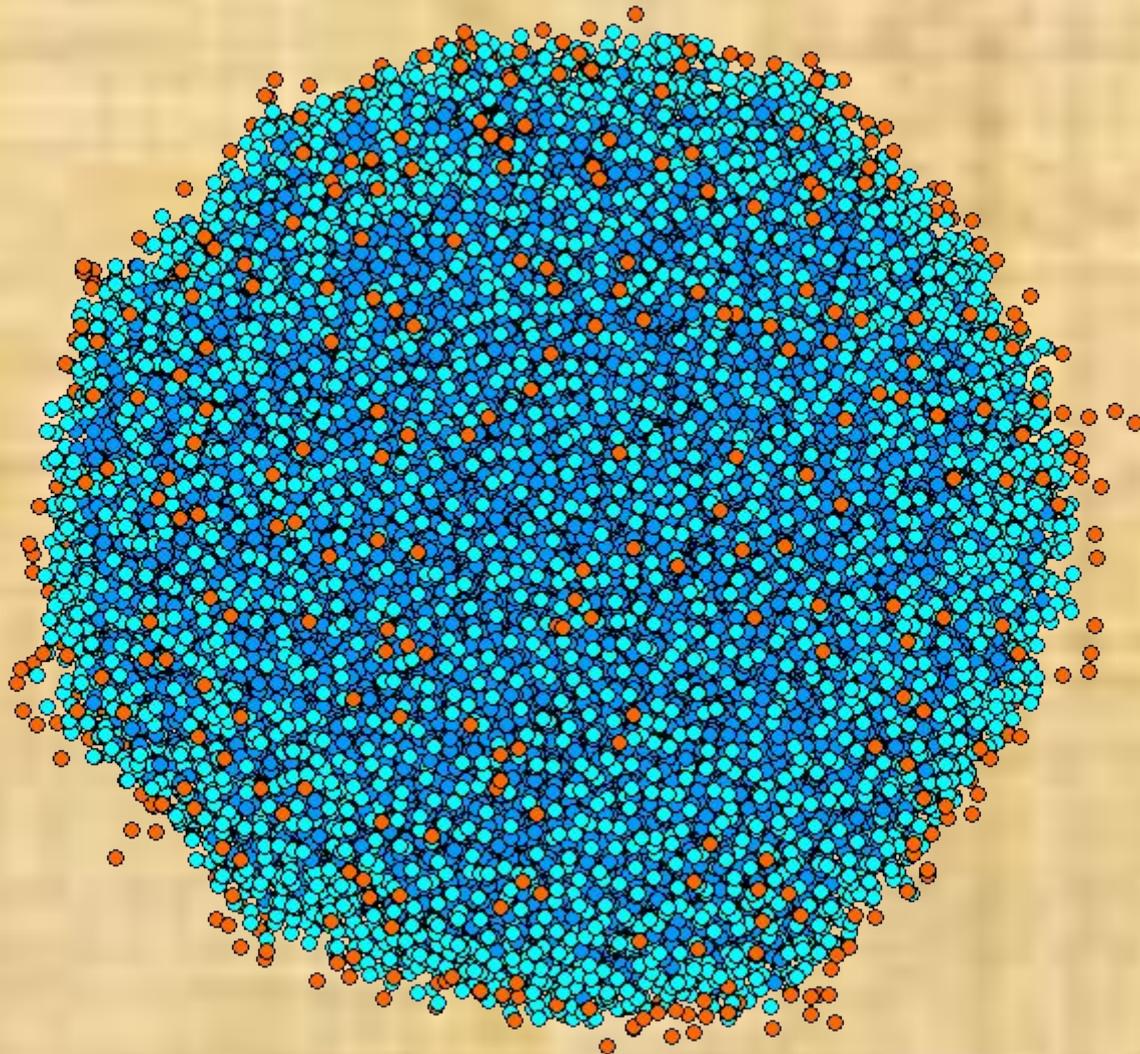
$$\sigma^2 = \frac{R^2}{4\pi} \sum_{l=2}^{\Lambda} (2l+1) \langle |a_{lm}|^2 \rangle \approx \frac{(2+\kappa^2)T}{8\pi\gamma} \ln \frac{(2\Lambda-1)(2\Lambda+5)}{7} \propto \ln R^2.$$



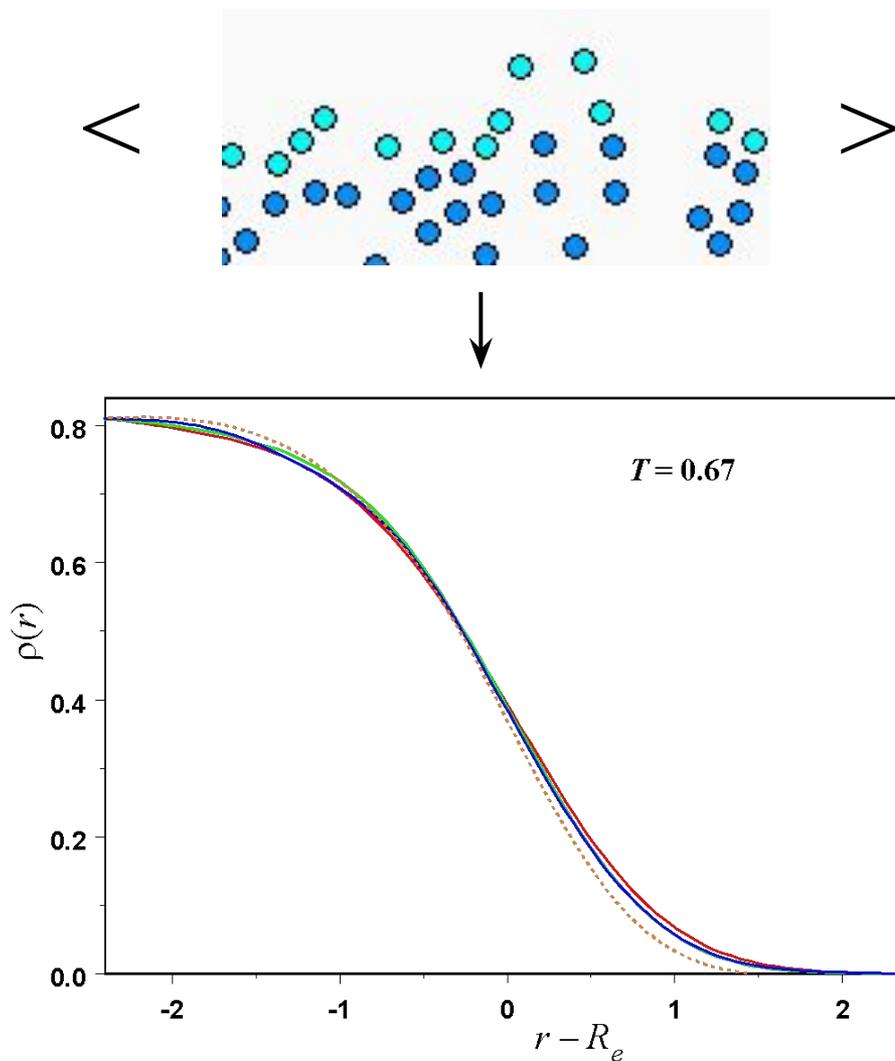
Толщина переходного слоя неограниченно возрастает с ростом площади поверхности!

$g = 29825$

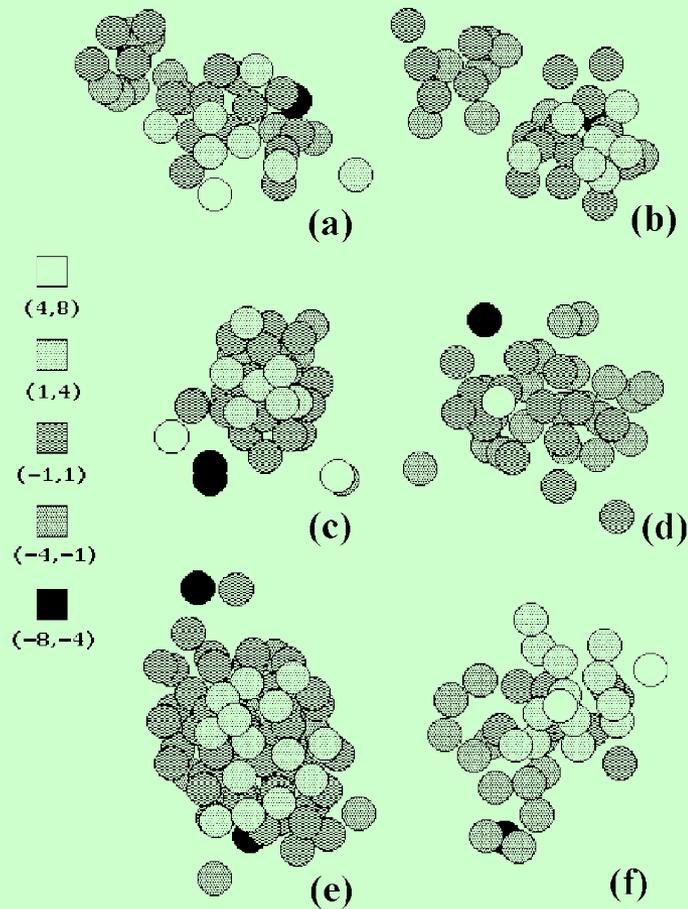
$h = 51.72$



При усреднении конфигураций границы пар—жидкость получаются плавные зависимости характеристик вещества в переходной области.



# Малые кластеры и виртуальные цепи



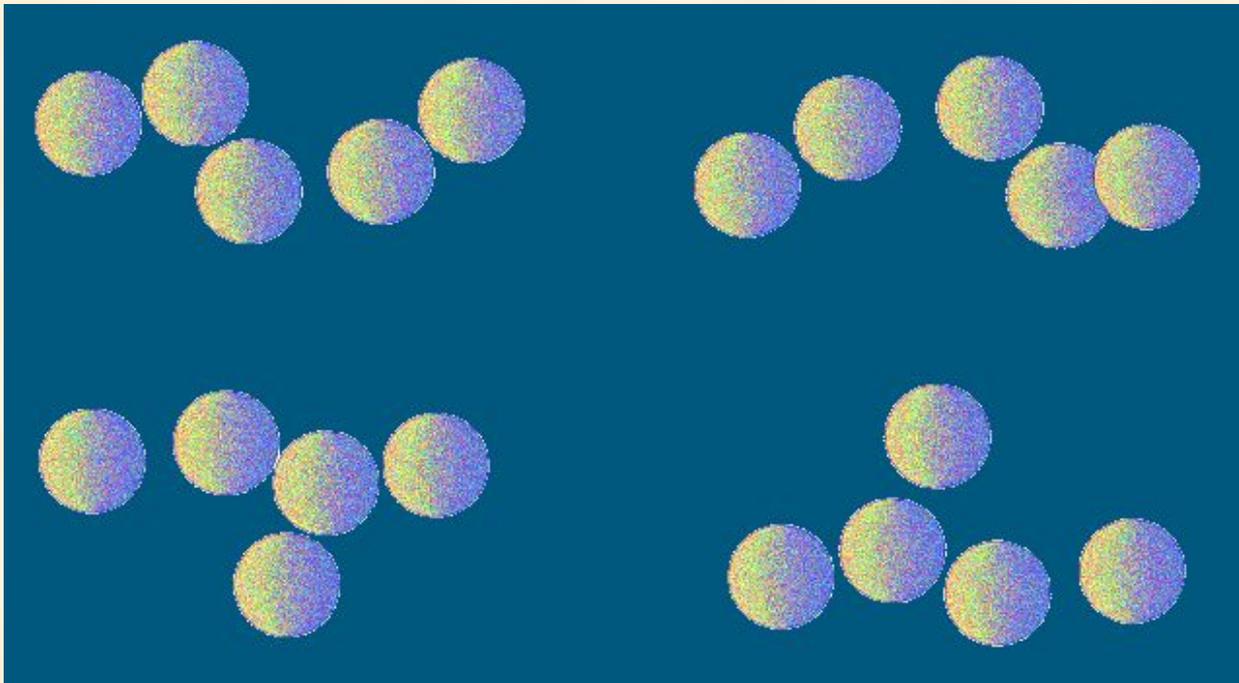
Anim.bat

Малые кластеры, характеризуемые минимальным числом связей, образуют виртуальные цепи. Их статсумма вычисляется аналитически:

$$Z_c^{(g)} = (V / \lambda^3) [Z_c^{(2)}]^{g-1},$$

откуда следует, например, уравнение состояния кластерного пара

$$Z = \left\{ 1 + C_0 p T^{-1/2} [\exp(D / k_B T) - 1] \right\}^{-1}.$$



## Направления исследований

1. *Капиллярные флуктуации и виртуальные цепи при приближении к критической точке.*
2. *Капиллярные флуктуации на поверхности жидкого металла.*
3. *Поверхность жидкого металла при приближении к критической точке.*
4. *Капиллярные флуктуации в сильных полях.*
5. *Межфазная граница при большом градиенте температуры.*

**Спасибо за внимание!**

Подробности на сайте  
<http://theor.nm.ru>