

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ АРГОНОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

Д. И. Жуховицкий^{1,*}

¹*Объединенный Институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва 125412*

Исследуется потенциальная энергия аргоноподобных кластеров, находящихся в пересыщенном паре. Предложена интерполяционная формула для этой величины между случаями малых и больших кластеров, справедливость которой подтверждается моделированием методом молекулярной динамики. Для потенциала Леннард-Джонса 12-6 оценивается коэффициент поверхностного натяжения. Его значение в тройной точке согласуется с экспериментальными данными для реального аргона.

* dmr@ihed.ras.ru

УДК 531.31; 536.423.1

1. ВВЕДЕНИЕ

Как показано в [1], при повышении температуры структура малых кластеров изменяется от компактной к газоподобной, представимой в виде системы виртуальных цепей. Возникает задача о вычислении внутренней энергии такой системы. Поскольку в пределе больших размеров энергия кластера переходит в энергию сплошной жидкости, знание ее размерной зависимости позволяет оценить поверхностную энергию плоской поверхности.

В настоящее время в литературе имеются разногласия по поводу величины коэффициента поверхностного натяжения жидкости, атомы которой взаимодействуют посредством потенциала Леннард-Джонса $v(r) = 4D_0 [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$, а также о его применимости для описания реального аргона [2]. Можно ожидать, что наиболее точные результаты дает метод молекулярной динамики (МД) для системы, содержащей не менее 10^4 частиц. Однако при таком моделировании необходимо “обрезать” потенциал межатомного взаимодействия на некотором расстоянии r_c . Из результатов работы [2] следует, что величины коэффициента поверхностного натяжения, а также плотностей газовой и жидкой фаз сильно зависят от r_c даже при достаточно большой величине этого параметра, такой, что $-v(r_c) \ll D_0$. В то же время, значения поверхностного натяжения, вычисленные методом функционала плотности (напр., [3]), существенно превышают как значения, полученные с помощью МД, так и в эксперименте для реального аргона.

Исследование кластера, содержащего небольшое число частиц, методом МД возможно и при $r_c = \infty$. Вводимая в данной работе эффективная поверхностная энергия при увеличении числа атомов в кластере g быстро сходится к предельному значению, соответствующему плоской поверхности. Это позволяет сделать вывод об адекватности потенциала Леннард-Джонса для описания энергетических характеристик поверхности реальной жидкости.

2. ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Из результатов [1] следует, что любая термодинамическая функция малого кластера, являющаяся линейным функционалом от логарифма его статсуммы, пропорциональна $g - 1$. Это обстоятельство дает возможность построить простую интерполяционную формулу для размерной зависимости любой термодинамической функции аддитивной для макроскопического вещества, которая в пределе малых g соответствует статсумме газоподобного кластера, а при $g \rightarrow \infty$ — статсумме конденсированной фазы.

Рассмотрим размерную зависимость средней потенциальной энергии кластера U_g ,

которая в ансамбле с постоянной температурой отличается от внутренней энергии лишь на постоянную величину. Поскольку $U_g = (g - 1)U_2$ при $g \lesssim 10$, можно записать линейную интерполяцию вида

$$U_g = A_1(T)g_0(g) + A_2(T)g + A_3(T), \quad (1)$$

где A_1 , A_2 и A_3 – некоторые функции температуры, g_0 и g – числа атомов на поверхности кластера и в его ядре, соответственно. Согласно [4], они связаны соотношением

$$g_0 = 3\Omega(g - g_0)^{2/3} + 3\Omega\lambda(g - g_0)^{1/3} + \Omega\lambda^2, \quad (2)$$

где Ω – параметр, характеризующий вещество, $\lambda = (z/\Omega - 3/4)^{1/2} - 3/2$, z – число ближайших соседей в жидкости; $g_0 = g$ при $g \leq z$.

Обозначая потенциальную энергию атома в сплошной жидкости $\bar{u} = \lim_{g \rightarrow \infty} (U_g/g)$, найдем $A_2(T) = \bar{u}$. Функции $A_1(T)$ и $A_3(T)$ определяются с помощью двух дополнительных условий: при $g_0 = g = 2$ правая часть (2) должна быть равна U_2 ; при $g = 1$ она равна нулю. Отсюда $A_1(T) = U_2 - \bar{u}$, $A_3(T) = -U_2$, и (1) можно записать в форме

$$U_g = (g_0 - 1)(U_2 - \bar{u}) + (g - 1)\bar{u}. \quad (3)$$

При больших g из (2) следует $g_0(g) = 3\Omega g^{2/3}$. С другой стороны, в этом пределе кластер является макроскопической каплей, для которой $U_g \rightarrow 4\pi\sigma_E R_g^2 + (g - 1)\bar{u}$, где $\sigma_E = \sigma_F - T(d\sigma_F/dT)$, σ_F – коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности, $R_g = r_\ell g^{1/3}$, $r_\ell = (3/4\pi n_\ell)^{1/3}$, n_ℓ – концентрация атомов в сплошной жидкости. Отсюда следует определение Ω :

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} \frac{\sigma_E r_\ell^2}{U_2 - \bar{u}}. \quad (4)$$

Соотношение (3) можно записать в форме, характерной для модели макроскопической капли: $U_g = 4\pi\sigma(g)R_g^2 + (g - 1)\bar{u}$, где

$$\sigma(g) = \frac{\sigma_E}{3\Omega g^{2/3}} [g_0(g) - 1]. \quad (5)$$

Отметим, что вводимая формально функция $\sigma(g)$ не связана с “истинным” поверхностным натяжением кластера, поскольку соответствует термодинамическому определению поверхностной энергии единичной поверхности лишь в пределе $g \rightarrow \infty$. Несмотря на это, функция $\sigma(g)$ удобна для характеристики размерных эффектов.

Поверхностная энергия $4\pi\sigma(g)R_g^2$ равна разности между потенциальной энергией кластера и энергией взаимодействия составляющих его атомов в сплошной жидкости; при этом

$$\sigma(g) = \frac{1}{(36\pi)^{1/3}} \left(\frac{n_\ell}{g} \right)^{2/3} [U_g - (g - 1)\bar{u}]. \quad (6)$$

Моделирование методом МД с использованием соотношений (3)–(6) позволяет определить σ_E .

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика моделирования методом МД для (P, T) -ансамбля описана в [1]. Потенциал межатомного взаимодействия задавался в виде

$$u(r) = \begin{cases} v(r) - v(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c. \end{cases} \quad (7)$$

В численных экспериментах определялись усредненные потенциальные энергии кластеров U_g . Для определения σ_E удобно сравнивать эффективное поверхностное натяжение, определенное непосредственно по U_g (6) и вычисленное по формуле (5). Потенциальная энергия атома в сплошной жидкости \bar{u} равна

$$\bar{u} = \frac{1}{2} \lim_{g \rightarrow \infty} \left[\sum_{j=1}^{i_0-1} u(r_{i_0j}) + \sum_{j=i_0+1}^g u(r_{i_0j}) \right], \quad (8)$$

где i_0 – номер “центрального” атома, расположенного наиболее близко к центру масс кластера. Благодаря резкой зависимости выражения под знаком предела от g удовлетворительная точность в определении \bar{u} достигается при не слишком больших размерах кластера. Для определения величины n_ℓ табулировалось число атомов S на расстоянии от центрального атома не превышающем ρ . При этом $n_\ell = \langle 3S/4\pi\rho^3 \rangle$; усреднение производилось по первым трем координационным сферам. Вычисления проводились при различных температурах для двух значений r_c : ∞ и 2.5 (второе значение было принято в [2]). Здесь и далее значения величин даются в МД-единицах: расстояние – в r_0 , температура – в D_0 , σ_E – в D_0/r_0^2 .

Рассмотрим случай $r_c = \infty$, $T = 0.75$. Асимптотическое значение $\bar{u} = 5.838$ достигалось при $g > 300$; для концентрации атомов в ядре кластера было получено $n_\ell = 0.8$ (при $r_0 = 3.4 \times 10^{-8}$ см в обычных единицах $n_\ell = 2.04 \times 10^{22}$ см $^{-3}$, что в пределах точности моделирования совпадает с величиной 2.07×10^{22} см $^{-3}$ для реального аргона [5]). Численные результаты представлены на рис. 1. Видно, что они хорошо описываются интерполяционной формулой (5). Параметры σ_E и Ω в (5) варьировались для достижения наилучшего описания результатов численного моделирования. При $z = 11.15$ оказывается $\Omega = 0.79$, что типично для многих веществ [4]; асимптотическое значение $\sigma_E = \sigma(\infty) = 2.32$ практически достигается уже при $g = 100$. Отметим, что найденное значение существенно меньше полученного методом функционала плотности $\sigma_E = 2.75$ [3]. Результаты слабо зависят от величины z и в пределах точности численного моделирования при $T < 0.84$ не зависят от температуры.

При $r_c = 2.5$ аналогичные вычисления приводят к также не зависящему от температуры результату $\sigma_E = 1.82$, что согласуется с величиной 1.80, найденной в [2] с помощью определения тензора давления. Тот факт, что результаты вычислений, проведенных различными способами в рамках метода МД, практически совпадают, подтверждает надежность этого метода и результатов данной работы.

Оценим величину σ_F . Из того, что σ_E не зависит от температуры, следует $\sigma_F = \sigma_E - BT$, где $B = d\sigma_F/dT = \text{const}$. Как известно, критический индекс коэффициента поверхностного натяжения больше единицы [6]. Следовательно, $T_0 \equiv A/B < T_c$, где T_c – критическая температура. При $r_c = 2.5$, согласно [2], $T_0 = 1.04$, $T_c = 1.08$. Из результатов [3] следует, что $T_0 = 1.15$. Учитывая, что величины σ_F и T_0 в [3], по-видимому, завышены, примем для оценки $T_0 = 1.1$. Тогда из результатов данной работы следует, что $B = 2.11$, и в тройной точке реального аргона ($T = 0.704$ при $D_0 = 119.4$ К) получим $\sigma_F = 0.835$. В обычных единицах $\sigma_F = 11.9$ дин/см, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для реального аргона 11.46 [5] и 13.3 дин/см [7]. Результаты приведенных выше оценок являются указанием на то, что потенциал Леннард-Джонса 12-6 адекватно описывает термодинамические свойства реального аргона, по крайней мере, вблизи тройной точки.

-
- [1] Жуховицкий Д. И. // Изв. АН, сер. физическая. 1997. Т. 61. €7. С. 1692.
- [2] Nijmeijer M. J. P., Bakker A. F., Bruin C. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 6. P. 3789;
Haye M. J., Bruin C. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 1. P. 556.
- [3] Zeng X. C., Oxtoby D. W. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 6. P. 4472.
- [4] Zhukhovitskii D. I. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. N 6. P. 5076.
- [5] Варгафтик Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
- [6] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
- [7] Jasper J. J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 841.

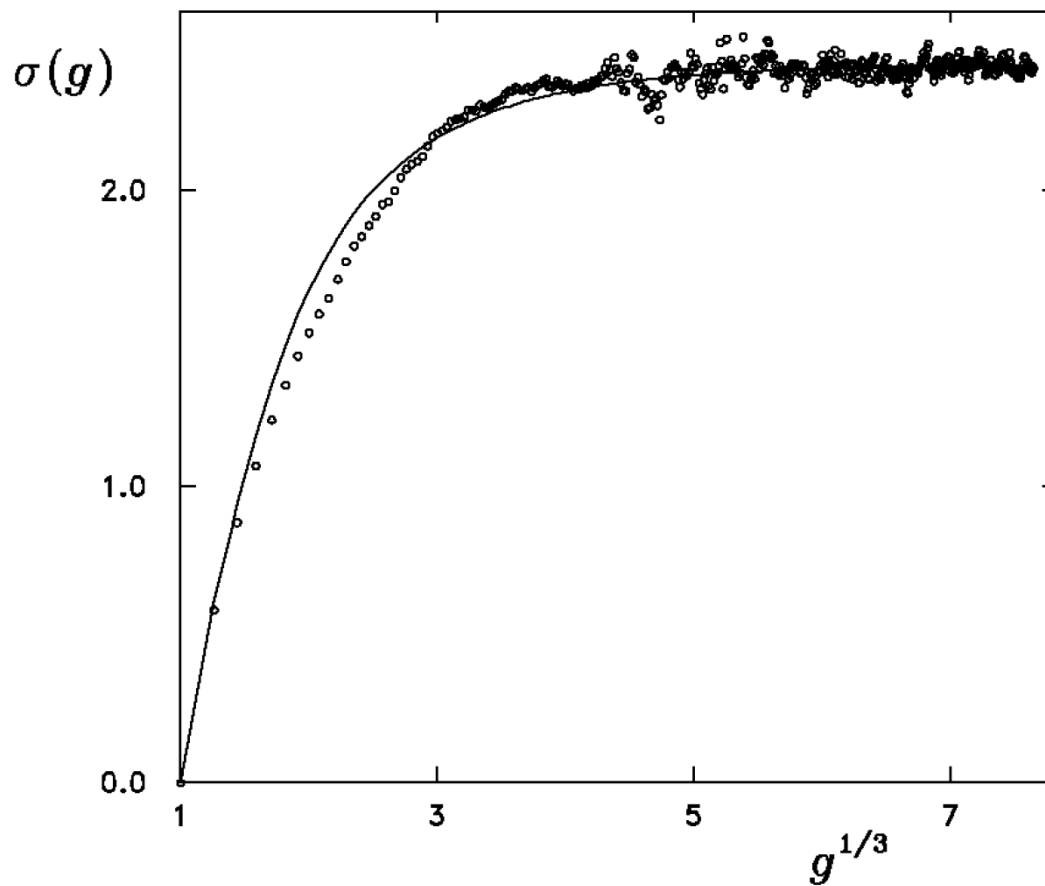


Рис. 1. Функция $\sigma(g)$ при $T = 0.75$. Кривая — расчет по формуле (5), точки — значения σ , соответствующие определенной в численном эксперименте потенциальной энергии кластера (формула (6)).