

ОБ ИСПАРЕНИИ ЖИДКОСТИ

С.И.Анисимов, В.В.Жаховский

*Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 17 декабря 1992 г.

Обсуждается механизм испарения, связанный с флуктуациями энергии связи атомов в поверхностном слое. Показано, что при таком механизме становится вероятным испарение кластеров, состоящих из нескольких атомов. Качественное рассмотрение подтверждается численным моделированием фазового перехода методом молекулярной динамики.

Испарение конденсированных тел традиционно описывается в учебниках как одночастичный процесс, состоящий в выходе наиболее быстрых атомов из потенциальной ямы, глубина которой равна средней энергии связи U_0 . В соответствии с этим представлением, поток испаренных атомов вычисляется как интеграл от величины nv_z (ось z направлена по нормали к границе фаз) по скорости v_z в пределах от минимальной величины $v_z^* = (2U_0/m)^{1/2}$ до бесконечности (например, ¹, стр.10–11). Эти представления являются, конечно, чрезмерно упрощенными. В действительности, для атомов, находящихся в поверхностном слое и вносящих основной вклад в испаренный поток, энергия связи U не является фиксированной величиной, а зависит от структуры ближайшего окружения данного атома. Она равна U_0 только по порядку величины. При этом важно следующее обстоятельство. Поверхностный атом, имеющий энергию связи U , должен до выхода в газовую фазу совершить в среднем $\exp(U/kT)$ колебаний, то есть оставаться в связанном состоянии время порядка $\nu^{-1}\exp(U/kT)$, где ν – частота порядка дебаевской. Ясно что при температурах $kT \ll U$ это время много больше времени перестройки ближайшего окружения поверхностного атома, иными словами – характерного времени изменения самой энергии связи U . Таким образом, процесс испарения является коллективным. Вследствие флуктуаций энергии связи, в поверхностном слое образуются атомы или группы атомов, для отрыва которых достаточно энергии порядка средней тепловой и время жизни которых в связанном состоянии порядка ν^{-1} . Эти атомы и определяют величину испаренного потока. Если принять описанный механизм перехода атомов из конденсированной фазы в газовую, то сам собой отпадает неоднократно обсуждавшийся в литературе, но так и не решенный сложный вопрос о формировании высокоэнергетического "хвоста" максвелловского распределения атомов в поверхностном слое.

Посмотрим теперь на флуктуации энергии связи поверхностных атомов с макроскопической точки зрения. Граница раздела между жидкостью и паром в действительности не является ни плоской, ни стационарной. Длинноволновые возмущения границы представляют собой известные капиллярные волны с законом дисперсии $\omega^2 = \sigma k^3/\rho$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения. На участках границы, выпуклостью обращенных в сторону газовой фазы, энергия связи уменьшается на величину порядка σkV , где V – объем, приходящийся на один атом. Эта величина становится сравнимой с U_0 при длинах волн порядка межатомного расстояния. Для таких волн макроскопическое описание, разумеется, некорректно. Однако при качественном обсуждении

механизма испарения удобно представлять себе, что на границе фаз (толщина которой вдали от критической точки порядка межатомных расстояний) возбуждены волны, спектр которых простирается вплоть до длин волн, сравнимых с толщиной границы. Взаимодействие таких поверхностных мод ведет к сложному стохастическому изменению формы границы со временем – своеобразной поверхностной турбулентности. При таком движении за счет коротковолновых мод образуются участки границы с большой локальной кривизной, вносящие значительный вклад в поток испаренных атомов. Заметим, что при длинах волн, в несколько раз превышающих межатомные расстояния, движения нескольких атомов в волне коррелированы, поэтому, наряду с испарением отдельных атомов, можно ожидать отрыва от поверхности небольших их групп – кластеров.

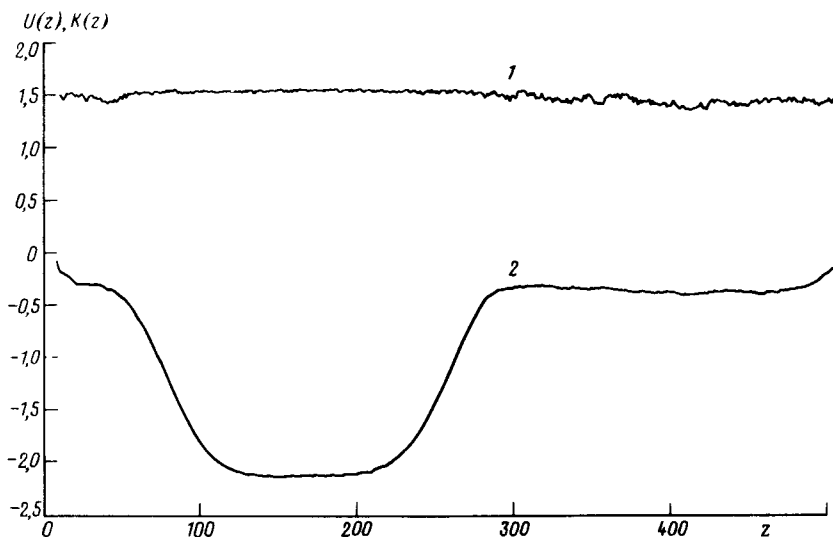


Рис.1. Средняя в плоскости (x, y) кинетическая (кривая 1) и потенциальная (кривая 2) энергии в зависимости от координаты z

Изложенные выше простые качественные соображения были подтверждены численным моделированием процесса испарения, выполненным методом молекулярной динамики. Расчеты были проведены для системы из 8000 частиц с потенциалом взаимодействия Ленарда-Джонса (6-12). Параметры потенциала приближенно соответствуют взаимодействию атомов аргона. На систему налагались периодические граничные условия в плоскости (x, y) с периодом около $20d$, где d – среднее межатомное расстояние. Расчеты производились как для замкнутого объема с фиксированным числом частиц, так и для условий, когда атомы могли покинуть счетную область. Результаты расчетов показывают, что локальная толщина межфазной границы в несколько раз меньше средней толщины переходного слоя между жидкостью и газом (усреднение выполнялось по сечениям расчетной области, перпендикулярным оси z). Таким образом, поверхностный слой неоднороден. В нем возбуждены колебания с характерным масштабом порядка нескольких межатомных расстояний. Механизм возбуждения таких движений качественно может быть аналогичен механизму

неустойчивости плоского фронта испарения, обсуждавшемуся в работе ².

Обсудим некоторые результаты расчетов. На рис.1 приведена зависимость от координаты z усредненной в плоскости (x, y) потенциальной и кинетической энергий, рассчитанных на один атом. Температура была достаточно высокой и составляла 0,77 от термодинамической критической температуры аргона. Усредненная толщина переходного слоя равна в этих условиях примерно $8d$. В расчетах хорошо видно, что от поверхности иногда отрываются достаточно большие (порядка десятка атомов) кластеры, которые обычно находятся в колебательно возбужденном состоянии и распадаются в газовой фазе на более мелкие. Число "геометрических" кластеров, определяемых как группы близко расположенных атомов, вблизи поверхности значительно больше числа устойчивых, обладающих отрицательной полной энергией в системе координат, связанной с центром тяжести кластера.

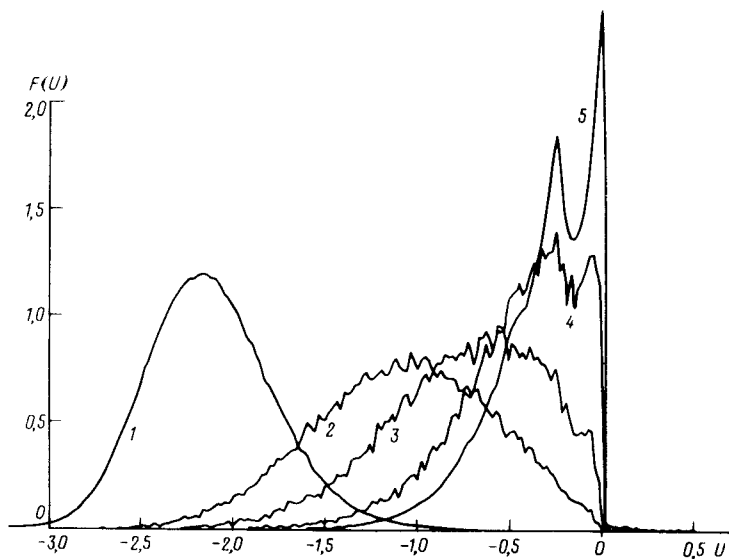


Рис.2. Нормированные плотности вероятности потенциальной энергии в жидкости (кривая 1), газе (кривая 5) и переходном слое (кривые 2 - 4). На кривой 4 можно видеть зарождение кластеров в переходном слое

Приведем еще полученную в расчетах нормированную плотность вероятности для потенциальной энергии, рассчитанной на один атом, в жидкости (рис.2, кривая 1), газе (кривая 5) и в переходном слое (кривые 2 - 4). Энергия усреднялась по слою толщиной порядка $0,2d$ в плоскости (x, y) . В газовой фазе распределение потенциальной энергии обнаруживает ряд характерных особенностей, связанных с образованием двухатомных и более крупных кластеров. Распределение потенциальной энергии для газа имеет выраженный "хвост" в сторону отрицательных энергий. Средняя потенциальная энергия на атом в газе отрицательна (это видно также на рис.1). В переходном слое, как следует из рис.2, разброс в энергии связи растет по мере уменьшения средней плотности. Наблюдаемые немонотонности в распределении указывают на зарождение кластеров в поверхностном слое.

Более полное изложение результатов и методики расчетов будет дано в подробной статье.

Авторы благодарны А.М.Дыхне, А.З.Паташинскому, Л.П.Питаевскому и И.З.Фишеру за обсуждение многочисленных вопросов, связанных с настоящей работой.

-
1. Я.И.Френкель. Собрание избранных трудов. Том III, Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд. АН СССР 1959.
 2. S.I.Anisimov , M.I.Tribel'skii. Sov. Sci. Rev. Sec. A. (Phys. Rev.) Ed. I.M.Khalatnikov. **8**, 269 (1987).