

УДК 536;538.9

О ПРОЯВЛЕНИИ СПИНОДАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–ПАР ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ НАНОСЕКУНДНОГО ИСПАРЕНИЯ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ

А. А. Самохин¹, П. А. Пивоваров^{1,2}

В рамках континуального подхода анализируются недавние результаты молекулярно-динамического моделирования наносекундного испарения тонкой жидкой пленки. Проведенный анализ демонстрирует значительное возрастание теплопроводности в максимуме температуры пленки перед началом ее взрывного распада, что свидетельствует о близости достигаемой температуры предельного перегрева к спинодали.

Ключевые слова: спинодаль, температура предельного перегрева.

Понятие спинодали хорошо известно на примере уравнения состояния жидкости и пара типа Ван-дер-Ваальса, где эта кривая на плоскости термодинамических переменных представляет собой линию особенностей (сингулярностей), в частности, для теплоемкости перегретой метастабильной жидкости [1, 2]. Перегретая метастабильная жидкость имеет конечное время жизни относительно процесса появления гетерогенных неустойчивых флуктуаций – зародышей паровой фазы, что приводит к взрывному распаду исходной однородной метастабильной фазы [2]. По этой причине уже давно (см., напр., [3] и цитированную там литературу) возник вопрос о том, возможно ли, с учетом неизбежности взрывного распада, такое приближение к спинодали, когда ее сингулярности становятся заметными в однородной метастабильной фазе еще до начала взрывного процесса? Нам неизвестны какие-либо эксперименты, из которых бы следовал определенный ответ на этот вопрос. В то же время новая информация по данной проблеме может быть получена при континуальном анализе недавних результатов [4] молекулярно-динамического моделирования наносекундного испарения тонкой жидкой пленки толщиной $2l = 50$ nm. Проведение такого анализа является целью данной работы.

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва ул. Вавилова, 38; e-mail: asam40@mail.ru.

² НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

В рамках континуального подхода квазистационарное состояние испаряемой пленки под действием внешнего источника энергии с объемной мощностью W определяется уравнением теплопроводности

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0 = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + W, \quad (1)$$

где x – расстояние от середины пленки, κ обозначает коэффициент теплопроводности, $W = q\rho$, где ρ – плотность, а q есть скорость энерговыделения на единицу массы, которая предполагается заданной константой. Отличие данного состояния (1) от полностью стационарного определяется наличием потока испаряемого вещества, т.е. подвижностью фронта испарения, которое здесь не учитывается. Испарительное охлаждение, которое компенсирует выделяемую в пленке мощность, приводит к отличному от нуля температурному градиенту на поверхности пленки и выпуклому профилю температуры в пленке с максимумом T_0 в ее середине. Интегрирование в (1) по малому интервалу вблизи $x = 0$ дает выражение для теплопроводности в области температурного максимума:

$$\kappa_0 = \frac{q\rho_0 l^2}{2T_0 a_2}, \quad T_0 = T(0), \quad \rho_0 = \rho(0), \quad a_2 = -\frac{l^2}{2} \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2)$$

При получении (2) с учетом симметрии задачи предполагается, что низшая степень x в выражении для T является квадратичной. В соответствии с этим $T(x)$ представляется далее в виде степенного ряда по четным степеням x

$$T = T_0 \left(1 - \sum_{i=2}^{2k} a_i \left(\frac{x}{l} \right)^i \right), \quad i = 2, 4, \dots, 2k. \quad (3)$$

Для теплопроводности вблизи поверхности пленки из (1) получаем соотношение:

$$\kappa_S = -\frac{q \int_0^l \rho dx}{T'_S}, \quad (4)$$

которое в данном квазистационарном случае совпадает с законом сохранения энергии.

Отношение теплопроводностей (2) и (4) с учетом (3) можно записать в виде:

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_S} = -\frac{\rho_0 l^2 T'_S}{2T_0 a_2 \int_0^l \rho dx} = \frac{l \rho_0}{2a_2 \int_0^l \rho dx} \sum_{i=0}^k i a_i, \quad T'_S = \partial T_S / \partial x. \quad (5)$$

При значении $k = 1$ (полином второй степени), когда κ и ρ постоянны, отношение (5) равно единице, а сумма $2\Delta T + lT'_S = 0$. При $k = 2$ (полином четвертой степени) из (1), (2) и (5) следует:

$$a_2 = -\frac{4\Delta T + lT'_S}{2T_0}, \quad a_4 = -\frac{2\Delta T + lT'_S}{2T_0}, \quad (6)$$

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_S} = -\frac{\rho_0 l^2 T'_S}{(4\Delta T + lT'_S) \int_0^l \rho dx}. \quad (7)$$

Из формулы (7) видно, что в данном приближении отношение коэффициентов теплопроводности зависит, в основном, от формы температурного профиля, характеризуемого градиентом температуры (отрицательным в данном случае) на поверхности пленки и величиной температурного максимума относительно температуры поверхности. Поскольку слагаемые в круглых скобках в знаменателе формулы (7) имеют разные знаки, их компенсация и перекомпенсация приводит к сингулярности и смене знака в отношении (7). В то же время в рассматриваемой задаче [4] относительное превышение интеграла $\int \rho dx$ над произведением $l\rho_0$ перед началом взрывного вскипания сравнительно невелико (порядка 30%).

Используя формулу (7) и данные работы [4] для параметров температурного профиля lT'_S , ΔT и T_0 при скоростях нагрева 2 К/пс в момент 280 пс после начала нагрева и 4 К/пс в момент 240 пс, получаем соответственно:

$$lT'_S = -46830 \text{ К}, \quad 4\Delta T = 8847 \text{ К}, \quad T_0 = 6630 \text{ К}, \quad \kappa_0/\kappa_S = -1.76, \quad (8)$$

$$lT'_S = -53155 \text{ К}, \quad 4\Delta T = 11600 \text{ К}, \quad T_0 = 7063 \text{ К}, \quad \kappa_0/\kappa_S = -1.83. \quad (9)$$

Отрицательные значения отношения теплопроводностей в формулах (8), (9) означают, что в этих случаях рассматриваемая система формально находится внутри области абсолютной термодинамической неустойчивости, которая характеризуется нарастанием флуктуаций термодинамических параметров вещества. В непрерывных уравнениях состояния, например, типа Ван-дер-Ваальса, эта область ограничена спинодалью, которая отделяет ее от области метастабильных состояний и является линией особенностей термодинамических параметров.

Однако выбор полинома четвертой степени для описания температурного профиля, т.е. использование в (6), (7) всего двух констант для его координатной зависимости, является слишком жестким ограничением.

Рассмотрим теперь аппроксимацию температурного профиля полиномом шестой степени, используя для этого численные значения температурного распределения, полученные в [4]. Аппроксимация осуществлялась методом наименьших квадратов с числом итераций 10000, с относительной погрешностью 0.001 и допустимым отклонением значений в 5% (пакет Solver, поиск решений для MSExcel).

Для отношения теплопроводностей в случае 2 и 4 К/пс и времен 240 пс и 280 пс получаем соответственно вместо (8) и (9)

$$T_0 = 6640 \text{ К}, a_2 = 0.169523, a_4 = -0.3103258, a_6 = 0.318249308, \kappa_0/\kappa_S = 4.94, \quad (10)$$

$$T_0 = 6925 \text{ К}, a_2 = 0.174011, a_4 = -0.2966999, a_6 = 0.420521493, \kappa_0/\kappa_S = 7.42. \quad (11)$$

При использовании в аппроксимации температурного профиля полинома восьмой степени получаем аналогично:

$$T_0 = 6603 \text{ К}, a_2 = 0.0038, a_4 = 0.237, a_6 = 0.335 \cdot 10^{-3},$$

$$a_8 = 0.0552 \cdot 10^{-3}, \kappa_0/\kappa_S = 70.5, \quad (12)$$

$$T_0 = 6831 \text{ К}, a_2 = 0.009, a_4 = 0.023, a_6 = 0.157, a_8 = 0.075, \kappa_0/\kappa_S = 139.8. \quad (13)$$

Тот факт, что каждое из отношений (10)–(13) оказывается больше единицы, причем отношения (9) и (11) превышают (8) и (10) соответственно, свидетельствует о значительном возрастании теплопроводности метастабильной жидкости по мере приближения к температуре предельного перегрева, т.е. спинодальные особенности успевают проявиться еще до начала взрывного вскипания сильно перегретой метастабильной жидкости в наносекундном режиме ее нагрева.

Отметим, что приведенные численные оценки (8)–(13) носят скорее качественный, чем количественный характер, поскольку использование континуального подхода в рассматриваемых условиях находится на пределе его применимости. Температурный градиент на поверхности пленки формируется на расстояниях, которые уже приближаются к межатомным. Разброс численных значений величины κ_0/κ_S обусловлен также повышенной ролью флуктуаций рассматриваемых метастабильных состояний жидкости вблизи температуры ее предельного перегрева. Для определения статистически более

точных значений этих величин требуется использование более полного набора численных результатов молекулярно-динамического моделирования при различных скоростях нагрева в рассматриваемом диапазоне скоростей энерговклада.

Полученные результаты, демонстрирующие значительное возрастание теплопроводности перегретой метастабильной жидкости перед началом ее взрывного распада в наносекундном режиме нагрева, означают близость достигаемой температуры предельного перегрева к спинодали как линии особенностей теплофизических параметров. Предложенный здесь подход открывает новые возможности для исследования свойств вещества в экстремально неравновесных фазовых состояниях.

Авторы выражают благодарность В. И. Мажукину и А. В. Шапранову за полезные обсуждения и предоставление дополнительной информации о результатах [4].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 13-02-01129) и поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, Часть 1, 3-е изд.* (М., Наука, 1976).
- [2] В. П. Скрипов, *Метастабильная жидкость* (М., Наука, 1972).
- [3] А. А. Самохин, Труды ИОФ РАН **13**, 3 (1988).
- [4] V. I. Mazhukin, A. V. Shapranov, A. A. Samokhin, and A. Yu. Ivochkin, *Mathematica Montisnigri* **27**, 65 (2013).

Поступила в редакцию 25 мая 2015 г.