

01

## Анизотропный спиноподальный распад полярного диэлектрика в сильном электрическом поле: метод молекулярной динамики

© Д.И. Карпов, А.Л. Куперштох

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск  
E-mail: karpov@hydro.nsc.ru

Поступило в Редакцию 2 декабря 2008 г.

Методом молекулярной динамики исследовано поведение однокомпонентной первоначально однофазной диэлектрической среды, представляющей собой двумерную систему дипольных молекул, после приложения однородного электрического поля. Показано, что под действием электрических сил однородная среда анизотропным образом может распадаться на две фазы — жидкую и газообразную. В двумерной модели фазы образуют полосы, вытянутые вдоль направления электрического поля.

PACS: 77.22.Jp, 83.10.Rs, 64.70.F-, 47.20.Hw

Известно, что при нелинейной зависимости диэлектрической проницаемости вещества от плотности воздействие электрического поля вызывает изменение критической температуры вещества [1]. При этом уравнение спиноподали при наличии поля имеет вид [2,3]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{E^2 \rho}{8\pi} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2}\right)_T, \quad (1)$$

где  $P$  — давление,  $\rho$  — плотность,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $E$  — макроскопическая локальная напряженность электрического поля в среде. Из (1) следует, что однофазная система в устойчивом состоянии вблизи кривой сосуществования может потерять устойчивость к возмущениям плотности и распасться на жидкость и пар при приложении достаточно сильного электрического поля.

Аналогичное явление распада в электрическом поле было обнаружено в бинарных смесях жидких диэлектриков. В однородном поле смеси

ряда жидкостей разделяются на компоненты, если  $E^2(\partial^2\varepsilon/\partial\phi^2)_T > 0$ , где  $\phi$  — относительная концентрация одного из компонентов системы [4]. В неоднородных же полях экспериментально зарегистрировано расслоение смеси на компоненты по другому механизму — диэлектрик с большим  $\varepsilon$  втягивался в область высокого поля [5].

В работе [6] методами термодинамики было показано, что электрическое поле должно влиять на размеры зародышей новой фазы — капель жидкости в пересыщенном паре и пузырьков в перегретой жидкости. Однако авторы рассматривали только сферически симметричные зародыши новой фазы, что не всегда справедливо.

В [2,3] при моделировании электрогидродинамических течений в жидких диэлектриках методом решеточного уравнения Больцмана было показано, что в экстремально сильных электрических полях  $E \sim 10\text{--}100\text{ MV/cm}$  спиноподобный распад происходит анизотропным образом. Паровая фаза в жидкости формируется в виде каналов, вытянутых вдоль направления электрического поля. В [2,3] была высказана гипотеза о том, что при пробое жидких диэлектриков именно анизотропный спиноподобный распад играет роль ключевого механизма, который приводит к образованию первичных каналов быстрых струй в первоначально однородной жидкости.

В рамках модели сплошной среды граница раздела двух фаз либо заменяется бесконечно тонкой поверхностью, либо „размывается“ на несколько шагов расчетной сетки (в численных методах). В последнем случае толщина границы значительно превышает размеры физически тонкого межфазного слоя. Поэтому кинетика фазового перехода не может быть исследована детально. Однако на начальных этапах развития фазового перехода именно граница раздела фаз играет определяющую роль. Наиболее адекватным в этих условиях является моделирование процессов в конденсированной среде методом молекулярной динамики (МД) [7,8].

В настоящей работе метод молекулярной динамики реализован для ансамбля дипольных молекул в электрическом поле. Исследовалось поведение однокомпонентной первоначально однофазной плотной диэлектрической среды и ее распад на фазы после включения однородного экстремально большого электрического поля. Молекулы моделировались круглыми частицами с закрепленными на них симметрично относительно центра зарядами  $+q$  и  $-q$ . Для упрощения расчетов реализована двумерная модель. Парное взаимодействие между

молекулами описывалось потенциалом Леннарда–Джонса

$$U_S = 4e_0 \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (2)$$

где  $e_0$  и  $\sigma = 1.782r_0$  — параметры. Здесь  $r_0$  — характерный радиус молекулы, равный половине расстояния, соответствующего минимуму потенциальной энергии (2). Момент инерции молекулы принимался равным  $I = mr_0^2/2$ , где  $m$  — масса молекулы. Расстояние между зарядами молекулы было выбрано равным  $r_0$ .

Кинетическая энергия каждой молекулы включала в себя энергию поступательного движения  $E_T$  и энергию вращения  $E_R$ . Полная потенциальная энергия молекулы имеет вид

$$U = U_S + U_D + U_E + U_B, \quad (3)$$

где  $U_S$  — потенциальная энергия (2), описывающая симметричную часть взаимодействия частиц,  $U_D$  — потенциальная энергия электрического взаимодействия молекул, обусловленная наличием у них постоянного дипольного момента,  $U_E$  — потенциальная энергия диполя в электрическом поле электродов,  $U_B = \kappa/r^{12}$  — отталкивающий потенциал, обеспечивающий упругое отражение молекул от стенок области МД моделирования.

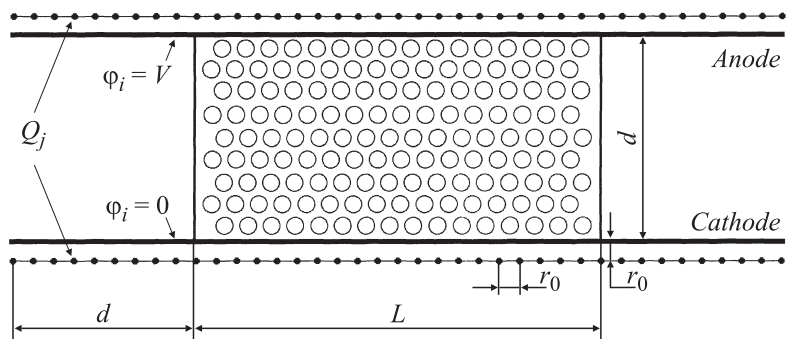
Считалось, что собственный дипольный момент молекул много больше индуцированного момента. Поэтому дополнительная поляризация молекулы под действием электрического поля не учитывалась. Приняв, что потенциальная энергия взаимодействия  $U_{\alpha\beta}$  одного из двумерных зарядов  $q_\alpha$  диполя  $A$  и одного из двумерных зарядов  $q_\beta$  диполя  $B$  равна нулю, когда расстояние между ними равно  $r_0$ , получаем

$$U_{\alpha\beta} = 2q_\alpha q_\beta (\ln r_{\alpha\beta} - \ln r_0). \quad (4)$$

Тогда потенциальная энергия электрического взаимодействия двух одинаковых дипольных молекул друг с другом для двумерной модели равна

$$\begin{aligned} U_D &= U_{++} + U_{+-} + U_{-+} + U_{--} \\ &= 2q^2 (\ln(r_{++}) - \ln(r_{+-}) - \ln(r_{-+}) + \ln(r_{--})). \end{aligned} \quad (5)$$

Для определения действующих на молекулу моментов сил электрические силы вычислялись для каждой пары зарядов молекул согласно



**Рис. 1.** Геометрия электродов, область моделирования и расположение фиктивных зарядов  $Q_j$ .

$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = -\nabla U_{\alpha\beta}$ . Суммарный момент всех действующих на молекулу сил  $\mathbf{M}$  вычислялся относительно центра этой молекулы с учетом действия зарядов на электродах (внешнего поля).

Положения  $\mathbf{r}_i$ , скорости  $\mathbf{v}_i$ , углы поворота  $\varphi_i$  и угловые скорости  $\omega_i$  всех молекул на каждом временном шаге рассчитывались с использованием алгоритма Верле в скоростной форме. Шаг по времени был постоянным в течение каждого расчета и выбирался таким образом, чтобы обеспечить выполнение закона сохранения полной энергии системы на протяжении всего расчета с относительной погрешностью менее  $10^{-3}$ .

Эволюция ансамбля дипольных молекул исследовалась в однородном электрическом поле между двумя параллельными электродами (рис. 1). Область МД моделирования представляла собой полосу шириной  $d$  и длиной  $L$ . Верхний электрод соответствовал аноду, нижний — катоду.

Для расчета электростатических сил использовался метод граничных элементов (Boundary Element Method) [9,10]. В этом методе вместо поверхностного распределения электрических зарядов на электродах подбирается такое распределение „фиктивных“ зарядов непосредственно за границами области МД моделирования, при котором распределение поля аппроксимируется с достаточной точностью. Заметим, что эти заряды не являются изображениями каких-либо реальных зарядов из

области моделирования. Электрическое поле в любой точке расчетной области в каждый момент времени представляло собой суперпозицию двух величин — суммарного поля зарядов молекул и поля зарядов „электродов“.

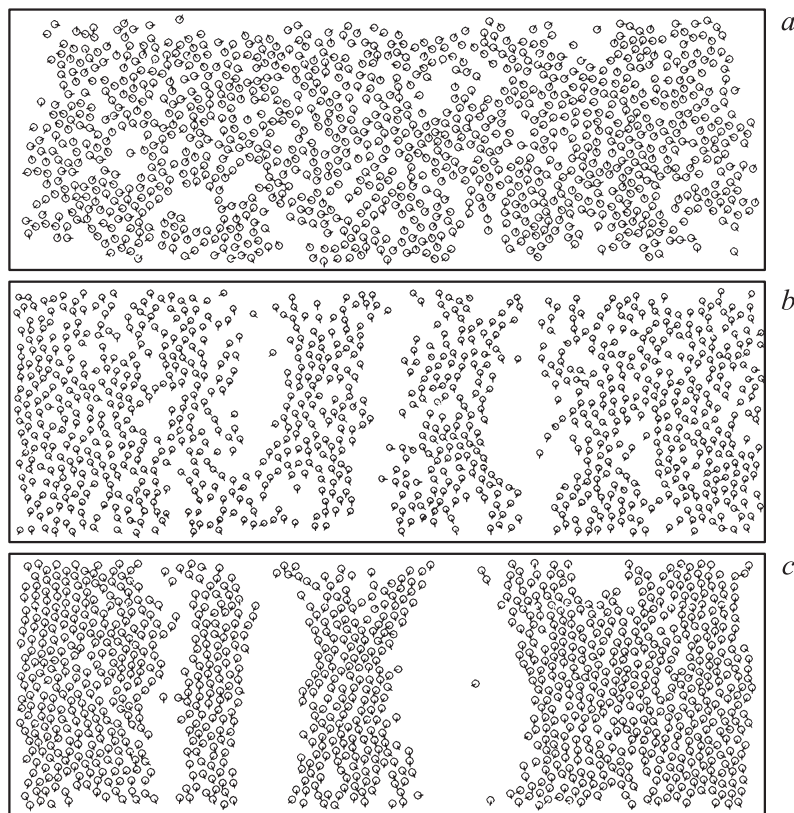
В настоящей работе  $K$  фиктивных „точечных“ электрических зарядов  $Q_j$  располагались с шагом  $r_0$  вдоль двух линий за анодом и катодом на расстоянии  $r_0$  от соответствующего электрода (рис. 1). При этом с хорошей точностью обеспечиваются однородность поля в области МД моделирования и эквипотенциальность электродов.

Значения фиктивных зарядов рассчитывались таким образом, чтобы для конечного числа контрольных точек на поверхностях электродов потенциал  $\varphi_i$  был равен нулю для катода и  $\varphi_i = V$  для анода. Контрольные точки были расположены на обоих электродах с постоянным шагом  $r_0$ . Для двумерной модели полный потенциал  $\varphi_i$ , создаваемый полями всех  $2N$  зарядов молекул  $q_j$  и всеми фиктивными зарядами  $Q_j$  в  $i$ -й точке электрода, отстоящей от этих зарядов на расстояниях  $\tilde{r}_{ij}$  и  $r_{ij}$  соответственно, равен

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^K 2 \ln(r_{ij}) Q_j + \sum_{j=1}^{2N} 2 \ln(\tilde{r}_{ij}) q_j. \quad (6)$$

Для однозначной разрешимости системы уравнений (6) относительно неизвестных  $Q_j$  количество контрольных точек на электродах должно быть равно числу фиктивных зарядов  $K$ . При отсутствии вещества в межэлектродном промежутке электрическое поле является однородным. В этом случае относительная погрешность расчета поля в центральном сечении области МД моделирования была лучше  $3 \cdot 10^{-5}$ , а на ее краях — менее 1%.

В качестве единиц расстояния, массы и энергии взяты  $r_0$ ,  $m$  и  $\epsilon_0$ . МД моделирование проводилось в области размерами  $141 \times 50$  для  $N = 1080$  молекул. Система релаксировала к состоянию термодинамического равновесия за  $\sim 20\,000$  шагов по времени. При этом для энергий поступательного  $\langle E_T \rangle$  и вращательного  $\langle E_R \rangle$  движений устанавливались средние значения, так что  $\langle E_T \rangle = 2 \langle E_R \rangle$  в соответствии с числом степеней свободы в двумерном случае. При этом распределение молекул по скоростям становилось приближенно-максвелловским с соответствующей безразмерной температурой  $T$ . Типичная конфигурация молекул перед включением поля показана на рис. 2, *a*.



**Рис. 2.** Типичное распределение молекул по пространству между электродами в отсутствие электрического поля при  $T = 0.7$  (a). Анизотропный распад на фазы в сильном электрическом поле (b, c).  $T = 0.7$ ,  $t = 70777$  (b).  $T = 0.5$ ,  $t = 118360$  (c).  $V = 30$ .

Максимальный нагрев диэлектрика за счет совершаемой электрическим полем работы по изменению средней ориентации диполей (электрокалорический эффект) в случае наносекундного импульсного пробоя, по оценкам, может достигать десятков градусов, и температура остается меньше критической. Считалось, что нагрев вещества вследствие включения электрического поля уже произошел, и далее моделирование проводилось для изотермического случая.

При относительно высокой температуре  $T = 0.7$  первоначальное равновесное состояние соответствовало плотному газу (рис. 2, *a*). Под действием электрического поля дипольные молекулы ориентировались преимущественно вдоль напряженности поля. Взаимодействие между диполями приводило как к образованию вытянутых вдоль поля цепочек молекул, так и к агрегации отдельных диполей и целых цепочек в перпендикулярном полю направлению (рис. 2, *b*). В результате в веществе возникали вытянутые вдоль поля области уплотнения (жидкая фаза), разделенные относительно разреженными областями (паровая фаза). Со временем некоторые области с низкой плотностью исчезали, а в областях высокой плотности формировались новые разрывы. Такая динамика объясняется, по-видимому, распространением в веществе волн сжатия и разрежения, возникающих в результате действия объемных электрических сил. При относительно низкой температуре  $T = 0.5$ , когда начальное состояние соответствовало жидкости, эффект анизотропного разделения фаз наблюдался более отчетливо (рис. 2, *c*). При этом в жидкости образовывались паровые каналы, что соответствует результатам [2,3].

Очевидно, что результаты, полученные при двумерном моделировании, качественно будут верными и для трехмерного случая. Интересно сопоставить значения поля, при которых наблюдалось разделение фаз при моделировании, с реальными локальными полями, при которых происходит пробой жидкого диэлектрика. При  $T = 0.7$  минимальная напряженность поля электродов, при которой в расчетах происходил анизотропный распад, в безразмерных единицах двумерной модели соответствует  $\tilde{E} = Er_0/2q = 0.062$ . В экспериментах по импульсному электрическому пробую локальная напряженность макроскопического поля в месте пробоя достигала  $E = 20 \text{ MV/cm}$  [11], что соответствует безразмерному полю  $\tilde{E} = El^3/p \sim 0.04$  при дипольном моменте молекулы водяного пара  $p = 6.1 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  и характерном расстоянии между зарядами  $l = 10^{-10} \text{ m}$ . Имеет место удовлетворительное согласие между МД-моделированием и экспериментом, особенно, если иметь в виду приближенность двумерной модели.

Таким образом, методом молекулярной динамики показано, что при достаточно высокой напряженности поля однородная среда, действительно, распадается под действием электрических сил на анизотропную двухфазную систему паровых каналов в жидкости (или жидких нитей в паре).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-08-01006, 09-08-00637).

## Список литературы

- [1] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматгиз, 1959. 532 с.
- [2] *Куперштох А.Л., Медведев Д.А.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 14. С. 72–80.
- [3] *Kupershtokh A.L., Medvedev D.A.* // Phys. Rev. E. 2006. V. 74. N 2. P. 021505(1–5).
- [4] *Debye P., Kleboth K.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 32. N 9. P. 3155–3162.
- [5] *Tsori Y., Tournilhac F., Leibler L.* // Nature. 2004. V. 430. P. 544–547.
- [6] *Vorob'ev V.S., Malysenko S.P., Petrin A.B.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 257–266.
- [7] *Байдаков В.Г.* // Докл. Академии наук. 2004. Т. 394. № 2. С. 174–182.
- [8] *Куксин А.Ю., Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* // ТВТ. 2007. Т. 45. № 1. С. 43–55.
- [9] *Bamji S.S., Bulinski A.T., Prasad K.M.* // IEEE Trans. Elec. Insul. 1993. V. 28. N 3. P. 420–424.
- [10] *Sacha G.M., Sahagun E., Saenz J.J.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 024310(1–4).
- [11] *An W., Baumung K., Bluhm H.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 053302(1–10).