

УДК 532.6

## КВАЗИТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К НАХОЖДЕНИЮ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СМАЧИВАЮЩИХ СЛОЯХ НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ\*

**В.В. Зубков**

Тверской государственной университет,  
кафедра теоретической физики

Предложен новый подход к термодинамике смачивающих слоев, основывающийся на методе функционала плотности. Отличительная особенность данного подхода связана с введением в рассмотрение средней плотности пленки, что позволяет избежать необходимости решения интегрального уравнения для плотности. На основе предложенного метода изучена зависимость средней плотности от толщины смачивающего слоя на примере леннард-джонсовской системы. Кроме того, рассчитаны изотермы расклинивающего давления для смачивающих слоев неполярной жидкости на высоко- и низкоэнергетических поверхностях.

**Введение.** Смачивающие слои на поверхности твердого тела играют большую роль в ряде физико-химических и технологических процессов. Вместе с тем они могут использоваться для получения твердых тонких пленок, перспективных для применения в нанoeлектронике и других областях нанотехнологии.

В основе термодинамики смачивающих слоев лежит открытое Б.В. Дерягиным понятие расклинивающего давления [1; 2]. К настоящему времени обнаружено экспериментально и исследовано теоретически несколько составляющих расклинивающего давления, в том числе дисперсионная составляющая. Начиная с Б.В. Дерягина при рассмотрении указанной составляющей предпочтение было отдано использованию макроскопической теории ван-дер-ваальсовских сил, которая не учитывает непосредственно атомно-молекулярную структуру вещества. Вместе с тем рядом исследователей, в том числе Г.А. Мартыновым [3], при теоретической интерпретации расклинивающего давления вполне успешно использовалась молекулярно-статистическая теория. Однако, поскольку до сегодняшнего дня проблема нахождения термодинамических свойств веществ и гетерогенных систем по заданному потенциалу межмолекулярного взаимодействия еще далека до практического решения, разработка методов прогнозирования структуры и термодинамических характеристик смачивающих слоев по заданному потенциалу межмолекулярного взаимодействия сохраняет свою актуальность.

В [4] проблема нахождения изотермы расклинивающего давления в смачивающих слоях неполярных жидкостей решалась нами на основе

---

\* Работа выполнена под руководством доктора физ.-мат. наук, профессора В.М. Самсонова.

термодинамической теории возмущений (ТТВ), т.е. подхода, заложенного Л.М. Щербаковым и развитого затем А.Р. Новоселовым [5], а также В.М. Самсоновым совместно с А.В. Лебедевым, А.Н. Базулевым и Н.Ю. Сдобняковым [6–8] применительно к расчету избыточной свободной энергии малых объектов. Вместе с тем ТТВ имеет ряд слабых мест: 1) этот подход не позволяет находить структурные характеристики малого объекта, например локальную плотность; 2) большие затруднения вызывает корректная оценка члена второго порядка в разложении для свободной энергии; 3) в ряде интересных с практической точки зрения случаев (например, при переходе к бинарным системам) этот подход представляется неприменимым.

В связи с этим мы решили обратиться к альтернативным подходам, в том числе к методу среднего поля [9], а также к методу функционала плотности. Ранее этот подход был развит Т.В. Быковым и А.К. Щекиным применительно к проблеме нахождения распределения плотности и поверхностного натяжения малой капли жидкости [10; 11].

**Методика исследования.** Как и в обычном варианте метода функционала плотности (МФП) [10–12], будем исходить из выражения для энергии Гиббса однокомпонентной системы «жидкость–пар», известного в статистической термодинамике [13], и найдем для нее энергию Гельмгольца. Дополнительно предлагаем, что парный потенциал взаимодействия  $\Phi(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$  может быть представлен в виде суммы  $\Phi = \Phi^{(1)} + \alpha\Phi^{(2)}$  сильного потенциала сил отталкивания  $\Phi^{(1)}$  и слабого потенциала сил притяжения (возмущения)  $\Phi^{(2)}$ . Тогда, используя термодинамическую теорию возмущений, свободную энергию можно записать в следующем виде:

$$F = F_1 + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint \Phi^{(2)}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' s, \quad (1)$$

где  $F_1$  отвечает свободной энергии системы с потенциалом  $\Phi^{(1)}$ , а  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – двухчастичная функция распределения, которую можно представить в следующем виде:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2)$$

Здесь  $g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – радиальная функция распределения,  $\rho(\mathbf{r})$  – плотность системы (профиль плотности), т.е. число частиц в единице объема.

В соответствии с МФП, большой потенциал также рассматривается в качестве функционала плотности системы

$$\Omega(\rho) = F_1(\rho) + \frac{1}{2} \int_0^1 d\alpha \iint \Phi^{(2)}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}' + \int u_{ext} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3)$$

Здесь введена плотность потенциала внешнего поля  $u_{ext}$ .

Для большого канонического ансамбля равновесный профиль плотности определяется условием

$$\frac{\delta\Omega(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (4)$$

Оно в общем случае приведет к интегральному уравнению, решением которого и является локальная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ . В этом и состоит суть метода функционала плотности [12].

Далее рассмотрим приближение для слабо неоднородных систем: приближение случайных фаз, которое означает игнорирование дальнедействующих корреляций:

$$g^{(2)}(\alpha, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1. \quad (5)$$

В настоящей работе мы аппроксимируем потенциал  $\Phi^{(1)}$  потенциалом твердых сфер с диаметром, зависящим от температуры [12]. Применим локальное приближение для  $F_1$ :

$$F_1(\rho) = \int f_h(\rho) d^3\mathbf{r}, \quad (6)$$

где  $f_h(\rho) = \rho\mu_h(\rho) - p_h(\rho)$  – плотность свободной энергии системы жестких сфер. Здесь  $\mu_h(\rho)$  – химический потенциал, а  $p_h(\rho)$  – давление в системе жестких сфер при постоянной температуре и плотности, для которых будем использовать формулы Карнахана–Старлинга [14]:

$$\mu_h(\rho) = k_B T \left[ \ln \eta + \frac{(8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3)}{(1-\eta)^3} \right], \quad (7)$$

$$p_h(\rho) = k_B T \rho \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3}$$

( $\eta = \pi d^3 \rho / 6$  – безразмерная плотность;  $d$  – диаметр жесткой сферы [12]).

Таким образом, из условия (4) получим для плотности следующее интегральное уравнение:

$$\mu_h(\rho(\mathbf{r})) + \int \Phi^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' - \mu + u_{ext} = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим поведение плотности в тонкой пленке, расположенной на подложке. Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать равновесные параметры слоя, в том числе расклинивающее давление, будем исходить из того, что пленка находится в равновесии с массивной фазой. Таким образом, значение химического потенциала (8) будет равным химическому потенциалу  $\mu_\infty$ , соответствующему равновесию массивных жидкой и газовой фаз, разделённых плоской границей раздела. Нахождение  $\mu_\infty$  сводится к решению алгебраического уравнения

$$\mu_h(\rho) - \Psi(T)\rho - \mu + u_{ext} = 0, \quad (9)$$

которое следует из формулы (8) при условии, что плотность в массивных фазах постоянна. Здесь  $\Psi(T) = - \int \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r}$ ;  $u_{ext}$  – плотность потенциала подложки. Решая данное уравнение, можно также найти плотности массивных жидкой и газообразной фаз.

В дальнейших вычислениях в качестве  $\Phi^{(2)}$  возьмем модифицированный потенциал Леннард–Джонса в виде, предложенном Виксом, Чендлером и Андерсоном [15]:

$$\Phi^{(2)} = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_{\min} \\ 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, & r > r_{\min}, \end{cases} \quad r_{\min} = 2^{1/6} \sigma. \quad (10)$$

Здесь  $\varepsilon$  и  $\sigma$  представляют собой соответственно энергетический и линейный параметры парного потенциала.

Для леннард-джонсовской подложки одночастичный потенциал принимает вид [16]:

$$u_{ext}(z) = -\frac{2}{3} \pi \varepsilon_l \sqrt{\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_l}} \left( \frac{\sigma_l}{z} \right)^3, \quad (11)$$

где индекс  $l$  относится к жидкой пленке, а индекс  $s$  – к твердой подложке.

Принимая, что плотность пленки практически постоянна и равна среднему значению (в смысле теоремы о среднем для определенного интеграла) и имея в виду тот факт, что уже при  $r \cong 2,5\sigma$  величина  $\Phi^{(2)}$  очень мала, мы можем в первом приближении положить, что (9) приобретает следующий вид

$$\mu_h(\rho) + \rho \int_{V_l} \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r} - \mu_\infty + u_{ext} = 0. \quad (12)$$

Здесь интеграл берется по объему пленки. Легко показать, что введенная таким образом плотность практически совпадает со средней по объему плотностью. В случае если пленка представляет собой цилиндр радиуса  $R$  и высотой  $h$ , то интеграл имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi(R, h, T) &= - \int_{V_l} \Phi^{(2)}(r) d^3 \mathbf{r} = \\ &= \frac{4\pi}{3} \varepsilon \sigma^3 \left( 3,77 + 1,2\sigma^9 f_1(R, h) - 3f_2\sigma^3(R, h) + 2^{10}\sigma^9/15h^9 - 2^3\sigma^3/h^3 \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $f_2(R, h) = \int_0^{h/2} \frac{dz}{(z^2 + R^2)^5}$ , а  $f_1(R, h) = \int_0^{h/2} \frac{dz}{(z^2 + R^2)^2}$  (в пределе, когда

$R \rightarrow \infty$   $f_1(R, h) \rightarrow 0$  и  $f_2(R, h) \rightarrow 0$ ). Для случая  $R \gg h$  имеет смысл говорить о пленке как таковой. Итак, для определения плотности внутри пленки следует решить следующее уравнение:

$$\mu_h(\rho) - \Psi(R, h, T)\rho - \mu_\infty + u_{ext} = 0. \quad (14)$$

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 показаны зависимости средней плотности в зависимости от толщины пленки  $h$ .

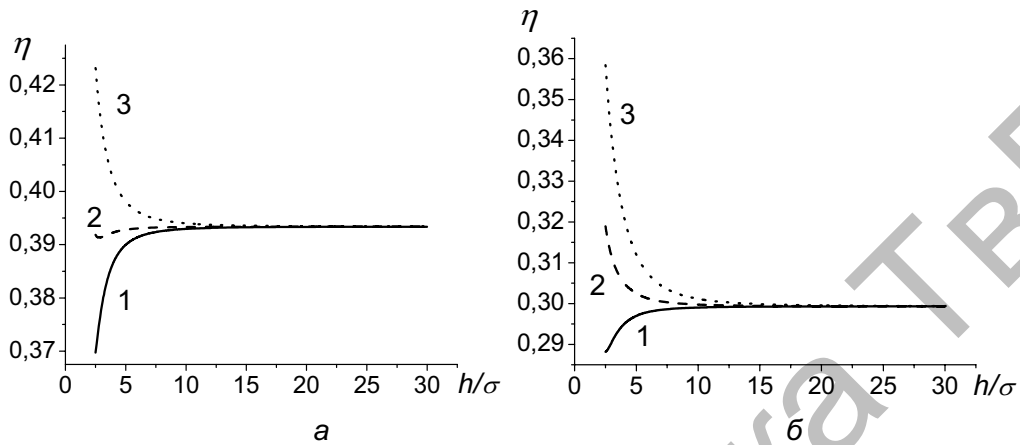


Рис. 1. Зависимость приведённой плотности  $\eta = \pi r d_0^3 / 6$  от безразмерной высоты плёнки.  $T = 0.6T_c$  (а),  $T = 0.8T_c$  (б);  $\epsilon_s / \epsilon_l = 1; 2; 5$  (кривые 1, 2 и 3 соответственно)

Видно, что в случае низкоэнергетической подложки при достаточно малых толщинах пленки плотность пленки превышает плотность массивной фазы. Причем, чем выше температура, тем при меньшем отношении  $\epsilon_s / \epsilon_l$  наблюдается такое превышение.

Как отмечал Б.В. Дерягин [1; 2], при теоретическом нахождении расклинивающего давления целесообразно исходить из базового определения:

$$\Pi(h) = p_1 - p_0. \quad (15)$$

Здесь  $p_1$  – давление на поверхности слоя,  $p_0$  – давление в объемной фазе. Однако, как отмечал сам Б.В. Дерягин [1], определение (15) требует уточнения, поскольку тонкий слой жидкости является анизотропным. Соответственно в формуле (15) вместо  $p_1$  должна фигурировать нормальная компонента тензора давлений  $p_{zz}$ :

$$\Pi(h) = p_{zz} - p_0 = p_n - p_0. \quad (16)$$

Нормальную компоненту тензора давления определим из следующей формулы:

$$p = \frac{1}{3} Sp(p_{ij}) = \frac{1}{3}(p_n + 2p_\tau). \quad (17)$$

В нашем случае  $p_\tau = p_0$ . Тогда

$$p_n = 3p - 2p_0. \quad (18)$$

Следовательно, выражение для расклинивающего давления примет вид

$$\Pi = 3(p - p_0). \quad (19)$$

Значение давления  $p$  найдем из выражения для объёмной плотности большого потенциала:

$$\omega = \rho u_{ext} - p. \quad (20)$$

Находя плотность в тонком слое по формуле (14) и подставляя ее значение в (20), мы получим давление  $p(h/2)$ . Однако в выражении (18) нормальная компонента давления определена на границе слоя. Но нам необходимо знать величину давления на границе слоя, т.е.  $p(h)$ . Для определения  $p(h)$  воспользуемся механическим условием равновесия, которое в нашем случае имеет вид

$$\frac{dp_n}{dz} = -\rho(h/2) \frac{du_{ext}}{dz}. \quad (21)$$

Интегрируя (21) от  $h/2$  до  $h$ , получим

$$p_n(h) = p_n(h/2) - \rho(h/2)(u_{ext}(h) - u_{ext}(h/2)). \quad (22)$$

Значит, расклинивающее давление с учетом (18) – (20) и (22) определяется следующей формулой:

$$\Pi = \rho(h/2)(4u_{ext}(h/2) - u_{ext}(h)) - 3(\omega(h/2) + p_0). \quad (23)$$

На рис. 2, 3 представлены зависимости расклинивающего давления от толщины пленки  $h$  при разных температурах и значениях  $\varepsilon_s/\varepsilon_l$ .

В случае низкоэнергетической подложки (рис. 2) в зависимостях наблюдаются минимумы. С ростом температуры расклинивающее давление растет (рис. 3). Качественно зависимость имеет тот же вид, что и в работах, основанных на других методах [4].

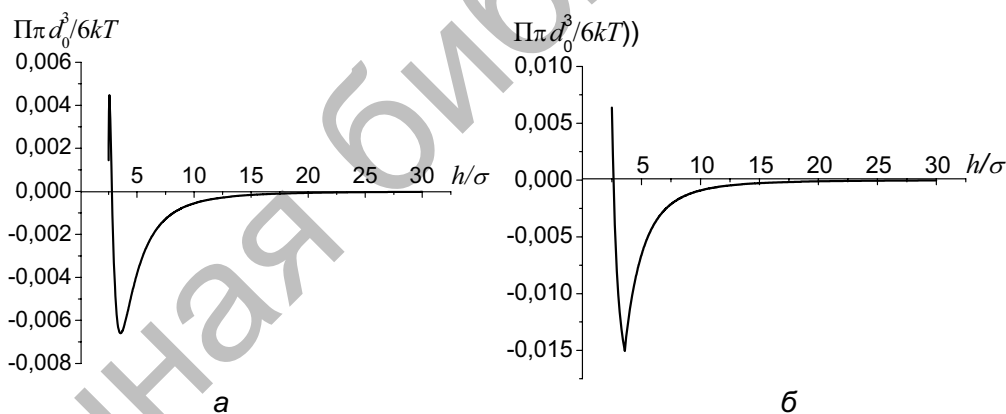


Рис. 2. Зависимость безразмерного расклинивающего давления  $\Pi\pi d_0^3/6kT$  от безразмерной высоты плёнки: а –  $T = 0.6T_c$ ,  $\varepsilon_s/\varepsilon_l = 0,1$ ; б –  $T = 0.8T_c$ ,  $\varepsilon_s/\varepsilon_l = 0,05$

Сравнение данных результатов с результатами работ [17; 18], в которых были получены профили плотности жидкости около твердой поверхности, позволяет сделать вывод, что качественная зависимость расклинивающего

давления от толщины пленки не зависит от наличия осцилляций плотности, а определяется лишь ее средним значением.

Рис. 4 показывает, что результаты расчетов расклинивающего давления по формуле (24) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

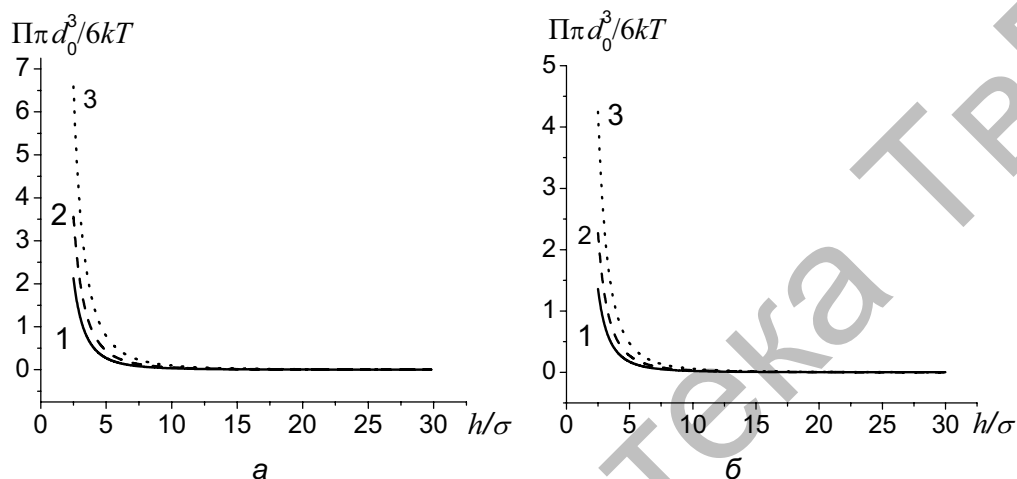


Рис. 3. Зависимость безразмерного расклинивающего давления  $\Pi d_0^3 / 6kT$  от безразмерной высоты плёнки.  $T = 0.6T_c$  (а),  $T = 0.8T_c$  (б);  $\varepsilon_s / \varepsilon_l = 1; 2; 5$  (кривые 1, 2 и 3 соответственно)

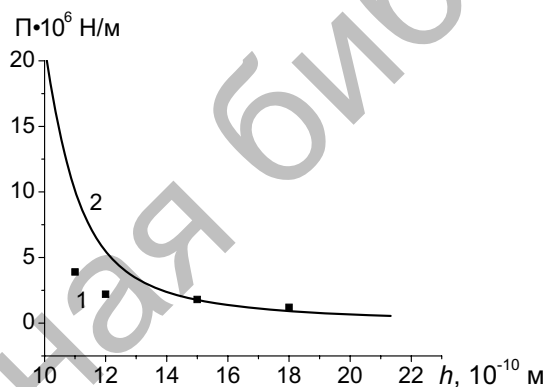


Рис. 4. Изотерма расклинивающего давления в смачивающей пленке декана на поверхности алюминия, найденная с помощью потенциала Леннарда – Джонса (кривая 1). 2 – экспериментальные данные [19]

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32214-а), а также Министерства образования и науки РФ (программы «Развития научного потенциала высшей школы» (код проекта 52-850) и «Университеты России» (код проекта УР 05.01.390)).

### Список литературы

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
2. Дерягин Б.В., Обухов Е. Дополнительное давление, возникающее в тонких жидких прослойках //Журн. физ. химии. 1936. Т. 7. С. 297.
3. Мартынов Г.А. Структурная компонента расклинивающего давления //Колл. журн. 2000. Т. 62, № 3. С. 393–399.
4. Румянцев А.А., Самсонов В.М. Расчет избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости на основе термодинамической теории возмущений //Колл. журн. 2004. Т. 66, № 6. С. 1–6.
5. Samsonov V.M., Shcherbakov L.M., Novoselov A.R., Lebedev A.V. Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory //Colloids and Surfaces. 1999. V. 160, No. 2. P. 117–121.
6. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений. //Изв. вузов: Химия и химич. технол. 2003. Т. 46. С. 90–94.
7. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles //Surface Science. 2003. V. 532–535. P. 526–530.
8. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов //Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 11. С. 2073–2077.
9. Самсонов В.М., Хашин В.А. Термодинамические подходы к проблеме фазового состояния //Конденс. среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. С. 387–391.
10. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности //Колл. журн. 1999. Т. 61, № 2. С. 164–171.
11. Быков Т.В., Щекин А.К. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны //Неорганические материалы. 1999. Т. 35, № 6. С. 759–763.
12. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids //J. Chem. Phys. 1991. V. 94, № 6. P. 4472–4478.
13. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика. М.: Едиториал УРСС, 2002.
14. Carnahan N.F., Starling K.E. Equation of state for nonattracting rigid spheres //J. Chem. Phys. 1969. V. 51, № 2. P. 635–636.
15. Weeks D.J., Chandler D., Andersen H.C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids //J. Chem. Phys. 1971. V. 54, № 12. P. 5237–5247.
16. Samsonov V.M., Dronnikov V.V. Molecular dynamics study of structure formation at spreading of nanodroplets composed of rod-like molecules //Colloids and Surfaces. 2004. V. 239, No. 1–3. P. 119–124.
17. Tarazona P. Free-energy density functional for hard spheres //Phys. Rev. A. 1985. V. 31, № 4. P. 2672–2679.
18. Tarazona P. Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Non-local ver-sus local density functionals //Mol. Phys. 1987. V. 60, № 3. P. 573–595.
19. Гильшфельдер Дж, Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд. ИЛ, 1961.