

ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 532.6:546.22

ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОКАПЕЛЬ ПРОСТОГО ФЛЮИДА НА ОСНОВЕ МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ¹

В.А. Хашин

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

Исследована размерная зависимость поверхностного натяжения малых наночастиц простого флюида в трех приближениях метода самосогласованного поля. Установлено, что при больших радиусах теоретические результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для неполярных жидкостей.

Постановка задачи и метод исследования. Проблема размерной зависимости поверхностного натяжения капли затрагивалась еще Дж.В. Гиббсом [1]. В последнее время в связи с развитием нанотехнологий интерес к данному вопросу увеличился. Решением задачи занимались как теоретики, так и экспериментаторы. Кроме того имеется много работ, в которых было использовано компьютерное моделирование. Все это породило много крайних точек зрения на проблему поверхностного натяжения наночастиц. Например, в экспериментальной работе [2] понятие поверхностного натяжения использовалось применительно к зародышам новой фазы (ядрам нуклеации) без каких-либо ограничений на их размер. Более того, в [2] зависимость γ от размера частиц не была обнаружена. В качестве противоположного примера можно отметить работу [3], посвященную теоретическому анализу взаимосвязи между флуктуациями и поверхностным натяжением малых капель. В указанной работе был сделан вывод о том, что понятие поверхностного натяжения можно использовать лишь для капель, содержащих не менее 3000 атомов, когда зависимость γ от R уже не проявляется. Русанов [4] получил асимптотическую линейную зависимость для поверхностного натяжения

$$\gamma = K \cdot R \quad (1)$$

отвечающую малым R . Здесь K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава жидкой фазы.

Ранее для исследования малых объектов и размерной зависимости их термодинамических характеристик мы использовали

¹ Работа выполнена под руководством и при участии проф. В.М. Самсонова

подход, предложенный Л.М. Щербаковым в 1964 г. и основывающийся на оригинальном варианте термодинамической теории возмущений. Результаты оценки удельной избыточной свободной энергии $\sigma(R)$ Л.М. Щербаковым [5], а также наши последующие расчеты для нанокapлей и нанокристаллов [6-7] показывают, что при уменьшении R поверхностное натяжение γ уменьшается, причем размерная зависимость $\gamma(R)$ начинает заметно проявляться при $R = (3...4)a$, где a - эффективный молекулярный диаметр. Однако данный подход не позволяет находить основные структурные характеристики, поэтому для решения данной проблемы нами был разработан альтернативный подход.

Метод самосогласованного поля (МСП) широко используется в разнообразных областях физики, включая теорию многоэлектронного атома, теорию атомного ядра и теорию жидких кристаллов. Наиболее известный квантовый вариант (МСП) отвечает теории Хартри-Фока [8]. Достаточно известна также теория Майера-Заупе [9], объясняющая возникновение дальнего ориентационного порядка в нематических жидких кристаллах. Эта теория аналогична теории Вейса для ферромагнетизма. Ранее метод среднего поля уже применялся для исследования граничных слоев жидкости [10]. Нами был разработан оригинальный вариант метода целью которого является изучение комплекса структурных и термодинамических характеристик сферических наночастиц. Идея метода среднего поля (МСП) уже была описана в предыдущей работе [11], там же было рассчитано радиальное распределение плотности в нанокapле. Целью данной работы является применение МСП к расчету термодинамических характеристик, в частности избыточной свободной поверхностной энергии, которая для эквимолекулярной разделяющей поверхности совпадает с поверхностным натяжением.

Рассмотрим систему, представленную малой каплей жидкости, находящейся в некотором контейнере сферической формы с радиусом R_{cont} . В зависимости от конкретной постановки задачи, данная система объемом $V = (4/3)\pi R_{cont}^3$ может рассматриваться и как равновесная (имеется в виду равновесие между каплей и паром), и как неравновесная. При континуальном рассмотрении радиус капли R имеет условный характер. Его конкретизация отвечает введению в рассмотрение геометрической разделяющей поверхности, например эквимолекулярной поверхности. Потенциальная энергия (потенциал) взаимодействия пробного атома жидкости, находящегося на расстоянии r от центра капли, с остальными молекулами системы может быть представлена следующим образом:

$$u(r, R) = \int_V n(r) \hat{O}(r_{12}) g(r_{12}) dV(r_{12}), \quad (2)$$

где $n(r)$ – локальная плотность, $\Phi(r_{12})$ – парный потенциал межмолекулярного взаимодействия атомов жидкости, $g(r_{12})$ – радиальная функция распределения, r_{12} – расстояние между двумя молекулами. Для вычисления потенциала $u(r, R)$ необходимо знать профиль плотности в исследуемом объекте $n(r)$.

Поскольку распределение плотности $n(r)$ в малой капле неизвестно, в начальный профиль плотности можно выбрать в виде ступенчатой функции Хевисайда

$$n(r) = \begin{cases} n_l, & r \leq R \\ n_v, & r > R \end{cases},$$

где n_l – плотность материнской жидкой фазы, т.е. плотность массивной фазы данного вещества при заданной температуре T , n_g – соответствующая плотность пара. В данной работе предполагается, что $T < T_c$ (T_c – критическая температура). Соответственно, можно положить, что $n_v = 0$

Нами проводились расчеты с использованием парного потенциала Леннард-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

а для радиальной функции использовалось простейшее приближение – «ступенька»:

$$g(r_{12}) = \begin{cases} 0, & \text{при } r_{12} < a \\ 1, & \text{при } r_{12} \geq a \end{cases}. \quad (4)$$

В (3,4) a -эффективный диаметр молекулы, ε -энергетический параметр парного потенциала. Все расчеты производились численными методами.

Поскольку распределение поля в исследуемой системе напрямую связано с распределением плотности в ней, то решение задачи сводится к методу последовательных приближений. В начале мы задаем начальное распределение плотности в частице затем находим одночастичное поле, в котором находятся молекулы, этим заканчивается первое приближение. Далее по формуле Больцмана мы находим новое распределение плотности и новое распределение поля и т.д. Но знание одной внутренней энергии и структурных характеристик недостаточно для нахождения поверхностного натяжения. Для расчета последней воспользуемся статистической термодинамикой которая для

систем взаимодействующих частиц сводится к нахождению конфигурационного интеграла

$$\int \exp(-u(q_1 \dots q_n)/kT) dq_1 \dots dq_n$$

где q_i - обобщенные координаты, $u(q_1 \dots q_n)$ – потенциальная часть внутренней энергии системы. Данная задача не решена до сих пор даже для объемной фазы жидкости в силу наличия в ней большого числа молекул. В разное время разными авторами были сделаны некоторые упрощения для решения задачи нахождения конфигурационного интеграла, которые вытекали, как правило, из рассматриваемых моделей, но аналитического выражения получено не было. Развиваемый нами подход сводится к приближенному нахождению конфигурационного интеграла, исходя из представления о самосогласованном поле, в котором находится выбранная молекула системы малый объект-пар. Этот подход имеет много общего с методом свободного объема. Основная идея сводится к тому, что при представлении полной энергии U в виде суммы парных взаимодействий $\Phi(q_{ij})$

$$U(q_1 \dots q_n) = (1/2) \sum_j \sum_i \Phi(q_{ij}),$$

можно сначала провести суммирование по одному из индексов, например по индексу i . Заменяя суммирование интегрированием формулу можно переписать в виде

$$U(q_1 \dots q_n) = (1/2) \sum_j u_0(q_j),$$

где $u_0(q_j)$ - так называемый одночастичный потенциал, в качестве которого рассматривается потенциальная энергия выделенной (пробной) молекулы в силовом поле остальных молекул. Суммирование по j необходимо оставить в силу того, что в неоднородной системе одночастичный потенциал зависит от положения молекулы в пространстве. Подставляя полученную формулу в конфигурационный интеграл, получим

$$\begin{aligned} \int \exp(-U(q_1 \dots q_n)/kT) dq_1 \dots dq_n &= \int \exp\left(-\sum_j u(q_j)/kT\right) dq = \\ &= \left(\int_0^{R_{cont}} \exp(u(q)/kT) dq \right)^N \end{aligned}$$

Интегрирование производится по всему объему контейнера. Знак суммирования был вынесен из под знака экспоненты, и, в силу того, что значение интеграла одинаково для всех молекул, индекс при координате q был опущен, а все выражение возведено в степень.

В рамках МСП первоначально рассчитываются локальные термодинамические характеристики. Введем далее в рассмотрение локальный конфигурационный интеграл в расчете на одну молекулу

$$z(r) = \frac{1}{\Lambda^3} \exp(-u(r, R)/kT) \nu(r) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \exp(-u(r, R)/kT) \nu(r), \quad (5)$$

где $\nu(r) = n^{-1}$ локальное значение удельного объема, h -постоянная Планка λ -длина волны де-Бройля, отвечающая тепловому движению молекул. Для локальной удельной свободной энергии находим

$$\begin{aligned} f &= -kT \ln z(r) = -kT \left\{ \frac{3}{2} \ln(2\pi kT) - 3 \ln(h) - u(r, [R])/kT + \nu(r) \right\} = \\ &= -\frac{3}{2} kT \ln(2\pi kT) + 3kT \ln(h) - kT \ln(\nu(r)) + u(r, R) = \\ &= -\frac{3}{2} [\ln(2\pi m) + \ln(kT)] kT + 3kT \ln(h) - kT \ln(\nu(r)) + u(r, R) \\ f &= -\frac{3}{2} \theta [\ln(2\pi m) + \ln(\theta)] + 3\theta \ln(h) - \theta \ln(\nu(r)) + u(r, R), \quad (6) \end{aligned}$$

где $\theta = kT$. После этого нетрудно перейти к интегральным характеристикам. Найдем изменение свободной энергии при выделении капли из массивной жидкости (избыточную свободную энергию)

$$\Delta F = \int_0^{R_{cont}} f(r) 4\pi r^2 dr - \int_0^{R_e} f_l n_l 4\pi r^2 dr - \int_{R_e}^{R_{cont}} f_v n_v 4\pi r^2 dr,$$

где R_e -радиус эквимолекулярной поверхности f_l и n_l значения локальной свободной энергии и плотности массивной фазы, f_v и n_v значения локальной свободной энергии и плотности пара. Подставляя в полученное выражение значение для $f(r)$ и проводя преобразования, получим следующее выражение

$$\begin{aligned} \Delta F &= f_{co} \Gamma + \Delta U + \theta \int_0^{R_{y\hat{e}\hat{a}}} [n(r) \ln(n(r)) - n_l \ln(n_l)] 4\pi r^2 dr + \\ &+ \theta \int_{R_{y\hat{e}\hat{a}}}^{R_{ei\hat{i}\hat{o}}} [n(r) \ln(n(r)) - n_v \ln(n_v)] 4\pi r^2 dr, \quad (7) \end{aligned}$$

где $f_{cm} = -\frac{3}{2}(\ln 2\pi m + \ln \theta)\theta + 3\theta \ln(h)$,

$$\Delta U = \int_0^{R_{y\dot{e}\dot{a}}} [u(r, R)n(r) - u_l n_l] 4\pi r^2 dr + \int_{R_{y\dot{e}\dot{a}}}^{R_{\dot{e}i\dot{a}}} [u(r, R)n(r) - u_v n_v] 4\pi r^2 dr,$$

$$\Gamma = \int_0^{R_{y\dot{e}\dot{a}}} [n(r) - n_l] 4\pi r^2 dr.$$

Здесь u_l и u_v значения одночастичной потенциальной энергии пробной частицы в массивных жидкости и паре соответственно. Выражение для избыточной свободной энергии общее для всех приближений, поэтому чтобы найти эту величину для конкретного приближения нужно для начала получить выражения для радиального распределения плотности $n(r)$ и поля $u(r, R)$ в этом приближении. Поверхностное натяжение для релаксированной капли можно будет вычислить по известной формуле термодинамики

$$\sigma = \Delta F / 4\pi R_{y\dot{e}\dot{a}}^2. \quad (8)$$

Результаты расчетов и обсуждение. Нами были проведены расчеты зависимости приведенного поверхностного натяжения $\sigma^* = \sigma a^2 / \varepsilon$ от приведенного радиуса $R^* = R/a$ для приведенной температуры $T^* = kT / \varepsilon = 0.7$. На рис. 1 представлены размерные зависимости поверхностного натяжения, полученные для 3-х приближений МСП. Видно, что с уменьшением размера капли поверхностное натяжение уменьшается. Все три приближения хорошо согласуются друг с другом. При малых радиусах капля результаты согласуются с линейной формулой Русанова (1). Кривые выходят на асимптотическое значение, отвечающее массивной материнской фазе при приведенном радиусе $R^* = 5$. Как видно из рисунка результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для поверхностного натяжения реальных веществ. Нами также была проведена серия молекулярно динамических экспериментов для расчета размерной зависимости поверхностного натяжения [12]. Как видно из графика результаты компьютерного эксперимента несколько лучше согласуются с экспериментальными данными. Выход на асимптотическое значение кривой 4 осуществляется при почти том же значении радиуса, что и для МСП.

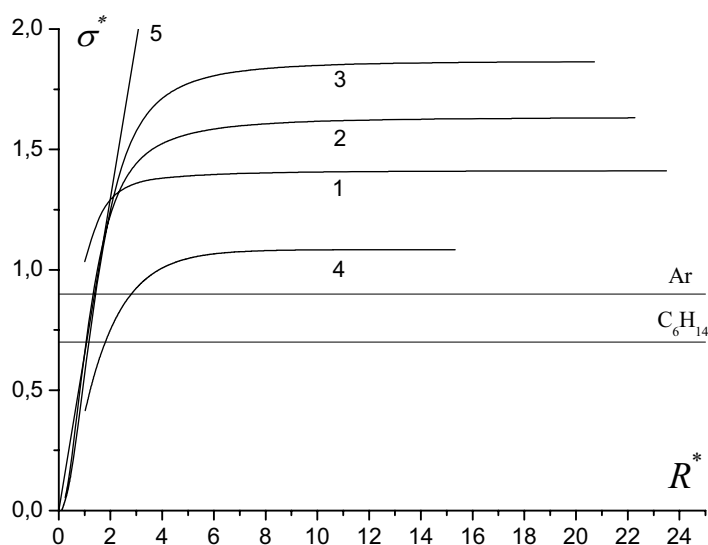


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения. Кривые 1-3 – соответствующие приближения МСП, 4 – молекулярно – динамическое моделирование [12], 5 – формула Русанова (1).

Заключение. Впервые МСП был применен для расчета поверхностного натяжения малых капель. В отличие от других методов МСП имеет ряд преимуществ, одним из которых является простота с физической точки зрения. Значения плотности полученные с помощью этого метода, согласуются со значениями, полученными с помощью молекулярной динамики, но поверхностное натяжение имеет несколько более высокие значения. Причина этого, возможно, заключается в том, что в МСП при расчете одночастичного потенциала используется интегрирование, что дает завышенное значение энергии для массивной фазы. В действительности основной вклад в значение потенциальной энергии пробной молекулы дает ее ближайшее окружение, т.е. молекулы, лежащие в пределах первой координационной сферы. Кроме того, есть предположение, что замена системы с межмолекулярным взаимодействием статистикой идеального газа, находящегося во внешнем поле при вычислении конфигурационного интеграла приводит к завышению энтропийного вклада свободную энергию системы, что приводит к более высокому значению поверхностного натяжения, чем значение полученное с помощью компьютерного моделирования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №07-03-00243, 08-03-97511 p_центр_a

Список литературы

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303-305.
2. Fenelonov V.B., Kodenyov G.G., Kostrovsky V.G. On the Dependence of Surface Tension of Liquids on the Liquid – Vapor Interface // Journ. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1050-1055.
3. Veitsman E.V. The interconnection between the surface tension and fluctuations within fine drops, bubbles, and their nuclei // Journ. Colloid and Interface Sci., 2007. V.308. P. 100-104.
4. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд.-во Ленинградского университета, 1960.
5. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов.// Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.
6. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 239. P. 113-117.
7. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету поверхностного и межфазного натяжений нанометровых микрокапель // ЖФХ. 2002. Т. 76. №11. С. 2073-2077.
8. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. С. 347-353
9. Де Жен П. Физика жидких кристаллов М.: Мир. 1977. С. 57-62
10. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
11. Хашин В.А., Дронников В.В. Сравнительное исследование распределения плотности в нанокляпте простого флюида на основе метода самосогласованного поля и молекулярно-динамического моделирования //Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2007, № 6(34). Выпуск 3. С. 172-179
12. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик нанокляпте простого флюида //Коллоид. журн. 2008, Т. 70, № 6. С. 1-8.

STUDY OF THE SIZE DEPENDENCE OF SIMPLE FLUID NANODROPS SURFACE TENSION ON THE BASIS OF SELF-CONSISTENT FIELD METHOD

V.A. Hashin

The size dependence of surface tension of simple fluid nanodrops has been studied in three approximations of the self-consistent field method. It is shown that for large radii the theoretical results are in satisfactory agreement with the experimental data for non-polar liquids.