

УДК 532.6:541.8

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ В НАНОКАПЛЕ ПРОСТОГО ФЛЮИДА НА ОСНОВЕ МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

**В.А. Хашин, В.В. Дронников**

Тверской государственный университет,  
кафедра теоретической физики

Исследовано радиальное распределение плотности в малых каплях простого флюида в первом приближении теории самосогласованного поля и на основе метода молекулярно-динамического моделирования. Установлено, что при больших радиусах теоретические результаты удовлетворительно согласуются с результатами компьютерного моделирования.

**Введение.** Для последнего десятилетия характерно заметное возрастание интереса к физике и химии наноструктур, прежде всего в связи с перспективами их применения в нанотехнологии. Вместе с тем, интерес к нанонауке способствовал новому взгляду на ряд систем и подходов, давно уже находящихся в поле зрения физики межфазных явлений и коллоидной химии [1; 2]. Это касается, в частности, теории нуклеации. С одной стороны, при рассмотрении очень малых (докритических) зародышей необходимы статистические подходы, принципиально отличающиеся от рассмотрения малых капель. С другой стороны, многие проблемы нуклеации могут быть рассмотрены используя уже имеющиеся в классической физике поверхностей понятийный аппарат, в том числе понятия поверхностного натяжения, разделяющей поверхности и др. Однако переход к наноразмерным системам требует еще ряда корректирующих факторов, уточнения многих понятий и анализа границ применимости развиваемых теоретических подходов.

В частности, при переходе от малых, но макроскопических объектов, к наночастицам необходимо учитывать размерную зависимость поверхностного натяжения  $\gamma$ , т.е. его зависимость от радиуса  $R$  нанокapли и нанокристалла. При этом сам термин "поверхностное натяжение" оказался для наночастиц неудачным, в связи с чем, следуя А.И. Русанову, целесообразно использовать термин "энергетическое поверхностное натяжение", определяемое как работа образования малого объекта, т.е. образования малого объекта из соответствующей массивной фазы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена под руководством и при участии проф. В.М. Самсонова

В предыдущих работах нашего коллектива [3–7] было показано, что метод поверхностных фаз Гиббса может применяться и к наносистемам, если адекватно учесть размерную зависимость поверхностного натяжения. При этом результаты, относящиеся к интегральным термодинамическим характеристикам наночастиц, в частности к поверхностному натяжению, отвечают усреднению по некоторому реальному или формальному ансамблю малых объектов. Наиболее характерным примером реальной системы, отвечающей ансамблю “совокупность малых объектов – среда” является система, представленная малыми каплями жидкости, находящимися в парогазовой среде. Вывод о применимости к такой системе метода Гиббса был сделан А.И. Русановым еще в 60-х гг [1]. При очень малых размерах малый объект уже не содержит центральной области (“сердцевины”), соответствующей по своим свойствам массивной фазе. В связи с этим А.И. Русанов ввел удачное понятие “материнской фазы”, т.е. фазы диспергированием которой можно получить данный малый объект. Однако возможна такая ситуация, когда структура нанообъекта принципиально отличается от структуры массивных фаз того же вещества.

В [5–7] для исследования малых объектов и размерной зависимости их термодинамических характеристик мы использовали подход [8], предложенный Л.М. Щербаковым в 1964 г. и основывающийся на оригинальном варианте термодинамической теории возмущения (ТТВ). Если обычно ТТВ используется для нахождения свободной энергии реальной системы, т.е. системы с межмолекулярным взаимодействием по базовой (невозмущенной) системе твердых сфер [9], то в подходе Щербакова возмущение связано с выделением сферического объема жидкости радиуса  $R$  из массивной фазы. ТТВ позволяет найти избыточную свободную энергию малого объекта  $\Psi$ , не используя характеризующие его функции распределения, в том числе одночастичную функцию  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$  совпадающую с локальной плотностью числа молекул (атомов)  $n$ . С одной стороны, это можно рассматривать как одно из преимуществ метода. С другой стороны, теоретический подход к рассмотрению малых объектов, не позволяющий находить их основные структурные характеристики не может считаться целостным. Напротив, знание структурных характеристик, хотя бы локальной плотности, открывает возможность для нахождения комплекса термодинамических, электрофизических, и иных характеристик системы. С учетом этого, нами была поставлена задача разработки нового подхода к термодинамике малых объектов, связанного применением приближения среднего поля.

**Метод среднего (самосогласованного) поля.** 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 [10]. Достаточно известна также теория Майера–Заупе [11], объясняющая возникновение дальнего ориентационного порядка в нематических жидких кристаллах. Эта теория аналогична теории Вейса для ферромагнетизма. Применение МСП к исследованию распределения плотности в неоднородной жидкости, в том числе в ее поверхностном слое, подробно рассмотрено в монографии [12].

Согласно [12], основная идея метода сводится в данном случае к тому, что структура и плотность конденсированной материнской фазы определяется, прежде всего, межмолекулярными силами отталкивания, а изменение плотности в переходном слое и его термодинамические характеристики – межмолекулярными силами притяжения. Силу притяжения, действующую на данную молекулу можно найти через самосогласованное поле, создаваемое остальными молекулами, причем в [12] предполагается, что учет межмолекулярных сил отталкивания должен осуществляться без использования МСП, т.е. в рамках приближения твердых сфер.

Возможны два варианта выбора пробной молекулы, помещаемой в силовое поле остальных молекул [12]: 1) пробная молекула помещается в исследуемую систему без какого либо учета корреляций с положением остальных; 2) положение пробной молекулы соответствует наиболее вероятному положению реальной молекулы находящейся в данный момент времени в данной точке пространства. Первый выбор не учитывает стерические эффекты и может приводить к очень высоким значениям энергии отталкивания. Учитывая это, в данной работе используется второй вариант, более адекватный, на наш взгляд. Более того, в отличие от авторов монографии [12], мы полагаем, что при адекватном нахождении потенциала среднего поля  $u(\mathbf{r})$ , учитывающего корреляции в расположении молекул, отпадает необходимость в отдельном рассмотрении вклада сил отталкивания. Действительно, этот вклад автоматически учитывается отталкивательной составляющей парного потенциала  $\Phi(r)$ , точный вид которой не является существенным, поскольку расстояния, на которых преобладают силы отталкивания, характеризуются очень малыми вероятностями реализации.

С формальной точки зрения, преимущество МСП связано с тем, что он сводит статистику системы взаимодействующих частиц к статистике идеального газа во внешнем поле, в роли которого выступает самосогласованное поле остальных молекул. Соответственно, в рамках МСП локальная плотность числа молекул в неоднородной системе определяется распределением Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = \text{const} \exp(-u(\mathbf{r})/kT), \quad (1)$$

где  $u(\mathbf{r})$  – средний потенциал самосогласованного поля в данной точке неоднородной системы. Для системы малая сферическая капля-пар последнее выражение может быть переписано следующим образом:

$$n = n_1 \exp((u(\mathbf{r}) - u_1^{(\infty)})/kT), \quad (2)$$

где  $n_1$  - плотность массивной материнской фазы

Рассмотрим систему представленную малой каплей жидкости, находящейся в некотором контейнере сферической формы с радиусом  $R_0$  (рис. 1). В зависимости от конкретной постановке задачи, данная система объемом  $V = (4/3)\pi R_0^3$  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:

$$u(r, R) = \int_V n_1(r) \hat{O}(r_{12}) g(r_{12}) dV(r_{12}), \quad (3)$$

где  $n_1(r)$  – 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  $n_1(r)$  в малой капле неизвестно, в начальный профиль плотности можно выбрать в виде ступенчатой функции Хевисайда

$$n(r) = \begin{cases} n_1, & r \leq R \\ n_v, & r > R \end{cases}, \quad (4)$$

где  $n_1$  – 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  $T \leq T_c$  ( $T_c$  – критическая температура). Соответственно, можно положить, что  $n_v = 0$ .

В данной работе расчеты проводились с использованием парного потенциала Леннарда-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[ (a/r)^{12} - (a/r)^6 \right], \quad (5)$$

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

$$g(r_{12}) = \begin{cases} 0, & \text{и } \delta \text{è } r_{12} < a \\ 1, & \text{и } \delta \text{è } r_{12} \geq a \end{cases} \quad (6)$$

В (5; 6)  $a$  – эффективный диаметр молекулы,  $\varepsilon$  – энергетический параметр парного потенциала. С учетом выражений (4–6) интеграл в правой части (3) разбивается на несколько слагаемых причем их вид зависит от положения пробной молекулы в пространстве.

**Случай 1.** При  $r < R - a$  интеграл (3) имеет вид

$$\begin{aligned} u(r, [R]) &= 4n\varepsilon \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{r_m} dr \sin(\theta) r^2 \left( \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right) g(r) dr = \\ &= 8\pi a^3 n\varepsilon \left[ \frac{2}{3} \frac{a^3 R^3}{(R^2 - r_1^2)^3} - \frac{2}{45} a^9 R^3 \frac{(15r_1^6 + 63r_1^4 R^2 + 5R^6 + 45r_1^2 R^4)}{(R^2 - r_1^2)^9} \right] \end{aligned}$$

где  $r_m = -r_1 \cos(\theta) + \sqrt{r_1^2 \cos^2(\theta) + R^2 - r_1^2}$

**Случай 2.** При  $r > R + a$

$$\begin{aligned} u(r, [R]) &= 4n\varepsilon \int_0^{\varphi_{\max}} d\varphi \int_0^{\theta_{\max}} d\theta \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} dr \sin(\theta) r^2 \left( (a/r_{12})^{12} - (a/r_{12})^6 \right) g(r_{12}) dr = \\ &= 8\pi n\varepsilon \left( \frac{\frac{2}{3} a^6 R^3}{(R^2 - r^2)^3} - \frac{\frac{2}{9} a^{12} R^9 + \frac{2}{3} a^{12} r^6 R^3 + 2a^{12} r^2 R^7 + \frac{14}{5} a^{12} r^4 R^5}{(R^2 - r^2)^9} \right), \end{aligned}$$

где  $r_{\min} = r_1 \cos(\theta) - \sqrt{r_1^2 \cos^2(\theta) + R^2 - r_1^2}$ ,

$r_{\max} = r_1^* \cos(\theta) + \sqrt{r_1^{*2} \cos^2(\theta) + R^2 - r_1^2}$ ,  $\theta_{\max} = \arcsin(R/r)$

**Случай 3.** При  $r \geq R - a$   $r \leq R + a$  выражение для интеграла получается очень громоздким, и поэтому здесь не приводится. Однако конечный результат можно с достаточно высокой точности аппроксимировать линейной функцией  $u = \alpha r_1 + \beta$ , где

$$\alpha = -\frac{2}{45} 4\pi n a^3 \left( 63648R^{13} a^5 - 119040R^{15} a^3 + 821760R^{18} + 13083a^9 R^9 + 62208R^{17} a + \right. \\ \left. + 15R^3 a^{15} + 180R^2 a^{16} + 1944R^7 a^{11} - 2557440R^{16} a^2 + 28920R^6 a^{12} - 2970R^4 a^{14} - \right. \\ \left. - 23760R^{11} a^7 + 3061440R^{14} a^4 + 731610R^{10} a^8 + 828R^5 a^{13} - 180000R^8 a^{10} - \right. \\ \left. - 1908960R^{12} a^6 - 5a^{18} \right) / \left( a \left( 589824R^{16} a^2 - 5376R^6 a^{12} + 576R^4 a^{14} - 36R^2 a^{16} + \right. \right. \\ \left. \left. 344064R^{12} a^6 - 129024R^{10} a^8 + 32256R^8 a^{10} - 262144R^{18} + a^{18} - 589824R^{14} a^{14} \right) \right) , \\ \beta = -\frac{2}{45} 4\pi n^3 a \left( -3047904a^5 R^{14} - 667329a^9 R^{10} + 203995a^{10} R^9 - 4132800a^4 R^{15} - \right. \\ \left. - 1435904aR^{18} - 29460a^{13} R^6 + 1759728a^7 R^{12} + 2497920a^6 R^{13} + 3047904a^5 R^{14} + \right. \\ \left. + 184320a^2 R^{17} - 2685a^{15} R^4 + 155016a^{11} R^8 - 3164928a^3 R^{16} - 29640a^{12} R^7 - \right. \\ \left. - 821760R^{19} + 5a^{19} + 5Ra^{18} - 180R^2 a^{17} - 165R^3 a^{16} - 905130a^8 R^{11} \right) / \left( \left( 512R^9 + \right. \right. \\ \left. \left. + 4032R^5 a^4 + 2016R^4 a^5 + 672R^3 a^6 + 144R^2 a^7 + 18Ra^8 + a^9 \right) \left( a^9 + 144R^2 a^7 - \right. \right. \\ \left. \left. 18Ra^8 - 672R^3 a^6 + 2016R^4 a^5 - 4032R^5 a^4 + 5376R^6 a^3 - 4608R^7 a^2 + 2304R^8 a - \right. \right. \\ \left. \left. - 512R^9 + 2304R^8 a + 46008R^7 a^2 + 5376R^6 a^3 \right) a \right) .$$

**Метод молекулярной динамики.** Поскольку применение метода среднего поля связано с использованием ряда приближений, для оценки его погрешности целесообразно провести сравнительное исследование проблемы нахождения локальной плотности в малой капле с использованием различных альтернативных подходов. В связи с этим, в данной работе помимо метода среднего поля, проблема нахождения локальной плотности в малой капле простого флюида исследовалось также на основе метода молекулярной динамики. С этой целью была использована компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования эволюции малых систем, разработанная ранее В.В. Дронниковым и В.М. Самсоновым [13]. Эта программа использовалась в основном для исследования эволюции наночастиц в силовом поле твердой поверхности [14]. Однако программа позволяет также моделировать эволюцию свободных наночастиц, включая интересующую нас ситуацию, когда наночастица помещена в контейнер сферической формы. Вместе с тем исходная программа не позволяла рассчитывать непосредственно распределение локальной плотности и находить положение эквимолекулярной разделяющей поверхности, что необходимо для конкретизации радиуса капли  $R$ . Учитывая это, был разработан ряд вспомогательных, но важных программ для нахождения усредненных структурных характеристик конфигураций, получаемых в молекулярно-динамических экспериментах. Расчеты плотности

производились в различных точках отрелаксированной системы, затем результаты усреднялись также по времени, т.е. по нескольким квазистатическим (конечным) конфигурациям.

**Результаты расчетов и обсуждение.** На рис. 1 представлены профили приведенной плотности  $n^* = \rho a^3$  для нанок капли достаточно большого радиуса ( $R_e = 12,5$ , а число атомов  $N = 7800$ ), найденные с использованием метода среднего поля и молекулярно-динамического моделирования. Видно, что для переходной области нанок капли – пар расчетные профили удовлетворительно согласуются друг с другом. Вместе с тем, молекулярно-динамические результаты соответствуют более высоким значениям  $n^*(r^*)$ . Примечательно также, что асимптотическое значение плотности  $n^* = 1$ , отвечающее центральной области молекулярно-динамических конфигураций (“ядру” капли), несколько превышает значение  $n^* = 0,9$ , которое отвечает массивной фазе простого леннард-джонсовского флюида. Как было показано И.З. Фишером [15], условие устойчивости простого флюида может быть записано в виде  $v_{i\ddot{e}} = 2v_0$ , где  $v_{i\ddot{e}}$  – объем, приходящийся на одну молекулу при температуре плавления,  $v_0 = \pi a^3 / 6$  – собственный объем молекул. Тогда полагая, что вблизи температуры плавления  $v = n^{-1} = v_{i\ddot{e}}$  находим  $n^* = 3/\pi = 0,95$ . Более высокое значение плотности в “ядре” капли, предсказываемое молекулярной динамикой, предположительно можно интерпретировать как результат действия дополнительного (капиллярного) давления. Более высокая степень упорядоченности малой капли можно также объяснить существенным уменьшением вклада сил притяжения со стороны среды, окружающей каплю по сравнению со сферическим объемом того же радиуса, находящегося в массивной фазе. Следует также отметить, что при применении МСП значение плотности массивной фазы  $n^*_i = 0,9$  было использовано в качестве входного параметра

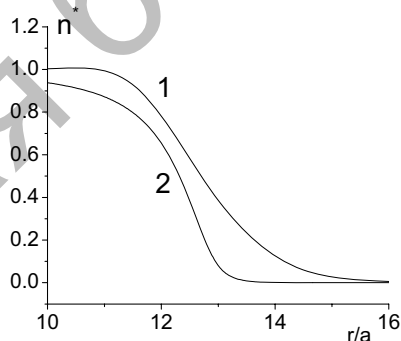


Рис. 1. Профили плотности в переходной зоне. 1 – компьютерное моделирование; 2 – формула Больцмана; радиус эквимолекулярной поверхности  $R_{э\text{кв}} = 11,95$

**Заключение.** Предлагаемый новый вариант МСП имеет ряд преимуществ. Во-первых, он является достаточно простым с физической точки зрения, хотя связанные с его применением аналитические выражения могут быть громоздкими. Во-вторых, он

открывает возможность для расчета плотности в малых объектах, что невозможно в рамках подхода Л.М. Щербакова, связанного с применением ТТВ. Тем не менее, "квазигазовый" характер МСП приводит, по видимому, к занижению величины плотности по сравнению с плотностью, которая предсказывается молекулярной динамикой, и которая должна более адекватно соответствовать реальным системам. Вместе с тем, вполне возможно, что более точные приближения МСП позволят существенно повысить точность расчетов профилей плотности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 04-03-32214 и 05-03-32198.

#### Список литературы

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967.
2. Русанов А.И. Удивительный мир наноструктур //Журн. общей химии. 2002. Т. 72, №4. С. 532–549.
3. Самсонов В.М. Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем //ЖФХ. 2002. Т. 76, № 11. С. 2063–2067.
4. Самсонов В.М. О проблеме фазового перехода наночастиц. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2005. Т. 69, №7. С. 1036–1038.
5. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles // Central European Journal of Physics. 2003. V.1, N 3. P.474–484.
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. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов //Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964.
9. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.
10. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. с. 347–353.
11. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир. 1977. с. 57–62.
12. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
13. Дронников В.В. Молекулярно-динамическое моделирование растекания нанометровых капель простых полимерных жидкостей по структурированной поверхности твердого тела. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук, Тверь 2003.
14. Самсонов В.М., Дронников В.В., Муравьев С.Д. Компьютерное моделирование формирования наноструктур при растекании малых капель по неоднородным подложкам. //ЖФХ. 2002. Т. 76, № 11. С.2068–2072.
15. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Наука, 1966.