

УДК 532.6

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К РАСЧЕТУ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СМАЧИВАЮЩЕГО СЛОЯ ЖИДКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ СФЕРИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.М. Соловьев

Тверской государственный университет,  
кафедра теоретической физики

Проведен компьютерный расчет избыточной свободной энергии трехфазной системы на основе термодинамической теории возмущений (ТТВ). Показано, что для зависимости избыточной свободной энергии трехфазной системы от приведенного радиуса малой капли натрия  $R_1^*$  и толщины слоя  $h$  аргона можно сделать вывод о том, что при малых  $h$  справедлив линейный закон. Получены предельные значения для удельной избыточной свободной энергии слоя  $\omega_\infty$ , а также значения межфазного натяжения твердое тело–жидкость  $\sigma_{sl}$  и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

**Введение.** В наших предыдущих работах [1; 2] в качестве примера применения ТТВ [3] для оценки избыточной свободной энергии наносистем был произведен расчет для сферической капли однокомпонентной жидкости в окружении собственного пара. Такая система, будучи относительно хорошо изученной, является наиболее подходящим объектом для проверки общей схемы метода возмущений. Результаты исследования размерной зависимости поверхностного натяжения нанокapли на границе жидкость–пар к настоящему времени получены многими авторами, в том числе и российскими [4; 5]. Значительно менее исследован общий случай, когда по обе стороны от искривленной разделяющей поверхности находятся конденсированные фазы. Термодинамическое рассмотрение таких систем показывает, что размерная зависимость по-прежнему соответствует формуле Толмена (1) [6].

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right), \quad (1)$$

где  $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение, отвечающее плоской границе раздела,  $\delta$  – параметр Толмена (расстояние между поверхностью натяжения и эквимолекулярной разделяющей поверхностью), по величине и знаку которого в литературных источниках нет единого мнения.

Моделью для изучения многих наносистем может служить твердый шар с жидким слоем на нем, погруженный в бесконечную газовую среду. Такие системы встречаются при рассмотрении гетерогенной конденсации на малых ядрах, когда наиболее вероятен механизм равномерного обволакивания ядра жидким слоем, при исследовании эмульсий, в которых капли дисперсной фазы покрыты слоем ПАВ, при изучении тонких пленок на мелкодисперсных

порошках, и т.д. Размерные эффекты в подобных системах могут оказывать существенное влияние на их свойства, поэтому определение размерной зависимости избыточной свободной энергии такой модели представляет теоретический и практический интерес.

**Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной свободной избыточной энергии трехфазной системы.** Рассматриваемая система изображена на рис. 1. Фаза 1 находится внутри сферы радиуса  $R_1$ , фаза 2 располагается между сферой радиуса  $R_1$  и концентричной с ней сферой радиуса  $R_2$ , фаза 3 заполняет все пространство вне сферы радиуса  $R_2$ . В соответствии с положениями ТТВ, избыточная свободная энергия такой системы равна сумме потенциальных энергий возмущения областей 1, 2 и 3, связанных с выделением их из соответствующих массивных фаз и объединение полученных фрагментов в одну систему.

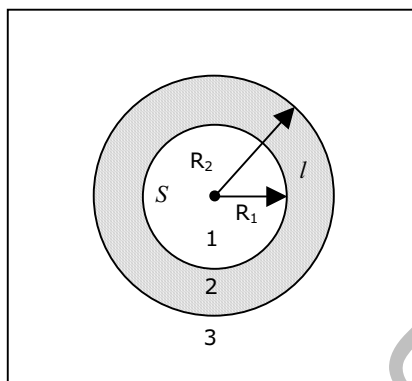


Рис. 1. Геометрия исследуемой трехфазной системы

Данной проблеме была посвящена глава в кандидатской диссертации А.Р. Новоселова [7]. В этой работе были получены потенциальные энергии возмущения, связанные с выключением молекулярного поля бывшего окружения. Мы приведем лишь формулу для первой фазы:

$$-\langle U_{\alpha\bar{\alpha}} \rangle = 4\pi R^2 \frac{\pi B_\alpha n_\alpha^2}{24 a_\alpha^2} \varphi\left(\frac{a_\alpha}{R}\right), \quad (2)$$

где  $B_\alpha$  – энергетический параметр эффективного потенциала взаимодействия между молекулами фазы  $\alpha$ ,  $n_\alpha$  – концентрация молекул в фазе  $\alpha$ ,  $a_\alpha$  – эффективный радиус действия сил отталкивания между молекулами фазы  $\alpha$ ,  $\varphi\left(\frac{a_\alpha}{R}\right)$  определяется соотношением

$$\varphi\left(\frac{a_\alpha}{R}\right) = 1 - \frac{a_\alpha}{R} + \frac{a_\alpha^2 (R - a_\alpha)}{R(2R - a_\alpha)^2} - \frac{a_\alpha^2}{R^2} \ln \left| \frac{2R - a_\alpha}{a_\alpha} \right|. \quad (3)$$

Заметим, что данная функция была введена в результате интегрирования и представляет собой обрезанный ряд по степеням  $\frac{a_\alpha}{R}$ , поэтому данная методика будет давать точный результат лишь для случая больших радиусов.

В нашей работе избыточную свободную энергию трехфазной системы «твердое тело–жидкость–пар» мы определяли соотношением

$$\Psi = -\frac{1}{2}(U_{13}^{(ll)} + U_{23}^{(ll)}) + \frac{1}{2}U_{12}^{(ll)}(R_1, h) + U_{12}^{(sl)}(R_1, h), \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает избыточную свободную энергию капли радиуса  $R_2$ , второе слагаемое описывает потенциальную энергию слоя, заключенного между  $R_1$  и  $R_2$ , а третье слагаемое представляет собой потенциальную энергию взаимодействия твердой частицы с окружением в виде слоя конечной толщины. Для вычисления энергии взаимодействия твердого остова и слоя конечной толщины необходимо вычислить интеграл вида

$$U_{12}^{(sl)}(R_1, h) = n_l \int_{R_1}^{R_2} u(r) 4\pi r^2 dr, \quad (5)$$

где  $u(r)$  – это потенциальная энергия отдельной молекулы в молекулярном поле остальных молекул твердой частицы. В нашей работе на первом этапе мы пренебрегаем потенциальной энергией взаимодействия с фазой 3.

**Результаты и обсуждение.** Для вычисления избыточной свободной энергии трехфазной системы по формуле (4) нами была написана компьютерная программа в среде Delphi. Данная программа позволяет рассчитывать избыточную свободную энергию трехфазной системы с определенными энергетическими параметрами потенциала, плотностью, и эффективным диаметром частиц фазы. При выполнении расчетов мы столкнулись с проблемой вычисления интеграла по формуле (5). Выражение для потенциальной энергии отдельной молекулы в молекулярном поле остальных молекул твердой частицы было получено В. Хашиным. Данное выражение представляет собой достаточно сложную степенную функцию и при аналитическом интегрировании с помощью пакета Maple получается очень громоздкое выражение для  $U_{12}^{(sl)}(R_1, h)$ . При этом интеграл в точке  $R_1$  расходится. В связи с этим мы численно оценивали интеграл (5) с помощью расширенного трехточечного правила. На рис. 2, 3 представлены зависимости избыточной свободной энергии трехфазной системы для приведенных радиусов малой капли  $R_1^* = 3$  и  $R_1^* = 6$  от толщины слоя  $h$  фазы 2. (Энергетический параметр парного потенциала и эффективный диаметр для аргона взяты из [8], для натрия из [9] соответственно).

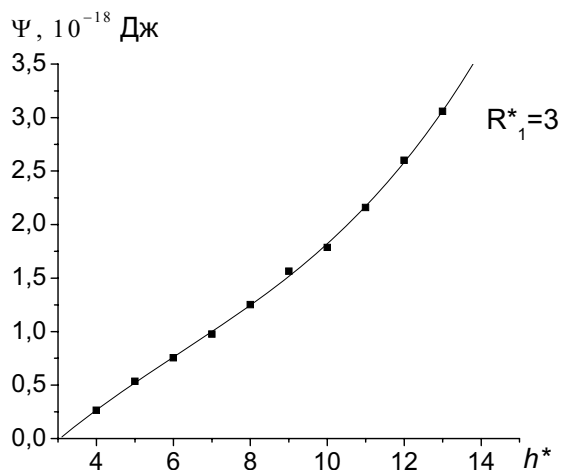


Рис. 2. Зависимость избыточной свободной энергии трехфазной системы для приведенного радиуса малой капли натрия  $R_1^* = 3$  от приведенной толщины слоя  $h^*$  аргона

Если рассмотреть случай «толстых пленок» на малом ядре, то для избыточной свободной энергии трехфазной системы, учитывая, что вклад парогазовой среды в межфазную энергию мал, можно записать

$$\Psi = \sigma_{12} 4\pi R_1^2 + \sigma_{23} 4\pi R_2^2 - \sigma_{sl} 4\pi R_1^2 + \sigma_l 4\pi R_2^2. \quad (6)$$

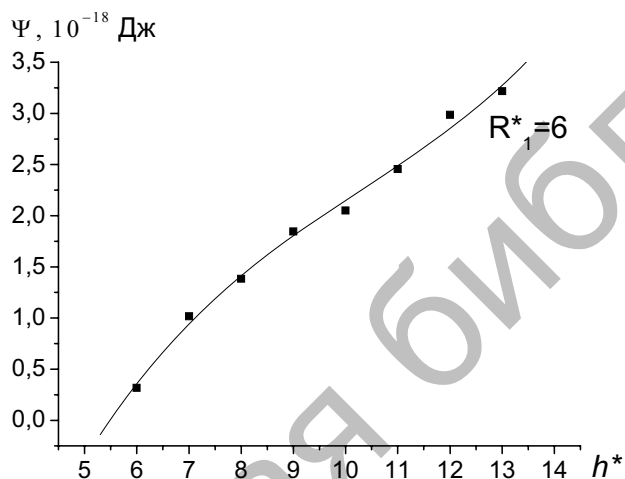


Рис. 3. Зависимость избыточной свободной энергии трехфазной системы для приведенного радиуса малой капли натрия  $R_1^* = 6$  от приведенной толщины слоя  $h^*$  аргона

Вводя приведенную величину  $\xi = h/R_1$ , после несложных преобразований перепишем (6) в виде:

$$\Psi = 4\pi R_1^2 [\sigma_{sl} + \sigma_l (1 + 2\xi + \xi^2)]. \quad (7)$$

При малых  $\xi$  ( $\xi \ll 1$ ) квадратичным членом можно пренебречь и для удельной избыточной свободной энергии системы имеем:

$$\omega = \frac{\Psi}{4\pi R_1^2} = (\sigma_{sl} + \sigma_l) + 2\sigma_l \xi, \quad (8)$$

где  $\omega_\infty = \sigma_{sl}^{(\infty)} + \sigma_l^{(\infty)}$ . На рис. 4–7 представлены размерные зависимости приведенной удельной свободной избыточной энергии трехфазной системы  $\omega^* = \omega/\sigma_l$  от приведенной величины  $\xi$  для высокоэнергетического твердого ядра, окруженного низкоэнергетической пленкой и низкоэнергетического твердого ядра, окруженного высокоэнергетической пленкой для случаев «толстых» и «тонких» пленок. Очевидно, что при аппроксимации графика для приведенной удельной свободной избыточной энергии трехфазной системы при  $\xi \rightarrow 0$  можно получить предельное значение  $\omega_\infty^*$ , при этом тангенс предельного угла наклона графика при  $\xi \rightarrow 0$  согласно выражению (8) равен 2.

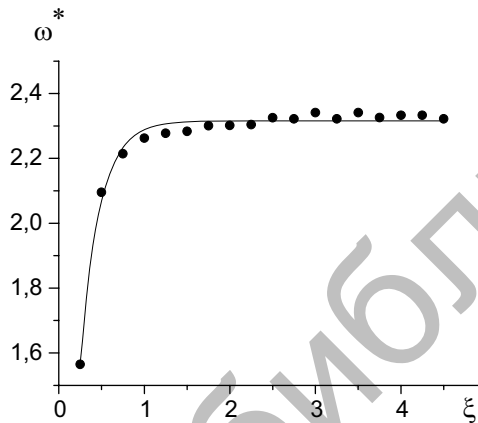


Рис. 4. Размерная зависимость приведенной удельной свободной поверхностной энергии высокоэнергетического твердого ядра, окруженного низкоэнергетической пленкой при  $\epsilon_s/\epsilon_l=10$ ,  $a_s=a_l$ ,  $n_s^*/n_l^*=1.05$ ,  $T^*=0.77$ ,  $R_1^*=4$  (случай «толстой пленки»)

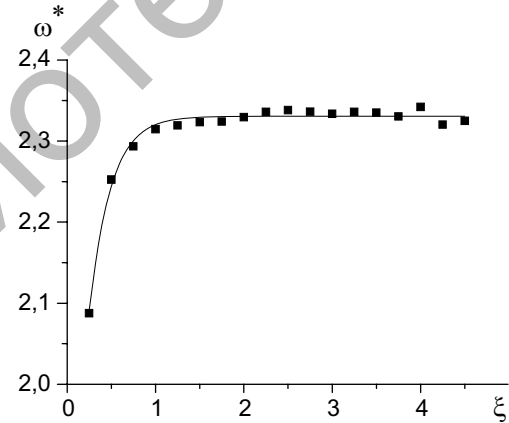


Рис. 5. Размерная зависимость приведенной удельной свободной поверхностной энергии низкоэнергетического твердого ядра, окруженного высокоэнергетической пленкой при  $\epsilon_s/\epsilon_l=0.5$ ,  $a_s=a_l$ ,  $n_s^*/n_l^*=1.05$ ,  $T^*=0.77$ ,  $R_1^*=4$  (случай «толстой пленки»)

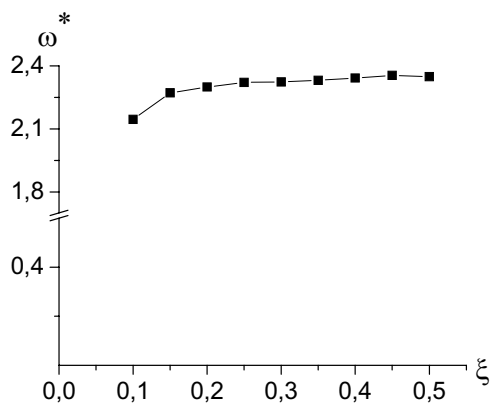


Рис. 6. Размерная зависимость приведенной удельной свободной поверхностной энергии низкоэнергетического твердого ядра, окруженного высокоэнергетической пленкой при  $\varepsilon_s/\varepsilon_l = 0.5$ ,  $a_s = a_l$ ,  $n_s^*/n_l^* = 1.05$ ,  $T^* = 0.77$ ,  $R_1^* = 10$  (случай «тонкой пленки»)

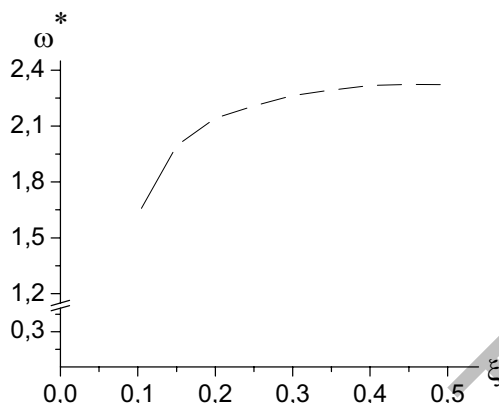


Рис. 7. Размерная зависимость приведенной удельной свободной поверхностной энергии высокоэнергетического твердого ядра, окруженного низкоэнергетической пленкой при  $\varepsilon_s/\varepsilon_l = 10$ ,  $a_s = a_l$ ,  $n_s^*/n_l^* = 1.05$ ,  $T^* = 0.77$ ,  $R_1^* = 10$  (случай «тонкой пленки»)

В случае «тонких пленок» формулы (7) и (8) переписутся в виде

$$\Psi = \omega(R_1, h) 4\pi R_1^2, \quad (9)$$

$$\omega^* = \frac{\Psi}{4\pi R_1^2} = \omega^*(R_1^*, h). \quad (10)$$

Анализ (10) показывает, что при больших радиусах твердой частицы  $R_1^*$  и толщине жидкой пленки  $h^*$ , но при условии  $\xi \ll R_1^*$  зависимость  $\omega^*(R_1^*, h)$  должна быть линейной.

### Выводы

1. Разработана компьютерная программа для вычисления избыточной свободной энергии трехфазной системы на основе термодинамической теории возмущений.
2. Из анализа полученных закономерностей для избыточной свободной энергии трехфазной системы для приведенного радиуса малой капли натрия  $R_1^*$  от толщины слоя  $h$  аргона, можно сделать вывод о том, что при малых  $h$  справедлив линейный закон.
3. Получены размерные зависимости приведенной удельной свободной энергии трехфазной модельной системы для двух случаев:

- 1) высокоэнергетическое ядро в окружении низкоэнергетической пленки;
- 2) низкоэнергетическое ядро в окружении высокоэнергетической пленки.
4. Проведены расчеты приведенной удельной свободной избыточной энергии трехфазной системы для «тонких» и «толстых» пленок. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими предсказаниями.
5. Разработанную компьютерную программу в дальнейшем возможно модернизировать для расчета избыточной свободной энергии малых объектов с пересекающимися межфазными поверхностями.

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. 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.
2. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point //Central Eur. Journ. Phys. 2005. V. 1, № 3. P. 474–484.
3. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. //Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17–25.
4. Schmelzer J. The curvature dependence of surface tension of small droplets //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. P. 1421–1428.
5. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности //Коллоид. журнал. 1999. Т. 61, № 2. С. 164–171.
6. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension //Journ. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 2. P. 333–337.
7. Новоселов А.Р. Размерные эффекты в термодинамике микрогетерогенных систем: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Калинин, 1987.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. С.35
9. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978.