

УДК 532.6:546.22

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКАПЕЛЬ НА ОСНОВЕ МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

В. А. Хашин, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

Исследовано распределение поля и плотности в малых каплях жидкости взаимодействие между молекулами которых описывается потенциалом прямоугольной ямы. Рассчитана размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии и поверхностного натяжения в трех приближениях метода самосогласованного поля.

Ключевые слова: метод самосогласованного поля, капли жидкости, потенциал прямоугольной ямы

Постановка задачи и метод исследования. Интерес к размерной зависимости поверхностного натяжения появившийся в теории гомогенной нуклеации увеличивается со становлением нанонауки и нанотехнологий. Для достаточно малых капель изменение значения поверхностного натяжения должно привести, как считают некоторые исследователи, к немонотонной зависимости плотности и давления в центре капли от ее размера. Начало изучению этой зависимости было положено еще Гиббсом [1]. Однако описать ее изменение аналитически оставаясь в рамках метода Гиббса, практически невозможно, поскольку толменовская длина здесь уже не является параметром теории, а сама существенно меняется с изменением размера. Для изучения поведения поверхностного натяжения на наномасштабе было создано несколько теорий. Однако они не дают точного ответа, а порождают много крайних точек зрения на проблему. Кроме того одни из них являются достаточно сложными, например метод функционала плотности [2]. А другие являются достаточно ограниченными и не дают возможности комплексного исследования, например термодинамическая теория возмущений [3], использовавшаяся нами ранее [4, 5] для исследования малых объектов, которая не позволяет проводить расчеты плотности наночастиц.

Для решения этих проблем нами был предложен альтернативный подход, основывающийся на энергетическом определении поверхностного натяжения [6]. Этот подход достаточно прост с физической точки зрения и дает адекватные результаты. В [6] этот подход использовался для расчета структурных и термодинамических характеристик наночастиц, взаимодействие между молекулами которых

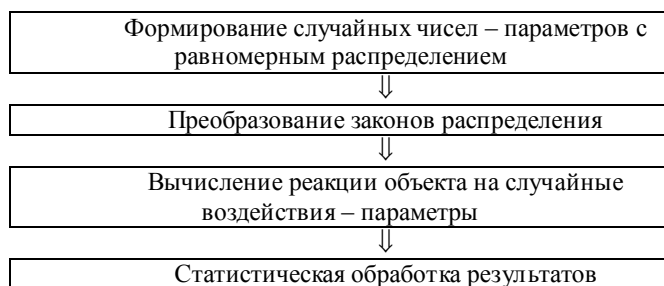
описывается потенциалом Леннард-Джонса. В этой статье мы продолжим развитие этого подхода и рассчитаем те же характеристики что и в [6], но в качестве потенциала взаимодействия будем использовать потенциал прямоугольной ямы.

Потенциал прямоугольной ямы описывается следующей формулой:

$$\Phi(r_{12}) = \begin{cases} \infty, & r_{12} < a, \\ -\varepsilon, & a < r_{12} < d, \\ 0, & r_{12} > d \end{cases}$$

где d – радиус действия парного потенциала. ε – глубина потенциальной ямы, a – эффективный молекулярный диаметр r_{12} – расстояние между молекулами. Несмотря на простоту парного потенциала он адекватно описывает основные особенности потенциальной кривой межатомного взаимодействия, включая наличие потенциальной ямы и потенциального барьера при $r_{12} = a$. Потенциал прямоугольной ямы был выбран нами в надежде провести все расчеты аналитически. Однако, как и для потенциала Леннард-Джонса, мы столкнулись с невозможностью проведения аналитических расчетов одночастичного потенциала для приближений выше первого, а плотности выше второго [7]. Как было показано в [7] использование более простого потенциала, который описывает взаимодействие между молекулами менее точно, чем другие потенциалы, дает результаты более точные, чем потенциал Леннард-Джонса. Возможно, это связано с выбором радиуса действия парного потенциала, который в [7] выбирался исходя из условия равенства площадей, отвечающих потенциальным ямам потенциалов Леннард-Джонса и прямоугольной ямы. В работе [7] была рассчитана размерная зависимость поверхностного натяжения в первом приближении метода самосогласованного (среднего) поля (МСП), в этой работе мы проведем расчеты удельной полной поверхностной энергии и поверхностного натяжения для более высоких приближений МСП. В наших предыдущих работах [6-8] была изложена теория МСП и проведены расчеты размерной зависимости поверхностного натяжения с использованием потенциала Леннард-Джонса. Было показано что этот подход дает хорошее значение макроскопического поверхностного натяжения в сравнении с экспериментальными данными.

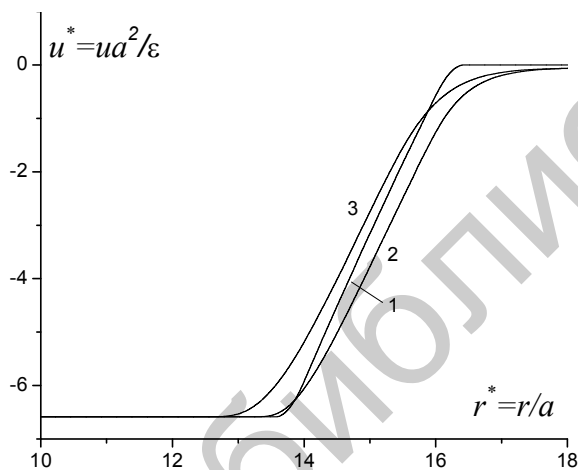
Поскольку аналитический расчет не представляется возможным все расчеты будут производиться численно. Как и в предыдущей работе [6] для расчета интегралов использовался метод Монте-Карло. Общая схема метода показана на рис. 1.



Р и с . 1. К расчету интеграла, по методу Монте-Карло

В качестве радиуса действия парного потенциала будет использовано значение $d^* = d/a = 1.436$ [7]. Все расчеты будут проводиться при температурах близких к температуре плавления $T^* = kT/\varepsilon = 0.7$, где k – постоянная Больцмана.

Результаты расчетов и обсуждение. На рис. 2 приведен график радиального распределения приведенного одночастичного потенциала, вычисленного для трех приближений МСП.



Р и с . 2. Радиальное распределение одночастичного потенциала кривая 1 – формула (теор.), кривые 2,3 – соответствующие приближения вычисленные численно. Эквивмолекулярный радиус частицы $R_e = 15$

Как видно из рисунка, для центральной области значения кривых, вычисленных аналитически и с помощью численных методов, совпадают. Различие же кривых в области, отвечающей переходному слою, обусловлено, по-видимому, неполным совпадением эквивмолекулярных радиусов (для третьего приближения он равен $R_e = 14.86$, а для второго $R_e = 15.24$).

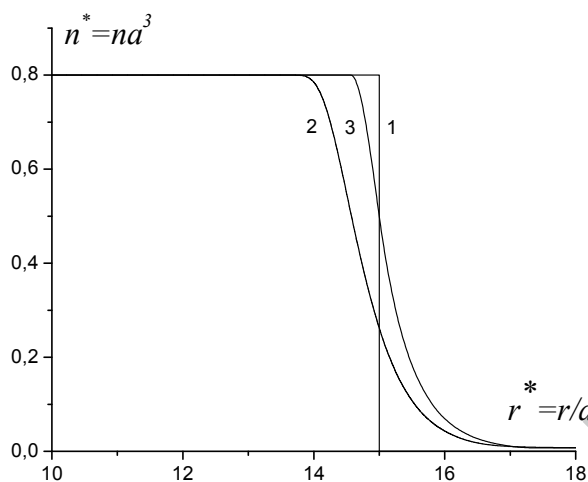
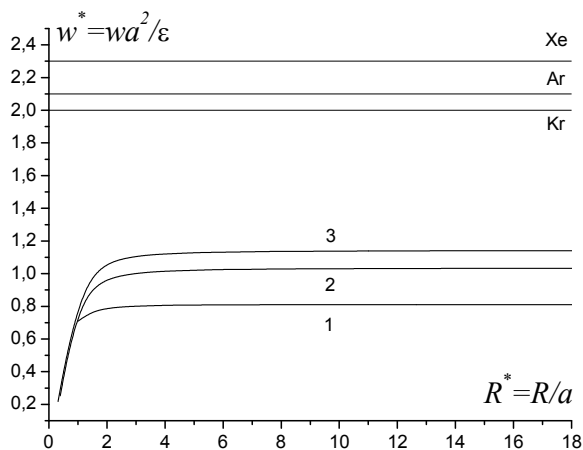


Рис. 3. Радиальное распределение плотности в капле радиусом $R_c = 10$. Кривые 1-3 соответствующие приближения МСП

Можно предположить, что графики для всех приближений должны совпадать, а, следовательно, для описания радиального распределения одночастичного потенциала целесообразно воспользоваться результатами аналитических расчетов.

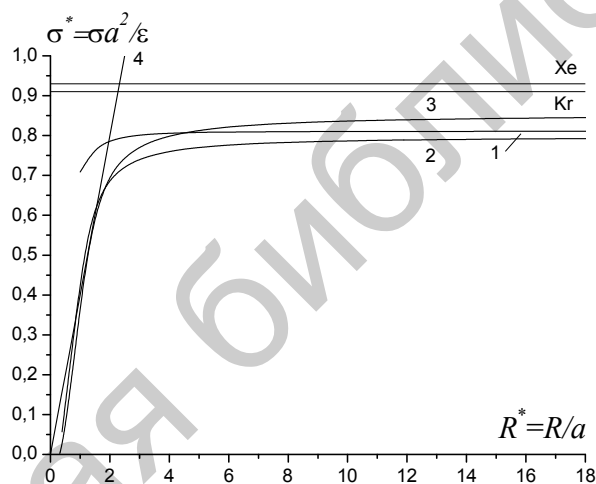
На рис. 3 представлен график радиального распределения приведенной плотности. При переходе от первого ко второму приближениям профиль плотности изменяется и становится более гладким. Видно, что графики второго и третьего приближений также практически совпадают. Различия графиков в переходном слое можно объяснить так же, как и в предыдущем случае, неточностью численных расчетов и некоторым различием эквивалентных радиусов.

На рис. 4 приведена размерная зависимость приведенной удельной полной поверхностной энергии для трех приближений. Как видно из графика, кривые согласуются друг с другом, и между ними наблюдается сходимость. При $R^* = 2$ эти зависимости выходят на асимптотическое значение, отвечающее массивной фазе. Однако указанные асимптотические значения получаются заниженными в два раза по сравнению с экспериментальными данными для избыточной энергии сжиженных инертных газов.



Р и с . 4. Размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии при температуре $T^* = 0.7$. Кривые 1-3 – соответствующие приближения МСП

На рис. 5 представлена размерная зависимость приведенного поверхностного натяжения для трех приближений. Как видно из графика, кривые второго и третьего приближений выходят на асимптотическое значение при радиусе $R^* = 6$.



Р и с . 5. Размерная зависимость поверхностного натяжения при температуре $T^* = 0.7$. Кривые 1-3 – соответствующие приближения МСП. Кривая 4 – формула Русанова.

Однако кривая первого приближения достигает асимптоты при $R^* = 2$. При малых радиусах кривые совпадают с линейной формулой Русанова. Кроме того, между приближениями наблюдается заметная

сходимость. Асимптотические значения хорошо согласуются с экспериментальными данными для сжиженных инертных газов.

Заключение. Впервые МСП был применен для расчета поверхностного натяжения малых капель с использованием потенциала прямоугольной ямы. Несмотря на простоту метода с физической точки зрения и простоту парного потенциала подход дает вполне точные результаты. Значения плотности, полученные с использованием потенциала прямоугольной ямы согласуются со значениями плотности, полученными с использованием потенциала Леннард-Джонса и экспериментальными данными. Однако результаты удельной полной поверхностной энергии удовлетворительно согласуются с табличными значениями. Это можно объяснить недостаточным числом приближений. Из рис. 4 видно, что приближения начинают сходиться, но для получения окончательного результата нужны приближения более высокого порядка. В настоящий момент они еще не выполнены ввиду больших временных затрат. Кроме того, отсутствие хорошей сходимости первых приближений говорит о невозможности использования аналитических результатов расчета одночастичного потенциала и плотности, поскольку незначительное изменение потенциала в переходной зоне приводит к значительному изменению удельной полной поверхностной энергии. Вместе с тем кривые приближений размерной зависимости поверхностного натяжения сходятся очень хорошо, что позволяет судить об окончательном значении поверхностного натяжения. Как видно макроскопическое значение хорошо согласуется с результатами сжиженных инертных газов. Сходимость кривых размерной зависимости поверхностного натяжения малых капель полученных с использованием потенциала прямоугольной ямы намного лучше, чем тех же кривых, но рассчитанных с использованием потенциала Леннард-Джонса [6]. Это объясняется простотой парного потенциала, который требует для расчета меньшего числа приближений. Кроме того сходимость кривых свидетельствует в пользу предлагаемого нами метода.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009 – 2013 годы».

Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. -М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 303–305.
2. Быков Т.В., Щекин А.К. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности // Коллоид. журнал. 1999. Т. 61, №2, С. 164–171.
3. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов.// Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.

4. 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.
5. 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.
6. Хашин В.А. Изучение размерной зависимости поверхностного натяжения нанокapель простого флюида на основе метода самосогласованного поля // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2009. Выпуск 5. С. 77–84
7. Самсонов В.М., Хашин В.А., Сдобняков Н.Ю. Применение метода самосогласованного поля к расчету локальной плотности и поверхностного натяжения малых капель простого флюида // *Известия вузов. Серия Физика*. 2007. № 8. С. 55–61.
8. Хашин В.А., Дронников В.В. Сравнительное исследование распределения плотности в нанокapле простого флюида на основе метода самосогласованного поля и молекулярно–динамического моделирования // *Вестник ТвГУ. Серия "Физика"*. 2007. Выпуск 3. С. 172–179.

CALCULATION OF STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NANODROPLETS ON THE BASIS OF SELF-CONSISTENT FIELD METHOD AND SQUARE WELL POTENTIAL

V. A. Khashin, V. M. Samsonov

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

The uniparticle potential and local density distributions are investigated in small liquid droplets described by the square well potential. The size dependence of the specific total surface energy and surface tension was investigated using the self-consistent field method in the frames of three consequent approximations.

Keywords: *self-consistent field method, liquid droplets, square well potentials*

Об авторах:

ХАШИН Виталий Анатольевич – кандидат физ.-мат. наук, инженер-программист фирмы "Прайм Групп", г. Тверь, *e-mail: vkhashin@mail.ru*;

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, *e-mail: samsonoff@inbox.ru*.