

ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 532.6:546.22

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОМЕТРОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ*

А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков
Кафедра теоретической физики

В развитие метода поверхностных фаз Гиббса, исследовалась размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии наночастиц различных по природе жидкостей: простого леннард-джонсовского флюида, неполярных жидкостей, воды и металлических расплавов и полимерных частиц. В случае неполярных жидкостей с существенно несферическими молекулами использовалась модель RISM, предполагающая, что радиальная функция распределения невозмущенной системы находится не для молекул в целом, а для входящих в них фрагментов (групп). Установлено, что при малых радиусах R для всех исследованных нами систем выполняется линейная формула Русанова $\gamma = KR$, где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы вещества. Переход к линейному участку при характерном радиусе $R_{ch} = \sigma_{\infty}/K$ означает, что при $R < R_{ch}$ малый объект уже не может рассматриваться как самостоятельная термодинамическая фаза, отвечающая по структуре и свойствам массивной материнской фазе.

Проблема особых свойств ультрадисперсных частиц представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. В последние годы по ряду причин, в частности в связи с развитием нанотехнологии, интерес к структуре и свойствам малых объектов существенно возрастает. В развитие подхода, рассмотренного нами в работе [1] применительно к простому леннард-джонсовскому флюиду, избыточная свободная энергия малого объекта Ψ и эффективная удельная свободная поверхностная энергия $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$ рассчитывались нами на основе термодинамической теории возмущений. Результаты компьютерных расчетов приведенного поверхностного натяжения $\sigma^* = \sigma/\sigma_{\infty}$ простого леннард-джонсовского флюида как функции приведенного радиуса микрокапли $R^* = R/a$ представлены на рис. 1. Здесь σ_{∞} – предельное значение $\sigma(R)$, отвечающее плоской границе раздела, R – радиус частицы, a – эффективный молекулярный диаметр. Результаты расчетов сопоставлялись с формулой Толмена [2]

$$\gamma/\gamma_{\infty} = \frac{1}{1 + 2\delta/R_s} \quad (1)$$

* Работа выполнена под руководством В.М. Самсонова

($\delta > 0$ - толменовская длина) и линейной зависимостью

$$\gamma = KR, \quad (2)$$

предложенной ранее А.И. Русановым [3] для малых R . Здесь K - коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава жидкой фазы. Для микрокапель воды расчеты проводились с использованием потенциала Штокмайера [4]. Результаты расчетов, представленные на рис. 2, показывают, что при радиусах микрокапли $R \geq 0,7$ нм поверхностное натяжение выходит на асимптотическое значение 70 мДж/м^2 , хорошо согласующееся с экспериментом (72 мДж/м^2 [5]). При радиусах $R < 0,7$ нм хорошо выполняется линейная формула Русанова (2) с параметром $K = 14,2 \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$. При произвольном R размерная зависимость поверхностного натяжения микрокапель воды удовлетворительно описывается формулой Толмена (1) с параметром $\delta^* = \delta/a = 0,31$.

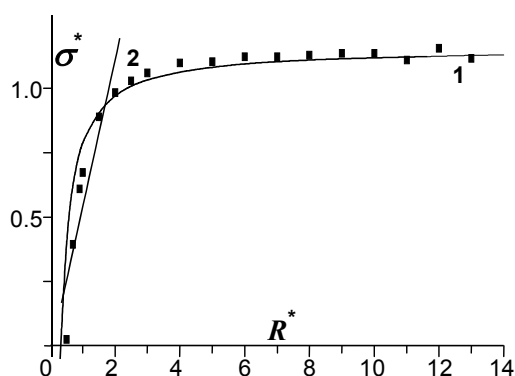


Рис. 1. Зависимость $\sigma^*(R^*)$ для микрокапель леннард-джонсовского флюида при температуре плавления. 1 - соотношение Толмена (1) с параметром δ , найденным с помощью компьютерных расчетов, 2 - линейная формула Русанова (2)

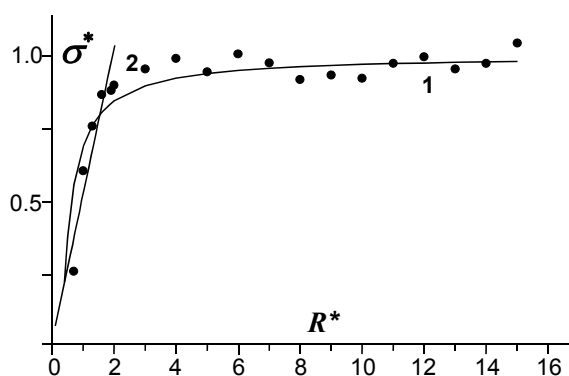


Рис. 2. Зависимость $\sigma^*(R^*)$ для микрокапель воды при комнатной температуре. 1 - формула Толмена (1), 2 - линейная формула (2)

Термодинамическая теория возмущений позволяет также рассчитывать избыточную свободную энергию металлических микрокапель с использованием эффективных парных потенциалов, полученных для массивной фазы расплава, например потенциалов Шиффа Φ_1 и Φ_5 для натрия и алюминия соответственно [6]. Зависимости $\sigma^*(R^*)$, полученные для указанных выше систем, хорошо согласуются друг с другом. Асимптотическое значение поверхностного натяжения σ_∞ , толменовская длина δ и параметр K линейной формулы Русанова (2) представлены в табл. 1.

Следует отметить хорошее согласие с экспериментом [8] значения толменовской длины, найденного нами для n -гексадекана. В то же время расчетное и экспериментальное значения для n -гептана различаются на порядок. Вполне возможно, что использованный в [8] метод, являющийся

достаточно сложным и косвенным (он основывается на гидродинамике жидкости в пористой среде) приводит для низших алканов к завышенным значениям толменовской длины.

Таблица 1. Расчет параметров размерных зависимостей (1) и (2) по результатам компьютерных расчетов $\sigma(R)$

Жидкость	Т, К	σ_{∞} , мДж/м ²		δ , нм		К, 10 ¹⁰ мДж/м ³	
		Расчет	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет	эксперим.
Пентан	263	26 ^{а)} 37 ^{б)}	19 [5]	0.082 ^{а)} 0.093 ^{б)}	1.0 [8]	3.5 ^{а)} 5.4 ^{б)}	
Натрий	372	135	208 [7]	0.049		3.4	
Алюминий	932	1020	915 [7]	0.064		27	25 ^{в)} [9]
Вода	300	75	72 [5]	0.082	0.11 [8]	14.2	

а) расчет в приближении радиальной функции - ступенька для $g(R)$

б) использованы реалистичные значения $g(R)$, найденные по методу Кирквуда [10]

в) данное экспериментальное значение отвечает твердому алюминию

Для исследования поведения избыточной свободной энергии малых частиц, представленных существенно несферическими молекулами, использовался метод RISM [11], предполагающий, что радиальная функция распределения невозмущенной системы находится не для молекул, а для входящих в них групп. Так, в случае n -алканов радиальная функция распределения находится для пар $\{-CH_2-;-CH_2-\}$, $\{-CH_3;-CH_3\}$, $\{-CH_2-;-CH_3\}$. Результаты расчетов удельной свободной поверхностной энергии n -эйкозана при температуре плавления представлены на рис. 3, а в табл. 2 сопоставляются результаты компьютерных расчетов, проведенных для n -алканов с различной длиной углеводородной цепи.

Таблица 2. Расчет параметров размерных зависимостей (1) и (2) по результатам компьютерных расчетов $\sigma(R)$ с использованием модели RISM

Жидкость	t, °C	σ_{∞} , мДж/м ²		δ , нм		К, 10 ¹⁰ мДж/м ³
		Расчет	Эксперим.[5]	Расчет	Эксперим.	Расчет
n -Гексан	20	30	18.46	0.058		3.45
n -Гептан	20	32	20.86	0.075	0.72 [8]	6.1
n -Гексадекан	20	45	27.64	0.06	0.07 [8]	5.4
n -Эйкозан	40	44	27.2	0.043		5.28

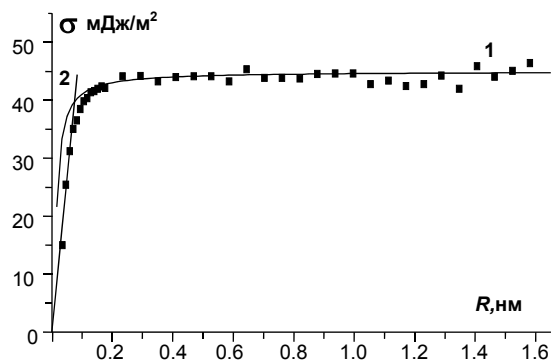


Рис. 3. Зависимость $\sigma(R)$ для микрокапель эйкозана ($C_{20}H_{42}$) при температуре плавления, полученная с использованием модели RISM для нахождения радиальной функции распределения: 1 - соотношение Толмена (1), 2 - линейная формула Русанова (2). Оды при комнатной температуре: 1 - формула Толмена (1), 2 - линейная формула (2)

Независимо от природы конденсированных частиц (леннард-джонсовская система, вода, металлические расплавы) поверхностное натяжение уменьшается при уменьшении размера микрочастицы. При очень малых радиусах поверхностное натяжение следует линейной зависимости от радиуса, предсказанной ранее А.И. Русановым.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32214-а.

Литература

1. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц // Журн. физ. хим. 2000. Т. 74, № 11. С. 1971-1976.
2. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 2. P. 333-337.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. С. 282.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1963. С. 204.
6. Schiff D. // Computer experiments on liquid metals. 1960. V. 186, No. 1. P. 151.
7. Физические величины. Справочник. М.: Энергия, 1991. С. 335.
8. Уингрейв А., Шехтер Р.С., Уэйд В.Х. Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 244-273.
9. Витоль Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз // Коллоид. журн. 1992. Т. 54, № 3. С. 21-22.
10. Green H.S. The Structure of Liquids / Handbuch der Physik. Berlin; Göttingen; Heidelberg, 1960. V. 10. P. 47.
11. Chandler D., Andersen H.C. Optimized cluster expansion for classical fluids. Theory of molecular liquids // J. Chem. Phys. 1972. V. 57, № 5. P. 1930-1937.