

УДК 532.6:541.8

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛОКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОГО  
ПРИБЛИЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ  
К РАСЧЕТУ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ  
КАПЕЛЬ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

**Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов**  
Кафедра теоретической физики

Размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии малых капель сжиженных инертных газов в рамках локально-координатного приближения теории возмущений. Подтверждена обоснованность предположения о том, что избыточная свободная энергия  $\Psi$  может быть найдена как половина энергии взаимодействия  $U_{12}$  между объемом  $V_1$ , отвечающим малому объекту, и его окружением в массивной материнской фазе. Это допущение было положено в основу расчетов избыточной свободной энергии малой капли в работах Л.М. Щербакова и последователей.

В соответствии с методом Гиббса, при применении ТТВ к нахождению избыточной свободной энергии  $\Psi$ , последняя должна рассчитываться как разность энергии конечного (малого) объекта  $U_1$  и энергии того же объема  $U_1^{(\infty)}$ , находящегося в массивной материнской фазе:

$$\Psi = U_1 - U_1^{(\infty)}. \quad (1)$$

Таким образом, прямое нахождение  $\Psi$  сводится к расчету разности близких по величине значений  $U_1$  и  $U_1^{(\infty)}$ , имеющих другой порядок величины, чем  $\Psi$ . Как следствие, при численном расчете погрешность нахождения  $\Psi$  становится сравнимой с его значением. В соответствии с этим в работе Л.М. Щербакова [1] и работе [2] избыточная свободная энергия  $\Psi$  находилась как половина энергии взаимодействия  $U_{12}$  между объемом  $V_1$  малого объекта и его окружением в массивной материнской фазе. С одной стороны, как уже отмечалось выше, введение множителя  $1/2$  представляется вполне очевидным и обосновывается тем, что энергия взаимодействия в равной степени относится как к объему  $V_1$ , так и к его окружению в материнской фазе. С другой стороны, такой подход не является строго обоснованным и противоречит термодинамической теории Толмена [3]. Действительно, в рамках данного подхода следует, что для малой капли и малого пузырька того же радиуса должна получаться одна и та же размерная зависимость поверхностного натяжения, тогда как из формулы Толмена следует, что для капли  $\gamma = \gamma_\infty (1 - 2\delta/|R|)$ , а для полости  $\gamma = \gamma_\infty (1 + 2\delta/|R|)$  ввиду отрицательности кривизны и среднего радиуса кривизны  $R$  для вогнутой поверхности. Таким образом, при положительности  $\delta$ , что соответствует оценкам самого Толмена [3] и его последователей [4; 5], для капли поверхностное натяжение должно

уменьшаться с уменьшением размера объекта, а для полости, наоборот, увеличиваться. Адекватное представление хотя бы о знаке поправки на кривизну для макроскопического значения поверхностного натяжения имеет принципиальное значение для решения ряда фундаментальных и прикладных проблем, имеющих непосредственное отношение к таким явлениям, как капиллярная пропитка пористых сред, кипение, кавитация, образование пузырьков в кристаллах и жидких средах, например в пузырьковой камере.

Для ответа на поставленный вопрос целесообразно разработать приближенный, но надежный метод нахождения избыточной свободной энергии по формуле (1), при применении которого погрешность становится много меньше самого значения  $\Psi$ . Одним из таких путей является применение локально-координационного приближения. При этом подходе  $\Psi$  находится через интегральное отклонение локального первого координационного числа  $z_1(r)$  от его макроскопического значения  $z_1^{(\infty)}$ . С одной стороны, этот подход является приближенным по нескольким причинам. Прежде всего, приближенный характер подхода обуславливается тем, что реальная структура жидкой фазы заменяется квазикристаллической моделью, в которой все молекулы (атомы) располагаются, как и в кристалле, на соответствующих координационных сферах. Кроме того, в данной работе мы учитываем лишь вклад ближайшего окружения, т.е. первой координационной сферы. С другой стороны, при таком подходе происхождение избыточной свободной энергии становится достаточно «прозрачным», и при адекватном определении координационных чисел  $z_1(r)$  и  $z_1^{(\infty)}$  надежный расчет  $\Psi$  не представляет принципиальных трудностей.

В соответствии с рассматриваемым подходом для малой капли или глобулярного кластера радиуса  $R$  формулу (1) можно переписать в виде

$$\Psi = \int_0^R [u_1(r) - u_1^{(\infty)}] 4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

где  $u_1(r) = (1/2)\Phi(R_1)z_1(r)n^{(\infty)}$  - плотность энергии, отвечающая малому объекту;  $u_1^{(\infty)} = (1/2)\Phi(R_1)z_1^{(\infty)}n^{(\infty)}$  - плотность энергии того же объема выделенного в массивной фазе;  $R_1$  - радиус первой координационной сферы;  $n^{(\infty)}$  - плотность массивной фазы;  $\Phi(R_1)$  - значение потенциала межатомного взаимодействия, соответствующее первой координационной сфере. В наших расчетах был использован потенциал Леннард-Джонса. Выражая плотности энергии через соответствующие координационные числа, получим

$$\Psi = 4\pi \left\{ \int_0^R u_1(r)r^2 dr - \int_0^R u_1^{(\infty)}r^2 dr \right\} = 2\pi n^{(\infty)}\Phi(R_1) \left\{ \int_0^R z_1(r)r^2 dr - z_1^{(\infty)} \int_0^R r^2 dr \right\}. \quad (3)$$

Таким образом, нахождение избыточной свободной энергии малого объекта сводится к нахождению координационных чисел  $z_1(r)$  и  $z_1^{(\infty)}$ .

Для вычисления координационных чисел, отвечающих капле (полости), как функции расстояния между её центром и положением частицы (центром координационной сферы) в случае невозмущённой системы можно воспользоваться следующим соотношением:

$$z_1(r) = z_1^{(\infty)} \frac{\Delta V}{(4/3)\pi r_{M1}^3}, \quad (4)$$

где  $\Delta V$  – та часть объёма малого объекта, которая оказывается в пределах первой координационной сферы (рис. 1).

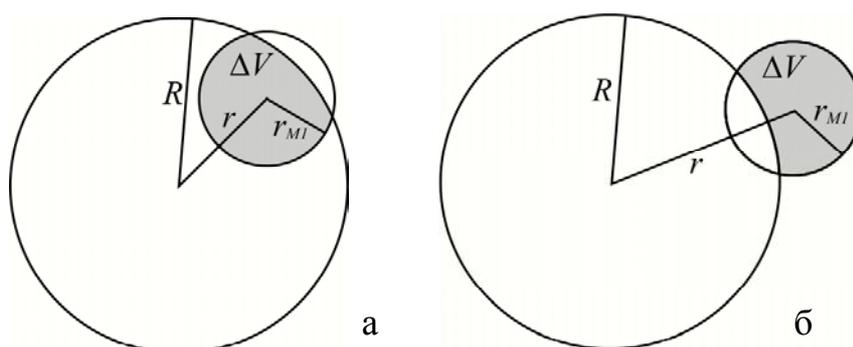


Рис. 1. К пояснению смысла величины  $\Delta V$ : а – капля, б – полость ( $r$  – расстояние между центрами малого объекта и координационной сферы)

Следуя [6], для жидкости в качестве радиуса координационной сферы берём расстояние  $r_{M1} = R_1$ , отвечающее первому максимуму радиальной функции.

С одной стороны, очевидно, что вклад в избыточную свободную энергию будут давать частицы, находящиеся вблизи границы капли (полости) и координационные сферы которых будут выходить за её границу, т.е. в случае пересечения их сфер. С другой стороны, частицы, координационные сферы которых не будут пересекаться со сферой капли (полости), будут иметь те же координационные числа, что и в массивной фазе (следствие из формулы (4)), и, следовательно, вклада в избыточную свободную энергию давать не будут.

Таким образом, согласно (4) наша задача сводится к нахождению объёма  $\Delta V$ . Выразим его через известные величины (радиусы капли и координационной сферы, положения частицы  $r$ ) исходя из геометрических соображений.

Количественной характеристикой упорядоченности в системе может служить радиальная функция распределения  $g(r)$ . Эта функция для данной системы может быть рассчитана на основании результатов измерений рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Как показывает опыт, зависимость  $g(r)$  для кристалла характеризуется наличием отдельных пиков, в промежутках между которыми  $g(r) = 0$  (рис. 2, а). Для жидкости функция  $g(r)$  изображается плавной кривой (рис. 2, б), из которой выявляются, особенно отчетливо при небольших значениях  $r$ , максимумы и минимумы.

Если радиальная функция распределения известна, то координационное число можно рассчитать по формуле:

$$Z = 4\pi n \int_{r_{m1}}^{r_{m2}} g(r) r^2 dr . \quad (5)$$

В качестве радиальной функции  $g(r)$  были использованы аналитические выражения, предложенные в [7]. В табл. 1 приведены координационные числа, найденные по формуле (5). Как видно из таблицы, при температуре  $T_1$ , близкой к температуре плавления инертных газов, координационные числа для неона, аргона и криптона выше в среднем на 3 %, чем соответствующее значение координационного числа для кристалла ( $Z_1 = 12$ ); в случае ксенона температура  $T_1$  значительно выше температуры плавления в связи с отсутствием экспериментальных данных по плотности при температуре в окрестности температуры кристаллизации.

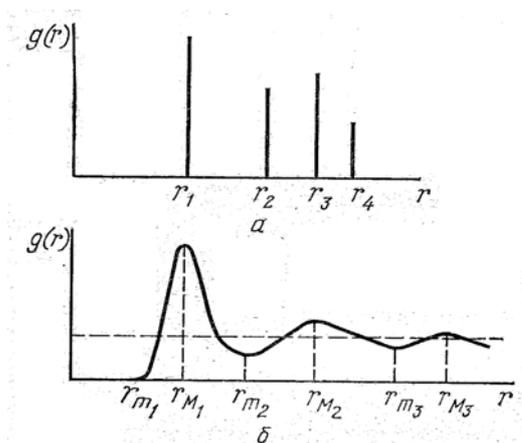


Рис. 2. Схематичное изображение радиальной функции распределения одноатомного кристалла (а) и одноатомной жидкости (б)

Завышенные значения, по-видимому, можно объяснить структурой радиальной функции и погрешностью её определения, которая по данным [7] составляет 5%, однако, в целом, как мы видим, параметры, характеризующие ближнюю упорядоченность жидкости вблизи температуры кристаллизации, мало отличаются от таковых для кристалла. Для сравнения с экспериментом использовались данные из [8], которые приведены в табл. 2.

Таблица 1. Первое координационное число для жидких инертных газов при различных температурах

Вещество	Ne	Ar	Kr	Xe
$Z_1^{(\infty)}(T_1)$	12.317	12.358	12.402	11.799
$Z_1^{(\infty)}(T_2)$	10.961	10.762	10.661	10.882
$Z_1^{(\infty)}(T_3)$	8.984	8.601	7.983	8.022

Таблица 2. Экспериментальные значения первого координационного числа для инертных газов при температуре плавления

Вещество	$Z_1^{(\infty)}$ [8]
Ne	8.8
Ar	8.5
Kr	8.5
Xe	8.9

Как видно из таблицы, экспериментальные значения координационных чисел, приведенные в [8], в среднем на 30% ниже расчётных, что вызывает вполне обоснованные сомнения в их достоверности. Особенно это касается значений вблизи температуры кристаллизации, которые довольно сильно отличаются от соответствующего координационного числа для кристалла ( $Z_1 = 12$ ). Действительно, при низких температурах в жидкости должен сохраняться ближний порядок, характерный для кристалла. Соответственно координационные числа для кристалла и расплава не должны отличаться заметным образом. Нашу точку зрения косвенно подтверждают данные для воды, представленные в [6]: первое координационное число для воды при температуре  $t = 1,5$  °C,  $Z_1 = 4,4$ , в то время как для льда имеем  $Z_1 = 4$ .

Зная значения координационных чисел в массивной фазе и выражения для них в случае малого объекта (капли и полости), можно непосредственно перейти к расчету избыточной свободной энергии. Подставляя в формулу (3)  $z_1(r)$  и  $z_1^{(\infty)}$ , получим

$$\Psi = 2\pi n^{(\infty)}\Phi(R_1) \left\{ \int_0^R z_1(r)r^2 dr - z_1^{(\infty)} \int_0^R r^2 dr \right\} = 2\pi n^{(\infty)}\Phi(R_1)z_1^{(\infty)} \left\{ \frac{3}{4} \frac{1}{\pi R_1^3} \int_0^R \Delta V r^2 dr - \int_0^R r^2 dr \right\}. \quad (6)$$

Переходя к приведённым величинам, перепишем  $\Psi$  в виде

$$\Psi = 2\pi\Phi(R_1^*)n^{(\infty)*}z_1^{(\infty)} \left\{ \frac{3}{4\pi R_1^{*3}} \int_0^{R^*} \Delta V^* r^{*2} dr^* - \int_0^{R^*} r^{*2} dr^* \right\}. \quad (7)$$

Согласно определению удельной свободной поверхностной энергии  $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$  нами получены размерные зависимости поверхностного натяжения для инертных газов. Для капли и полости, как показывают наши расчеты, приведенные размерные зависимости поверхностного натяжения от радиуса капли полностью совпадают (рис. 3).

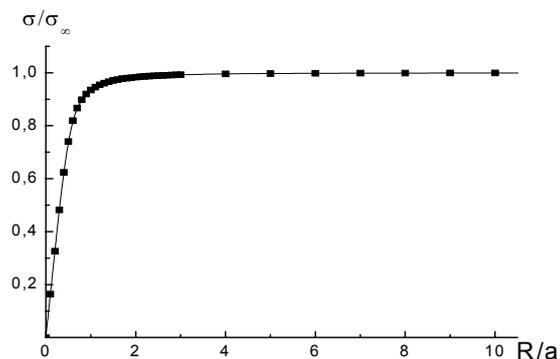


Рис. 3. Приведенная размерная зависимость поверхностного натяжения для капли и полости криптона в рамках локально-координационного приближения

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

### Литература

1. Щербаков Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17-25.
2. Базулев А.Н. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц: теория и компьютерный эксперимент: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2002.
3. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17, № 2. P. 333-337.
4. Guggenheim E.A. Thermodynamics of curved surface // Research. 1957. V. 10, № 12. P. 478-481.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., ИЛ, 1963.
6. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. С.82.
7. Matteoli E., Mansoori G. A simple expression for radial functions of pure fluids and mixtures // J. Chem. Phys. 1995. V. 103, No. 11, P.4672 - 4677.
8. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980.