Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»
Кафедра теоретической физики

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 2

ТВЕРЬ 2010

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, проректор по научной работе Тверского государственного технического университета
В.А. Тихомиров
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо- и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:
Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. – Вып. 2. – 168 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области физики межфазных явлений и нанонауки, включая нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2010
© Тверской государственный университет, 2010

УДК 532.6

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОЛНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ ПРОСТОГО ФЛЮИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА САМОГОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В.А. Хашин, В.М. Самсонов
Тверской государственный университет170002 Тверь, Садовый переулок, 35
samsonoff@inbox.ru

Исследована размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии малых капель простого флюида с использованием более высоких приближений подхода, основывающегося на теории возмущений и методе самосогласованного поля. Удельная полная поверхностная энергия уменьшается с уменьшением размера капель. Между приближениями наблюдается сходимость.

Интерес к нанонауке и нанотехнологиям, появившийся в конце прошлого века, до сих пор только увеличивается, что обуславливается новыми перспективами, которые они перед нами открывают и достижением предела возможностей тех технологий, которые были разработаны ранее. Последнее в основном ощущается в электронной промышленности. Зародившаяся новая наука требует новых подходов к пониманию явлений, происходящих на наномасштабе. Кроме того она способствует новому взгляду на системы, которые уже давно исследуются в других областях науки. Одними из таких систем являются дисперсные системы [1]. При переходе от макроскопических объектов к наносчастицам возникают дополнительные эффекты, которые необходимо учитывать. Так поверхностное натяжение частиц, которое можно считать постоянным для макрочастиц, при достижении наноразмерных масштабов будет изменяться. Кроме того сам термин поверхностное натяжение, как считает А.И. Русанов, к наночастицам не может быть применим, вместо него следует использовать термин “энергетическое поверхностное натяжение”.

Размерной зависимости поверхностного натяжения посвящено много работ [2,3], но пока единого мнения о поведении данной величины не существует. Между тем, это очень актуально, поскольку знание характера зависимости позволит предсказывать стабильность наночастиц. Имеющиеся теоретические подходы к размерной зависимости поверхностного натяжения либо очень сложны, например метод функционала плотности [3], либо ограничены в возможностях, как развиваемый нами ранее метод термодинамической теории возмущений [4], который не позволяет находить локальную плотность. В нашей предыдущей статье [5] был описан новый подход к расчету структурных и энергетических характеристик малых частиц. Он основан на энергетическом определении поверхностного натяжения. В этой статье мы

продолжим развитие данного подхода и рассчитаем структурные и термодинамические характеристики для других приближений метода среднего поля (МСП).

Последующие приближения МСП

В нашей предыдущей работе [5] был описан способ нахождения плотности сферических нанокапель на основе распределения Больцмана. Этот подход достаточно прост в физическом плане, и как было видно из результатов, дает хорошее значение макроскопического поверхностного натяжения в сравнении с экспериментальными данными. В статье [5] было найдено распределение поля и по нему, распределение плотности. Однако можно предположить, что изменившаяся плотность даст новое распределение одночастичного потенциала и новое значение плотности. Повторяя этот процесс многократно мы, в конечном итоге, должны получить такое значение плотности и потенциала, которые уже не будут изменяться. Определим приближения МСП следующим образом: начальное распределение плотности и найденный по нему одночастичный потенциал составляют первое приближение МСП. После того, как мы нашли поле капли, мы можем найти плотность и уже по ней одночастичный потенциал в капле. Это будет соответствовать второму приближению МСП. Каждое новое приближение должно давать результат с меньшей погрешностью, т.е. решение должно сходиться. Таких приближений может быть довольно много, нами осуществлено только три приближения, поскольку расчет является достаточно сложным и занимает довольно длительное время.

Рис. 1. К расчету интеграла, по методу Монте-Карло

Аналитические вычисления одночастичного потенциала можно провести только до первого приближения МСП, а расчет плотности – до второго. Уже во втором приближении точное аналитическое вычисление

поля не представляется возможным. Можно использовать разные упрощения, например аппроксимировать плотность линейными функциями на разных участках. Однако полученные выражения будут громоздкими и их преимущества перед численным решением исчезают, в связи с чем все последующие расчеты проводились численно. Для нахождения одночастичного потенциала использовался метод Монте-Карло. Общая схема применения метода Монте-Карло показана на рис. 1.

Стоит отметить, что нахождение поверхностного натяжения в рамках описанного подхода возможно только для первого приближения (энтропийный вклад будет равен нулю). В последующих приближениях изменяется структура объекта, поэтому вместо поверхностного натяжения мы будем рассчитывать удельную полную поверхностную энергию частиц при температурах близких к температуре плавления $T^* = kT/\varepsilon = 0,7$, где ε – параметр парного потенциала. В качестве потенциала взаимодействия, как и в работе [5], использовался потенциал прямоугольной ямы. Также в статье используются приведенные величины, где параметр приведения a – межмолекулярный диаметр.

Обсуждение результатов расчетов поверхностного натяжения

Результаты расчета одночастичного потенциала для трех приближений МСП показаны на рис. 2.

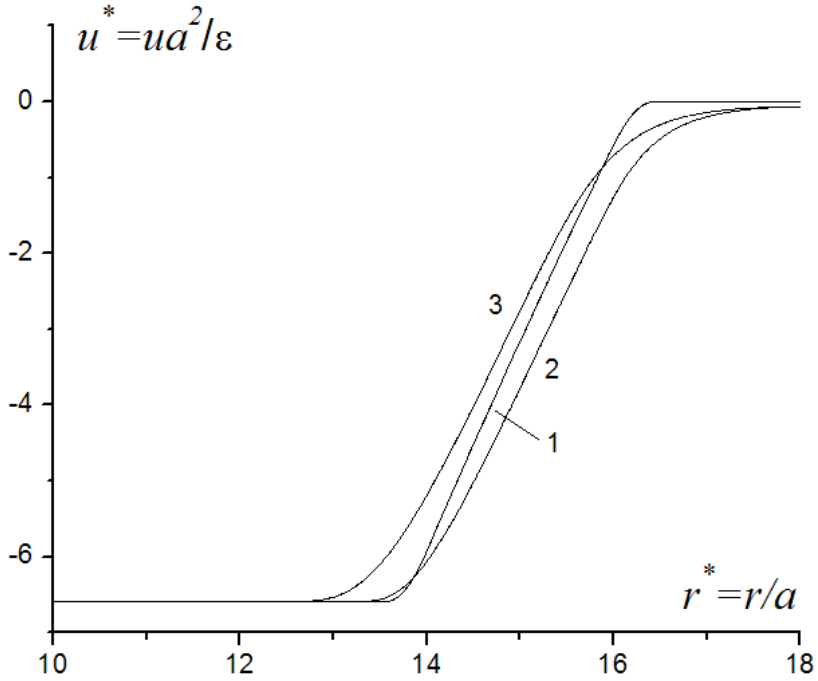

Рис. 2. Радиальное распределение одночастичного потенциала кривая 1 – формула (теор), кривые 2,3 – соответствующие приближения вычисленные численно. Эквимолекулярный радиус частицы $R_e \approx 15$.

Как видно из рисунка, для центральной области значения кривых, вычисленных аналитически и с помощью численных методов, практически совпадают. Различие же кривых в области, отвечающей переходному слою, обусловлено, по-видимому, неполным совпадением эквимолекулярных радиусов (для третьего приближения он равен $R_e^* = 14.86$, а для второго $R_e^* = 15.24$). 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 плотности. Видно, что во втором и третьем приближениях профиль плотности имеет плавный переход от жидкости к газу.

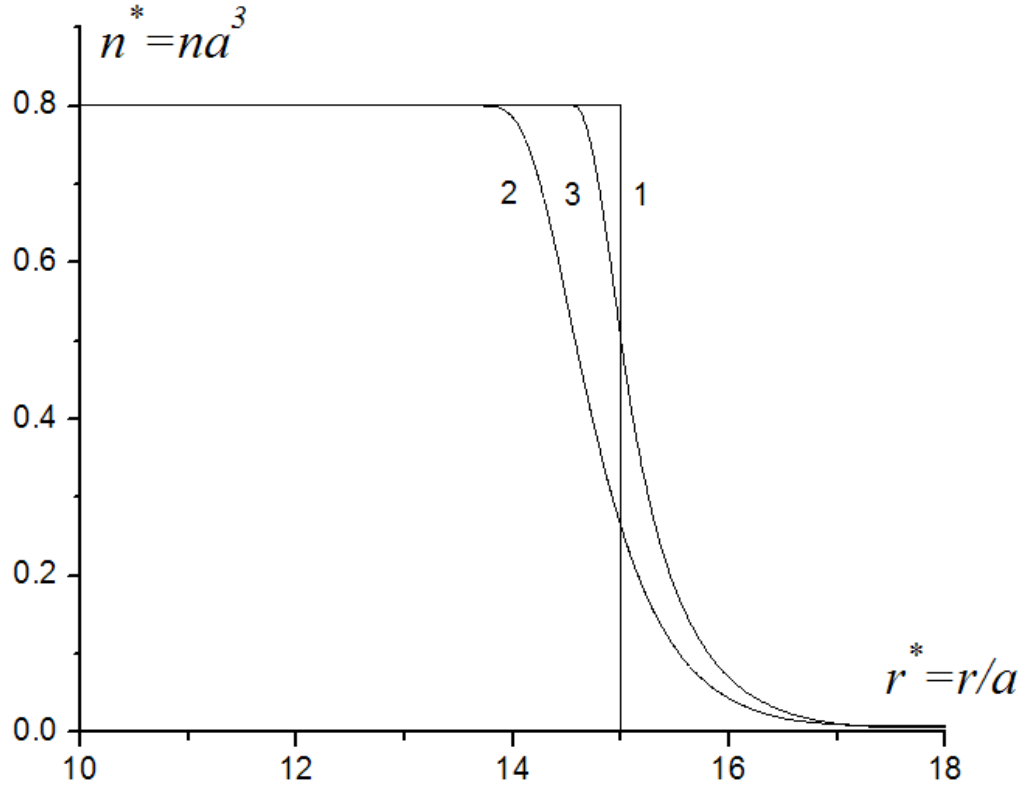

Рис. 3. Радиальное распределение плотности в капле радиусом $R_e^* \approx 10$. Кривая 1 – начальное значение плотности, кривые 2,3 – соответствующие приближения вычисленные численно

На рис. 4 приведена размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии для трех приближений. Как видно из графика, кривые согласуются друг с другом, и между ними наблюдается сходимость. При $R^* = 4$ эти зависимости выходят на асимптотическое значение, отвечающее массивной фазе.

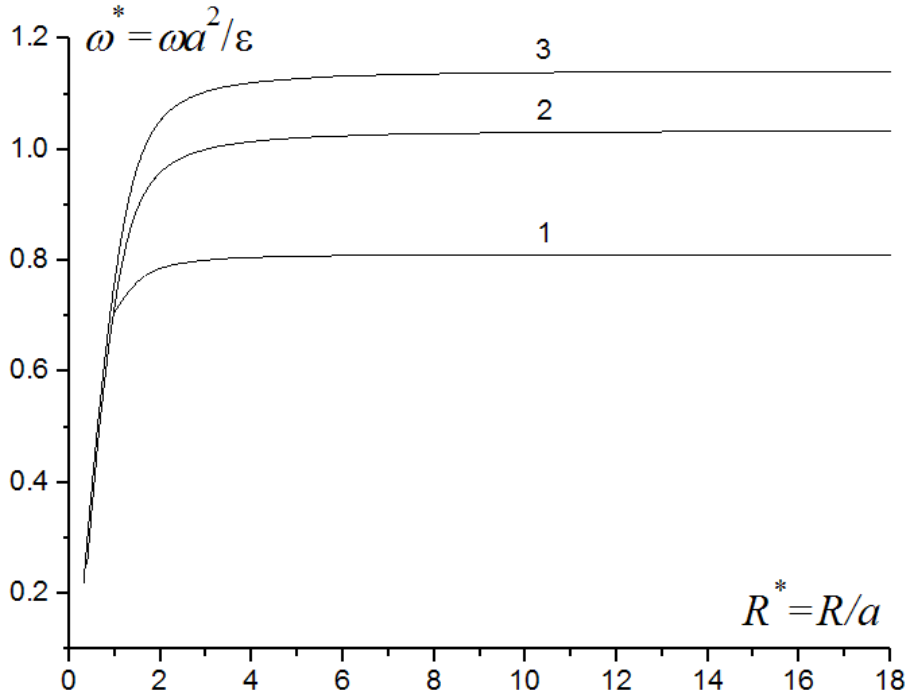

Рис. 4. Размерная зависимость удельной полной поверхностной энергии. Кривые 1-3 – соответствующие приближения МСП

Из результатов расчетов макроскопического значения удельной полной поверхностной энергии для сжиженных инертных газов, представленных в таблице видно, что для всех приведенных систем найденные значения w_∞ для третьего приближения МСП удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, рассчитанными по формуле

$$w = \sigma + d\sigma/dT ,$$

где σ – поверхностное натяжение. Однако, как было отмечено в работе [5], результаты сильно зависят от выбора радиуса действия парного потенциала. В данной работе мы использовали тот же радиус $d^* = 1,436$.

Таблица. Сравнение макроскопических значений удельной полной поверхностной энергии сжиженных инертных газов при температуре $T^* = 0.7$.

Вещество	a, 10^{-10}м	ε, 10^{-23} *Дж*	w_∞, *мДж* / *м*^{2}	
			Эксперимент [6]	Данная работа, 3-е приближение
Ne	2.74	50	13,05	7,59
Ar	3.40	167	31,05	16,46
Kr	3.56	225	35,50	20,23
Xe	3.98	320	46,46	23,02

Подводя итог, можно отметить следующее. Несмотря на то, что кривые второго и третьего приближений для одночастичного потенциала и

плотности проходят довольно близко друг к другу, ожидать их полного совпадения не приходится. Это подтверждается кривыми для удельной полной поверхностной энергии (рис. 4). Даже малое изменение в профиле плотности и энергии приводит к изменению значения удельной полной поверхностной энергии. Что же касается удовлетворительного согласия макроскопического значения удельной полной поверхностной энергии с экспериментом, то для начала необходимо рассчитать приближения более высокого порядка, чем представленные в данной работе и добиться полной сходимости между приближениями. Затем, выбрав радиус действия парного потенциала на основе каких-либо других соображений, можно получить хорошее согласие с табличными данными.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Библиографический список

1. *Русанов, А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
2. *Schmelzer, J.* The Curvature Dependence of Surface Tension of Small Droplets / J. Schmelzer // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1986. – V. 82. – P. 1421-1428.
3. *Быков, Т.В.* Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / *Т.В. Быков, А.К Щекин* // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – №2. – С. 164-171.
4. *Щербаков, Л.М.* Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. // Исследования в области поверхностных сил / Л.М. Щербаков. – М.: Наука, 1964. – С. 17-25.
5. *Самсонов, В.М.* Применение метода самосогласованного поля к расчету локальной плотности и поверхностного натяжения малых капель простого флюида / В.М. Самсонов, В.А. Хашин, Н.Ю. Сдобняков // Известия ВУЗов. Серия «Физика». – 2007. – № 8.– С. 55-61.
6. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. –М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 331.