

УДК 536.758

С. И. КЛИНЦЕВИЧ, И. И. НАРКЕВИЧ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ СО СФЕРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ РАЗДЕЛА ФАЗ

(Представлено академиком АН БССР Р. И. Солоухиним)

После выхода в свет известной монографии (1), посвященной вопросам молекулярной теории поверхностного натяжения, все новые результаты основаны главным образом на методах коррелятивных функций (2-7) (см. также работу (8) квазитермодинамического характера и обзор (9)). Как правило, в указанных работах рассматриваются системы с плоской границей раздела фаз. Если же учитывать влияние кривизны разделяющей поверхности на фазовые переходы и связанные с ними явления, то практически все сведения, которые имеются в настоящее время, обязаны термодинамическому подходу (метод Гиббса и метод слоя конечной толщины) (10).

В недавно опубликованной работе (11) отмечается, что важной и пока не решенной задачей физики поверхностных явлений является определение зависимости поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения ($\sigma = \sigma(R)$). Решению этой задачи и посвящена данная работа.

Воспользуемся статистической теорией неоднородных систем (4) (подробнее см. (12)), основанной на методе коррелятивных функций условных распределений. Уравнение для определения профиля плотности в системе со сферической поверхностью раздела фаз получим из условия минимума термодинамического потенциала Ω , являющегося функционалом от поля плотности (13, 14).

Статистическое выражение для $\Omega\{n_k\}$, полученное с помощью метода условных распределений, имеет следующий вид:

$$\Omega\{n_k\} = - \sum_{i=1}^N (\mu n_i + \theta \ln G_i\{n_k\}), \quad (1)$$

где величина

$$G_i\{n_k\} = \omega^{-(1-n_i)} n_i^{-n_i} (1-n_i)^{-(1-n_i)} Q^{1/2}\{n_k\} \quad (2)$$

является функцией N переменных n_k (функционалом при $N \rightarrow \infty$), задающих поле неоднородного распределения плотности по объему системы. Величина n_i в развиваемом подходе является локальной концентрацией частиц. Хотя речь идет о чистой системе, ее можно трактовать как «двухкомпонентную», образованную из молекул изучаемой чистой системы (частицы сорта a) и невзаимодействующих частиц сорта b , «находящихся» в пустых ячейках. Напомним, что учет конфигураций, отвечающих за неоднородное распределение плотности по объему, оказался возможным в связи с тем, что число ячеек, на которые раз-

бывается весь объем в методе условных распределений ⁽¹²⁾, больше числа молекул в системе.

Функционал $Q_i\{n_k\}$ выражается через потенциалы средних сил φ_{ij} неоднородной системы, которые в свою очередь являются функционалами от поля плотности и определяются через условные коррелятивные функции (метод потенциалов средних сил для однородных систем подробно изложен в ⁽¹²⁾)

$$\frac{\partial \varphi_{ij}(\mathbf{q}_\mu, \{n_k\})}{\partial \mathbf{q}_\mu} = \sum_{\nu} \int_{\omega_j} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_\mu - \mathbf{q}_\nu|)}{\partial \mathbf{q}_\mu} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}_\nu | \mathbf{q}_\mu, \{n_k\}) d\mathbf{q}_\nu, \mu, \nu = a, b. \quad (3)$$

Потенциалы средних сил удовлетворяют достаточно сложной (в силу неоднородности) замкнутой системе интегральных уравнений, решение которой в линейном разложении

$$\varphi_{ij}(\mathbf{q}^i, \{n_k\}) \simeq \varphi_{ij}(\mathbf{q}^i, \bar{n}) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial n_k} \right)_{\bar{n}} (n_k - \bar{n}) \quad (4)$$

рассмотрено в работе ⁽¹⁵⁾. Для коэффициентов разложения получена система уравнений типа Фредгольма 2-го рода.

В данной работе, рассматривая переход жидкость — газ, положим в первом приближении, что потенциалы средних сил слабо зависят от положения частиц в ячейках (так же, как и в случае плоской границы). Заметное их изменение может наблюдаться при переходе от ячейки к ячейке за счет изменения плотности. Ограничимся далее учетом взаимодействия с молекулами в двенадцати ближайших ячейках. В результате получим уравнение для профиля плотности в радиальном направлении ($\rho_l = n_l/\omega$ — средняя плотность в сферическом молекулярном слое l , $\omega = V/N$ — объем одной ячейки, который меньше молекулярного объема):

$$4B(n_{l-1} + n_l + n_{l+1}) + \frac{4B}{l}(n_{l+1} - n_{l-1}) + \ln \frac{1 - n_l}{n_l} = -\frac{\mu}{\theta}, 1 < l < \infty. \quad (5)$$

Коэффициент B (с учетом отмеченных выше ограничений) имеет следующий вид:

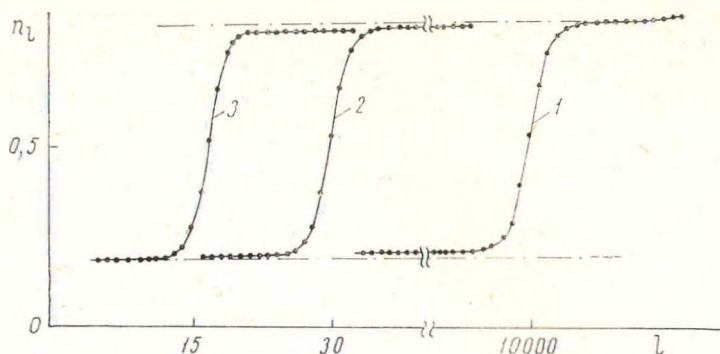
$$B(\theta, \omega) = \ln f, f = \omega^{-1} \int_{\omega} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(|\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}|) \right\} d\mathbf{q}. \quad (6)$$

Векторы \mathbf{q}_0 и \mathbf{q} определяют положение одной молекулы в центре избранной ячейки, а другой — в ближайшей соседней ячейке.

Уравнение (5) внешне напоминает конечноразностный вариант записи дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса в квазитермодинамическом подходе ^(8, 9) и соответствующее уравнение из ⁽¹⁾ для плоской границы раздела ($l \rightarrow \infty$). Однако если отказаться от упомянутых выше допущений, то уравнение (5) представляет собою нелинейное интегральное уравнение относительно профиля плотности, ядром которого будет $B = B(\mathbf{r}_{ij}, \{n_k\})$.

Уравнение (5) решено численным методом (при $R \rightarrow \infty$ оно имеет приближенное аналитическое решение ⁽⁴⁾). Результаты представлены на рисунке и в таблице (все величины обезразмерены параметрами σ и ϵ/k потенциала Леннард-Джонса).

Оказалось, что уменьшение химического потенциала μ ведет к уменьшению радиуса пузырька (R — радиус поверхности натяжения). При этом строго антисимметричный ($B = \text{const}$) профиль при $R \rightarrow \infty$ (рисунок, кривая 1) деформируется так (кривые 2, 3), что степень деформации (обязанная второму слагаемому уравнению (5)) пропорциональна в первом приближении кривизине поверхности раздела. Поверхност-



Профиль плотности при температуре $\theta=1$ и трех значениях химического потенциала: 1— $\mu=-2,322$, $R=10000$; 2— $\mu=-2,332$, $R=30$; 3— $\mu=-2,342$, $R=16$

ное натяжение при этом возрастает, а затем уменьшается (см. таблицу). Это подтверждает наличие максимума на кривой $\sigma=\sigma(R)$, предсказанное термодинамически (^{1, 10}).

В заключение отметим, что дифференциальное уравнение, соответствующее уравнению (5), имеет первый интеграл

$$P_r - P_{ж} = \frac{8B}{R} \int_{-R}^{\infty} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 \frac{dx}{1 + x/R}, \quad (7)$$

определяющий избыточную поверхностную энергию. Уравнение (7) по форме совпадает с уравнением механического равновесия (^{1, 10})

$$P_r - P_{ж} = 2\sigma/R \quad (8)$$

и уравнением Гиббса и Толмена для поверхностного натяжения (справедливым при больших R и полученным феноменологически (см. например, (^{1, 10})))

$$\sigma = \sigma_{\infty} \left(1 + \frac{2\delta}{R} \right)^{-1}, \quad \delta = \text{const}. \quad (9)$$

Из сопоставления (7) — (9) следует выражение для поверхностного натяжения в системе со сферической поверхностью раздела фаз

$$\sigma = 4B \int_{-R}^{\infty} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 \frac{dx}{1 + \frac{x}{R}}. \quad (10)$$

Применение полученного приближенного выражения (10) не ограничено большими радиусами поверхности натяжения R . При стремлении радиуса неоднородности к нулю поверхностное натяжение, согласно (10), автоматически обращается в нуль.

Таким образом, выражение (10) в двух предельных случаях приводит к хорошо известным результатам ($R \rightarrow 0$, тогда $\sigma = kR$ и $R \rightarrow \infty$,

Зависимость параметров фазового перехода жидкость — газ и поверхностного натяжения от радиуса поверхности натяжения

R	μ	ρ_r	$\rho_{ж}$	σ	δ
10000	-2,322	0,1957	0,8043	0,0785	—
53	-2,327	0,1925	0,8007	0,0926	-0,371
30	-2,332	0,1900	0,7979	0,0939	-0,231
16	-2,342	0,1850	0,7914	0,0967	-0,206
13	-2,346	0,1830	0,7885	0,0953	-0,109

тогда σ определяется выражением (9)). Значения величины δ (имеющей смысл расстояния между эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения — $\delta = R_{\text{экв}} - R$), рассчитанной по уравнениям (9), (10) с учетом найденных профилей плотности, приведены в таблице. Слабая зависимость δ от R указывает на то, что формулу (9) можно использовать вплоть до значений R порядка нескольких десятков молекулярных слоев.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Л. А. Ротту и участникам руководимого им семинара за ценные советы и неоднократное обсуждение работы.

Summary

The influence of the interface curvature on the parameters of phase transition and surface tension is considered within the statistical mechanical approach (the method of conditional distribution). A maximum is shown to be present in the surface tension versus the tension surface radius curve in the bubble — liquid system.

Литература

- ¹ Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях.—М.: ИЛ, 1963.—291 с. ² Кунн Ф. М., Русанов А. И. ДАН СССР, 1967, т. 174, с. 406—409; т. 175, с. 121—124; т. 176, с. 876—878. ³ Базаров И. П. ЖФХ, 1967, т. 41, вып. 7, с. 1635—1642; вып. 9, с. 2185—2190. ⁴ Наркевич И. И. Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1978, № 6, с. 78—81; в сб.: Сорбция и хроматография.—М.: Наука, 1979, с. 24—28; ДАН БССР, 1980, т. 24, № 3, с. 218—221; в сб.: Проблемы статистической физики.—Тюмень: ТГУ, 1979, вып. 2, с. 63—72. ⁵ Ариштейн Э. А., Шабаяев И. И. Изв. вузов СССР. Физика, 1981, № 7, с. 81—85. ⁶ Магалнский В. Б. ЖФХ, 1981, т. 55, № 10, с. 2710—2713. ⁷ Садовская Н. Г., Шимулис В. И. ЖФХ, 1978, т. 52, № 9, с. 2187—2193. ⁸ Бурштейн А. И., Шохирев Н. В. ЖФХ, 1979, т. 53, № 10, с. 2428—2436. ⁹ Альгахан Ф. Ф. Physics reports, 1979, vol. 53, N 2, p. 93—156. ¹⁰ Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления.—Л.: Химия, 1967.—388 с. ¹¹ Байбаков В. Г., Скрипов В. П., Каверин А. М., Хвостов К. В. ДАН СССР, 1981, т. 260, № 4, с. 858—860. ¹² Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.—М.: Наука, 1979.—280 с. ¹³ Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.—М.: Наука, 1976, т. 5, ч. 1.—584 с. ¹⁴ Паташицкий А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.—М.: Наука, 1975.—256 с. ¹⁵ Наркевич И. И., Бокун Г. С. Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1982, № 2, с. 104—112.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 18.02.82