

Некоторые вопросы моделирования термодинамических свойств малых капель

^{*,**} С. А. Баранов^{a, b}, ^{***} С. Ш. Рехвишвили^c, А. А. Сокуров^c

^aИнститут прикладной физики,
г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, *e-mail: baranov@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
г. Тирасполь, **e-mail: sabaranov07@mail.ru

^cНаучно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН,
г. Нальчик, 360000, Россия, ***e-mail: rsergo@mail.ru

Методом разделяющей поверхности Гиббса получена формула, которая определяет зависимость поверхностного натяжения от кривизны границы раздела фаз в двухфазной системе. Известная формула Толмена является частным случаем полученной формулы. Рассмотрена задача о лежащей капле. Получен аналог уравнения Адамса-Башфорта с учетом зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности и проведено его численное решение. Показано, что если размер капли не так велик по сравнению с толщиной поверхностного слоя (случаи микро- или нанокapель), то зависимость поверхностного натяжения от кривизны будет играть существенную роль. Отдельно рассмотрен случай цилиндрического зародыша, когда его диаметр меньше, чем длина Толмена.

Ключевые слова: размерная зависимость поверхностного натяжения, длина Толмена, фазовые переходы.

УДК 538:539: 541.124/128:548.9

DOI: 10.5281/zenodo.1228887

ВВЕДЕНИЕ

В термодинамике поверхностное натяжение можно определить через работу обратимого изотермического процесса для образования поверхности раздела фаз. По существу, поверхностное натяжение является мерой избытка свободной энергии в поверхностном слое по сравнению с энергией в объемах сосуществующих фаз [1]. Поверхностное натяжение (в теории Гиббса [1–3]) является функцией кривизны поверхности раздела фаз в произвольной точке.

С уменьшениями размеров конденсированной фазы поверхностное натяжение определяется длиной Толмена [2, 3], которая характеризует межфазный слой. Толщина этого слоя зависит, например, от температуры и при приближении к критической точке может достигать значительной величины. Следовательно, с возрастанием температуры зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности должна усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области. Во флуктуациях поверхностного натяжения данная зависимость играет, по-видимому, ключевую роль.

Таким образом, поверхностное натяжение, учитывая вышесказанное, зависит от геометрической формы границы раздела сосуществующих фаз [4]. Причем чем меньше площадь поверхности раздела фаз при заданном объеме конден-

сированной фазы, тем существеннее эта зависимость. Как правило, зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности фундаментально проявляется в области малых размеров конденсированной фазы (например, в микрогетерогенных системах), поэтому в литературе ее часто называют размерной зависимостью поверхностного натяжения.

В настоящее время вопросы, связанные с исследованием размерных эффектов в твердых телах и жидкостях, являются чрезвычайно актуальными в связи с интенсивным развитием нанотехнологий. В частности, поверхностное натяжение имеет большое значение в нанофлюидике. Для описания поверхностного натяжения сферической поверхности используется дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа [1, 2]. Интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами, в том числе с учетом переменной длины Толмена, осуществлялось в работах [4–9]. Было показано, что с уменьшением размера конденсированной фазы поверхностное натяжение уменьшается. Этот вывод подтверждается также расчетами размерной зависимости поверхностной энергии кристаллических фаз в рамках метода, учитывающего межатомный потенциал взаимодействия [10].

В работе [4] методом разделяющей поверхности Гиббса получены выражения для поверх-

ностного натяжения сферической, параболической, цилиндрической и конической поверхностей, которые задавались одним выбранным геометрическим параметром. Толщина межфазного слоя считалась независимой от этого параметра. Однако, как известно [11–13], для произвольной поверхности необходимо вводить не один, а два параметра – главные радиусы кривизны в точке. При этом возникает вопрос о зависимости поверхностного натяжения и, как следствие, равновесных капиллярных поверхностей от этих радиусов. Решению этого важного вопроса посвящено начало статьи. В заключение рассмотрена цилиндрическая частица, для которой в простейшей модели, из-за ее предполагаемого малого размера, нельзя выделить толщину межфазного слоя. Вместе с этим показано, что введение специальной формы энергии анизотропии позволяет аналитически описать возникновение межфазного слоя, размеры которого можно рассматривать как размеры, соответствующие длине Толмена.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Рассмотрим изолированную систему в состоянии термодинамического равновесия, которая состоит из двух объемных фаз с разными плотностями – пара и жидкости, а также поверхности раздела между ними. В качестве разделяющей поверхности выступает поверхность натяжения, на которой поверхностное натяжение имеет минимальное значение [2, 3]. Избыточное давление дается формулой Лапласа [11–13]:

$$p = \kappa \sigma, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение; κ определяет среднюю кривизну поверхности. Дифференциал избыточного давления

$$dp = \kappa d\sigma + \sigma d\kappa. \quad (2)$$

Чтобы определить поверхностное натяжение, воспользуемся уравнением Гиббса, которое запишем в виде:

$$d\sigma = -\delta dp, \quad (3)$$

где $\delta \geq 0$ – неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области. В литературе параметр δ часто называется длиной или постоянной Толмена. Типичные численные значения параметра δ находятся в интервале от 0,1 до 1 нм. При записи уравнения (3) учитывалось, что дифференциал химического потенциала и гиббсовская адсорбция равны:

$$d\mu = \frac{dp}{\Delta n} \text{ и } \Gamma = \delta \Delta n, \quad (4)$$

где Δn – разность объемных концентраций вещества в фазах. Уравнение (3) справедливо для любой гладкой поверхности раздела фаз независимо от ее геометрической формы.

Далее будем полагать, что δ не зависит от радиусов кривизны поверхности. Такое допущение считается приемлемым, если кривизна поверхности не слишком велика [1, 2]; из анализа размерной зависимости поверхностного натяжения сферической поверхности можно заключить, что допущение имеет место уже при $\kappa < 0,1/\delta$. Подставляя (2) в (3), приходим к уравнению:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{\delta}{1+\delta\kappa} d\kappa. \quad (5)$$

В результате интегрирования (5) находим:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1+\delta\kappa}, \quad (6)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное натяжение плоской поверхности при $\kappa \rightarrow 0$. Для произвольно искривленной поверхности $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$, где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности [11–13], поэтому из (6) окончательно получаем:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1+\delta\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}. \quad (7)$$

Как и следовало ожидать, при $r_1 = r_2$ из (7) получается известная формула Толмена для малой сферической капли [14]; при $r_1 \gg r_2$ имеем формулу для длинного и тонкого цилиндра радиусом r_2 [4]. Заметим также, что проведенные рассуждения находятся в соответствии с положением, согласно которому при достаточно больших r_1 и r_2 в термодинамических уравнениях кривизну сферической поверхности можно заменить средней (эйлеровой) кривизной [1, с. 20].

В работе [15] из сравнения простейших размерных зависимостей для поверхностей сферической и цилиндрической формы была предложена интерполирующая формула:

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \left[1 - \delta \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right]. \quad (8)$$

Нетрудно убедиться, что формула (8) может быть получена разложением (6) в ряд по степеням $\delta\kappa$ при учете только нулевого и первого членов.

В целом отметим, что эффекты, обусловленные зависимостью поверхностного натяжения от кривизны поверхности, можно отнести к т.н. капиллярным эффектам второго рода [16].

ЗАДАЧА О ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛЕ

В качестве наиболее важного с практической точки зрения примера применения полученного выше результата рассмотрим задачу о лежащей капле малого размера (см. рис. 1). Капля лежит на плохо смачиваемой подложке, например на поверхности атомарно гладкого графита. С позиции термодинамики капля остается макроскопической, но ее размер сопоставим с толщиной поверхностного слоя. Начало координат совмещено с вершиной капли, которая находится на поверхности натяжения.

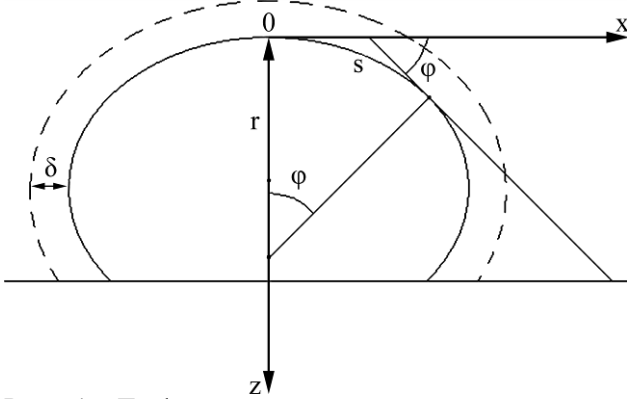


Рис. 1. Профиль лежащей капли, соответствующий поверхности натяжения. Пунктирной линией показана эквимолекулярная поверхность, для которой гиббсовская адсорбция равна нулю.

Равновесный профиль капли определяется из условия постоянства суммы гидростатического и капиллярного давлений. При этом уравнение Лапласа есть:

$$\sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = p_0 + \Delta \rho g z, \quad (9)$$

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\varphi}{ds}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{\sin \varphi}{x}, \quad \varphi \in [0, \pi],$$

где p_0 – давление в вершине капли ($x = 0, z = 0$), φ – угол наклона касательной в некоторой точке меридиана; s – длина дуги; x и z – координаты, определяющие форму сечения капли; $\Delta \rho = m \Delta n$ – разность плотностей жидкой и газообразной фаз; g – ускорение свободного падения; m – масса отдельной частицы.

В нашем случае поверхностное натяжение зависит от локальных радиусов кривизны r_1 и r_2 . Подставляя (7) в (9), получим:

$$\frac{d\varphi}{ds} + \frac{\sin \varphi}{x} = \frac{2\sigma^{(\infty)} + \Delta \rho g z (r + 2\delta)}{\sigma^{(\infty)} (r + 2\delta) - \delta [2\sigma^{(\infty)} + \Delta \rho g z (r + 2\delta)]}, \quad (10)$$

$$\frac{dx}{ds} = \cos \varphi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin \varphi, \quad (11)$$

$$x(s=0) = z(s=0) = \varphi(s=0) = 0, \quad (12)$$

где r – радиус кривизны вершины капли. При выводе уравнения (10) учитывалось, что в силу осевой симметрии капли на ее вершине выполняется условие $r = r_1 = r_2 = 2\sigma^{(\infty)} / p_0$ [12, с. 60]. В отсутствие зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности при $\delta \rightarrow 0$ из (10) точно следует известное уравнение Адамса-Башфорта [12–14]. Уравнение Адамса-Башфорта приводится к различным формам дифференциальных уравнений для профиля или объема капли [13], которые решаются численными методами.

Если ввести безразмерные (отнесенные к r) переменные x и z , то (10)–(12) сводятся к задаче Коши для системы из двух нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{d\varphi} = \frac{[1 - \alpha(\gamma + \beta z)] x \cos \varphi}{(\gamma + \beta z) x - [1 - \alpha(\gamma + \beta z)] \sin \varphi}, \quad (13)$$

$$\frac{dz}{d\varphi} = \frac{[1 - \alpha(\gamma + \beta z)] x \sin \varphi}{(\gamma + \beta z) x - [1 - \alpha(\gamma + \beta z)] \sin \varphi}, \quad (14)$$

$$x(\varphi=0) = z(\varphi=0) = 0, \quad (15)$$

$$\alpha \geq 0, \quad \beta > 0, \quad 0 < \gamma \leq 2,$$

где $\alpha = \delta/r$, $\beta = \Delta \rho g r^2 / \sigma^{(\infty)}$ и $\gamma = 2/(1 + 2\alpha)$ – безразмерные параметры, определяющие физические свойства капли. Полученные уравнения содержат только два независимых параметра α и β , величина которых зависит от конкретных экспериментальных условий: параметр α определяет зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности; параметр β связан с капиллярной постоянной:

$$c = \beta/r^2.$$

Уравнения (13), (14) с учетом начальных условий (15) решались численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде графиков представлены на рис. 2а,б. На этих рисунках для наглядности начало координат смещено на дно капли. Проверка алгоритма проводилась сопоставлением решения при $\alpha = 0$ с табличными данными Адамса-Башфорта, которые частично приведены в [11, 12]. Таким способом выявлено, что совпадение решений обеспечивается на уровне четырех значащих цифр. Поскольку погрешность экспериментальных измерений методом лежащей капли, как правило, выше 0,1% [12, с. 48], то достигнутую точность решения уравнений можно считать удовлетворительной.

Из рис. 2а видно, что с возрастанием параметра β капля на поверхности подложки

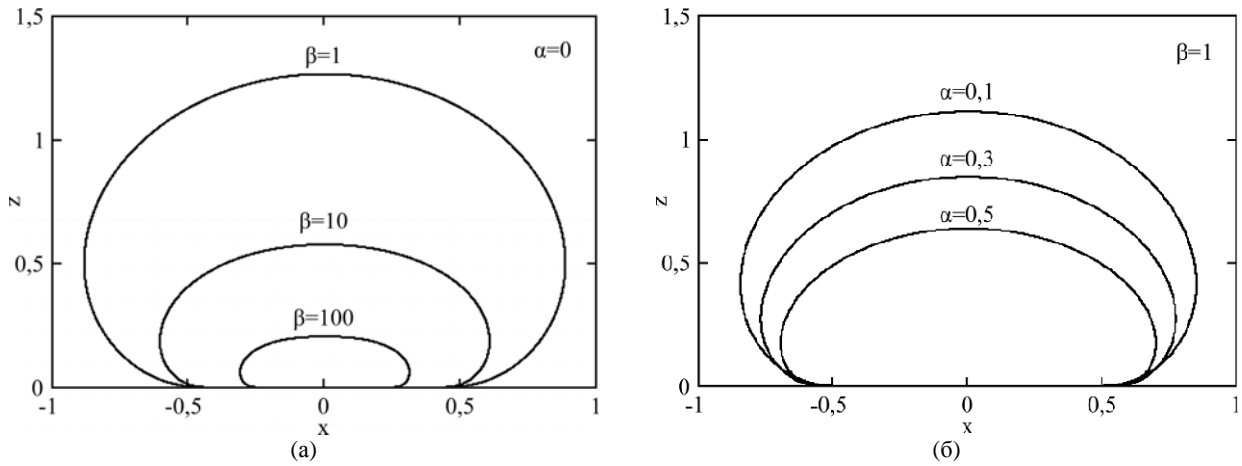


Рис. 2. Безразмерные профили лежащих капель, построенные путем численного решения системы уравнений (13), (14) при различных значениях параметров α и β .

становится более приплюснутой, что может быть обусловлено уменьшением поверхностного натяжения $\sigma^{(\infty)}$ и/или увеличением плотности капли. В этом случае, однако, не учитывается размерный эффект поверхностного натяжения, что отвечает значениям параметров $\alpha = 0$, $\sigma = \sigma^{(\infty)}$ и $\gamma = 2$. Но, как следует из изложенной выше модели, при определенных условиях зависимость поверхностного натяжения от радиусов кривизны оказывает влияние на равновесную форму капли, что проиллюстрировано на рис. 2б. С увеличением параметра α растекание капли увеличивается, что объясняется влиянием поверхностного слоя и уменьшением поверхностного натяжения из-за общего уменьшения радиусов кривизны и размеров капли. Хотя изменение профиля вследствие указанной причины и не является заметным для больших капель, однако для микро- и наночастиц при повышении температуры это изменение может играть весьма существенную роль. Отметим, что наночастицы, являясь типичными объектами современных нанотехнологий, изучаются с помощью просвечивающих электронных микроскопов, которые позволяют визуализировать их форму с высоким разрешением.

Капля получается путем вращения профиля вокруг оси симметрии (рис. 3). Таким образом, если известен профиль капли, то можно рассчитать ее равновесный объем. В общем случае этот объем равен:

$$V = \pi r^3 \int_0^{z_0} x^2 dz, \quad (16)$$

где z_0 – безразмерная высота мениска, определяемая как максимальное значение координаты. Наши вычисления показали, что объемы лежащей капли хорошо аппроксимируются следующей эмпирической формулой:

$$V = \frac{4,73 r^3}{\beta^{0,941} + 1,028} \exp(-2,513 \beta^{0,398} \alpha). \quad (17)$$

При малых значениях параметра $\beta \sim 0,1$ погрешность определения объема лежащей капли по формуле (17) не превышает 5%. С увеличением параметра β эта погрешность очень быстро уменьшается. При $\alpha \rightarrow 0$ размерный эффект поверхностного натяжения можно не учитывать, но формула (17) остается в силе.

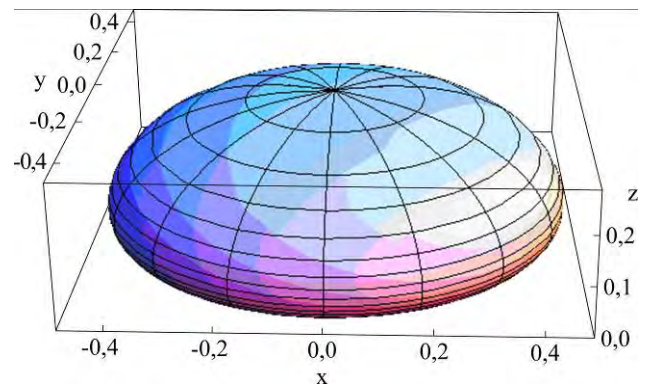


Рис. 3. Изображение лежащей капли, полученное путем численного решения системы уравнений (13), (14) при $\alpha = 0,2$, $\beta = 10$.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ДЛЯ КАПЕЛЬ, МЕНЬШИХ ДЛИНЫ ТОЛМЕНА

Если размеры капли соизмеримы с длиной Толмена, то возникает проблема аддитивного выделения поверхностной энергии от объемной части энергии. Возможно, что именно неправомерные подходы к данной задаче и приводят в ряде случаев к результатам с отрицательной величиной длины Толмена (подробнее см. в ПРИЛОЖЕНИИ).

Альтернативным способом построения теории в данном случае является использование модельного профиля плотности в концентрационном виде теории Ван-дер-Ваальса (см., напри-

мер, [17]). Данная теория была в обобщенном виде предложена также и Л.Д. Ландау для описания фазовых переходов (см., например, в [18–20]). Отметим, что все эти теории стали теоретической базой для серии работ Кана и Хилларда [21–29]. Ниже использован вариант теории, близкий к теории Гинзбурга, Ландау и Абрикосова (см., например, [19, 20, 29]).

Рассмотрим частный случай применения данных теорий, когда зародыш конденсированной фазы имеет форму длинного цилиндра. Используем цилиндрическую систему координат, для которой характеристическая спиновая функция [20] представляется угловой функцией $\theta(\rho)$ относительно оси цилиндра z . Физическая интерпретация спиновой функции отличается от интерпретации концентрационной плотности, но в духе теории Ландау можно считать, что эти величины одинаково являются параметрами порядка. В нашем случае этот параметр порядка характеризует энергетическое состояние (атома) в капле как функцию радиуса основания цилиндра. Свободная энергия в данной модели имеет вид [20]:

$$H_{g,c} = \frac{A}{2} \left[\theta'^2 + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \right], \quad (18)$$

где $\theta(r)$ – угол между осью цилиндра и вектором намагниченности; r – радиальная координата. Таким образом, в отличие от предыдущей трехмерной задачи, рассмотрим здесь двумерную задачу. Решение трехмерной задачи сводится, как известно, к численным методам, и мы это осуществим в другой работе.

Модельная кинетическая энергия в (18) – это классический аналог обменной энергии в модели Гейзенберга для двумерного пространства в континуальном приближении, что соответствует в нашем случае модели бесконечного цилиндра. Можно считать, что кинетическая энергия в (18) совпадает по форме с кинетической энергией некоторой квазичастицы (в цилиндрических координатах). Данный факт не случаен и связан с тем, что рассматриваемая модель допускает точные аналитические решения в виде квазичастиц – нелинейных волн, которые называются инстантонами (или скирмионами [20]). Отметим также, что данные квазичастицы в нашем случае являются не динамическими частицами, а топологическими образованиями. Поэтому под кинетической энергией в нашем случае подразумевается виртуальная кинетическая энергия топологического инстантона.

Рассматриваемая далее теория является масштабно инвариантной, что и позволяет ввести относительную координату:

$$\rho = \frac{r}{R_c}, \quad (19)$$

где R_c – равновесный радиус капли. Теперь рассмотрим топологическое пространство как исходную каплю. Тогда будет иметь место условие $0 \leq \rho \leq 1$. Предложенная континуальная модель энергии (18), по существу, представляет собой модель Гейзенберга, в которой взаимодействующие спины имеют смысл энергетических состояний частиц, связанных с постоянным обменным взаимодействием A (с размерностью для обменной энергии [Дж/м]).

Используя (18), несложно получить уравнение Эйлера-Лагранжа:

$$\theta''(\rho) + \frac{\theta'(\rho)}{\rho} - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\rho^2} = 0. \quad (20)$$

Для простоты достаточно использовать лишь частное решение этого уравнения, описывающее процесс нуклеации, при простых граничных условиях:

$$\theta(\rho) = \begin{cases} \pi, & \rho = 0, \\ \frac{\pi}{2}, & \rho = 1. \end{cases} \quad (21)$$

Решение задач (20), (21) имеет простой вид:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\rho}, \quad (22)$$

что удобно для дальнейшего анализа.

Введем модельную поверхностную энергию так, чтобы получить уравнения Эйлера-Лагранжа также для масштабно инвариантной теории:

$$\theta_a''(\rho) + \frac{\theta_a'(\rho)}{\rho} - \frac{a^2 \sin \theta_a \cos \theta_a}{\rho^2} = 0, \quad (23)$$

где a^2 представляет собой отношение энергии анизотропии к константе обменного взаимодействия A . Параметр a^2 определен в [20]:

$$a^2 = \frac{B}{A} + 1, \quad (24)$$

где также дано определение функции анизотропии:

$$\frac{B \sin^2 \theta_a}{2\rho^2}, \quad (25)$$

где B – положительная энергетическая величина, размерность которой совпадает с A .

Для согласования с предыдущим решением будем считать, что в (23) при $B = 0$ анизотропия отсутствует, а при $B > 0$ – возникает. Решение уравнения (23) имеет вид:

$$\tan\left(\frac{\theta_a}{2}\right) = \frac{1}{\rho^a}. \quad (26)$$

Отметим, что решения (22) и (26) аналитически сшиваются, поэтому индексы далее будем опускать. Рассмотрим одно общее решение (26). График этого решения представлен на рис. 4.

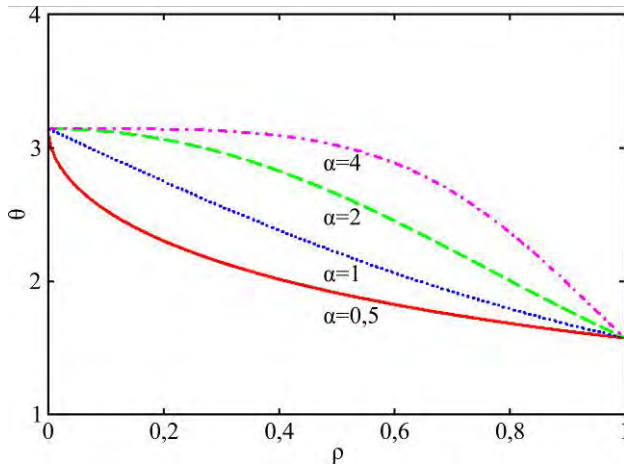


Рис. 4. Графики решения (26) при различных значениях параметра a .

Несложно показать, что функция $\theta(\rho)$ при $a = 1$ и $0 < \rho \leq 1$ не имеет точки перегиба. Такая точка появляется только при $a > 1$. Это означает, что поверхностный слой в нашей модели может существовать только при $a > 1$. В данном случае в качестве поверхностного слоя можно выбрать некоторый объем, энергия которого будет составлять поверхностную энергию цилиндрической частицы. Для определенности предположим, например, что поверхностный слой начинает четко проявляться со значения $a > 4$. Таким образом, будем считать, что если $a = 1$, то в системе отсутствует анизотропия и длина Толмена фактически совпадает с размерами капли. Если $a \gg 1$, то в предложенной модели специфическая анизотропия превышает обменное взаимодействие, и в капле появляется параметр – длина Толмена, характеризующий размер межфазной области. Случай $a < 1$ соответствует отрицательной поверхностной энергии (на рис. 4 этот случай представлен для $a = 0,5$) и в настоящей статье подробно не рассматривается, поскольку ассоциируется с неустойчивостью конденсированной фазы.

Можно оценить изменение свободной энергии от центра частицы до ее поверхности. Это позволит дать физическую интерпретацию введенных нами параметров модели и сопоставить их с традиционными энергетическими характеристиками, которые используются для описания процесса нуклеации.

Рассмотрим сначала послойное изменение данной свободной энергии цилиндрической капли. Еще раз вернемся к формуле для энергии, которую мы использовали для получения

уравнения движения. Она имеет вид: $E(\rho) = T + U$. Учитывая здесь решение (26), получим, что кинетическая энергия равна потенциальной: $T = U$. Этот важный результат для замкнутой динамической системы связан с теоремой вириала для финитного движения, а в нашем случае является проверкой правильности подхода к решению задачи. Для полной энергии имеем:

$$E(\rho) = T + U = 4A \left(\frac{a}{\rho} \right)^2 \frac{\rho^{2a}}{(1 + \rho^{2a})^2}. \quad (27)$$

Из (27) следует, что при $a = 1$ и $\rho \rightarrow 1$ выполняется равенство $E(\rho) = A$. В случае, когда $B > 0$, энергия поверхности цилиндра стремится к $Aa^2 \sim B$, и этот предел будет тем резче, чем больше величина B . Следовательно, именно данный параметр B можно ставить в соответствии с параметром удельной термодинамической поверхностной энергии, который фигурирует в термодинамических теориях (Гиббса, Толмена и т.д.) с оговоркой, что размерность этих энергий различна.

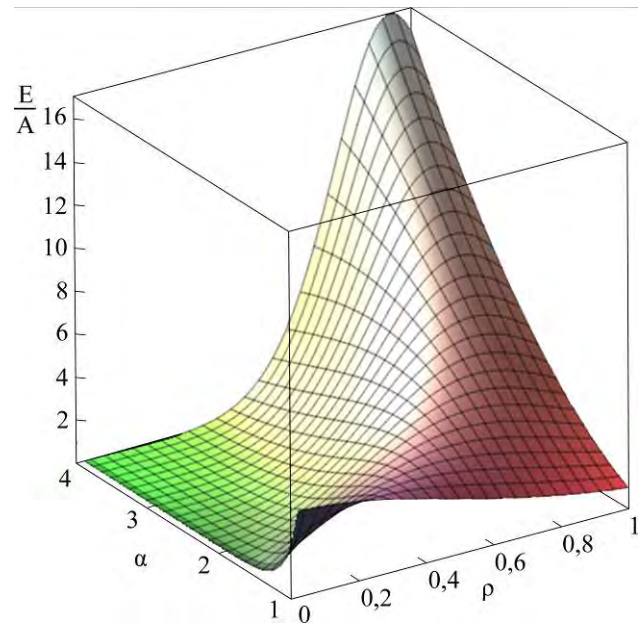


Рис. 5. Трехмерная зависимость энергии от параметров a и ρ .

Резкое возрастание свободной энергии (см. рис. 5) в зависимости от параметра a отождествляется с фазовым переходом, который происходит в системе в случае возникновения бесконечно малой анизотропии (подробнее см. в [20]). Для нахождения полной энергии частицы, отнесенной к единице длины цилиндра, необходимо взять интеграл от $E(\rho)$ по объему цилиндра. Приведем сначала качественный анализ модели. Сразу заметим, что для частного случая $a = 1$ и $B = 0$ данный интеграл должен равняться A (с точностью до множителя). Тогда

другой энергии в системе нет; A здесь представляет собой единственную модельную внутреннюю энергию системы. В ином предельном случае достаточно большой величины a , чтобы полная энергия стремилась к энергии анизотропии B . В общем случае полная удельная энергия (приходящаяся на единицу длины цилиндра) будет равна:

$$W = 2\pi \int_0^1 E(\rho) \rho d\rho = 8\pi a^2 A \int_0^1 \frac{\rho^{2a-1} d\rho}{(1+\rho^{2a})^2} = 2\pi a A. \quad (28)$$

В теории Кана и Хилларда [19, 21–29] энергия активационного барьера пропорциональна среднему геометрическому двух энергетических параметров: $E_c \sim \sqrt{AB}$. Теория Кана и Хилларда, в отличие от предлагаемой здесь теории, не является масштабно инвариантной, и величина B имеет размерность Дж/м³. В нашем случае интегральная формула, получаемая из (28) для энергии активации, имеет такой же вид, то есть можно говорить о совпадении этих теорий при вычислении средней энергии активации (в единице объема). Таким образом, приходим к выводу о том, что предложенная теория качественно совпадает с теорией Кана и Хилларда.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается относительная доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. При этом размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, то есть фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Особенно это проявляется в наночастицах, радиус которых составляет единицы – десятки нанометров.

В первой части работы выведена формула для зависимости поверхностного натяжения от главных радиусов кривизны для произвольной поверхности (формула (7)). Показано, что учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности приводит к заметному изменению равновесного профиля капли, лежащей на плоской и несмачиваемой подложке.

Ввиду важности результата кратко обсудим также возможное применение системы уравнений (13), (14). Чтобы определить поверхностное натяжение методом лежащей капли с учетом зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности, можно использовать независимую оценку толщины поверхностного слоя и радиуса кривизны в вершине капли, например с применением просвечивающей электронной микроскопии.

Толщина поверхностного слоя принимается за максимальное значение параметра δ [2, с. 44]. После того как параметры δ и r определены, требуются численное решение уравнений (13), (14) и сравнение этого решения с измеренным профилем капли для определения параметра β . Другой способ более прост в реализации, но, вообще говоря, требует математического обоснования: из сравнения измеренного профиля капли и численного решения уравнений (13), (14) каким-либо методом извлекаются сразу два параметра – α и β . Здесь необходимы разработка новых алгоритмов, а также проведение вычислительных экспериментов. Подробно методы определения поверхностного натяжения без учета размерных эффектов анализируются в [12]. Для рассмотренного приближения эти методы могут играть конструктивную роль. Следующим шагом в теоретических исследованиях является модификация уравнений (13), (14) с учетом сил притяжения Ван-дер-Ваальса, которые действуют между каплей и подложкой.

В заключительной части получены результаты, связанные с градиентной теорией Ван-дер-Ваальса, которые можно резюмировать следующим образом. Если в образовании наночастицы присутствует только одна форма энергии, которая выступает в роли обменного взаимодействия A , то аддитивное разделение энергий системы на поверхностную энергию и энергию объема наночастицы в рамках предложенной модели делать некорректно. Однако в этом случае можно было бы ввести среднюю энергию всей наночастицы и из простых геометрических соображений получить линейную формулу Русанова для поверхностной энергии. Обычно формула Русанова считается достаточно универсальной. Этот факт не подтверждается в условиях усложнения нашей модели энергией анизотропии.

Введенное в теорию понятие энергии анизотропии в виде предложенной модели по типу модифицированного потенциала Рапини приводит к возникновению поверхностной энергии. Отметим, что в обычном потенциале Рапини отсутствует множитель вида $1/\rho^2$ [30]. Энергия анизотропии может приобрести смысл энергии двойного электрического слоя (в электрохимии), причем при создании очень маленьких равновесных частиц с дифференцированной поверхностной энергией необходимо увеличивать электроемкость наносистемы, где образуется данная наночастица. Это позволяет предположить наличие возможности эффективного управления процессом нанонуклеации.

Основным результатом, объединяющим все части работы, можно считать получение зависимостей поверхностной энергии от термодинамических параметров системы, которое позволяет в определенной мере расширить представления о капиллярных явлениях в наносистемах.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вопрос о длине Толмена, которая определяет размерный эффект поверхностного натяжения и область применимости теории, заслуживает отдельного рассмотрения. Согласно термодинамическому определению, длина Толмена численно равна расстоянию между эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения [2]:

$$\delta = z_e - z_s, \quad (\text{П.1})$$

где z_e и z_s – задают положения эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения на одной общей полуоси. Эквимолекулярная поверхность соответствует условию $\Gamma = 0$. Разделяющая поверхность, для которой справедливо уравнение Лапласа, является поверхностью натяжения. Поверхность натяжения, как правило, принимается за истинную разделяющую поверхность.

Эквимолекулярная поверхность и поверхность натяжения всегда расположены внутри межфазного переходного слоя, поэтому за максимальное значение длины Толмена δ можно принимать толщину этого слоя [2, с. 44]. Для не слишком малых капель длину Толмена допустимо считать постоянной величиной, относящейся к плоской поверхности. По определению, длина Толмена для плоской разделяющей поверхности равна:

$$\delta = \frac{\Gamma}{\Delta n}, \quad \Delta n = n_1 - n_2, \quad (\text{П.2})$$

где $n_{1,2}$ – объемные плотности равновесно сосуществующих фаз. Встречаются противоречивые сведения о численных значениях и даже знаке длины Толмена. Из (П.2) следует, что знак δ зависит от знака гиббсовской адсорбции на поверхности натяжения. Определить знак длины Толмена можно, если воспользоваться известной формулой для профиля распределения плотности в плоской межфазной области [3]:

$$n(z) = \frac{n_1 + n_2}{2} - \frac{\Delta n}{2} \operatorname{th} \left(\frac{z}{z_0} \right), \quad \Delta n > 0, \quad (\text{П.3})$$

где z – координата; z_0 – параметр, характеризующий наклон профиля распределения плотности. Формула (П.3) задает симметричный относительно точки $z = 0$ профиль распределения плотности. Более плотная и менее плотная фазы расположены на положительной и отрицательной полуосях. Для гиббсовской адсорбции имеем:

$$\Gamma = \int_{z_i}^{\infty} [n(z) - n_1] dz + \int_{-\infty}^{z_i} [n(z) - n_2] dz, \quad (\text{П.4})$$

где z_i задает положение произвольной разделяющей поверхности. Интегрирование (П.4) с учетом (П.3) дает:

$$\Gamma = z_i \Delta n. \quad (\text{П.5})$$

Для эквимолекулярной поверхности и поверхности натяжения:

$$z_i = 0 \text{ и } z_i = z_s,$$

поэтому из (П.2) и (П.5) для длины Толмена находим:

$$\delta = z_s, \quad (\text{П.6})$$

где z_s отсчитывается от начала координат, то есть от середины профиля. Формула (П.6) позволяет заключить, что знак длины Толмена зависит от того, где расположена поверхность натяжения. Если поверхность натяжения находится вблизи плотной фазы (что, по нашему мнению, наиболее естественно), то длина Толмена будет положительной. Перемещение поверхности натяжения в область менее плотной фазы относительно эквимолекулярной поверхности меняет знак δ на отрицательный.

Отметим, что для определенных термодинамических систем параметр Толмена можно считать отрицательным, но данный случай здесь не рассматривается. Так, согласно В.К. Семенченко [31], для малой капли радиусом r условие устойчивости имеет вид $(\partial\sigma/\partial r)_{T,p} > 0$. Из этого следует, что функция $\sigma(r)$ должна быть возрастающей и для капли необходимо выполнение условия $\delta > 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Оно С., Кондо С. *Молекулярная теория поверхностного натяжения*. М.: Иностранная литература, 1963. 284 с.
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности*. М.: Мир, 1986. 376 с.
4. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. *ЖТФ*. 2011, **81**(1), 148–152.
5. Ермаков Г.В., Семенова Н.М. *Фазовые превращения и неравновесные процессы*. Свердловск: 1980. 81–84.
6. Федоров В.Б., Малюкова Л.В. *ДАН СССР*. 1986, **288**(3), 673–678.
7. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В. *Метастабильные состояния и фазовые переходы*. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 100–110.
8. Kalova J., Mares R. *Int J Thermophys*. 2015, **36**(10), 2862–2868.
9. Burian S., Isaiev M., Termentzidis K., Sysoev V. и др. *Phys Rev E*. 2017, **95**, 062801.
10. Магомедов М.Н. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
11. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир, 1979. 568 с.

12. Русанов А.И., Прохоров В.А. *Межфазная тензиометрия*. СПб: Химия, 1994. 400 с.
13. Джейкок М., Парфит Дж. *Химия поверхностей раздела*. М.: Мир, 1984. 269 с.
14. Tolman R.C. *J Chem Phys.* 1949, **17**(3), 333–337.
15. Minoru Miyahara, Hideki Kanda, Tomohisa Yoshioka, Morio Okazaki. *Langmuir.* 2000, **16**(9), 4293–4299.
16. Щербаков Л.М. *Исследование в области поверхностных сил*. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 28–37.
17. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. *Курс термостатики*. Т. 1. М.: ОНТИ, Глав. ред. хим. лит-ры, 1936.
18. Landau L.D. *Phys. Z. Sowjetunion.* 1937, **11**, 26–36.
19. Landau L.D. *Phys. Z. Sowjetunion.* 1937, **11**, 545–553.
20. Baranov S.A. *Handbook of Nanoelectrochemistry*. Switzerland: Springer, International Publishing, 2015. 1057–1069.
21. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1958, **28**(1), 258–267.
22. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 1121–1124.
23. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 688–699.
24. Cahn J.W. *Acta Met.* 1961, **9**(9), 795–808.
25. Cahn J.W. *Acta Met.* 1966, **14**(12), 1685–1692.
26. Hillert M.A. *Acta Met.* 1961, **9**(6), 525–535.
27. Cahn J.W. *J Chem Phys.* 1965, **242**(2), 166–179.
28. Khachaturyan A.G. *Theory of structural transformations in solids*. New York: Wiley, 1983. 401 p.
29. Радкевич Е.В. *Современная математика и ее приложения*. Тбилиси: АН Грузии, Институт кибернетики, 2003. 77–97.
30. Rapini A., Papoular M.J. *J Phys Colloques.* 1969, **30**, C4–C54.
31. Семенченко В.К. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное издательство, 1965. 7–11.

Поступила 14.03.18

Summary

In this paper, the Gibbs dividing surface method was used to deduce the formula that determines the curvature dependent surface tension in a system with two phases. The well-known Tolman formula is a special case for this formula. The problem of a sessile droplet is considered. The Bashforth-Adams equation analogue, in view of the curvature dependent surface tension, is obtained and the numerical solution of the equation is carried out. It was shown that, if the droplet size is not very large compared to the thickness of the surface layer (micro- or nanodroplets), the dependence of the surface tension on the curvature is very important. In addition, a case is considered when the cylindrical nanodroplets have diameters shorter than the Tolman length.

Keywords: size dependence of surface tension, Tolman length, phase transitions.