

## РАСЧЕТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКАПЕЛЬ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ\*

Г.В. Харламов

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

e-mail: g\_kharlamov@ngs.ru

А.А. Онищук, С.В. Восель, П.А. Пуртов

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия*

Проведены расчеты зависимости поверхностного натяжения малых капель от температуры и размера капель. Обнаружено, что механическое и термодинамическое поверхностные натяжения отличаются для малых капель (50 – 2000 молекул) и совпадают для относительно крупных капель (более 2000 молекул). Показано, что при уменьшении размеров капель как механическое, так и термодинамическое поверхностные натяжения сильно уменьшаются и становятся равными нулю при некотором одном и том же эквимолярном радиусе капель ( $R_0$ ), зависящем от температуры. Радиусы поверхностей натяжения при этом также обращаются в нуль. Установлена универсальная зависимость отношения механического поверхностного натяжения к поверхностному натяжению плоской границы жидкость – пар от отношения эквимолярного радиуса к  $R_0$ .

Бурное развитие нанотехнологий в последнее время требует разработки и применения новых экспериментальных и теоретических методов исследования строения и физических свойств наночастиц, наночапель и наноструктур. В связи с этим особое значение приобретают методы прямого численного моделирования – Монте-Карло и молекулярной динамики.

Наиболее общим подходом к описанию систем большого числа частиц является термодинамический метод. Однако возникают сомнения в применимости некоторых макроскопических параметров термодинамического описания малых систем, таких как наночастицы и наночапли. Одним из таких параметров считается поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение жидкостей является важным параметром при описании термодинамических процессов в многофазных системах [1]. Концепция поверхностного натяжения в термодинамике обоснована в работах Дж. Гиббса [2] и является общепризнанной. Эта концепция предусматривает введение дополнительного члена  $\sigma dA$  ( $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $dA$  - изменение площади поверхности жидкости) в определяющие термодинамические уравнения. Таким образом, такое поверхностное натяжение  $\sigma$  определяет дополнительную энергию к термодинамическим потенциалам, связанную с изменением площади поверхности жидкости и называется термодинамическим. Кроме поверхностного натяжения Дж. Гиббс вводит разделяющую поверхность, которая называется поверхностью натяжения. Это математическая поверхность нулевой толщины, на которой действует поверхностное натяжение.

Дж. Гиббс предложил выбирать поверхность натяжения таким образом, чтобы поверхностное натяжение имело минимальное значение. При этом модель Гиббса предполагает, что внутри сферы с радиусом поверхности натяжения находится среда со свойствами объемной жидкости, которую иногда называют фазой сравнения. Химический потенциал этой фазы совпадает с химическим потенциалом пара, окружающего сферу. Таким образом, давление, плотность и температура внутри капли равны их значениям в объемной жидкости при данном химическом потенциале. Определяющее термодинамическое уравнение для внутренней энергии системы в этом случае имеет обычный вид

$$dU = T dS - P_l dV_l - P_v dV_v + \sigma dA + \mu dm. \quad (1)$$

\* Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2010 годы), проект 2.1.1/1958).

Здесь  $dU$ ,  $dS$  и  $dm$  - изменение внутренней энергии, энтропии и массы всей системы,  $dV_l$ ,  $dV_v$  и  $dA$  - изменение объемов жидкой капли, пара и площади поверхности капли,  $P_l$ ,  $P_v$  и  $T$  - давления внутри капли, в паре и температура системы. Поверхность натяжения капли Гиббса в общем случае не совпадает с эквимолярной поверхностью, поэтому часть массы системы жидкость – пар не входит ни в одну из двух фаз и составляет адсорбированную на поверхности раздела часть вещества. Различие между радиусами поверхности натяжения и эквимолярной поверхности определяется параметром  $\delta = R_e - R_s$ , который называется толменовской длиной [3]. Дж. Гиббс указывал, что поверхностное натяжение малой капли ( $\sigma$ ) должно уменьшаться с уменьшением её радиуса поверхности натяжения ( $R_s$ ), так чтобы при  $R_s = 0$  поверхностное натяжение также равнялось нулю ( $\sigma = 0$ ) [2].

С другой стороны, механическое поверхностное натяжение определяется через тензор давления [4]:

$$\sigma = \int_0^{\infty} (r/R_s)^2 (P_N(r) - P_T(r)) dr. \quad (2)$$

Т.к.  $R_s$  в этой формуле заранее неизвестен, то необходимо иметь еще одно уравнение, определяющее  $R_s$ . В работах [5, 6] предлагается использовать уравнение

$$\sigma = \int_0^{\infty} (R_s/r) (P_N(r) - P_T(r)) dr, \quad (3)$$

которое получается из уравнений Баффа [7], основанных на условиях механического равновесия системы капля – пар. Используя уравнения (2) и (3), можно рассчитать  $R_s$  и  $\sigma$ , зная профили составляющих тензора давления.

Заранее не очевидно, что поверхностное натяжение, вычисленное по формулам (2) и (3), будет совпадать с термодинамическим поверхностным натяжением, используемым в (1). Здесь возникает проблема соответствия поверхностного натяжения, определенного формулами (2) и (3), модели поверхностного натяжения Гиббса. Кроме того, возникает проблема применимости концепции поверхностного натяжения к малым каплям и кластерам, т.к. поверхностное натяжение является макроскопическим термодинамическим параметром, а нанокapля это микроскопическая система.

В настоящей работе представлены систематические расчеты малых капель методом молекулярной динамики. Расчеты проведены в широком диапазоне изменения температуры и размеров системы и позволили сделать некоторые обобщения. Установлен предел применимости концепции поверхностного натяжения к каплям малого радиуса.

Метод молекулярной динамики неоднократно использовался и используется в настоящее время для расчетов поверхностного натяжения жидких капель [6, 8 - 13]. В то же время все эти расчеты выполнены в узкой области изменения параметров системы, и не дают возможности точного определения зависимости поверхностного натяжения капель от радиуса. Кроме того, они не рассматривают проблемы применимости концепции поверхностного натяжения к каплям малого радиуса.

Нами установлено, что формула (3) предполагает, что давление в фазе сравнения равно давлению в центре реальной капли. При этом химический потенциал фазы сравнения не будет соответствовать химическому потенциалу пара, окружающего каплю. Такое соответствие может наблюдаться только для достаточно крупных капель, содержащих в центре однород-

ную жидкую фазу, радиус которой превышает радиус взаимодействия молекул. Если же реальная капля из-за малых размеров сильно неоднородна, то химический потенциал молекулы в центре капли зависит не только от соответствующих давления и плотности, но и от распределения молекул, взаимодействующих с данной, т.е. от профилей плотности и давления. Таким образом, механическое поверхностное натяжение, рассчитанное по формулам (2) и (3), нельзя использовать в уравнениях термодинамики, считая, что химический потенциал фазы сравнения равен химическому потенциалу окружающего её пара.

Для того чтобы провести расчеты поверхностного натяжения капель в соответствии с определением Дж. Гиббса, необходимо приравнять химический потенциал фазы сравнения к химическому потенциалу окружающего пара, т.е. плотность и давление фазы сравнения должны быть такими, какими обладает массивная жидкость при данном химическом потенциале.

Нами установлено, что для вычисления поверхностного натяжения капли в соответствии с определением Гиббса формула (3) является неверной, тогда как уравнение (2) сохраняет своё значение. Также применима формула Лапласа

$$P_l - P_g = 2\sigma/R_s, \quad (4)$$

где  $P_l$  и  $P_g$  - давление в фазе сравнения и в окружающем её паре.

Поэтому, зная уравнение состояния объемной жидкости, т.е. зависимость давления жидкости от плотности, можно рассчитать химический потенциал фазы сравнения при различных давлениях. Затем, определив химический потенциал пара вокруг капли и приравняв его к химическому потенциалу фазы сравнения, мы получим  $P_l$  и  $\rho_l$  фазы сравнения. Далее, применяя формулу (4) и уравнение (2), мы рассчитаем  $\sigma$  и  $R_s$  для термодинамического поверхностного натяжения.

В нашей работе для расчетов поверхностного натяжения малых капель применялся метод молекулярной динамики. Расчеты проводились в системе, содержащей 100 – 4500 молекул в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Взаимодействие молекул друг с другом задавалось потенциалом Леннард–Джонса с обрезанием при  $r = 5\sigma_0$ . В расчетах использовались приведенные переменные: расстояние -  $r = r^*/\sigma_0$ , температура -  $T = kT^*/\varepsilon$ , энергия -  $U = U^*/\varepsilon$ , плотность -  $\rho = \rho^* \sigma_0^3$ , время -  $t = t^*/\sigma_0 (\varepsilon/m_0)^{1/2}$ , давление -  $p = p^* \sigma_0^3/\varepsilon$ , поверхностное натяжение -  $\sigma = \sigma^* \sigma_0^2/\varepsilon$ . Здесь  $\varepsilon$  и  $\sigma_0$  - параметры потенциала Леннард–Джонса,  $m_0$  - масса молекулы. Переменные, отмеченные «звездочкой», являются размерными. Используя специальную процедуру, получали равновесную систему, состоящую из жидкой капли, находящейся в центре ячейки, и пара, занимающего остальное пространство. Будем называть такую каплю, полученную в численном эксперименте, реальной. Размер капли зависел от числа частиц в ячейке и средней плотности системы. Вычислялись профили плотности, химический потенциал системы, эквимолярные радиусы и радиусы поверхности натяжения капель, механическое и термодинамическое поверхностные натяжения. Подробности методики расчетов даны в наших работах [13, 14].

На Рис. 1 представлены зависимости механического поверхностного натяжения нанокapпель от эквимолярного радиуса  $R_e$  при различных температурах. Видно, что механическое поверхностное натяжение сильно уменьшается при уменьшении  $R_e$  и становится равным нулю при некотором  $R_e = R_0$ , зависящем от температуры. При увеличении  $R_e$  механическое поверхностное натяжение стремится к значению поверхностного натяжения плоской границы жидкость–пар.

Для того чтобы рассчитать поверхностное натяжение капель в соответствии с определением Дж. Гиббса, надо знать, во-первых, зависимость химического потенциала массивной

жидкой фазы от давления и плотности а, во-вторых, химический потенциал пара. Для решения первой задачи нами была проведена специальная серия расчетов химического потенциала массивной жидкой фазы методом молекулярной динамики при температуре  $T = 0.65$ . При этом сначала была получена равновесная система, состоящая из объемного плоского слоя жидкой фазы, окруженного паром с двух сторон. Толщина слоя в три раза превышала радиус взаимодействия молекул. Расчеты показали, что пар над такой плоской разделяющей поверхностью является идеальным газом, т.е. с точностью 1% выполняется уравнение идеального газа  $p = \rho T$  ( $\rho$  – концентрация пара).

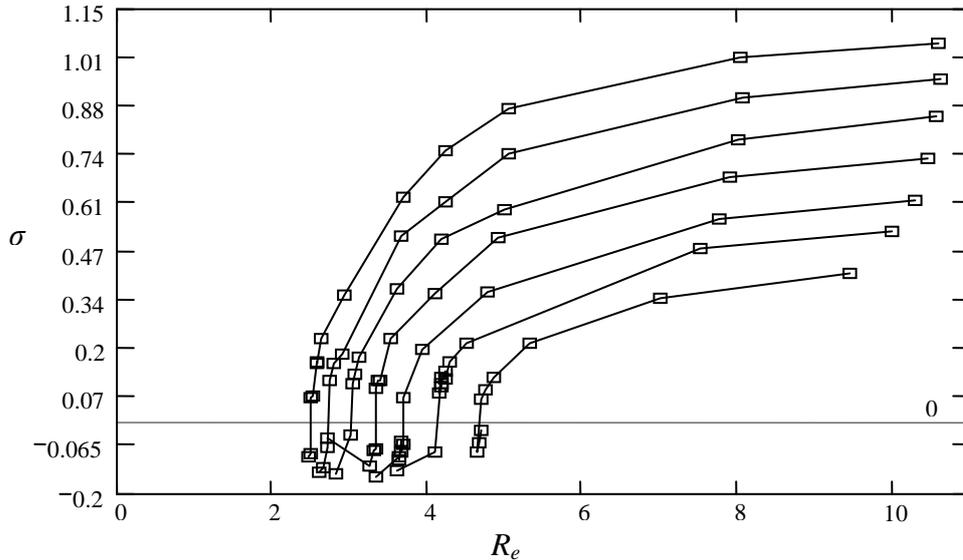


Рис. 1. Зависимость механического поверхностного натяжения капель ( $\sigma$ ) от эквиволярного радиуса ( $R_e$ ) при неизменной температуре ( $T = 0.65; 0.7; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9; 0.95$  сверху вниз).

Химический потенциал пара и соответственно жидкого слоя вычислялся по формуле  $\mu_0 = -(5/2)T \ln(T) + T \ln(p)$ , применимой для классического идеального газа. Далее проводились расчеты подобной системы с двумя отталкивающими стенками на противоположных гранях ячейки, которые служили поршнями, сдавливающими плоский жидкий слой. Уменьшая объем ячейки, мы получали жидкие объемные фазы, находящиеся при различных давлениях. В результате этих расчетов было получено уравнение состояния жидкости при данной температуре. Химический потенциал жидкой фазы вычислялся по формуле

$$\mu_l = \mu_0 + \int_{P_0}^{P_l} dP / \rho. \quad (5)$$

Была установлена аппроксимационная кривая зависимостей  $P_l$  и  $\rho_l$  от  $\mu_l$ .

Химический потенциал пара также рассчитывался по формуле (5) с заменой  $\mu_l$  на  $\mu_g$  и  $P_l$  на  $P_g$ . Уравнение состояния пара было получено из данных молекулярной динамики для равновесных систем, содержащих жидкую каплю в окружении собственного пара, т.е. из тех самых расчетов, в которых вычислялось поверхностное натяжение капель. При этом давление и плотность пара брались вдали от капли на расстоянии, заведомо превышающем радиус взаимодействия молекул. Определив химический потенциал пара вокруг капли и приравнявая его к химпотенциалу фазы сравнения, мы получили  $P_l$  и  $\rho_l$  фазы сравнения, используя аппроксимационную кривую зависимости этих величин от химпотенциала жидкости. Далее,

применяя формулы (3) и (4), мы рассчитали  $\sigma$  и  $R_s$  для термодинамического поверхностного натяжения.

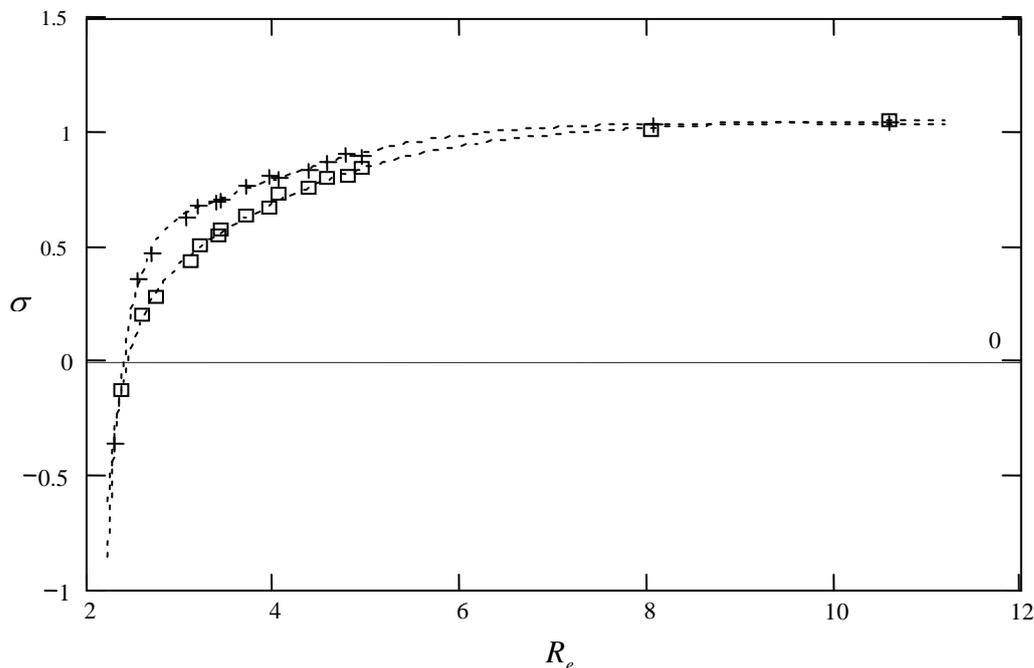


Рис. 2. Зависимость механического ( $\square$ ) и термодинамического (+) поверхностных натяжений от эквиволярного радиуса  $R_e$  при температуре  $T = 0.65$ .

На Рис. 2 представлены зависимости механического и термодинамического поверхностных натяжений от эквиволярного радиуса капли. Наблюдается сильное уменьшение как механического, так и термодинамического поверхностных натяжений с уменьшением  $R_e$ . При некотором эквиволярном радиусе  $R_0$  оба поверхностных натяжения обращаются в нуль. Этот радиус соответствует капле, содержащей примерно 50 молекул. Также обращается в нуль радиус поверхности натяжения  $R_s$ . При дальнейшем уменьшении эквиволярного радиуса поверхностное натяжение становится отрицательным, хотя капля в условиях численного эксперимента остается стабильной. На Рис. 2 видно, что поверхностное натяжение, рассчитанное в соответствии с определением Дж. Гиббса, совпадает с механическим поверхностным натяжением для относительно крупных капель, содержащих 2000 и более молекул. Для капель, содержащих меньшее количество молекул, «гиббсовское» поверхностное натяжение превышает механическое вплоть до их исчезновения при  $R_e = R_0$ .

В нашей работе [13] было установлено, что зависимость механического поверхностного натяжения наночапель от эквиволярного радиуса представляется универсальной зависимостью по отношению к температуре, при которой проводится численный эксперимент. Было найдено, что аппроксимация этой зависимости полиномом от отношения  $R_0/R_e$  имеет вид  $\sigma(R_e) = \sigma_\infty [1 - 0.519 \cdot R_0/R_e + 0.426 \cdot (R_0/R_e)^2 - 0.907 \cdot (R_0/R_e)^3]$ . При этом  $R_0$  – эквиволярный радиус капли, при котором  $\sigma = 0$ , сильно зависит от температуры, обращаясь в бесконечность в критической точке жидкость – пар.  $\sigma_\infty$  – поверхностное натяжение плоской поверхности жидкость–пар, также зависит от температуры, обращаясь в нуль в критической точке. Зависимость термодинамического поверхностного натяжения от эквиволярного радиуса  $R_e$  качественно такая же, как и для механического поверхностного натяжения, хотя немного от-

личается количественно. Для относительно больших капель поверхностное натяжение приближается к его значению для плоской границы жидкость–пар. Для совсем малых капель поверхностное натяжение обращается в нуль и даже становится отрицательным. В то же время капля при этом не испаряется. Хотя если увеличить число молекул пара в ячейке моделирования при том же самом давлении, что приведет к возрастанию флуктуаций силы, действующей на нанокapлю со стороны пара, то капля, в конце концов, испарится. Поэтому, можно считать, что состояние нанокapли с отрицательным поверхностным натяжением является метастабильным по отношению к малым флуктуациям.

С другой стороны, отрицательное поверхностное натяжение и отрицательный радиус поверхности натяжения  $R_s$  лишены физического смысла, и превращаются в формальные математические параметры модели. По-видимому, это свидетельствует о том, что к таким малым каплям нельзя применять понятие поверхностного натяжения, которое используется в макроскопической теории. Однако через эти величины выражается работа образования критического зародыша, которая является определяющим параметром в классической теории нуклеации. Для этой работы еще Дж. Гиббс получил простое выражение:  $W = (1/3)\sigma s$ , где  $s = 4\pi R_s^2$  – площадь поверхности натяжения [2]. В работе [12] показано, что работа образования кластеров в процессе нуклеации, является величиной положительной, даже в той области, где  $\sigma$  отрицательно. По-видимому, необходимо признать, что работа образования критического зародыша определяется не только его поверхностным натяжением, но и какими-то другими факторами.

Таким образом, нами установлено, что как механическое, так и термодинамическое поверхностное натяжение сильно уменьшается с уменьшением радиуса поверхности натяжения  $R_s$  и становится равным нулю при некотором  $R_e = R_0$ . Наблюдается универсальная зависимость механического поверхностного натяжения по отношению к температуре системы, т.е. зависимость  $\sigma$  от температуры осуществляется через зависимость от неё параметров  $\sigma_\infty$  и  $R_0$ . Величина термодинамического поверхностного натяжения совпадает со значением механического для относительно больших нанокapлей (> 2000 молекул) и превышает его для относительно малых нанокapлей (<2000 молекул).

Авторы благодарят за финансовую поддержку работы администрацию Новосибирского государственного технического университета, Министерство образования и науки РФ (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2010 годы), проект 2.1.1/1958).

## Список литературы

- [1] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ООО Издательский дом «Интеллект», 2008. 565 с.
- [2] Гиббс Дж.В. Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- [3] Tolman R.C. The Effect of Droplet Size on Surface Tension // J.Chem.Phys. V. 17. 1949. N 3. P. 333 – 337.
- [4] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 291 с.
- [5] Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: «Мир» 1986. 375 с.
- [6] Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B., Chantry R.A.R., Rowlinson J.S. A molecular dynamics study of liquid drops // J.Chem.Phys. V. 81. 1984. N 1. P. 530-542.
- [7] F.P. Buff. J.Chem.Phys. V. 23. 1955. P. 419.

- [8] Бродская Е.Н., Русанов А.И. Исследование малых систем методом молекулярной динамики // Коллоидный журнал. 1977. Т. 39. № 4. С. 636 – 656.
- [9] Powles J.G., Fowler R.F., Evans W.A.B. A new method for computing surface tension using a drop of liquid // Chem.Phys.Lett. V. 96. 1983. N 3. P. 289 -292.
- [10] El Bardouni H., Mareschal M., Lovett R., Baus M. Computer simulation study of the local pressure in a spherical liquid – vapor interface// J.Chem.Phys. V. 113. 2000. N.21 P. 9804 - 9809.
- [11] Arcidiacono S., Poulikakos D., Ventikos Y. Oscillatory behavior of nanodroplets// Phys.Rev.E. V. 70. 2004. 011505. 7 p.
- [12] Rein ten Wolde P., Frenkel D. Computer simulation study of gas – liquid nucleation in a Lennard-Jones system// J.Chem.Phys. V. 109. 1998. N 22. P. 9901-9918.
- [13] Харламов Г.В., Онищук А.А., Пуртов П.А., Восель С.В., Болеста А.В. Расчеты поверхностного натяжения малых капель методом молекулярной динамики// Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 9. С.784-788.
- [14] Kharlamov G.V., Onischuk A.A., Purto P.A., Vosel S.V., Bolesta A.V. The Problem of Surface Tension Definition of Nanodrops. //e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 2010 – Vol.8 – P. 197–202.