

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКАПЕЛЬ

© 2007 Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев,
Д. А. Кульпин, Д. М. Соловьев

Тверской государственный университет
Поступила в редакцию 11.07.07

В связи с бурным развитием нанотехнологии зависимость физико-химических свойств, в том числе, термодинамические характеристики, от размера исследуемого объекта становится все более актуальной и приобретает в последнее время технологический характер. В соответствии с методом термодинамической теории возмущений (ТТВ), развитым в нашей предыдущих работах, произведена оценка избыточной свободной энергии малых объектов. Одним из преимуществ рассматриваемого нами метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. В нашей работе получены размерные зависимости поверхностного натяжения и теплоты испарения для нанокапель аргона и алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

С бурным развитием нанотехнологии исследование зависимости физико-химических, в частности термодинамических характеристик, от размера объекта становится все более актуальным и приобретает технологический характер. Как отмечалось в [1], метод поверхностных фаз Гиббса [2] может быть распространен на малые объекты, включая нанокапли, если корректно учесть размерную зависимость основных термодинамических характеристик. Вместе с тем, к настоящему времени исследовалась в основном размерная зависимость лишь поверхностного натяжения. Размерным зависимостям других термодинамических свойств, в частности теплоты испарения уделялось гораздо меньше внимания. Вместе с тем, знание зависимости удельной (в расчете на единицу массы) теплоты испарения от радиуса капли необходимо для корректного рассмотрения атмосферных процессов и решения ряда других прикладных задач. Вместе с тем, дальнейшее изучение проблемы размерной зависимости поверхностного натяжения сохраняет свою актуальность, поскольку поверхностная энергия непосредственно связана с размерными зависимостями ряда других термодинамических характеристик малых объектов.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К ИССЛЕДОВАНИЮ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ МАЛЫХ КАПЕЛЬ

В соответствии с методом термодинамической теории возмущений (ТТВ) [3, 4] избыточная свободная энергия малого объекта может быть представлена в виде:

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_l - n_g)^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r), \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ — парный потенциал, V_2 — объем, граничащий со сферической областью объемом V_1 и выбранный с учетом радиуса действия потенциала в массивной фазе, $g_0(r)$ — радиальная функция распределения невозмущенной массивной фазы, n_l, n_g — плотность числа молекул (ионов) в жидкой и парогазовой средах соответственно.

Одним из преимуществ рассматриваемого нами метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. Следует однако отметить, что эффективные парные потенциалы, предложенные различными авторами для металлических расплавов получены для массивной фазы и только для нее адекватно учитывают вклады электрон-ионного,

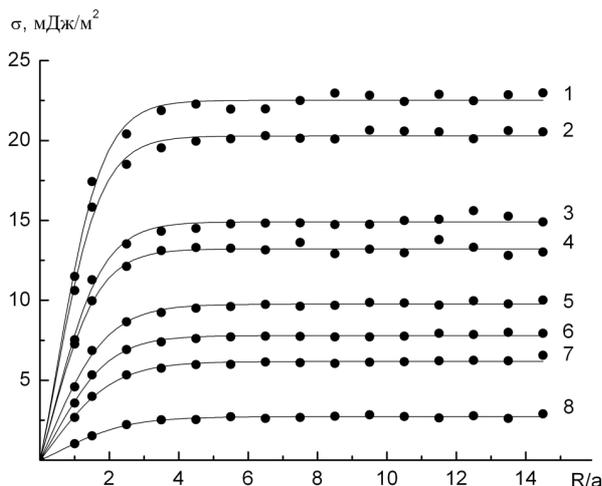


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого аргона при различных значениях температуры и плотности для потенциала Леннарда-Джонса в приближении «ступенька».

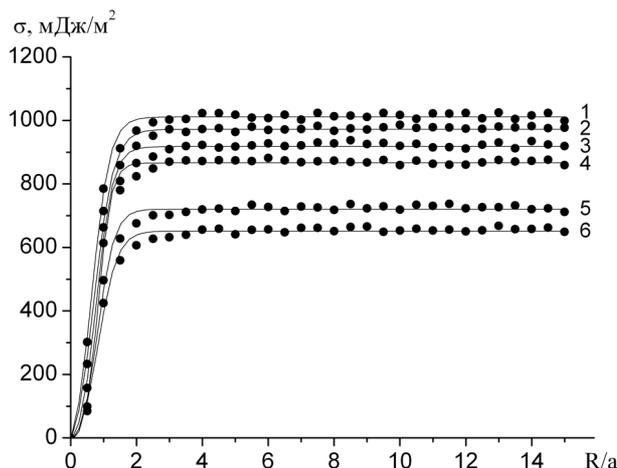


Рис. 2. Размерная зависимость поверхностного натяжения жидкого алюминия при различных значениях температуры и плотности (см. табл. 1) для потенциала Шиффа с использованием реалистической функции распределения.

ион-ионного и электрон-электронного взаимодействий. Таким образом, непосредственное применение этих потенциалов к очень малым объектам не является вполне корректным. Однако, алгоритм, основывающийся на ТТВ, предполагает, что при нахождении энергии возмущений используется невозмущенная функция распределения (радиальная функция). Поскольку радиальная функция распределения непосредственно связана с парным потенциалом, из требования невозмущенности функции распределения, в качестве следствия, вытекает требование невозмущенности парного потенциала, т.е. потенциала найденного для массивной фазы расплава.

В данной работе для молекулярных систем (инертные газы) в качестве радиальной функции использовалось простейшее приближение «ступенька». Как было показано в [5] использование реалистической радиальной функции, например из работы [6], практически не меняет расчетных характеристик для всех исследованных нами молекулярных систем. В отличие от молекулярных флюидов, расчетные значения поверхностного натяжения металлических расплавов существенно зависят от выбора радиальной функции распределения. Как отмечалось в [5] радиальную функцию распределения для металлического расплава $g(r)$ можно найти по радиальной функции леннард-джонсовской системы $g_{LD}(r)$ [6] при той же температуре T :

$$g(r)/g_{LD}(r) = \exp\left[-(\Phi(r) - \Phi_{LD}(r))/kT\right]. \quad (2)$$

В нашей работе получены размерные зависимости поверхностного натяжения наночапель аргона и расплава алюминия в широком температурном интервале (см. рис. 1, 2). Для жидкого аргона расчет был произведен с использованием потенциала Леннарда-Джонса в приближении «ступенька», а в случае алюминия — потенциала Шиффа [7] с реалистической радиальной функцией распределения. Плотности n_1, n_g для расчета по формуле (4) были взяты из [8, 9]. В работе также исследовалась температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения. На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости предельного значения поверхностного натяжения аргона и алюминия. Как видно из рис. 4 расчетные значения (\bullet) в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными (\blacktriangle) [10].

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ НАНОКАПЕЛЬ

Очевидно, после Срезневского [11], Гельмгольца [12] и Уллевида [13], размерная зависимость теплоты испарения исследовалась лишь Л.М. Щербаковым и В.И. Рыковым [14], причем в указанной работе при рассмотрении зависимости $\lambda(R)$ было использовано понятие поверхностной энтальпии H_s , введенное Гуггенгеймом [15]. Учитывая, что изменение энтальпии при испарении капли равно:

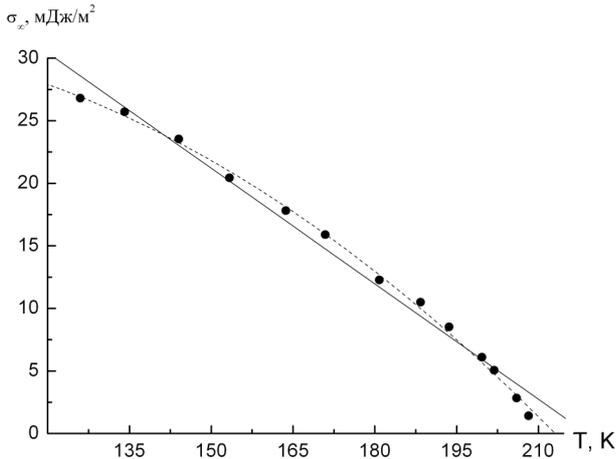


Рис. 3. Температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения аргона от температуры (• — расчетные значения, сплошная кривая — линейная аппроксимация, пунктирная кривая — параболическая аппроксимация).

$$\Delta H = H'' - (H' + H_S), \quad (3)$$

где H'' и H' — энтальпии данной массы, отвечающие пару и жидкости, то, согласно [16], дифференцируя (3) по массе, для удельной теплоты испарения находим:

$$\lambda = h'' - h' - \partial H_S / \partial m, \quad (4)$$

где h'' и h' — соответствующие удельные энтальпии массивных фаз.

Соотношение (4) можно рассматривать как определение удельной теплоты испарения малой капли $\lambda(R)$, использованное в работе Щербакова и Рыкова [14] и приводящее к соотношению:

$$\Delta\lambda = -v'_\infty \left[\frac{2\varepsilon}{R} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial R} \right] \quad (5)$$

для $\Delta\lambda = \lambda(R) - \lambda_\infty$, где $\lambda_\infty = h'' - h'$ — удельная теплота испарения для массивной фазы, v'_∞ — удельный объем жидкости, ε — удельная полная поверхностная энергия.

В работе [16] мы исходим из того, что более корректное определение теплоты испарения $\lambda_0(R)$ малой капли радиуса R и массы m_0 отвечает соотношению:

$$\lambda_0 = h'' - h' - H_S / m_0, \quad (4')$$

которое вместо (2) дает

$$\Delta\lambda_0 = \lambda_0 - \lambda_\infty = -v'_\infty \frac{3\varepsilon(R)}{R} + v'_\infty \left(\frac{\sigma}{R} - \frac{\partial\sigma}{\partial R} \right), \quad (5')$$

где σ — удельная свободная поверхностная энергия, совпадающая для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением.

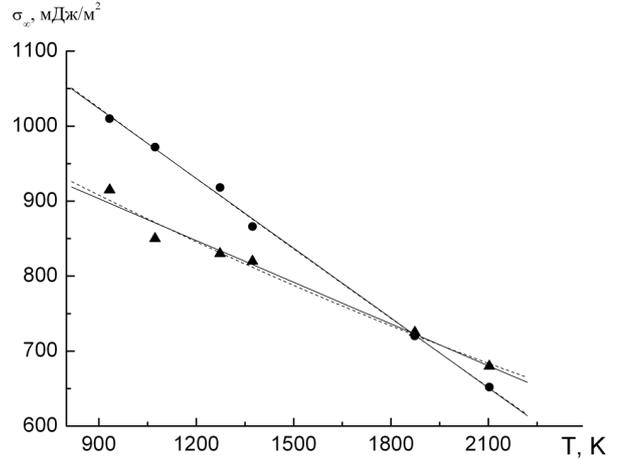


Рис. 4. Температурная зависимость предельного значения поверхностного натяжения алюминия от температуры (• — расчетные значения, ▲ — экспериментальные данные, сплошные кривые — линейные аппроксимации, пунктирные кривые — параболические аппроксимации).

Однако можно заключить, что формулы (4) и (4') одинаково корректны и речь идет лишь о различных определениях удельной теплоты испарения. Действительно, согласно (4) под λ понимается отношение теплоты, необходимой для уменьшения массы капли на dm , к величине указанной массы, тогда как λ_0 отвечает удельной теплоте, необходимой для полного испарения капли. Нетрудно убедиться, что

$$\lambda_0 = \bar{\lambda} = m_0^{-1} \int_0^{m_0} \frac{\partial H}{\partial m} dm = h'' - h' - m_0^{-1} \int_0^{m_0} \frac{\partial H_S}{\partial m} dm. \quad (6)$$

Учитывая, что последнее слагаемое в правой части (4) отвечает малой поправке к макроскопическому значению $\lambda_\infty = h'' - h'$, можно заключить, что различие величин $\lambda(R)$ и $\lambda_0(R)$ не должно быть существенным.

На рис. 5 представлена размерная зависимость теплоты испарения нанок капель аргона и алюминия. Макроскопическое значение удельной теплоты испарения может быть найдено по формуле [16]:

$$\lambda_\infty = (n_2/n_1 - 1)u_1 + kT, \quad (7)$$

где внутренняя энергия жидкости в расчете на одну частицу u_1 определяется соотношением:

$$u_1 = 2\pi n_1 \int_0^\infty g_0(r) \Phi(r) r^2 dr. \quad (8)$$

Нами были проведены расчеты молярной теплоты испарения для аргона в широком температурном интервале (см. табл. 1 и рис. 6). Анализ показывает, что расчетные значения теплоты испарения

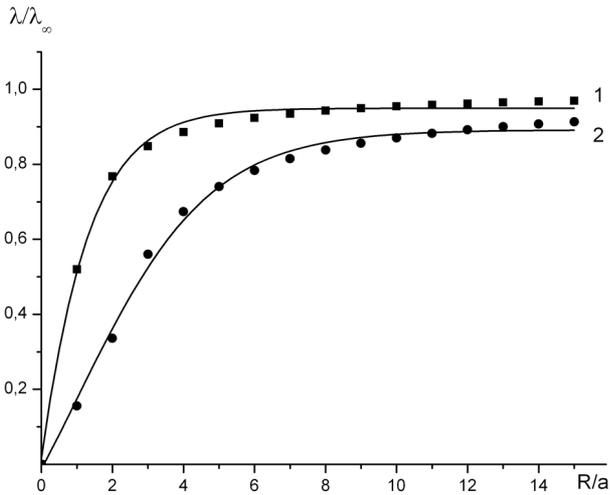


Рис. 5. Приведенные размерные зависимости теплоты испарения для аргона (кривая 1) и алюминия (кривая 2).

аргона находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [9]. В расчетах по формуле (8) мы использовали потенциал Леннард-Джонса с параметрами, взятыми из работы [17], радиальная функция распределения рассчитывалась согласно работе [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных нами расчетов удельной свободной поверхностной энергии $\sigma(R)$ для малых капель жидких инертных газов и металлических расплавов показывают, что в достаточно хорошем приближении зависимость σ от R можно аппроксимировать двумя линейными участками, т.е. представить в виде:

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & \text{при } R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases}, \quad (9)$$

т.е. при радиусах R , меньших некоторого характерного (критического) значения R_c , поверхностное натяжение $\sigma(R)$ описывается линейной формулой Русанова [18], а при $R > R_c$ практически совпадает с предельным значением σ_∞ , отвечающим $R \rightarrow \infty$, т.е. плоской макроскопической границе раздела.

Так же как и размерная зависимость поверхностной энергии размерная зависимость удельной теплоты испарения может быть аппроксимирована двумя линейными участками:

$$\lambda(r) = \begin{cases} K_\epsilon R, & \text{при } R \leq R_c \\ \lambda_\infty, & \text{при } R > R_c \end{cases}, \quad (5)$$

т.е. при $R \leq R_c$ теплота испарения $\lambda(R)$ линейно уменьшается с уменьшением размера частицы, а при $R > R_c$ практически совпадает с предельным значе-

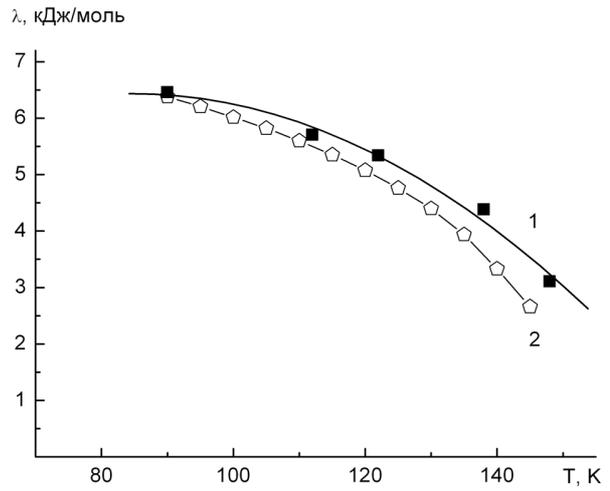


Рис. 6. Сравнение расчетных (кривая 1) и экспериментальных (кривая 2) значений теплоты испарения аргона.

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по теплоте испарения

T, K	λ , Дж/моль	
	расчет	эксперимент [9]
90	6458	6386
112	5703	5499
122	5337	4919
138	4384	3567
148	3107	2103

нием λ_∞ , отвечающим $R \rightarrow \infty$, т.е. плоской макроскопической границе раздела. Здесь $K_\epsilon = K_\epsilon(p, T)$ — коэффициент пропорциональности для удельной полной поверхностной энергии, аналогичный введенному коэффициенту пропорциональности А. И. Русановым для поверхностного натяжения нанообъектов [18]. Используя линейную аппроксимацию для теплоты испарения наночастиц в пределе $R \rightarrow 0$ можно получить соотношение для оценки макроскопического значения теплоты испарения:

$$\lambda_\infty = 3K_\epsilon v'_\infty. \quad (6)$$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. № 3. P. 474—484.

2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ. 1950. С. 303.
3. *Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.* // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2073—2077.
4. *Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Базулев А.Н.* // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1971—1976.
5. *Сдобняков Н.Ю.* Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: Дисс. канд. физ.-мат. наук. — Тверь, 2003.
6. *Matteoli E., Mansoori G.* // Journal of Chemical Physics. 1995. V. 103. № 11. P. 4672—4677.
7. *Schiff D.* // Physical Review Series II. —1969. V. 186. № 1. P. 151—159.
8. Справочник химика. Т. 1. М.-Л.: Химия. 1971. С. 558—563; 1006—1023.
9. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1963. С. 100.
10. Физические величины. Справочник. М.: Энергия. 1991. С. 335.
11. *Срезневский Б.* // Журнал русского физического общества. 1883. Т. 15. С. 39.
12. *Helmholtz H.* // Ann. Physics. 1886. V. 27. P. 508.
13. *Houllievigie V.L.* // J. phys. theor. et appliq. 1896. V. 3. P. 159.
14. *Щербаков Л.М., Рыков В.И.* // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. № 2. С. 221—227.
15. *Guggenheim E.A.* Modern Thermodynamics by the Methods of Willard Gibbs. Methuen & Ltd, London. 1933. ch. 12.
16. *Samsonov V.M.* // Proceedings НТС-97. 1998. P. 240—245.
17. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 792 с.
18. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967. 388 с.