

О некоторых эффектах термодинамики малых молекулярных систем

Т. Ф. Аслямов⁺¹⁾, О. Ю. Динариев*

⁺Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

*Московский научно-исследовательский центр “Шлюмберже”, 119285 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 января 2014 г.

После переработки 7 марта 2014 г.

Изучается поведение газожидкостной системы в малом объеме. В отсутствие термодинамического предела задача исследуется методами статистической физики. Это позволяет воспользоваться новым математическим методом, ранее применяемым в ядерной физике. В рамках модифицированной капельной модели реального газа, заключенного между двумя протяженными пластинами, найдена дополнительная составляющая давления, ранее обсуждавшаяся в литературе и демонстрирующая характерные осцилляции при изменении объема. Отмечено качественное совпадение с опубликованными результатами моделирования методами молекулярной динамики.

DOI: 10.7868/S0370274X14080062

Вопрос о поведении газожидкостных смесей в малом объеме изучается уже не одно десятилетие [1]. Согласно значительному количеству экспериментальных фактов имеются заметные отличия в фазовом поведении флюидов в малых порах и в больших объемах при тех же термобарических условиях. Например, как было показано в работе [2], в случае малых пор существует дополнительная добавка к давлению, которая осциллирует с объемом. В настоящей работе предложена модель, описывающая поведение реального газа в метастабильной зоне с учетом особенностей малой системы. В рамках этой модели продемонстрирована методика вычисления статистической суммы системы частиц в конечном объеме и рассчитан главный член выражения для добавочного давления. Данная добавка осциллирует с объемом, что качественно совпадает с результатом работы [2].

Нами исследуется насыщенный газ, находящийся в ограниченном объеме между двумя параллельными пластинками одинаковой площади $S = L_x \times L_y$, расположенными на расстоянии H . Будем рассматривать области различного объема с подобной формой, сохраняя соотношение $H < L_x, L_y$. Обозначим $V = H \times L_x \times L_y$ объем при фиксированной геометрии. По его величине мы будем судить о малости системы. В такой конфигурации необходимо учитывать влияние границ. Взаимодействие со стенками будет влиять на образование зародышей жидкой фазы. Например, в отсутствие смачивания между кап-

лей и стенкой (углеродные пластинки и насыщенный пар воды) существует максимальный размер капли, который пропорционален H . Это создает отличие от условий термодинамического предела.

В качестве основы модели для описания реального газа, заключенного в ограниченный объем, используем “теорию жидкой капли” (Fisher’s droplet model) [3]. Включая в себя механизм нуклеации как явление образования новой устойчивой фазы капельная модель является удобным инструментом описания перехода жидкость–газ [4]. Предполагается, что допустимо приближение о сферичности молекул с эффективным объемом b и сферической форме образующихся кластеров (капиллярное приближение). Тогда энергия, требующаяся на образование кластера радиуса r , будет определяться поверхностной составляющей $4\pi r^2 \sigma$ и объемной составляющей $-\frac{4}{3}\pi r^3 w$, где σ и w – коэффициент поверхностного натяжения и объемная плотность энергии соответственно. Значение σ отвечает моделируемому веществу и определенной температуре [5]. Учитывая, что капля радиусом r состоит из k молекул объемом b , т.е. $\frac{4}{3}\pi r^3 = kb$, запишем статистический вес одной капли с параметром k :

$$q_k = \frac{V}{\Lambda} \exp \frac{-(36\pi b^2)^{1/3} \sigma k^{2/3} + w b k}{T}, \quad (1)$$

где $\Lambda = (mT/2\pi)^{2/3}$, m – масса одной молекулы, V – объем системы, T – температура. Будем считать постоянные Больцмана и Планка равными единице: $h = k_B = 1$. Для удобства выделим вклад

¹⁾e-mail: t.aslyamov@gmail.com

объемной составляющей и введем обозначение $f_k = \frac{1}{\Lambda} \exp \frac{-(36\pi b^2)^{1/3} b^{2/3} \sigma k^{2/3}}{T}$.

Чтобы использовать эту модель в случае малых систем, необходимо осуществить дополнительные модификации. Так, молекулы имеют собственный объем, который необходимо учитывать в случае конечного объема системы. Получим эффективный объем с помощью приближения Ван-дер-Ваальса: $V_{\text{eff}} = V - bN$, где N – полное количество молекул. В конечных системах важным фактором является учет влияния границ области (поры), которые могут иметь сложную геометрию. В конечной области не может появиться кластер любого размера. Поэтому размеры кластеров ограничены сверху значением M . Максимальный размер кластера является функцией объема системы (поры), $M(V)$, и может быть получен из данных по геометрической структуре. Если обозначить количество кластеров размером k через n_k , то полное количество молекул можно записать как $N = \sum_{k=1}^M k n_k$. Суммируя все вышесказанное, опишем статистику реального однокомпонентного газа, помещенного в пору малого объема. Представим неидеальный газ как газ твердых сфер-кластеров, которые имеют ограничение на максимальный размер. Важно отметить, что в отсутствие термодинамического предела не существует никакого особого выделенного распределения кластеров по размерам. Поэтому в данном случае необходимо учесть существование всех возможных реализаций $\{n_k\}$, удовлетворяющих условию $N = \sum_{k=1}^M k n_k$. Следовательно, выражение для статистической суммы в каноническом ансамбле (КА) для такой системы имеет вид

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^{M(V)} \frac{(V_{\text{eff}} q_k)^{n_k}}{n_k!} \times \delta \left(N - \sum_{k=1}^{M(V)} k n_k \right) \Theta \left(V - b \sum_{k=1}^{M(V)} k n_k \right). \quad (2)$$

Аналогичная задача вычисления статистической суммы (2) встречается в ядерной физике при описании модели мультифрагментации ядра [6]. Способ вычисления статистической суммы для нуклонов в ограниченном объеме был предложен в работе [7]. Суть решения заключается в двух пунктах. Первый шаг – это переход к большому каноническому ансамблю (БКА):

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N(V, T) \exp \left(\frac{\mu N}{T} \right), \quad (3)$$

где μ – химический потенциал. Второй шаг – преобразование Лапласа по объему V , при котором необходимо учесть дополнительную зависимость от объема в параметре $M(V)$:

$$\hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) = \int_0^{\infty} dV e^{-\lambda V} \Xi(V, T, \mu). \quad (4)$$

Выполняя обратное преобразование Лапласа посредством интегрирования результата вычисления (4) по соответствующему контуру в комплексной плоскости $\lambda \in C$, мы получаем искомое значение суммы (3)

$$\Xi = \int_{\chi-i\infty}^{\chi+i\infty} \frac{d\lambda}{2\pi i} \frac{e^{\lambda V}}{\lambda - \Phi(V, \lambda)} = \sum_{\{\lambda_n\}} \frac{e^{\lambda_n V}}{1 - \partial_{\lambda_n} \Phi(V, \lambda_n)}. \quad (5)$$

В выражении (5) интегрирование сводится к суммированию по особым точкам λ_n , которые, как нетрудно убедиться, являются полюсами первого порядка. Особые точки удовлетворяют следующему уравнению:

$$\lambda_n = \Phi(V, \lambda_n). \quad (6)$$

Здесь Φ – известная функция, которая может быть явно выписана с использованием коэффициентов f_k :

$$\Phi(V, \lambda) = \sum_{k=1}^{M(V)} f_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - \lambda b T) k}{T}, \quad (7)$$

где $\mu_{\text{eff}} = \mu + wb$ – эффективный химический потенциал. Таким образом, задача вычисления статистической суммы интересующей нас системы сводится к исследованию решений уравнения (6). Перепишем уравнение (6) с учетом (7) и (1):

$$\lambda_n = \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - \lambda_n b T) k}{T}. \quad (8)$$

Прежде чем перейти к решению уравнения (8), рассмотрим частный случай термодинамического предела. В этом случае $M = \infty$ и уравнение (8) имеет единственное решение:

$$\lambda = \sum_{k=1}^{\infty} f_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - \lambda b T) k}{T}. \quad (9)$$

Известно, что справедливо следующее соотношение: $\Xi \propto \exp(PV/T)$. Из него с помощью преобразования Лапласа можно получить $\hat{\Xi} \propto \frac{1}{\lambda - P/T}$. Отсюда видно, что в термодинамическом пределе сингулярность

в образе Лапласа (полюс первого порядка) соответствует равновесному распределению в БКА. Значение полюса определяет газовую фазу $\lambda = P_g/T$. При этом давление газа определяется параметрами μ , T . Соотношение (9) является уравнением состояния реального газа в термодинамическом пределе:

$$P_g/T = \sum_{k=1}^{\infty} f_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - P_g \lambda b) k}{T}. \quad (10)$$

Вернемся к рассмотрению конечной системы. В случае конечного значения M уравнение (8) имеет бесконечное количество сопряженных комплексных решений $\lambda_k = R_k \pm iI_k$ и только одно действительное решение $R_0 > 0$, $I_0 = 0$, которое в пределе стремится к решению уравнения (9). В общем случае решение уравнения (8) можно получить только численным путем. Типичное распределение корней на плоскости ($R_n I_n$) имеет вид, показанный на рис. 1.

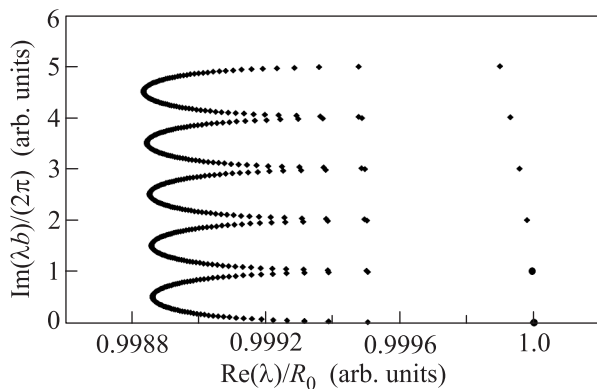


Рис. 1. Характерное распределение корней уравнения (8) на комплексной плоскости в относительных единицах. Обозначены действительное решение ($R_0, 0$) и наиболее близкое к нему по действительной части решение (R_1, I_1)

Единственное действительное решение R_0 соответствует вкладу реального газа в статистическую сумму БКА. Вычисление остальных корней позволяет учесть поправки, вносимые границей системы, т.е. эффективный вклад взаимодействия молекул с поверхностью. Поэтому статистическую сумму БКА можно представить в виде произведения газовой составляющей Ξ_g и поправки Ξ_{cor} , связанной с геометрическим ограничением. Используя значение корней уравнения (8), можно найти статистическую сумму (5) в виде ряда:

$$\Xi = \Xi_g \times \Xi_{\text{cor}} = e^{R_0 V} \times \left[C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{(R_n - R_0) V} \sin(\varphi_n - I_n V) \right]. \quad (11)$$

Параметры C_n , φ_n вычисляются путем суммирования вычетов в комплексных полюсах. При увеличении V они, как и R_n , I_n , сходятся к конечным пределам [7]. Все эти величины зависят от μ и T , что также определяется уравнением (8).

Рассмотрим отдельно вклад от действительного полюса R_0 . По аналогии со случаем термодинамического предела (9) давление газа без учета ограниченной пространственной конфигурации имеет вид

$$P_g = T R_0. \quad (12)$$

На основании (11) можно вычислить точное значение добавки к давлению:

$$\frac{\Delta PV}{T} = \ln \left[C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n e^{(R_n - R_0) V} \sin(\varphi_n - I_n V) \right]. \quad (13)$$

Поскольку $R_n < R_0$, с ростом объема добавочное давление (13) убывает. Учитывая, что вклад от полюсов $R_n > 0$ убывает экспоненциально, достаточно рассмотреть ведущий член в сумме (13). Этот член определяется полюсом, наиболее близким к R_0 по действительной части. Для удобства обозначим его как R_1 , I_1 . Ввиду того что уравнения в системе (8) являются почти периодическими по bI_n , интересующее нас значение I_1 лежит в непосредственной близости к значению $2\pi/b$. Можно выписать следующее выражение:

$$\frac{\Delta PV}{T} = \ln \left[C_0 + C_1 e^{(R_1 - R_0) V} \sin(\varphi_1 - I_1 V) \right]. \quad (14)$$

Решение (14) содержит главное приближение, учитывающее особенности малых систем. Очевидно, что оно содержит выражение, осциллирующее с изменением объема V .

Проведем прямые вычисления, рассмотрев две углеродные параллельные пластинки одинакового размера $L_x \times L_y = 4.26 \times 4.18 \text{ нм}^2$. В недавней работе [2] выполнено моделирование методом молекулярной динамики и проведен эксперимент с помощью томографии для системы с $H < L_x, L_y$, в которой присутствовали молекулы воды (H_2O) и тетрахлорид углерода (CCl_4). При моделировании предполагалось, что H_2O не смачивает поверхность из-за слабой энергии взаимодействия вода–стенка по сравнению с энергией взаимодействия вода–вода. Для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Леннарда–Джонса. Результаты эксперимента для $H = 1.4 \text{ нм}$ подтвердили ранние соображения о наличии добавочного давления, являющегося следствием присутствия ограничивающей си-

стему поверхности. Моделирование позволило получить зависимость добавочного давления от ширины трещины в случае воды в диапазоне $H < 1.6$ нм.

Описанный выше случай хорошо соотносится с нашей моделью для параметров насыщенного водяного пара [4]. Действительно, для водяного пара, помещенного в малый объем $V = 4.26 \times 4.18 \text{ нм}^2 \times H$, в метастабильной области при отсутствии смачивания имеются ограничения на размер зародышей новой фазы. Следовательно, допустимо использование статистической суммы (2), что приводит к выражению (14) для добавочного давления. С учетом малости зазора между пластинками капельная модель с постоянным коэффициентом σ может дать только приближенный результат. На рис. 2 представлены резуль-

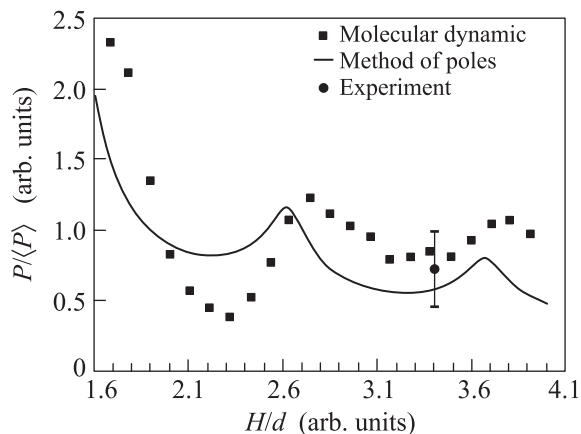


Рис. 2. Сравнение результатов для добавочного давления в зависимости от расстояния между пластинами, полученных методом комплексных полюсов (сплошная линия), молекулярной динамики [2] (квадраты), а также экспериментально (кружок). В последнем случае указан доверительный интервал

таты, полученные методом комплексных полюсов, в сравнении с результатами работы [2], приведенные

к удобным безразмерным величинам. При этом использованы безразмерные параметры: относительное расстояние H/d по оси абсцисс, где d – размер молекулы, и относительное добавочное давление $P/\langle P \rangle$ по оси ординат, где $\langle P \rangle$ – давление, усредненное по H . В наших вычислениях считалось, что $d = 0.2$ нм, $T = 370$ К, что является допустимым при описании насыщенного пара. Как видно из рис. 2, наблюдается соответствие результатов [2] и теоретических результатов данной работы, представленных в относительных единицах, в частности аналогичное осциллирующее поведение добавочного давления.

Итак, качественное совпадение теоретических выводов данной работы с результатами работы [2] демонстрирует эффективность используемого подхода. Капельная модель дает достоверные количественные результаты уже на масштабах ~ 10 нм. При уточнении модели для таких систем можно получить не только качественный вид поправки к давлению, но и верный количественный результат. Можно ожидать дальнейшего расширения данного метода при более детальном учете геометрии границы и рассмотрении многокомпонентных газожидкостных смесей.

1. T. I. Hill, J. Chem. Phys. **36**, 3182 (1962).
2. M. Sliwiska-Bartkowiak, H. Drozdowski, M. Kempinski, M. Jazdzewska, Y. Long, J. C. Palmer, and K. E. Gubbins, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 7145 (2012).
3. M. E. Fisher, Physics **3**, 255 (1967).
4. C. S. Kiang and D. Stauffer, Zeits. Phys. **235**, 130 (1970).
5. A. Dillmann and G. E. Meier, J. Chem. Phys. **94**, 3872 (1991).
6. J. P. Bondorf, A. S. Botvina, A. S. Iljinov, I. N. Mishustin, and K. Sneppen, Phys. Rep. **257**, 133 (1995).
7. K. A. Bugaev, Phys. Part. Nucl. **38**, 447 (2007).