

Ба 43512



1994

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ССР
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. И. ЛЕНИНА

БОКУТЬ Б. В.

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРЫ
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



МИНСК—1955

Большое практическое и теоретическое значение имеют задачи, связанные с поверхностными свойствами систем. Сюда относятся в случае однокомпонентных систем такие важные задачи, как структура и свойства свободной поверхности жидкости или кристалла, в том числе зависимость поверхностного натяжения от молекулярных констант и внешних условий; далее, структура и свойства границы двух фаз чистого вещества, в том числе чрезвычайно важная задача о поверхностном натяжении на границе кристалл — расплав. В случае двух- или многокомпонентной системы сюда относятся важнейшие для физической химии задачи об адсорбции на поверхности твердого или жидкого тела и адсорбции из раствора. Можно отнести сюда также задачи об электрических и магнитных свойствах поверхностей реальных тел, отражение и рассеяние света от поверхностей реальных тел и т. д.

Различными авторами в разное время рассматривалось много таких задач, и для многих из них получены очень ценные результаты. Однако характерно отсутствие общих методов при решении подобных задач и применение в каждом конкретном случае специфических приемов исследования, которые часто не могут быть перенесены на другие задачи из той же области. Исключение представляет применение канонического распределения Гиббса к подобным задачам, обладающего большой общностью. Но возникающая проблема извлечения из общего метода Гиббса оценок поверхностных эффектов необычайно сложна. Однако можно надеяться получить ее полное и принципиальное разрешение, воспользовавшись аналогией с некоторыми другими задачами теоретической физики.

Действительно, в некотором смысле разделение физических явлений на «объемные» и «поверхностные» фактически имеет место в теории теплопроводности, диффузии, упругости, теории волновых процессов и т. д. Во всех этих задачах учет «поверхностных» эффектов производится путем наложения определенных граничных условий на решение дифференциальных уравнений соответствующих процессов.

Бел. аддзел
1994 г.

Б₄43512/б

25.04.2009

Если бы функции распределения, обычно употребляемые в статистической термодинамике, находились не путем их конструирования, а путем решения некоторых дифференциальных или интегро-дифференциальных (или интегральных) уравнений, допускающих или постановку краевых задач, или явно учитывающих граничные условия, то проблема отыскания этих функций, учитывающих поверхностные эффекты, могла бы быть решена—по аналогии с другими задачами теоретической физики—общими методами теории краевых задач математической физики и не нуждалась бы в весьма трудных специфических приемах в каждом отдельном случае.

Таким образом, по нашему мнению, физическая проблема поверхностных эффектов в термодинамических системах должна быть поставлена и разрешена как математическая проблема краевых (граничных) задач статистической термодинамики.

В реферируемой работе делается попытка реализации этого основного положения применительно к жидкому состоянию посредством соответствующего обобщения уравнений Н. Н. Боголюбова для молекулярных функций распределения.

Интересующим нас вопросом является, главным образом, выяснение молекулярной структуры границы раздела между жидкостью и ее насыщенным паром. В связи с необычайными математическими трудностями, возникающими в теории жидкого состояния, основанной на изучении молекулярных функций распределения, мы ограничиваемся случаем простейшей жидкости типа аргона, для которого молекулы можно считать сферически-симметричными, а силы взаимодействия между ними—центральными. Круг вопросов, который должен быть отнесен к физике и химии поверхностных эффектов, даже в этом простейшем случае необычайно широк. В основе теории любого из этих явлений должен лежать, несомненно, вопрос о структуре переходного слоя.

Работа состоит из пяти глав. В главе I, кроме постановки вопроса, дается краткое изложение теории переходного слоя жидкости Ван-дер-Ваальса. Для справедливости этой теории необходим достаточно протяженный переходный слой, что реализуется лишь в окрестности критической точки. Это является главным недостатком теории Ван-дер-Ваальса, так как никаких сведений о структуре переходного слоя вдали от критической точки из нее получить нельзя.

Конец I главы содержит обзор опубликованных экспериментальных результатов о структуре простых жидкостей на основе рентгеноскопических данных.

Глава II, также имеющая обзорный характер, посвящена изложению современной статистической теории жидкого состояния, основывающейся на изучении радиальной функции распределения $g(r)$. Приводятся изложение теории радиальной функции распределения по Н. Н. Боголюбову и результаты опубликованных численных решений уравнения Н. Н. Боголюбова для этой функции (работы Дж. Кирквуда с сотрудниками). Согласно этим расчетам, теория Н. Н. Боголюбова даже в «суперпозиционном приближении» содержит фазовый переход жидкость—пар, что очень важно для дальнейшей теории, так как можно теперь поставить вопрос об обобщении уравнений Н. Н. Боголюбова на случай двухфазной системы, которое содержало бы в себе описание статистических свойств границы двух фаз.

Следующие главы посвящены изложению оригинальной части реферируемой работы.

В главе III дан вывод и обсуждение интегро-дифференциальных уравнений для молекулярных функций распределения $F_1(q)$, $F_2(q, q')$, $F_3(q, q', q'')$,... для системы, состоящей из граничащих друг с другом равновесных газовой и жидкой фаз. Каноническое распределение Гиббса для такой системы, без привлечения внешних силовых полей, не содержит никакой определенной пространственной локализации границы раздела фаз, между тем такая локализация для нашей цели необходима. В математическом аппарате это может быть достигнуто, если перейти от общего распределения Гиббса к распределениям для комплексов молекул: $F_1(q)$, $F_2(q, q')$,... для двухфазной системы.

Уравнения для этих функций распределения, которые явились бы обобщением известных боголюбовских уравнений для однофазной системы, могут быть получены следующим образом. Предварительно рассматривается двухфазная система, обе фазы которой разделены идеальной мембраной, прозрачной для межмолекулярных сил, но непроницаемой для самих молекул. Запись уравнений для функций $F_s(q_1, \dots, q_s)$ может быть произведена по аналогии с уравнениями Н. Н. Боголюбова или же непосредственно из распределения Гиббса для такой системы. Если давления по обе стороны мембраны были одинаковы, то изъятие мембраны привело бы лишь к незначительным изменениям системы, а именно, имело бы место незначительное изменение распределения молекул в переходном слое. Соответствующее «изъятие мембраны» можно произвести также и в упоминавшихся выше уравнениях для функций $F_s(q_1, \dots, q_s)$, и тогда эти уравнения переходят в искомые уравнения для

молекулярных функций распределения $F_s(q_1, \dots, q_s)$ реальной двухфазной системы.

Пусть объем и число частиц для газовой фазы равны V' и N' и соответственно для жидкой фазы — V'' и N'' . Если обозначить через v' и v'' объемы на частицу ($v' = \frac{V'}{N'}$, $v'' = \frac{V''}{N''}$)

в соответствующих фазах, через U_s — энергию взаимодействия выделенной группы s частиц газовой и жидкой фаз, в которую входит как энергия взаимодействия частиц внутри каждой фазы, так и энергия взаимодействия частиц разных фаз, а через $\Phi(|q_i - q_k|)$ — взаимный потенциал для пары частиц, то уравнения для функций $F_s(q_1, \dots, q_s)$ оказываются следующего вида:

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{kTv'} \int_{(z_{s+1} \leq 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} + \frac{1}{kTv''} \int_{(z_{s+1} \geq 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (1)$$

где $q_i = \{x_i, y_i, z_i\}$, $s = 1, 2, 3, \dots$

Кроме того, функции $F_s(q_1, \dots, q_s)$ должны удовлетворять обычным условиям нормировки и ослабления корреляции по мере удаления частиц друг от друга.

В работе приводится подробный общий анализ решений уравнений (1). Показано, что эти решения удовлетворяют всем физическим требованиям, предъявляемым к поставленной задаче.

В конце главы дано обсуждение вопроса об энергии двухфазной системы, которая выражается через бинарную функцию распределения. Приводится общее выражение для энергии, включающее энергию переходного слоя. Показано, что аналогичная формула Р. Фаулера¹ получается из нашей, если в ней пренебречь корреляцией в положениях частиц и приписать переходному слою нулевую толщину.

В главе IV рассматривается задача о системе, занимающей полупространство и ограниченной идеальной стенкой. Полу-

¹ Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. И-Л, 1949.

чены интегро-дифференциальные уравнения для молекулярных функций распределения $F_s(q_1, \dots, q_s)$ для такой системы:

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{vkT} \int_{(z_{s+1} > 0)} \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (2)$$

$$z_1, z_2, z_3, \dots, z_s > 0.$$

Показано, что модель системы, находящейся у идеальной стенки, кроме самостоятельного интереса, имеет еще следующее очень важное значение. Если при заданной температуре, не слишком близкой к критической, выбрать в уравнениях (2) плотность $1/v''$ равную плотности жидкости, находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, то решения уравнений (2) могут служить хорошим первым приближением для решений уравнений (1). Получающаяся при этом погрешность вдали от критической точки менее 1%, и, таким образом, структура переходного слоя может быть приближенно изучена исходя из более простых уравнений (2). Такой прием неприменим вблизи критической точки, но как раз в этой области уже оказывается справедливой теория Ван-дер-Ваальса.

Далее приводятся решения уравнений (2) для газовой системы методом разложения в ряды по степеням малого параметра $1/v$. Из полученного разложения для функции $F_1(q)$ вытекает точное соотношение:

$$F_1(0) = \frac{pv}{kT}, \quad (3)$$

где $F_1(0)$ — значение микроплотности в точке, бесконечно близкой к идеальной стенке, p — давление, v — объем на частицу, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана. При этом предполагается, что $F_1(q)$ нормирована так, что $F_1(\infty) = 1$. Таким образом, для газовой системы мы имеем $F_1(0) > 1$, т. е. уплотнение поверхностного слоя, выше температуры Бойля и $F_1(0) < 1$, т. е. разрежение поверхностного слоя, ниже температуры Бойля.

Результат (3) может быть получен непосредственно из кинетических соображений путем прямого подсчета числа и силы ударов частиц об идеальную стенку. Этот вывод не зависит от предположения о газовом или жидкостном состоянии системы. Таким образом, соотношение (3) имеет универсальный характер

и относится как к газам, так и к жидкостям, ограниченным идеальной стенкой.

Далее рассматривается вопрос о поверхностной энергии системы у идеальной стенки. Оказывается, что полная энергия такой системы может быть представлена:

$$U = U_v + U'_s + U''_s, \quad (4)$$

где

$$U_v = \frac{3}{2} NkT + \frac{2\pi V}{v^2} \int_0^\infty \Phi(r)g(r)r^2 dr,$$

$$U'_s = -\frac{\pi S}{2v^2} \int_0^\infty \Phi(r)g(r)r^3 dr, \quad (5)$$

$$U''_s = \frac{1}{2v^2} \iint \Phi(|q-q'|) \{F_2(q,q') - g(|q-q'|)\} dq dq' \\ (z, z' \geq 0)$$

Здесь N —число частиц, V —объем системы, $v = \frac{V}{N}$ —объем на частицу, $\Phi(r)$ —потенциал межмолекулярных сил, $g(r)$ —радиальная функция распределения, S —площадь границы.

Первый член в (4) и (5) соответствует обычной объемной части внутренней энергии. Второй член— U'_s —соответствует поверхностной энергии, которая имела бы, если бы $F_2(q,q') = g(|q-q'|)$ вплоть до границы. Третий член— U''_s —представляет собой поправку к поверхностной энергии, учитывающую анизотропию пристеночного слоя, т. е. то обстоятельство, что возле стенки $F_2(q,q') \neq g(|q-q'|)$.

Произведен приближенный подсчет $u'_s = U'_s/S$, а также поверхностного натяжения $\sigma'(T)$ для жидкого аргона по экспериментальным радиальным функциям распределения, причем для $\Phi(r)$ взято Ленард-Джонсовское выражение. Результаты по порядку величины и по температурной зависимости находятся в удовлетворительном согласии с опытом, если учесть, что поверхностное натяжение $\sigma''(T)$, соответствующее «анизотропной» части поверхностной энергии $u''_s = U''_s/S$, нами не учитывалось.

Глава V посвящена исследованию основного уравнения для микроплотности $F_1(z)$, выведенного И. З. Фишером:¹

$$\ln F_1(z) = \frac{2\pi}{vkT} \left(2 \int_0^\infty E(\rho)\rho^2 d\rho - \int_0^\infty K(|z-z'|)F_1(z')dz' \right), \quad (6)$$

где

$$E(\rho) = \int_0^\rho \Phi'(t)g(t)dt, \quad K(|z-z'|) = \int_{|z-z'|}^\infty E(t)dt,$$

которое получается из (2) при $s=1$ в «суперпозиционном приближении»:

$$F_2(q,q') = F_1(z)F_1(z')g(|q-q'|).$$

Решение уравнения (6) для расстояний от стенки, больших эффективного радиуса действия межмолекулярных сил, носит осциллирующий характер.

Расчитана толщина поверхностного слоя жидкого аргона с использованием экспериментальных радиальных функций распределения. Оказалось, что за исключением окрестности критической точки толщина поверхностного слоя порядка молекулярных размеров.

Уравнение (6) очень сложное и принадлежит к тому же классу, что и уравнение Н. Н. Боголюбова для радиальной функции распределения. Его решение возможно лишь численным образом. Однако в одномерном случае (полуограниченная линейная «жидкая» цепочка атомов) соответствующее уравнение может быть точно решено.

Микроплотность $F_1(z)$ рассчитана в явном виде для одномерной системы с межмолекулярным потенциалом $\Phi(z)$ в виде прямоугольной ямы. Функция $F_1(z)$ имеет, хотя и небольшие, осцилляции в пристеночном слое. При увеличении расстояния от стенки $F_1(z)$ постепенно приближается к единице. Первые минимум и максимум получились заостренными. Это обусловлено выбором потенциала в виде прямоугольной ямы, а малость осцилляций—значительной шириной этой ямы.

¹ И. З. Фишер, ЖЭТФ, 23, 171, 1955.

