

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семихина Л. П. Исследование влияния слабых магнитных полей на физические свойства воды и льда: Автореф. дис. ... канд физ-мат. наук. МГУ, 1989.
2. Киселев В. Ф., Салецкий А. М., Семихина Л. П. Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей // Вестник МГУ. 1990. № 2. С. 53-58.
3. Семихина Л. П. Возможности диэлектрического метода для анализа состояния водных систем после физических воздействий // Вестник Тюменского государственного университета. 2000. № 3. С. 39-43.
4. Семихина Л. П. Анализ состояния воды в биологических объектах методом низкочастотной диэлькометрии // Сб. тр. 2-й Российской конф. «Физика в биологии и медицине». Екатеринбург, 2001. С. 72-73.

*Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН — профессор кафедры моделирования физических процессов и систем физического факультета, доктор физико-математических наук;*  
*Наталья Ивановна ШАБАЕВА — доцент кафедры моделирования физических процессов и систем физического факультета, кандидат физико-математических наук*

УДК 536.77

## **ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ**

*АННОТАЦИЯ. В работе рассматривается вариационный принцип для поверхностной энергии однокомпонентной системы жидкость-пар, представленной в виде разложения по корреляционным функциям объемных фаз. В приближении размытого переходного слоя найдена структурная функция межфазной области и проведены оценки поверхностного натяжения.*

*This article is devoted to the development of functional decomposition method of a large thermodynamic potential of two-phase system a liquid-vapor. Use a variation principle allows to define the structure of intermediate layer and to calculate a surface tension.*

Проблема разработки молекулярной теории поверхностного натяжения жидкости остается до сих пор одной из актуальных задач статистической физики. Известно, что если находящаяся в равновесии система состоит из двух или более фаз, то промежуточная область между любыми двумя фазами вносит в ряде случаев заметный вклад в механическое и термодинамическое поведения системы. Этот вклад необходимо учитывать при описании систем с развитой поверхностью (мономолекулярные слои на различных подложках, адсорбция веществ, эмульсии, тонкие пленки и т. д.), а также при изучении фазовых превращений.

Важнейшей характеристикой многочисленных явлений, связанных с промежуточной областью является поверхностное натяжение (ПН). Традиционные выражения, определяющие эту величину [1,2], содержат бинарную функцию распределения переходного слоя. Однако сведения об этой функции недостаточны, а так как ПН выражается через анизотропную часть бинарной функции распределения, для кото-

рой пока не может быть указан даже характер поведения, то применимость этих выражений ограничена различными приближениями, физический смысл и точность которых трудно определить.

Возникает необходимость развития теории ПН жидкости, использующей величины, для которых имеются регулярные способы вычисления. Такими величинами являются корреляционные функции (КФ) объемных фаз.

Естественным методом изучения двухфазной однокомпонентной системы жидкость–пар является вариационный принцип для большого термодинамического потенциала (ТП) системы как функционала от унарной плотности системы [3]:

$$\beta\Omega = \int \rho_1^*(\bar{q}) \ln \frac{\rho_1^*(\bar{q})}{ez^* \rho_1^0(\bar{q})} d\bar{q} - \bar{W}(\rho_1^*(\bar{q})) + \beta\Omega_0, \quad (1)$$

где  $\rho_1^*(\bar{q})$  есть унарная плотность системы во внешнем поле, которое приводит к пространственному разделению фаз и однозначно определяет положение границы раздела между ними. Внешнее поле характеризуем функцией  $u(\bar{q})$ , которая связана с потенциалом поля  $\varphi(\bar{q})$  соотношением

$1 + u(\bar{q}) = \exp(-\beta\varphi(\bar{q}))$ ;  $z^* = z \exp(-\beta\varphi(\bar{q}))$  — есть активность системы во внешнем поле;  $\bar{W}(\rho_1^*(\bar{q}))$  — производящий функционал прямых КФ объемных фаз,  $\beta\Omega_0$  — большой ТП системы в отсутствии внешнего поля.

Известно, что все термодинамические характеристики системы, определяемые через функции распределения, должны вычисляться в термодинамическом пределе, т. е.

при условии:  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \frac{N}{V} = const$ , а так как вклад поверхностного слоя гораздо меньше вклада объемных фаз, и их отношение стремится в термодинамическом пределе к нулю, то поверхностный вклад нужно предварительно выделить.

Таким образом, для определения поверхностной энергии жидкости необходимо, с-первых, выделить поверхностный вклад из общего выражения для ТП двухфазной системы и, во-вторых, минимизировать полученное выражение для определения свободной энергии и структуры переходного слоя (ПС).

Пусть  $x$  — координата (в общем случае криволинейная), ортогональная к разделяющей поверхности; область  $x < 0$  соответствует фазе с объемной плотностью  $\rho_1$ , область  $x > 0$  — фазе с плотностью  $\rho_2$ . В этом случае плотность двухфазной системы  $\rho_1(\bar{q})$  можно представить в виде:

$$\rho_1(x) = \rho_1(1 - f(x)) + \rho_2 f(x), \quad (2)$$

где  $f(x)$  есть структурная функция ПС, удовлетворяющая граничным условиям

$$f(\infty) \rightarrow 1, f(-\infty) \rightarrow 0 \quad (3)$$

и вариационному принципу для поверхностного вклада в большой ТП системы.

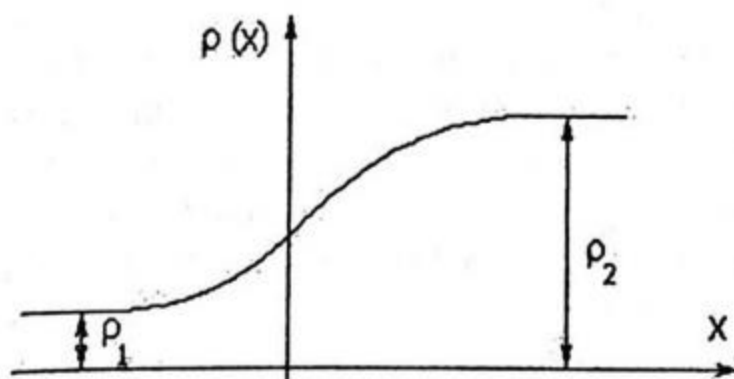


Рис. 1

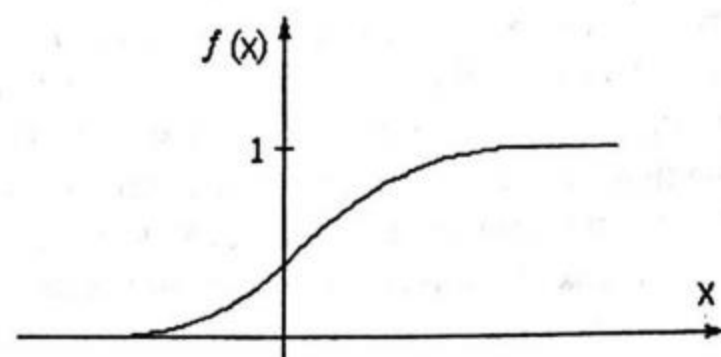


Рис. 2

Для выделения поверхностного вклада представим (1) в виде

$$\beta\Omega(\rho(x)) = \int \omega(\rho(x)) d\bar{q} = \int \omega(\rho(x)) (1 - f(x) + f(x)) d\bar{q}, \quad (4)$$



где  $\omega(\rho(x)) = -\beta P(\rho(x))$  есть объемная плотность большого ТП, являющаяся функционалом от унарной плотности в ПС и совпадающая с давлением в объемных фазах:  $\omega(\rho_\alpha) = -\beta P_\alpha, \alpha = 1, 2$ .

Вклад в ТП от первой и второй фаз в объемах, занимаемых этими фазами, представляем в виде:

$$\begin{aligned}\beta\Omega_{v_1}^1 &= \int \omega(\rho_1)(1-f(x))d\bar{q} \\ \beta\Omega_{v_2}^2 &= \int \omega(\rho_2)f(x)d\bar{q}\end{aligned}\quad (5)$$

ТП поверхности получим, вычитая (5) из (4)

$$\begin{aligned}\beta\Omega_s &= \beta\Omega - \beta\Omega_{v_1}^1 - \beta\Omega_{v_2}^2 = \\ &= \int \left[ (1-f(x))(\omega(\rho(x)) - \omega(\rho_1)) + f(x)(\omega(\rho(x)) - \omega(\rho_2)) \right] d\bar{q}.\end{aligned}\quad (6)$$

В объемных фазах  $\omega \rightarrow \omega_\alpha$ , следовательно, с учетом (3) подинтегральное выражение в (6) отлично от нуля только в окрестности ПС.

Используя метод разложения ТП поверхности по многочастичным КФ объемных фаз [4], получим выражение:

$$\begin{aligned}\beta\Omega_s &= \beta\Omega - \beta\Omega_{v_1}^1 - \beta\Omega_{v_2}^2 = \\ &= \int \left[ (1-f(x))(\omega(\rho(x)) - \omega(\rho_1)) + f(x)(\omega(\rho(x)) - \omega(\rho_2)) \right] d\bar{q},\end{aligned}\quad (7)$$

где  $S$  есть площадь поверхности ПС,  $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$  и введено обозначение

$$\gamma_{1,2} = 1 - \rho_{1,2} \int W_2(\{2\}, \rho_{1,2}) d\bar{r}_{1,2} = \beta/k_T^{1,2} \rho_{1,2}; \quad (8)$$

$k_T^{1,2}$  — изотермическая сжимаемость соответствующей фазы.

Разложение выписано с точностью до членов пропорциональных  $(\Delta\rho)^2$ , которые содержат величины

$$\int f^2(x)(1-f(x))^2 dx \quad ; \quad \int (f(x_2) - f(x_1))^2 dx_1,$$

малые в силу свойств СФ.

Следующие члены разложения содержат более высокие степени указанных величин и в первом приближении могут не учитываться.

Разложение (7) решает первую часть поставленной задачи.

Для минимизации полученного разложения по СФ учтем, что при фиксированном расстоянии между координатами интегрирование по координатам второй частицы  $d\bar{r}_{1,2} = tdt dh d\varphi$  дает

$$2\pi \int_0^{\infty} W_2(\sqrt{h^2 + t^2}) t dt = 2\pi \int_{|h|}^{\infty} W_2(r) r dr = K(h). \quad (9)$$

Тогда (7) примет вид

$$\begin{aligned}\sigma = \frac{\Omega_s}{S} &= \frac{(\Delta\rho)^2}{4\beta} \left\{ \left( \frac{\gamma_1}{\rho_1} + \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right) \int f^2(x)(1-f(x))^2 dx + \right. \\ &\left. + \int dx \int (f(x+h) - f(x))^2 [(1-f(x))K_1(h) + f(x)K_2(h)] dh \right\}.\end{aligned}\quad (10)$$

Для оценки общего характера аппроксимируем разность СФ производной

$$f(x+h) - f(x) = f'(x + \xi h)h \approx f'(x)h, \quad (11)$$

что соответствует приближению размытого переходного слоя.

Используя обозначения

$$h_0 = \left\langle \int_0^{\infty} h^2 (K_1(h)(1-f(x)) + K_2(h)f(x)) dh \right\rangle, \quad (12)$$

$$\lambda^2 = h_0^2 \left( \frac{\gamma_1}{\rho_1} + \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right)^{-1}. \quad (13)$$

представим функционал (10) в виде

$$\frac{4\beta\sigma}{(\Delta\rho)^2} = \left( \frac{\gamma_1}{\rho_1} + \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \left[ f^2(x)(1-f(x))^2 + \lambda^2 f(x)^2 \right] dx \quad (14)$$

Уравнение Эйлера для функционала (14) имеет первый интеграл

$$\lambda^2 f'^2 - f^2(1-f)^2 = const = 0 \quad (15)$$

(const определяется граничными условиями (3) для СФ).

Интегрируя (15), получаем, что СФ ПС определяется выражением

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(-x/\lambda)}, \quad (16)$$

что соответствует монотонному характеру изменения плотности системы в слое ширины  $\lambda$ .

Подставляя (16) в (14), получим простейшую оценку поверхностного натяжения (ПН)

$$\sigma = \frac{(\Delta\rho)^2}{12\beta} \left( \left( \frac{\gamma_1}{\rho_1} + \frac{\gamma_2}{\rho_2} \right) \lambda \right)^{3/2}. \quad (17)$$

Для расчета ПН, согласно (17), необходимо ввести модель прямой КФ жидкости.

Из экспериментов по рассеянию рентгеновского излучения жидкостями известно, что прямая КФ при  $r \rightarrow \infty$  имеет минимум и быстро убывает при  $r \rightarrow 0$ , поэтому аппроксимируем прямую КФ выражением

$$W_2(r) = \left\{ \begin{array}{l} C_0(d^2 - r^2), r \leq d \\ 4\epsilon\beta \left( \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right), r \geq d \end{array} \right\}, \quad (18)$$

где  $d, \epsilon$  — параметры потенциала Ленард-Джонса.

Глубина минимума прямой КФ  $C_0$  определяется из соотношения (8).

Полученная теоретическая оценка ПН четыреххлористого углерода отличается от экспериментального значения на 17%.

Это означает, что приближение размытого ПС является достаточно грубым, так как не учитывает деталей структуры ПС, в частности, его асимметрию и возможные осцилляции плотности.

Для уточнения структуры ПС представим СФ в виде

$$f = f_0 + f_1, \quad (19)$$

где в качестве нулевого приближения выбираем функцию (16), считая  $\lambda$  вариационным параметром, что повышает точность определения ширины переходного слоя, а поправкой, учитывающей асимметрию ПС, является вейвлет вида

$$f_1 = A \left( ch \left( \frac{x+a}{x_0} \right) \right)^{-1},$$

где  $A, x_0, a$  есть высота, смещение центра, средняя ширина вейвлета соответственно.

Вариационная задача для функционала (10) при выборе СФ в виде (19) решается численно. Однако в силу удачного выбора пробной функции интегралы по перемен-

ной  $x_1$  вычисляются аналитически и вариационная задача сводится к одномерной, что позволяет повысить точность вычислений.

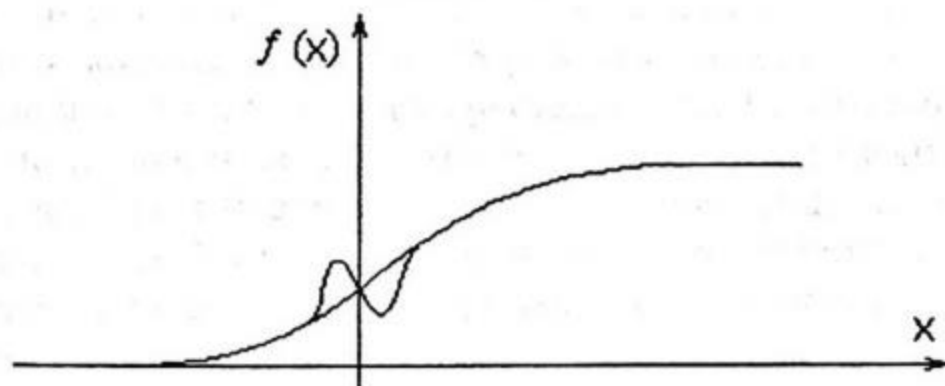


Рис. 3

Работа выполнена при поддержке Минобразования РФ, грант УР 01.01.002

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М., 1987. 378 с.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М., 1979. 280 с.
3. Аринштейн Э. А., Шабаева Н. И. Поверхностная теория жидкости как функционал от структуры переходного слоя // Ф. жид. состояния. Киев, 1987. Вып. 9. С. 127-134.
4. Аринштейн Э. А., Шабаева Н. И. Нелокальные приближения теории поверхностного натяжения жидкости // Изв. вузов. Физика. 1989. № 7. С. 81-85.
5. Варгафтик Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1973. 617 с.

*Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН —  
профессор кафедры моделирования  
физических процессов и систем  
физического факультета,  
доктор физико-математических наук*

УДК 536.758

## **ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТЕОРИИ ЧАСТИЧНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

*АННОТАЦИЯ. Рассмотрена принципиальная возможность описания метастабильных состояний в методе частичных функций распределения, эквивалентном распределению Гиббса.*

*The author considers a principle possibility to describe the metastable states in a method of partial distribution functions equivalent to Gibbs distribution.*

Статистическая термодинамика, основанная на распределении Гиббса, выражает все термодинамические функции вещества через статистическую сумму. В квазиклассическом пределе — через статистический интеграл по фазовому пространству. При этом интеграл по всему фазовому пространству или статистическая сумма по всем возможным состояниям определяет, при заданных значениях внешних параметров, единственное равновесное состояние. Существование различных фаз и фазовых переходов может быть корректно описано только после термодинамического предельного перехода:  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$  [1], где  $N$  и  $V$  — число частиц и объем системы. Из того факта, что метод Гиббса определяет единственное равновесное состояние, можно, казалось бы, сделать вывод, что существование и свойства метастабильных состояний в рамках метода Гиббса описать невозможно. Подобная точка зрения проводится, например, в работе [2].