

PACS numbers: 34.20.Cf, 34.50.Dy, 68.65.-k, 71.15.Nc, 78.60.Mq, 81.05.Zx, 81.07.-b

## Мікроскопічна теорія енергії взаємодії атома та нанопори в рідині

С. С. Каім

*Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2,  
65026 Одеса, Україна*

У рамках кореляційної теорії неоднорідних простих рідин одержано вираз для енергії взаємодії атома та сферичної нанопори, наповненої газом. Виконано модельні розрахунки енергії взаємодії атом–нанопора в рамках континуального моделю рідини. Модельні розрахунки в рамках кореляційної теорії виконано з використанням моделю Фаулера. Числові розрахунки виконано для нанопор у рідкому аргоні. Показано принципову важливість урахування парних міжатомових кореляцій при розрахунках енергії взаємодії атом–нанопора та недостатність континуального моделю для аналізу взаємодій атомів та нанооб’єктів. Одержано узагальнений вираз для енергій взаємодії атом–нанопора та атом–нанокрапля з урахуванням довільного профілю густини атомів у нанопорі та нанокраплі.

В рамках корреляционной теории неоднородных жидкостей получено выражение для энергии взаимодействия атома и сферической нанопоры, наполненной газом. Выполнены модельные расчеты энергии взаимодействия атом–нанопора в рамках континуальной модели жидкости. Модельные расчеты в рамках корреляционной теории выполнены с использованием модели Фаулера. Численные расчеты выполнены для нанопор в жидком аргоне. Показаны принципиальная важность учета парных межатомных корреляций при расчетах энергии взаимодействия атом–нанопора и недостаточность континуальной модели для анализа взаимодействий атомов и нанообъектов. Получено обобщенное выражение для энергий взаимодействия атом–нанопора и атом–нанокляпле с учетом произвольного профиля плотности атомов в нанопоре и нанокляпле.

Within the scope of the correlation theory for inhomogeneous simple liquids, the expression for interaction energy between the atom and the spherical gas-filled nanopore is obtained. Model calculations of the atom–nanopore interaction energy within the framework of the continuum model of a liquid are performed. Model calculations within the scope of the correlation theory are carried out with use of the Fowler model. Numerical calculations are per-

formed for nanopores in liquid argon. The principal importance of accounting the pair interatomic correlations in calculations of the atom–nanopore interaction energy and inadequacy of continuum model for analysis of interaction between atoms and nanoobjects are demonstrated. The generalized expressions for atom–nanopore and atom–nanodroplet interaction energies with taking into account the arbitrary atom-density profiles in nanopore and nanodroplet are obtained.

**Ключові слова:** енергія взаємодії атом–нанопора, структура нанопори, поверхня рідини, кореляційна теорія рідини.

*(Отримано 29 жовтня 2007 р.)*

## 1. ВСТУП

Структура, властивості та кінетика утворення наносистем на молекулярно-кінетичному рівні визначаються міжчастинковими силами та просторовими кореляціями груп атомів [1, 2]. Характерною рисою більшості методів одержання наноструктур є швидкозмінні нерівноважні умови та початковий кінетичний етап утворення нової фази у нанометровім масштабі. Серед новітніх метод одержання різноманітних наноструктур виділяються сонохімічні методи, фізичною основою яких є кавітація пухирців у рідинах в ультразвукових полях [3]. При колапсі газонаповненого пухирця в рідині до нанометрових розмірів утворюються аморфні наночастинки, нанорурки, відбувається вбудовування наноматеріалів у пористі тіла, нанесення наноматеріалів на поверхні, перетворення протеїнів у сфероїди з розміщенням у їх внутрішній частині включень [3]. Молекулярно-кінетичні механізми утворення наноструктур у кавітаційних явищах залишаються малодослідженими. Кінетика утворення зародків наноструктур у рідкій та газовій фазах у нерівноважних умовах та подальше їхнє зростання на молекулярно-кінетичнім рівні визначаються ефектами взаємодії окремих атомів та молекул з порами та кластерами нанометрових розмірів, взаємодії нанопор та наноструктур. Дослідження механізмів утворення наноструктур у сонохімічних явищах вимагає знання енергетики процесів поблизу поверхні колапсууючого газонаповненого пухирця. Дослідження оптичних спектрів сонолюмінесценції при колапсі пухирців у розчині соляної кислоти з домішками інертних газів вказують на присутність ліній, які відповідають збудженню та іонізації атомів Ar з основного стану відповідно з енергіями  $> 13$  та  $> 37$  еВ. Аналогічно для спостережуваних ліній іонів  $Kr^+$  енергія іонізації складає  $> 30$  еВ [4, 5]. Такий значний масштаб енергій відповідає нетермічній природі механізму збудження та іонізації, має одночастинковий характер і потребує дослідження поведінки окремих атомів

всередині нанопори та в рідині, що її оточує, при різних профілях густини атомів.

Кінетика зародкування крапель у газі та пор у розтягнутій рідині, або в рідині в метастабільнім чи суперкритичнім стані, визначає властивості та способи створення аеродисперсних, кавітаційних систем. Формування та ріст пухирців у пересичених розчинах з газом, перегрітій або пересиченій рідині мають велике значення для багатьох промислових процесів [6]. Побудова мікроскопічної теорії рівноважних та нерівноважних властивостей таких систем вимагає знання енергетики процесів зародкування, поверхневих властивостей нанокрапель та нанопор, енергій взаємодії нанокрапель та нанопор поміж собою та з оточуючою фазою. В класичній теорії зародкування [7–9] не враховуються сильна розмірна залежність енергії зародків у вигляді кластерів та пор, швидке зародкування, що має характер катастрофічного колапсу в умовах, далеких від рівноваги, не враховуються зіткнення пар кластерів та пар пор з подальшим утворенням зародка критичного розміру [10]. Швидке зародкування з урахуванням зіткнень зародка з кластерами атомів можна врахувати в термінах рівнянь балансу популяцій зародків [10]. У роботі [11] представлено кінетичну теорію гомогенного зародкування пухирців газу, що базується на розрахунку інтенсивності одноатомового випаровування та конденсації як функцій розміру зародка. Енергія взаємодії атома всередині пухирця та оточуючої пухирець рідини розраховувалася в континуальному наближенні для рідини [11]. Континуальне наближення не враховує дискретну (атомарну) будову речовини і не може враховувати ефекти проникнення атомів у речовину. Його застосування виправдане для оцінки взаємодії атомів та середовища в випадках великих відстаней між атомом та середовищем, що відповідає врахуванню тільки далекосяжних Ван-дер-Ваальсових сил.

Метою даної роботи є побудова мікроскопічної теорії енергії взаємодії атома та газонаповненої сферичної нанопори в рідині. В рамках кореляційної теорії неоднорідних простих рідин одержано функціонал енергії взаємодії атома та сферичної нанопори, наповненої газом, який виражається в термінах потенціалу парної взаємодії атомів, довільного профілю густини атомів у нанопорі та парної кореляційної функції атомів. Виконано порівняльні модельні розрахунки енергії взаємодії атом–нанопора з використанням континуального моделю рідини та кореляційної теорії. Модельні розрахунки в рамках кореляційної теорії виконано з використанням моделю Фаулера, потенціалу парної взаємодії атомів Леннард-Джонса та парної функції розподілу атомів у наближенні Уікса–Чандлера–Андерсена. Числові розрахунки енергії взаємодії атома та нанопори виконано для газонаповнених пор у рідкому аргоні. Показано принципову важливість урахування парних міжатомових кореляцій при розрахунках енергії взаємодії атом–нанопора та недостатність

континуального моделю для аналізу взаємодій атомів та нано-об'єктів. Одержаний у рамках кореляційної теорії функціонал енергії взаємодії атома та нанопори може бути застосованим до розрахунків енергії взаємодії атомів та нанокрапель рідини з довільним профілем густини атомів, що є важливим для застосувань у системах, далеких від рівноваги. Розвинений підхід може бути застосованим для побудови ефективних Гамільтоніанів систем, що містять газонаповнені пори або краплі як у випадках рівноваги, так і на кінетичних етапах еволюції.

## 2. ЕНЕРГІЯ ВЗАЄМОДІЇ АТОМА ТА НАНОПОРИ В НАБЛИЖЕННІ ФАУЛERA

Розглянемо неоднорідну просту рідину, атоми якої взаємодіють за допомогою парних центральних сил. Гамільтоніан такої системи можна записати у вигляді

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (1)$$

де  $\mathbf{P}_i, M$  — імпульс та маса атома;  $\Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$  — енергія взаємодії двох атомів;  $N$  — кількість атомів у неоднорідній рідині.

Енергію взаємодії атомів у неоднорідній рідині можна розрахувати в рамках кореляційної теорії рідин [12–16]. Після статистичного усереднення з використанням канонічного ансамблю Гіббса для енергії парних взаємодій атомів одержуємо

$$E = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \Phi(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \right\rangle = \\ = \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d^3 R_1 \int d^3 R_2 \Phi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (2)$$

де дужки  $\langle K \rangle$  — означають операцію усереднення в канонічному ансамблі Гіббса;  $V$  — об'єм рідини;  $F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  — парна функція розподілу атомів у неоднорідній рідині.

Для однорідної рідини вираз (2) спрощується внаслідок трансляційної інваріантності системи

$$E = \frac{1}{2} n_i^2 \int d^3 R_1 \int d^3 R_2 \Phi(R_{12}) \bar{F}_2(R_{12}), \quad (3)$$

де  $n_i = N/V$  — густина числа атомів в одиниці об'єму рідини (за умови  $N \gg 1$ );  $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ ;  $\bar{F}_2(R_{12})$  — парна функція розподілу

атомів в однорідній рідині.

Якщо в однорідній рідині виділити елемент об'єму  $d^3 R_1$ , то в ньому в середньому знаходиться  $n_l d^3 R_1$  атомів, і енергія взаємодії такого виділеного елемента об'єму з оточуючою рідиною записується

$$E_{el-fl}(\mathbf{R}_1) = n_l^2 d^3 R_1 \int d^3 R_2 \Phi(R_{12}) \bar{F}_2(R_{12}). \quad (4)$$

Якщо елемент об'єму вибрати так, щоб  $n_l d^3 R_1 = 1$ , то це означатиме, що в такому елементі знаходиться один атом. Тоді енергію взаємодії одного атома та оточуючої його однорідної в макроскопічному масштабі рідини можна записати

$$E_{a-fl}(\mathbf{R}_1) = n_l \int d^3 R_2 \Phi(R_{12}) \bar{F}_2(R_{12}). \quad (5)$$

Слід зазначити, що в виразі (5) повністю враховані парні міжатомові кореляції. Вираз (5) враховує можливість зближення атомів на будь-які відстані, але ймовірність таких зближень на коротких відстанях прямує до нуля, що визначається потенціалом парної взаємодії атомів та парною функцією розподілу атомів. Ще однією особливістю виразу (5) є те, що досліджуваний атом залишається одним з колективу атомів і вираз враховує можливість його розташування в довільному місці рідини, тобто враховується можливість проникнення атома в рідину. Такий опис можливий тільки в рамках кореляційної теорії рідини і неможливий в рамках континуальних моделей рідини.

У теорії поверхневих явищ у рідинах широко використовується модель Фаулера [13–16]. В рамках цього моделю вважається: 1) розподіл густини атомів залишається незмінним аж до поверхні рідини, на якій зазнає різкої зміни; 2) парні функції розподілу атомів вважаються такими ж, як і в однорідній рідині, незалежно від розташування пар атомів у рідині. Як показав досвід розрахунків у рамках моделю Фаулера [13–16], такий модель, в основному, описує рівноважні поверхневі властивості рідини за винятком досить тонких ефектів, обумовлених температурною залежністю профілів густини атомів у приповерхневій прошарку. Використаємо модель Фаулера в нашій задачі для початкового обчислення енергії взаємодії атома та пори. Зауважимо, що в теорії рідини залишається невирішеною задача самоузгодженого визначення положення межі розподілу фаз у рівноважній системі рідина–пара і тому в конкретних розрахунках наявність межі розділу фаз у певному місці постулюється [16].

Постулюємо наявність у рідині сферичної пори радіусом  $a$ , центр якої розташовано у початку Декартової системи координат. Профіль густини числа атомів та парну функцію розподілу в рідині з

порою будемо описувати згідно з моделлю Фаулера наступним чином:

$$n(R) = n_l \theta(R - a), \quad F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \theta(R_1 - a) \theta(R_2 - a) \bar{F}_2(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|), \quad (6)$$

де  $\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases}$  — функція Хевісайда;  $R$  — відстань від центру

пори до точки спостереження. Тоді вираз для енергії взаємодії атома та пори радіусом  $a$  в наближенні (6) можна записати

$$E_{a-p}(R_1, a) = n_l \int d^3 R_2 \Phi(R_{12}) \bar{F}_2(R_{12}) \theta(R_1 - a) \theta(R_2 - a). \quad (7)$$

Далі розглянемо два випадки розташування атома: всередині пори та в рідині. У випадку розташування атома в рідині ( $R_1 > a$ ) для інтегрування виразу (7) зручно перейти в сферичну систему координат, початок якої співпадає з положенням атома. В такій системі координат вираз (7) можна записати у вигляді

$$E_{a-p}(R_1, a) = n_l \theta(R_1 - a) \int_0^\infty dR_{12} R_{12}^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \times \\ \times \int_0^{2\pi} d\phi \Phi(R_{12}) \bar{F}_2(R_{12}) \theta(\sqrt{R_1^2 + R_{12}^2 + 2R_1 R_{12} \cos \theta} - a). \quad (8)$$

У виразі (8) можна, виконуючи інтегрування за змінною  $\phi$  та використовуючи нові змінні  $\cos \theta \equiv x$ ,  $R_{12} \equiv R$ , одержати

$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta(R_1 - a) \times \\ \times \int_0^\infty dR R^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \int_{-1}^1 dx \theta(\sqrt{R_1^2 + R^2 + 2R_1 R x} - a). \quad (9)$$

Виконуючи інтегрування за змінною  $\theta$  у виразі (9) для енергії  $E_{a-p}(R_1)$  у випадку  $R_1 > a$ , одержуємо

$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta(R_1 - a) \left[ \int_{R_1 - a}^{R_1 + a} dR R^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) \frac{(R + R_1)^2 - a^2}{2RR_1} + \right. \\ \left. + 2 \int_0^{R_1 - a} dR R^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) + 2 \int_{R_1 + a}^\infty dR R^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) \right]. \quad (10)$$

Аналогічно виконуючи подібні розрахунки у випадку, коли атом розташовано всередині пори ( $R_1 < a$ ), одержуємо

$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta(a - R_1) \times \left[ \int_{a-R_1}^{a+R_1} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) \frac{(R+R_1)^2 - a^2}{2RR_1} + 2 \int_{a+R_1}^{\infty} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2(R) \right]. \quad (11)$$

Зауважимо, що вирази (10) та (11) разом утворюють неперервну функцію при  $R_1 = a$  (атом на поверхні пори).

В частковому випадку  $R_1 = 0$  за допомогою (11) можна одержати вираз для енергії взаємодії атома в центрі пори і оточуючої рідини.

У випадку газонаповненої пори слід додатково врахувати енергію взаємодії атома та газу всередині пори.

Постулюємо розподіл густини числа атомів у випадку газонаповненої пори

$$n(R) = n_g \theta(a - R) + n_l \theta(R - a), \quad (12)$$

де  $n_g$  — густина числа атомів газу в порі. Для парної функції розподілу прийнемо наближення

$$F_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \theta(R_1 - a) \theta(R_2 - a) \bar{F}_2^l(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) + \theta(a - R_1) \theta(a - R_2) \bar{F}_2^g(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|), \quad (13)$$

де  $\bar{F}_2^l(R_{12}), \bar{F}_2^g(R_{12})$  — парні функції розподілу в однорідній рідині та в однорідному газі відповідно.

З урахуванням наближень (12), (13) для енергії взаємодії атома і газонаповненої пори в рамках кореляційної теорії та наближення Фаулера у випадку розташування атома всередині пори одержуємо

$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta(a - R_1) \left[ \int_{a-R_1}^{a+R_1} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2^l(R) \frac{(R+R_1)^2 - a^2}{2RR_1} + 2 \int_{a+R_1}^{\infty} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2^l(R) \right] + 2\pi n_g \theta(a - R_1) \times \left[ \int_{a-R_1}^{a+R_1} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2^g(R) \frac{a^2 - (R-R_1)^2}{2RR_1} + 2 \int_0^{a-R_1} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2^g(R) \right]. \quad (14)$$

У випадку розташування атома в рідині, але зовні пори, одержуємо

$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta(R_1 - a) \left[ \int_{R_1-a}^{R_1+a} dRR^2 \Phi(R) \bar{F}_2^l(R) \frac{(R+R_1)^2 - a^2}{2RR_1} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \int_0^{R_1-a} dRR^2\Phi(R)\bar{F}_2^l(R) + 2 \int_{R_1+a}^{\infty} dRR^2\Phi(R)\bar{F}_2^g(R) \Big] + \\
& + 2\pi n_g \theta(R_1 - a) \left[ \int_{R_1-a}^{R_1+a} dRR^2\Phi(R)\bar{F}_2^g(R) \frac{a^2 - (R - R_1)^2}{2RR_1} \right]. \quad (15)
\end{aligned}$$

Вирази (14) та (15) як частковий випадок містять у собі вирази (10), (11), що описують енергію взаємодії атома та пори без газу ( $n_g = 0$ ). Зауважимо, що при одержанні виразів (14), (15) ніяких обмежень стосовно співвідношення величин  $n_L$  та  $n_g$  не було зроблено. Тому ці вирази можна застосувати до розрахунку енергії взаємодії атома та нанокраплі рідини, що перебуває в газовому середовищі. В цьому випадку вирази (14), (15) узагальнюють розрахунки роботи [16] на предмет врахування газового середовища.

### 3. ЕНЕРГІЯ ВЗАЄМОДІЇ АТОМА ТА НАНОПОРИ В КОНТИНУАЛЬНОМУ НАБЛИЖЕННІ

Континуальний модель конденсованих тіл широко використовується в теорії капілярних явищ у рідинах [1], в теорії адсорбції атомів на поверхні [2], в розрахунках сил взаємодії вістря та поверхні твердого тіла в атомовій силовій [17] та тунельній мікроскопії [18]. Флюктуаційна електромагнітна природа Ван-дер-Ваальсової взаємодії атомів та макроскопічних тіл дає змогу оцінити енергії взаємодії атомів та макроскопічних тіл на великих відстанях [18], макроскопічних тіл довільних геометричних форм [19]. Характерною рисою континуального моделю тіл є використання моделю неперервного розподілу густини в досліджуваних середовищах. Ясно, що таке середовище є непроникним для атомів. Дискретна будова речовини не сумісна з континуальним моделю. Недолік такого моделю є очевидним в випадку двофазних систем, наприклад, рідина-газ, для яких важливо врахувати можливість обміну атомами. Одержані вище вирази для енергії взаємодії атома та пори (10), (11) можна застосувати для розрахунків енергії взаємодії атома, розташованого всередині пори без газу, з оточуючою рідиною. Для цього достатньо знехтувати кореляціями в положеннях пар атомів та покласти  $\bar{F}_2(R) = 1$ . Тоді, якщо використати явний вигляд для потенціальної енергії взаємодії атомів, наприклад, за Леннард-Джонсом,

$$\Phi(R) = 4\epsilon \left[ (\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right], \quad (16)$$

то вираз (11) можна проінтегрувати і записати в аналітичній формі



$$E_{a-p}(R_1, a) = 2\pi n_l \theta (a - R_1)(I_1 + I_2), \quad (17)$$

де введено позначення:

$$\begin{aligned} I_1 = & (2\varepsilon\sigma^6/R_1) \left\{ \sigma^6 \left[ \left( (a - R_1)^{-8} - (a + R_1)^{-8} \right) / 8 - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2R_1 \left( (a + R_1)^{-9} - (a - R_1)^{-9} \right) - (R_1^2 - a^2) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left( (a + R_1)^{-10} - (a - R_1)^{-10} \right) \right] + \left( (a + R_1)^{-2} - (a - R_1)^{-2} \right) / 2 + \right. \\ & \left. + 2R_1 \left( (a + R_1)^{-3} - (a - R_1)^{-3} \right) / 3 + (R_1^2 - a^2) \left( (a + R_1)^{-4} - (a - R_1)^{-4} \right) / 4 \right\}, \quad (18) \\ I_2 = & (8\varepsilon\sigma^6/3) \left[ \sigma^6 (a + R_1)^{-9} / 3 - (a + R_1)^{-3} \right]. \quad (19) \end{aligned}$$

Вираз (10) в континуальнім наближенні є розбіжним при  $R_1 \rightarrow a$ , що формально відповідає нескінченній енергії відштовхування атома та неперервного середовища. При наближенні атома до поверхні пори зсередини пори енергія взаємодії атома та пори стає розбіжною за рахунок відштовхувальної частини потенціальної енергії взаємодії атома та елементів об'єму континууму. З виразів (17)–(19) стає ясною обмеженість оцінок енергії взаємодії атома та макроскопічного середовища тільки при врахуванні далекосяжних Ван-дер-Ваальсових сил.

#### 4. ЕНЕРГІЯ ВЗАЄМОДІЇ АТОМА ТА ПОРИ У ВИПАДКУ ДОВІЛЬНОГО ПРОФІЛЮ ГУСТИНИ АТОМІВ

Узагальнимо одержані в наближенні Фаулера вирази для енергії взаємодії атома та газонаповненої пори на випадок довільних профілів густини. Таке узагальнення важливе з точки зору можливого використання в кінетичних задачах, коли профіль густини атомів не є рівноважним і важливо оцінити енергію взаємодії атома та нанопори або атома та нанокраплі. Розв'язання такої задачі може бути складовою частиною побудови ефективного Гамільтоніяна системи пор в явищі кавітації або Гамільтоніяна нанодисперсних систем. Зауважимо, що мікроскопічного розв'язання задачі про розподіл атомів у порі або в краплі, що перебувають в рівновазі з оточенням, немає.

Постулюємо сферично симетричний розподіл числа атомів у порі, який будемо описувати за допомогою функції  $\rho(r)$ , де  $r$  — відстань від центру пори. При побудові функціоналу енергії взаємодії атома та пори використаємо результати, одержані в наближенні Фаулера. Розрахуємо енергію взаємодії атома та сферично-симетричного прошарку рідини з густиною числа атомів  $\rho(r)$ . Нехай атом розташовано на відстані  $R$  від центру пори, а прошарок має радіус  $r$  та товщину

$dr$ . Розглянемо випадок, коли атом перебуває всередині прошарку ( $R > r$ ). Тоді енергію взаємодії атома та прошарку  $\Phi_{a-ss}(R, r, \rho(r))$  можна записати як різницю енергій взаємодій атома з порою радіусом  $r$  та з порою радіусом  $r + dr$

$$E_{a-ss}(R, r, \rho(r)) = E_{a-p}(R, r) - E_{a-p}(R, r + dr) \cong -\frac{\partial}{\partial r} E_{a-p}(R, r) dr. \quad (20)$$

У (20) використано також розвинення в ряд Тейлора за малою товщиною сферичного прошарку  $dr$ . Аналогічно можна розглянути випадок, коли атом розташований зовні сферичного прошарку ( $R > r$ ). У виразі (20) від густини числа атомів  $\rho(r)$  залежить парна функція їхнього розподілу, а часткова похідна обчислюється тільки за другим аргументом при фіксованому значенні густини числа атомів  $\rho(r)$ . У подальших виразах для парної функції розподілу атомів будемо додатково вказувати значення густини числа атомів.

Використовуючи вирази (10), (11), після обчислення похідних згідно з (20) для енергії взаємодії атома та сферично-симетричного прошарку товщиною  $dr$  одержуємо наступний вираз:

$$E_{a-ss}(R, r, \rho(r)) = \frac{2\pi\rho(r)r\theta(r-R)}{R} dr \int_{r-R}^{r+R} dR_1 R_1 \Phi(R_1) F_2(R_1, \rho(r)) + \\ + \frac{2\pi\rho(r)r\theta(R-r)}{R} dr \int_{R-r}^{R+r} dR_1 R_1 \Phi(R_1) F_2(R_1, \rho(r)). \quad (21)$$

На основі виразу (20) неважко записати вираз для енергії взаємодії атома та пори в рідині з довільним сферично-симетричним розподілом густини числа атомів. Після інтегрування (21) за змінною  $r$  одержуємо

$$E_{a-p}(R, \{\rho(r)\}) = \frac{2\pi}{R} \left[ \int_0^R r\rho(r) dr \int_{R-r}^{R+r} dR_1 R_1 \Phi(R_1) \bar{F}_2(R_1, \rho(r)) + \right. \\ \left. + \int_R^\infty r\rho(r) dr \int_{r-R}^{r+R} dR_1 R_1 \Phi(R_1) \bar{F}_2(R_1, \rho(r)) \right]. \quad (22)$$

У виразі (22) вказано функціональну залежність від розподілу густини числа атомів у порі. Зауважимо, що вираз (22) придатний також для розрахунку енергії взаємодії атома та краплі рідини з довільним розподілом густини числа атомів як в самій краплі, так і в оточуючому газі. Збіжність інтегралів у (22) забезпечується короткодіючим характером парного міжатомового потенціалу на великих відстанях між атомами та швидким спаданням парної функції розподілу до нуля на малих відстанях між парою атомів за рахунок сильного відштовхува-

льного міжатомового потенціалу.

### 5. РЕЗУЛЬТАТИ ЧИСЛОВИХ РОЗРАХУНКІВ

Числові розрахунки енергії взаємодії атом–пора виконано для аргону, тестової в теорії рідин системи. Використовувався модельний потенціал Леннарда-Джонса з параметрами  $\varepsilon = 124$  К,  $\sigma = 3,418$  Å. Як парну функцію розподілу використовували функцію розподілу Уїкса-Чандлера-Андерсена [22, 23]. Для порівняння з характерними параметрами парних міжатомових взаємодій (глибиною міжатомового потенціалу  $\varepsilon$  та відстанню  $\sigma$ ) на рисунках використано безрозмірні величини  $E_{a-p}(R, a)/\varepsilon$  та  $R/\sigma$ . Результати числових розрахунків енергії  $E_{a-p}(R, a)$  в континуальному наближенні згідно з формулами (17)–(19) для нанопор різних радіусів  $a$  у рідкому аргоні при температурі та густині, що відповідають потрійній точці, зображено на рис. 1. Суттєва розмірна залежність енергії  $E_{a-p}(R, a)$  виявляється тільки при нанометрових розмірах пори порядку характерних відстаней між атомами рідини, тобто при розмірах пори  $a$  порядку декількох  $\sigma$ . Характерним для континуального наближення є сильне відштовхування атома від поверхні пори на малих відстанях між атомом та поверхнею пори. Зі збільшенням радіуса пори глибина потенціальної ями  $E_{a-p}(R, a)$  зменшується і прямує до значення, характерного для взаємодії атома та плоскої поверхні. Залежності, подібні до одержаних в континуальній моделю, можна було би використати в задачах адсорбції атомів на поверхні пор у твердих тілах. Але континуальний модель не враховує відмінну від нуля ймовірність проникнення адсорбованого атома в речовину, в якій утворено

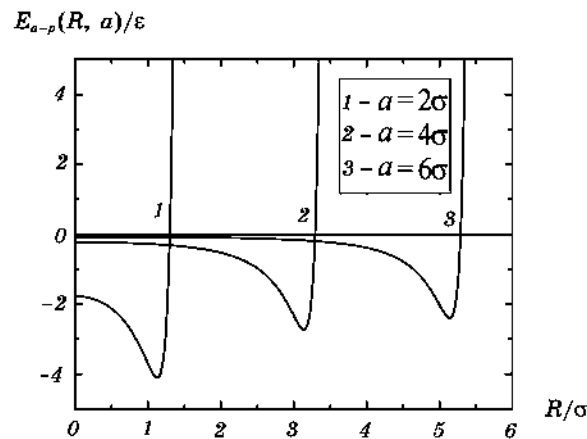


Рис. 1. Залежність  $E_{a-p}(R, a)$  для аргону при  $T = 83,87$  К в континуальній моделю.

пору. В кінетичних задачах росту або захоплення пор навiть у твердих тiлах континуальний модель має обмежене використання.

Числові розрахунки енергiї взаємодiї атом–пора для аргону в рамках кореляцiйної теорiї та в наближеннi Фаулера виконувалися при температурах та густинах рiдини та газу, що відповідають потрiйнiй точцi, та при параметрах, близьких до критичної точки, якi бралися з довідника [22]. Як парну функцiю розподiлу використовували функцiю розподiлу Уiкса–Чандлера–Андерсена [23, 24]. Результати розрахункiв залежностей  $E_{a-p}(R, a)$  при рiзних значеннях радіуса пори представлено на рис. 2 i 3.

Видно принципову вiдмiннiсть результатiв у рамках кореляцiйної теорiї та в рамках континуального наближення. В кореляцiйнiй теорiї враховується можливiсть обмiну атомами мiж газом у порi та оточуючою рiдиною. Це виражається в монотонному спадному характерi функцiї  $E_{a-p}(R, a)$  при зростаннi вiдстанi мiж атомом та центром пори. Монотонна спадна залежнiсть вiдповiдає видiленостi напрямку сил, що дiють на окремий атом, та iх спрямованостi до поверхнi рiдини. При таких залежностях  $E_{a-p}(R, a)$  атому вигiдно в енергетичнiм сенсi бути приєднаним до рiдини. Зi зростанням густини газу в порi глибина потенцiяльної ями для атомiв у рiдинi значно зменшується, що видно з порiвняння рис. 1 та 2.

Вiдзначимо той факт, що ширина приповерхневого прошарку, в якому вiдбуваються суттєвi змiни енергiї  $E_{a-p}(R, a)$ , практично не залежить вiд радіуса пори i складає величину порядку  $4\sigma$ .

На рисунку 4 показано розмiрну залежнiсть енергiї взаємодiї атома та пори  $E_{a-p}(a, a)$ , якщо атом розташовано на поверхнi пори (крива 1). Для порiвняння на рис. 4 наведено також значення енергiї взаємодiї атома та напiвпростору, заповненого рiдиною (пряма 2). З порiвняння видно, що розмiрна залежнiсть енергiї  $E_{a-p}(a, a)$ , а

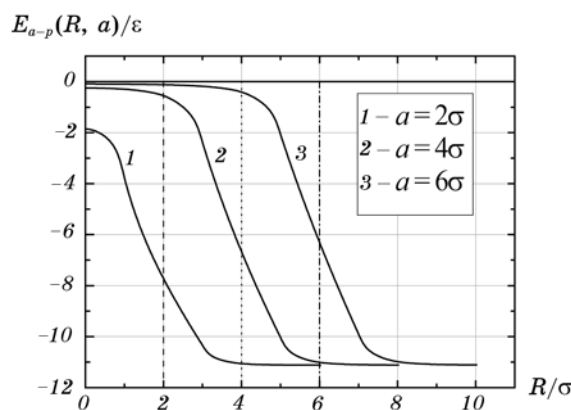


Рис. 2. Залежність  $E_{a-p}(R, a)$  для газонаповненої пори в аргоні при  $T = 83,87$  К (потрiйна точка) в наближеннi Фаулера.

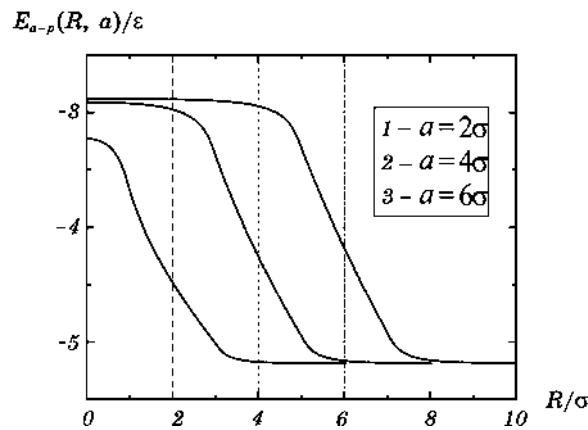


Рис. 3. Залежність  $E_{a-p}(R, a)$  для газонаповненої пори в аргоні при  $T = 150$  К в наближенні Фаулера.

значить, і залежності  $E_{a-p}(R, a)$  важливі до значень радіусів пор порядку  $15-20\sigma$ .

## 6. ОБГОВОРЕННЯ ТА ВИСНОВКИ

У даній роботі не розглядаються загальні термодинамічні умови рівноваги двофазної системи «газонаповнена пора–рідина» та задачі кінетики росту нової фази. Одержані результати можуть бути використані при побудові ефективних Гамільтоніанів нанодисперсних двофазних систем рідина–газ та для подальших розрахунків квазірівноважних термодинамічних характеристик двофазних систем,

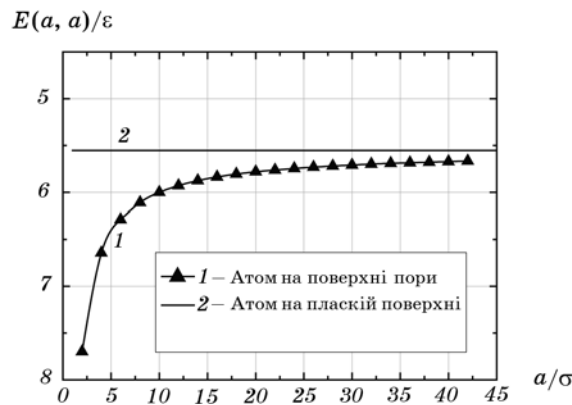


Рис. 4. Енергія атома на поверхні газонаповненої пори  $E_{a-p}(a, a)$  в аргоні при  $T = 83,87$  К (наближення Фаулера).

які потрібні для задач кінетики. В даній роботі вперше показано важливість врахування парних кореляційних ефектів при розрахунках енергії взаємодій атомів та пор нанометрових розмірів. Показано, що використання континуального моделю, який широко застосовується в задачах кінетики росту нової фази, у випадку початкового росту нанометрових зародків рідкої або газової фаз, не може бути обґрунтовано. Використання континуального моделю для розрахунків енергії взаємодії атома та пори в твердих тілах можливе у випадках, коли можна знехтувати дискретною будовою твердого тіла, ефектами проникнення атомів у тверде тіло та ефектами самоузгодженої перебудови приповерхневого прошарку в присутності сторонніх атомів.

У рамках кореляційної теорії неоднорідних рідин при розрахунках енергії взаємодії атома та пори вдається врахувати проникність стінок пори для атомів, розташованих всередині пори. Як показують модельні та числові розрахунки, розмірна залежність енергії  $E_{a-p}(R, a)$  проявляється у масштабах, що визначаються характеристиками парної міжатомової взаємодії. Одержані в наближенні Фаулера вирази (14), (15) для енергії атома в порі можна застосовувати також у задачах розрахунку енергії взаємодії атома та краплі рідини нанометрових розмірів. Виконане в роботі узагальнення моделю Фаулера на випадок енергії взаємодії атома з порою або краплею з довільним сферично-симетричним профілем густини атомів можна застосовувати для модельних розрахунків початкових стадій росту нової нанометрової фази, коли система перебуває в метастабільному або навіть у далекому від рівноваги стані, для дослідження важливих з практичної точки зору ефектів насичення нанокрапель та нанопор різними домішками. Модельні розрахунки на основі побудованої теорії можуть бути корисними при розрахунках властивостей нанометрових аеродисперсних систем.

Автор вдячний професору С. К. Асланову за підтримку даної роботи.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (London: Academic Press: 1994).
2. L. W. Bruch, M. W. Cole, and E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena* (Oxford: Clarendon Press: 1997).
3. A. Gedanken, *Ultrason. Sonochemistry*, **11**: 47 (2004).
4. D. J. Flannigen and K. S. Suslick, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 044301 (2005).
5. D. J. Flannigen and K. S. Suslick, *Nature*, **434**: 52 (2005).
6. S. F. Jones, G. M. Evans, and K. P. Galvin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **80**: 27 (1999).
7. M. Folmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**: 277 (1926).
8. V. R. Becker and W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**: 719 (1935).
9. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, **12**: 525 (1942).

10. T. A. Ring, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**: 473 (2001).
11. V. K. Shen and P. G. Debenetti, *J. Chem. Phys.*, **118**: 768 (2003).
12. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Москва: Изд-во иностр. лит-ры: 1961).
13. И. З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей* (Москва: Физматгиз: 1961).
14. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях* (Москва: Изд-во иностр. лит-ры: 1963).
15. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния. Статистическое введение* (Москва: Мир: 1978).
16. Дж. Роулинсон, Б. Уидом, *Молекулярная теория капиллярности* (Москва: Мир: 1986).
17. F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.*, **75**: 949 (2003).
18. W. A. Hofer, A. S. Foster, and A. L. Shluger, *Rev. Mod. Phys.*, **75**: 1287 (2003).
19. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния* (Москва: Наука: 1978).
20. R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 230602 (2005).
21. Я. С. Каім, С. Д. Каім, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4**, вип. 3: 729 (2006).
22. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Москва: Наука: 1972).
23. H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, *Phys. Rev. A*, **4**: 1597 (1971).
24. L. Verlet and J.-J. Weis, *Phys. Rev. A*, **5**: 939 (1972).