

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

ЛИНЕЙНОЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
КОНТАКТНОГО УГЛА ТРЕХАГРЕГАТНОЙ СИСТЕМЫ
И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ

© 2020 г. Ю. К. Товбин^{a,*}

^aРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2019 г.

После доработки 31.08.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Сформулирован подход, позволяющий рассчитать три вида поверхностных (ПН) и линейное натяжения (ЛН) в области контактного угла трехагрегатной системы. Для расчета ПН и ЛН использована молекулярная теория для трехагрегатных систем на базе модели решеточного газа (МРГ), позволяющая единым образом описывать молекулярные распределения компонентов смесей внутри трех объемных фаз в разном агрегатном состоянии и три типа границ раздела между ними. В основе расчета – определения Гиббса для ПН и ЛН, основанные на расчете избытка свободной энергии, обусловленного границами раздела указанных фаз, а также экспериментальные данные по временам релаксации процессов переноса массы и импульса. Общий подход для простоты изложения сформулирован для границ раздела с идеальной геометрией раздела: плоской и сферической. В реальных условиях твердые фазы, как правило, являются неравновесными из-за заторможенного перераспределения компонентов. Для их описания необходимо переходить на использование неравновесных аналогов равновесных потенциалов, и для расчета их эволюции следует использовать кинетические уравнения диффузионного типа на унарные и парные функции распределений. Распределения компонентов мобильных фаз пара и жидкости подстраиваются под распределение компонентов в твердых фазах. Обсуждены вопросы расчета ПН и ЛН на примере парожидкостных фаз, находящихся в твердофазной пористой матрице.

Ключевые слова: микроскопическая теория, модель решеточного газа, межмолекулярные движения компонентов, адсорбенты, уравнение состояния, поверхностное натяжение, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453720080270

1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы в широком диапазоне изменения температуры для любого числа компонентов содержат все три агрегатных состояния чистого вещества или смеси компонентов. Для однокомпонентной системы трехагрегатному состоянию отвечает только одна тройная точка, но с увеличением числа компонентов множество состояний, отвечающих одновременному присутствию смеси с полным равновесием для трехагрегатных состояний, резко увеличивается [1–6]. В общем случае при варьировании соотношения концентраций компонентов смеси помимо изменения агрегатного состояния возможно изменение фазового состояния системы без смены ее агрегатного состояния.

Каждая фаза многофазных систем ограничена своими границами, которые характеризуются поверхностным натяжением (ПН). В ситуациях, когда вклад границ раздела в термодинамические

функции велик, для их расчета требуется учитывать поверхностные эффекты. Для моделирования многих многофазных систем необходимо иметь методику расчета ПН попарных границ раздела пар–жидкость, пар–твердое и твердое–жидкость в широком диапазоне температур при одновременной реализации трехагрегатных состояний компонентов системы, а также линейного натяжения (ЛН), формируемого в области трехагрегатного контакта пар–жидкость–твердое [7–11].

Наиболее известным уравнением для трехагрегатных систем является уравнение Юнга, в котором вводится понятие контактного угла ϕ на границе больших капель, находящейся на твердой подложке: $\sigma_{vl} \cos \phi = \sigma_{sv} - \sigma_{sl}$, где σ_{vl} , σ_{sv} и σ_{sl} обозначают ПН для границ раздела пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость [7–11]. Проведенный в работе [12] анализ существующих определений ПН показал, что данное уравнение,

сформулированное с позиции механики, имеет сложную природу из-за реальной неравновесности твердых тел. Оно предполагает термодинамическое определение ПН для равновесной границы раздела пар–жидкость, и механическое определение ПН для неравновесных границ твердое–мобильная фаза (пар, жидкость) в силу больших времен релаксаций твердого тела к своему равновесному состоянию под влиянием любых внешних возмущений. (Последнее не исключает вероятности реализации строго равновесия твердое–мобильная фаза.)

Более точные трактовки трехфазных контактов приводят в уравнении Юнга к дополнительному линейному натяжению на линии контактного угла, сформированного продолжением поверхностей двухфазного раздела в область трехфазных контактов [10, 13–16]. Также линейное натяжение вводится естественным образом в силу геометрии для плоских двумерных капель, находящихся на твердой подложке в задачах двумерного зародышеобразования и монослойной адсорбции [17–19].

Термодинамические связи не зависят от вида агрегатного или фазового состояния системы [1, 20], поэтому термодинамическое определение Гиббса для ПН в равной степени относится ко всем искривленным границам раздела фаз. В работах [21, 22] предложен статистический подход, который удовлетворяет условию полного фазового равновесия и определению Гиббса для ПН [1], согласующийся по соотношению времен релаксации процессов переноса массы и импульса. Напомним, что условие полного фазового равновесия означает наличие трех видов частных равновесий: механического (по давлению), теплового (по температуре) и химического (по химическому потенциалу), каждый из которых обладает своим временем релаксации. Экспериментальные данные для этих времен соответствуют отношениям $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{tem}} \ll \tau_{\text{mas}}$ [2, 23], т.е. время релаксации массы много больше времени релаксации импульса. За основу термодинамического определения Гиббса берется избыток свободной энергии в сосуществующих фазах, а не гидростатический подход с уравниванием напряжений. Анализ теории упругости с позиций термодинамического равновесия показал их принципиальное различие [24, 25].

Статистическая термодинамика [21] формулирует условия расчета ПН для парожидкостных систем, которые обеспечивают выполнение термодинамического определения ПН Гиббса [1]: (1) система должна удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое и химическое равновесия [2, 26]: это означает, что при полном равновесии сосуществующих фаз пар–жидкость их объемные состояния должны удовлетво-

рять теории конденсации Янга–Ли [27–31] или для систем с участием твердых фаз необходим переход на учет симметричных связей теории Ландау [23], (2) наличие точно таких же трех частных равновесий внутри каждой точки переходной области [2, 26], (3) необходимость использования эквимолекулярной поверхности разделяющей эквимолекулярной поверхности для чистого вещества или его аналога для смесей [1, 8–10]. Такие же условия относятся к границам любой искривленности и для любых сосуществующих фаз.

Для решения задачи описания контактного угла в трехагрегатной системе целесообразно воспользоваться преимуществами молекулярного подхода на базе модели решеточного газа (МРГ) [30–33]. Данный подход охватывает по плотности все три агрегатных состояния, и это единственный подход, позволяющий самосогласованно описать три вида двухфазных границ раздела с единой точки зрения. Подход [2, 21] основан на теории МРГ, в которой учитываются взаимодействия между соизмеримыми компонентами смеси. Расчет проводится в рамках модифицированной модели решеточного газа, отражающей дискретно-континуальное распределение компонентов смеси в пространстве с учетом прямых корреляций в модифицированном квазихимическом приближении (КХП), описывающем коллективные движения компонентов. Этот подход может быть использован, как для последовательного описания трех видов межфазных ПН, так и для трехагрегатного контакта за счет корректного продолжения трех видов ПН в область трехфазного контакта и выделения так называемого “линейного натяжения”.

Помимо строго равновесных состояний в реальных условиях реализуются множество других типов трехагрегатных систем, в которых вместо сосуществующих фаз находятся контактирующие фазы, также разделенные границами раздела, компоненты которых не находятся в состоянии равновесия. Эти химически неравновесные системы находятся в состоянии механического равновесия. К ним также возможно применение подхода [21, 22] при условии того, что согласно разным временам релаксации эволюция твердой фазы описывается кинетическими уравнениями, а для каждого момента времени устанавливается равновесное распределение мобильных фаз и механическое равновесие в твердой фазе и на ее границе [31]. В этом случае вместо равновесных термодинамических потенциалов можно использовать их неравновесные аналоги, которые имеют тот же самый вид через унарные и парные функции распределений, что и равновесные потенциалы. Это позволяет сформулировать процедуру расчета неравновесных ПН и процедуру для выделения избыточного вклада трехагрегатной области (по отношению к трем видам двухфазных

границ) также в виде продолжения двухагрегатных областей в область трехагрегатного контактного угла. Эти продолжения формируют линию трехагрегатного контакта, на которой вводится неравновесное линейное натяжение.

2. МОДЕЛЬ С ДИСКРЕТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ УЗЛОВ

Основные положения МРГ. Используемая теория многократно изложена в литературе [10, 12, 29–33]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объема $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ (γ_s – фактор формы), λ – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе: $v_0 = V/M$, здесь v_0 – средний объем узла, M – число узлов системы. Граница сосуществующих α и β фаз является неоднородной подсистемой с переменным профилем концентраций компонентов смеси. Ячейки с переменной плотностью вещества на плоской и сферической границе объединены в монослой ширины λ [31]. Узлам, расположенным в одном монослое q , присваивается тип q . Слой $q = 1$ отвечает фазе α , слой $q = \kappa$ – фазе β . Все размеры (ширина переходной области к переходной области между паром и жидкостью, и радиус капли R) измеряются в единицах λ . Как и в [21], изложение идет для сферической границы – плоской границе соответствует переход к большому радиусу капли R .

В МРГ смесь состоит из s_c компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i – число частиц сорта i). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$. Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i , характеризующими вероятность заполнения узла слоя q частицей i , $1 \leq i \leq s$, $2 \leq q \leq \kappa - 1$, $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i/N_q$, N_q^i – число частиц сорта i на узлах типа q , и парными функциями θ_{qp}^{ij} , характеризующими вероятность нахождения пар компонентов i и j в соседних узлах слоев q и p . Все локальные функции плотности θ_q^i и среднего числа пар θ_{qp}^{ij} между соседними узлами в монослоях q и p определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$. Ограничимся для простоты обозначений учетом взаимодей-

ствия только ближайших соседей $R_{lat} = 1$ [21]. (Переход на больший радиус потенциала взаимодействия указан в работе [22].)

Среднее по переходной области значение компонента i равно $\theta_i = \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \theta_q^i$, где $F_q(R)$ и $N_q(R) = 4\pi(R+q-1)^2$ – доля и число узлов переходной области, относящихся к узлам типа q , $F_q(R) = N_q(R)/N(R)$, $N(R) = \sum_{q=2}^{\kappa-1} N_q(R)$, $\sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) = 1$.

Слоевую структуру границы раздела фаз будем определять через три значения $z_{qp}(R)$, где $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) = z$, и структурные числа для искривленной решетки $z_{qp}(R)$ запишутся через аналогичные числа для плоской решетки z_{qp}^* в виде поправки α_d , зависящей от радиуса монослоя в переходной области

$$\begin{aligned} z_{q < p}(R) &= z_{qp}^* (1 - \alpha_d / (R + q)), \\ z_{q > p}(R) &= z_{qp}^* [1 + (2 - \alpha_d) / (R + q) + \\ &\quad + (1 - \alpha_d) / (R + q)^2], \\ z_{q=p}(R) &= z_{qq}^* - 2z_{qp}^* (1 - \alpha_d) / (R + q) \times \\ &\quad \times (1 + 1 / (2(R + q))). \end{aligned} \tag{1}$$

В общем случае параметр $0 \leq \alpha_d \leq 1$ является функцией от температуры и размера капли. Значение $\alpha_d = 1$ отвечает термодинамическим построениям. Подробные пояснения данной слоевой модели даны в [31]. В асимптотическом пределе больших капель все значения $z_{qp}(R)$ стремятся к своим пределам z_{qp}^* для плоской границы раздела.

Энергии взаимодействия компонентов системы описываем потенциальными функциями типа Ми: $\epsilon_{qp}^{ij} = 4\epsilon_{qp}^{ij0} \{ (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^n - (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^m \}$, где n и m – параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу Леннарда-Джонса (ЛД)), σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 – параметры, парного потенциала, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j , и глубину потенциальной ямы соответственно. Здесь λ_{qp}^{ij} означает расстояние между парами частиц ij , находящихся в слое q и в слое p . Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{qp}^{iV} = \epsilon_{qp}^{Vj} = \epsilon_{qp}^{VV} = 0$.

Для неоднородных систем учет деформируемости решеточной структуры означает, что значения постоянной решеточной структуры становятся зависимыми от типа неоднородности (они обозначаются как $\lambda_{qp} \neq \text{const}$). Соответственно,

парциальные вклады в постоянную решетки λ_{qp}^{ij} от соседних пар молекул ij становятся зависимыми от типа узлов, в которых находятся взаимодействующие пары молекул; $\lambda_{qp} = \sum_{ij} \lambda_{qp}^{ij} \theta_{qp}^{ij}$. Или величины λ_{qp} являются средними по ансамблю решеток.

Полная энергия системы в большом каноническом ансамбле записывается следующим образом [31–34]

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i(\alpha) \gamma_f^i - \frac{1}{2} \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij} \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (2)$$

где величина $v_f^i(\alpha)$ есть эффективный одночастичный вклад компонента i (включая вакансии s) в энергию системы, обусловленный взаимодействием частицы сорта i с узлом решетки f ($1 \leq f \leq M$), или $v_q^i(\alpha) = -\beta^{-1} \ln(a_f^i(\alpha) P_i)$, P_i – парциальное давление компонента i в термостате, и отношении статсумм частиц, находящихся в решеточной системе и в термостате; $Q = \sum_{f,i} \exp(-\beta H(\{\gamma_f^i\}))$ – статистическая сумма системы, сумма для Q берется по всем узлам системы f и по всем состояниям занятости i ее узлов.

Состояния занятости узлов характеризуются локальными коэффициентами удерживания компонентов i на узле q (в адсорбции и абсорбции это локальные парциальные коэффициенты Генри) $a_q^i(\alpha) = \exp[\beta(v_q^i(\alpha) - v_q^s(\alpha))] = Q_q^i(\alpha) \beta \exp(\beta Q_q^i) / Q_i^0(\alpha)$, $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – константа Больцмана, T – температура, $Q_q(\alpha)^i$ и $Q_i^0(\alpha)$ – статистические суммы частицы i на узле q и молекулы i в газовой фазе (термостате), Q_q^i – энергия внешнего поля действующего на частицу i в узле q (в адсорбции это потенциал стенки).

Символ (α) означает учет влияния всех окружающих соседей центральной частицы i в узле слоя q на состояние центральной частицы [34, 35]. Здесь символ (α) отражает $\alpha \equiv k_{qp}^{ij}$, σ_{qp}^{ij} , как число k_{qp}^{ij} соседей разного сорта j , так и способ их расположения σ_{qp}^{ij} – выделяются неприводимые конфигурации [32, 35]. Чтобы упростить обозначения будем обозначать k_{qp}^{ij} , σ_{qp}^{ij} через $k_{qp}^{ij}(\sigma)$. Это означает, что из множества конфигураций по числам k_{qp}^{ij} дополнительно выделяются неприводимые конфигурации σ_{qp}^{ij} , так что $\sum_{\sigma_{qp}^{ij}} b(k_{qp}^{ij}, \sigma_{qp}^{ij}) = C_{z_{qp}}^{k_{qp}^{ij}}$, где $b(k_{qp}^{ij}, \sigma_{qp}^{ij})$ есть статистический вес неприводимой конфигурации, задава-

емой числами k_{qp}^{ij} и способом расположения σ_{qp}^{ij} . Для вакансии ($i = V$) $v_f^V = 0$.

Для разреженного газа любая статистическая сумма молекулы i обычно [34] записывается как $Q_q^i(\alpha) = Q_q^i(\alpha)_{\text{tran}} Q_q^i(\alpha)_{\text{rot}} Q_q^i(\alpha)_{\text{vib}}$. В плотных фазах указанное разделение вкладов требует учета влияния соседних молекул на каждый тип движения. Конкретный вид выражения этих статсумм приведен в работах [34, 36].

Локальные парциальные концентрации $\theta_q^i(P_i)$ компонентов i в узлах слоя q являются функциями от полной совокупности внешних парциальных давлений $\{P_i\}$, $1 \leq i \leq s_c$, и определяются при заданных парциальных давлениях $\{P_i\}$ из условия равенства химического потенциала между компонентом i в рассматриваемой решеточной системе ($1 \leq q \leq \kappa$) и термостатом. В нашей задаче они как функции давления $\{P_j\}$ имеют вид

$$\beta v_0 P_i = \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s, \quad \Lambda_q^i = \prod_{p=q-1}^{q+1} \sum_{k_{qp}^{i1}(\sigma)=0}^{z_{qp}(R)} \times \\ \times \sum_{k_{qp}^{i2}(\sigma)=0}^{z_{qp}(R)-k_{qp}^{i1}(\sigma)} \dots \sum_{k_{qp}^{is-1}(\sigma)=0}^{z_{qp}(R)-k_{qp}^{i*}(\sigma)} \frac{\theta_q^i(\mathbf{k}(\sigma), \{\lambda_{qp}\})}{Q_q^i(\mathbf{k}(\sigma), \{\lambda_{qp}\})}, \quad (3)$$

где Λ_q^i – локальная функция неидеальности, знак произведения по p относится к разным типам узлов внутри данной к.с. Здесь $k_{qp}^{i*}(\sigma) = \sum_{j=1}^{s-2} k_{qp}^{ij}(\sigma)$, $k_{qp}^{is}(\sigma) = z_{qp}(R) - \sum_{j=1}^{s-1} k_{qp}^{ij}(\sigma)$. Суммы по числам частиц первого $k_{qp}^{i1}(\sigma)$, второго $k_{qp}^{i2}(\sigma)$ и т.д. сортов внутри ближайшей к.с. последовательно меняются, обеспечивая полный перебор конфигураций на данной группе узлов $z_{qp}(R)$ – принадлежность $k_{qp}^{ij}(\sigma)$ к фиксированному значению радиуса R не подчеркивается для простоты явным образом.

Уравнение на парные ФР имеют вид

$$\beta v_0 P_i = \theta_{qp}^{ij*} \exp(-\varepsilon_{qp}^{ij*}) \times \\ \times \prod_{p=q-1}^{q+1} \sum_{k_{qp}^{i1}(\sigma)=0}^{z_{qp}^*} \dots \sum_{k_{qp}^{is-1}(\sigma)=0}^{z_{qp}^*-k_{qp}^{i*}(\sigma)} \frac{\theta_{qp}^{ij}(\mathbf{k}(\sigma) + 1, \{\lambda_{qp}\})}{Q_q^i(\mathbf{k}(\sigma) + 1, \{\lambda_{qp}\})} / \theta_{qp}^{sj*}, \quad (4)$$

где z_{qp}^* отвечает обычным значениям z_{qp} для всех пар, кроме пары, находящейся перед знаками произведений $p = p^*$ и $j = j^*$, для которой $z_{qp}^* = z_{qp} - 1$. Уменьшение числа узлов в группе связано с фиксацией частицы сорта $j = j^*$, поэтому все функции под интегралом имеют на одну частицу сорта $j = j^*$ больше, что для краткости обозначено как $\mathbf{k}(\sigma) + 1$. Число таких уравнений на парные функции распределений равно числу

независимых пар системы, подчиняющихся условиям нормировки.

Для замыкания системы уравнений необходимо сформулировать способ аппроксимации расчета функций $\theta_q^i(\mathbf{k}, \{\lambda_{qp}\})$ через унарные и парные ФР. Этот расчет может быть выполнен в разных приближениях. Для наглядности выпишем вид этих функций в КХП для бинарной смеси (индекс j принимает значения $j = 1, 2$ и вакансии) $\theta_q^i(\{k_{qp}^{ij}\}) = C_{z_{qp}}^{k_{qp}^{i1}, k_{qp}^{i2}} [t_{qp}^{ij}(\lambda_{qp}) \exp[-\beta \epsilon_{qp}^{ij}(\lambda_{qp})]]^{k_{qp}^{ij}}$, $C_{z_{qp}}^{k_{qp}^{i1}, k_{qp}^{i2}} = z_{qp}! / [k_{qp}^{i1}! k_{qp}^{i2}! k_{qp}^{is}!]$, где $C_{z_{qp}}^{k_{qp}^{i1}, k_{qp}^{i2}}$ есть число сочетаний, характеризующее статус конфигурации с заданным числом связей k_{qp}^{ij} (без детализации символа σ). Здесь $t_{qp}^{ij}(\lambda_{qp}) = \theta_{qp}^{ij}(\lambda_{qp}) / \theta_q^i$ – условная вероятность нахождения частицы сорта j на узле типа p рядом с частицей сорта i на узле типа q ; λ_{qp} – решеточный параметр равный расстоянию между узлами типа q и p . Если используется более точное описание с учетом вида σ (учет непрямых корреляции) между взаимодействующими молекулами, то числа сочетаний разбиваются на ряд подсумм по σ_{qp}^{ij} [32, 35], отражающих корреляционные вклады между молекулами из окружения α .

3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ПОВЕРХНОСТНОЕ И ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЯ

Выражение для свободной энергии Гельмгольца в слоевой сферической модели, нормированной на один узел системы из M узлов, запишется в КХП как

$$F_{\text{lat}}(R) = \sum_q F_q(R) \sum_{i=1}^{s_c} \theta_q^i \mu_q^i(\text{con} | R),$$

$$\mu_q^i(\text{con} | R) = v_q^i(\alpha) + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln [\hat{\theta}_{qp}^{ii} / (\theta_q^i \theta_p^i)],$$

где $2 \leq q \leq \kappa(R) - 1$ (величина κ также зависит от радиуса капли R). Для вакансий $v_q^s = 0$. Для плоской решетки все числа $N_q(R)$ одинаковые, и $F_q(R) = 1 / (\kappa - 2)$.

Здесь введены $\hat{\theta}_{qp}^{ii} = \theta_{qp}^{ii} \exp(-\beta \epsilon_{qp}^{ii})$ и локальные химические потенциалы как $\mu_q^i(\text{con} | R) = dF_{\text{lat}}(R) / dN_q^i |_{\{N_q^j, j \neq i\}}$ для компонента i , находящегося на узле с номером q в слоевой модели переходной области границы (здесь символ $\{N_q^i\}, j \neq i$, означает, что изменяются числа N_q^i и N_q на одно и

то же число dN_q^i при фиксированных числах остальных компонентов $N_q^j, 1 \leq j (\neq i) \leq s$), а также выражения для учета внутренних движений центральной молекулы (статистический вес конфигурации приведен в КХП):

$$v_q^i(\alpha) = \sum_{k_{fg}^{ij}(\sigma)} v_q^i(\{k_{fg}^{ij}(\sigma)\}) \Lambda_q^i(\{k_{fg}^{ij}(\sigma)\}),$$

$$\Lambda_f^i(\{k_{fg}^{ij}(\sigma)\}) = \prod_{j=1}^s [t_{fg}^{ij}(\lambda_{fg}^{ij})]^{k_{fg}^{ij}(\sigma)}.$$

Использование выражений для $v_q^i(\alpha)$ позволяет учесть в свободной энергии внутренние движения компонентов наряду с их межчастичными взаимодействиями.

В объеме раствора функция $\mu_q^i(\text{con})$ переходит в выражение для конфигурационного вклада химического потенциала μ_i компонента i и формула (5) для однородной системы переписывается как:

$$F_0 = M \sum_{i=1}^{s_c} \theta_i^i \mu_i(\text{con}), \quad \mu_i(\text{con}) = v_i(\alpha) + kT \ln \theta_i + kTz \ln [\hat{\theta}_{ii} / (\theta_i^2)] / 2.$$

Межфазное натяжение σ по Гиббсу определяется разностью свободных энергий приповерхностной области и свободной энергией в объеме раствора [1, 22]

$$\sigma(R)A = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \sum_{i=1}^{s_c} [\mu_q^i(\text{con} | R) - \mu_i] \theta_q^i. \quad (8)$$

Слева величина ПН есть функция от R через веса слоев, числа соседей в $\mu_q^i(\text{con} | R)$ и $\kappa(R)$, а площадь A считается единичной – ее явная зависимость от радиуса отражается через вес $F_p(R)$ реперного слоя ρ_e разделяющей поверхности.

$$B(R) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Gamma_i(R) = 0, \quad (9)$$

$$\Gamma_i(R) = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \left[\theta_q^i - \theta_\alpha^i \Big|_{q=1}^{q=\rho_e} - \theta_\beta^i \Big|_{q=\rho_e+1}^{q=\kappa} \right].$$

Здесь введено такое положение разделяющей поверхности (9) многокомпонентной смеси [1, 7–10], которое является аналогом эквимолекулярной поверхности в случае чистого вещества. Справа нижний и верхний пределы у функций $\theta_{\alpha,\beta}^i$ означают номера слоев, к которым относятся химические потенциалы μ_i сосуществующих фаз α и β .

Механическое равновесие. Производная свободной энергии Гельмгольца $dF_{\text{lat}} / dV_{\text{loc}} |_{T,N} = -P_{\text{loc}}$ по некоторому локальному объему V_{loc} дает локальное давление P_{loc} для любых фазовых состоя-

ний системы. Эти соотношения можно использовать для поиска локальных параметров решетки λ_{qp} с помощью микроскопического уравнения Гиббса–Дюгема [37]. Локальное давление через микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема в интегральной форме выражается как

$$P_q = \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_q} \sum_{i=1}^{s_q} \theta_q^i d(\mu_q^{is}) \quad [37],$$

где P_q – полное локальное механическое давление в ячейке слоя q , включающего в себя учет изменения объема вакансий за счет деформации ячейки q системы, и за счет изменения их числа при изотермическом обмене частицами с резервуаром термоста-та. В дифференциале $d(\mu_q^{is})$ присутствует разность конфигурационных составляющих локальных химических потенциалов $\mu_q^{is} = \mu_q^i(\text{con}) - \mu_q^s(\text{con})$. Более подробно см. работы [37, 38]. Требование [21, 22] о локальной механической стабильности молекул внутри монослоя q имеет вид:

$$\frac{F_{qp}^{ij} \partial \lambda_{qp}^{ij}}{S_{qp} \partial \lambda_{qp}} = -P_{qp}^{ij},$$

$$P_{qp}^{ij} = \beta^{-1} \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_q} \left[\Delta_{ij} \theta_q^i \frac{d(\ln(\theta_q^i / \theta_q^s))}{d\theta_q} + \frac{d \ln \hat{\Lambda}_q^i(\alpha) d\lambda_{qp}^{ij}}{d\lambda_{qp}^{ij} d\theta_q} \right] d\theta_q, \quad (10)$$

где $F_{qp}^{ij} = \partial F_{\text{lat}} / \partial \lambda_{qp}^{ij}$ и $\partial v_q = S_{qp} \partial \lambda_{qp}$, v_q – средний объем ячейки слоя q , который связан с параметрами решетки λ_{qp} как через $v_q = \gamma_s \prod_{\delta} \lambda_{q,\delta}$, $\lambda_{q,\delta} = [\lambda_{qq-1,\delta} + \lambda_{qq+1,\delta}] / 2$, символы $qq \pm 1$, δ относятся к соседним узлам в направлении $\delta = x, y, z$; величина S_{qp} – площадь ячейки слоя q к нормали вдоль связи qp . Введенные величины $\lambda_{qq\pm 1,\sigma}$ есть расстояния между парами узлов типа qp вдоль оси δ . Здесь перенормированная функция неидеальности $\hat{\Lambda}_q^i$ означает отношение величин из уравнения (3) $\hat{\Lambda}_q^i(\alpha) = \Lambda_q^i / a_q^i(\alpha)$, рассчитанная с учетом взаимодействий всех компонентов. Минимизация свободной энергии дает возможность определить величины параметров решеток λ_{qp} неоднородной системы.

В итоге, уравнения (10) формируют трехагрегатное уравнение состояния системы. Здесь приводится выражение для уравнения трехагрегатного состояния в общем виде [39] (оно относится и к неравновесному твердому телу обсуждаемого ниже).

Выражения для компонента тензора давления $P_{kn}(q)$ слоя q зависят от типа фазы:

твердого тела (число компонентов s_1)

$$P_{kn}(q) = - \frac{\lambda_{q_k p_n} \partial E_q}{\gamma_s v_q^0 \partial \lambda_{q_k p_n}},$$

$$E_q = \left\langle \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \sum_{i,j=1}^{s_p-1} \theta_{qp}^{ij} \varepsilon_{qp}^{ij} \right\rangle, \quad (11)$$

мобильной фазы (число компонентов s_2)

$$P_{kn}(q) = \frac{\theta_q k T q}{v_q^0} -$$

$$- \frac{1}{v_q^0} \left\langle \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \sum_{i,j=1}^{s_p-1} \theta_{q_k p}^{ij} r_{q_n p}^{ij} \frac{\partial \langle \varepsilon_{qp}^{ij}(r) \rangle_{\tau}}{\partial r_{q_k p}^{ij}} \right\rangle, \quad (12)$$

где $s_p = s_1$, если символ p относится к мобильной фазе, и $s_p = s_2$, если символ p относится к адсорбенту. Связь на границе между слоями твердой и мобильной фазами ($I_{\text{sol}} I_{\text{mob}}$) может иметь разное число компонентов и природу компонентов в слоях I_{sol} и I_{mob} .

Вид внутренней энергии E_q неявным образом связан с колебательным спектром $\omega(\{r_{qp}^{ij}\})$ для данного расположения частиц $\{r_{fg}^{ij}\}$, поэтому любая процедура варьирования расстояний между частицами требует пересчета колебательного спектра для разных расположений частиц. На больших временах, когда реализуется равновесное распределение частот (но не компонентов) твердого тела, т.е. реализуется изотермическое состояние колебательной подсистемы, следует учитывать локальный вклад колебаний в свободную энергию системы Гельмгольца: $\langle E_q \rangle_{\tau} \equiv E_q^{\text{lat}} + F_q^{\text{(vib)}}$.

Модель без вакансий. Если ограничиться учетом только основных реальных компонентов твердых и жидких систем (т.е. пренебречь присутствием вакансий [10, 40–44]), то число компонентов решеточной системы и число компонентов реальной системы совпадают $s = s_c$. В этом случае формулы (2)–(4) имеют иной смысл – в них сорт с индексом s относится к одному из компонентов смеси (преимущественно к растворителю), а не к вакансиям. Остальные выражения не меняются, и выражение (5) переписывается через локальные парциальные вклады M_q^i компонента i на узле тип q в виде [37]

$$F_{\text{lat}}(R) = \sum_q F_q(R) \sum_{i=1}^s \theta_q^i M_q^i(R),$$

$$M_q^i(R) = v_q^i(\alpha) + kT \ln \theta_q^i +$$

$$+ \frac{kT}{2} \sum_{r=1}^{R_{\text{lat}}} \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp}(r|R) \times \quad (13)$$

$$\times \ln[\hat{\theta}_{qp}^{ii}(r)\hat{\theta}_{qp}^{ik}(r)/(\theta_q^i)^2\hat{\theta}_{qp}^{ki}(r)],$$

где символ k относится к одному из компонентов смеси – опорный сорт частиц, $1 \leq k \leq s$, $k \neq i$, общий для смеси. В общем случае конкретный номер символа k не играет роли – этот выбор может быть обусловлен удобством решения задачи.

Функции $M_q^i(R)$, как и функции $\mu_q^i(\text{con}|R)$, содержат только конфигурационные вклады компонентов. В объеме системы функция $M_q^i(R)$ также переходит в выражение для конфигурационного вклада химического потенциала μ_i компонента i и формула (13) для однородной системы переходит в формулу (7).

В этом случае межфазное натяжение σ по Гиббсу запишется как

$$\sigma_{\text{ther}}(R)A = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{s-1} F_q(R) [M_q^i(R) - \mu_i], \tag{14}$$

$$B(R) = \sum_{i=1}^s \mu_i \Gamma_i(R) = 0,$$

где индекс i в формуле (14) относится к любому компоненту смеси, а выражение для $B(R)$ содержит s слагаемых вместо $(s - 1)$ и величина $\Gamma_i(R)$ совпадает с выражением (9).

Микрокристаллы. С термодинамической точки зрения рассмотрение равновесия пар–кристалл и пар–жидкость полностью эквивалентны [1, 20]. Однако на молекулярном уровне различие между жидкостью и кристаллом является качественным из-за [23, 45] наличия кристаллической решетки у твердого тела. В построенные выше уравнения для изотропной фазы жидкости необходимо учесть специфику: 1) Вместо сферической симметрии имеем плоские грани с малым числом индексов Миллера [23, 45, 46], формирующих равновесную форму кристалла. 2) Сильные потенциальные взаимодействия между компонентами кристалла уменьшают ширину приповерхностной области к по нормали. 3) С уменьшением размера микрокристалла увеличивается доля областей относящихся к ребрам и вершинам, т.е. увеличивается число типов узлов на наружных поверхностях граней кристалла, соответственно, эти различия передаются вглубь приповерхностной области к центральной части микрокристалла. 4) Вместо приведенной массы для расчета частот используется масса молекулы i . 5) Отсутствует поступательное движение атомов. Эта специфика связей в приповерхностной области меняет тип структурных параметров $z_{qp}(R)$ (1) на $z_{qp}(x, y)$, делая их зависящими не только от расстояния от центральной области, но и от координат (x, y) вдоль поверхности каждой из граней. Эти отличия приводят к увеличению числа типов центров в приповерхностных монослоях, что увели-

чивает размерность системы уравнений. В остальной система уравнений для локальных заполнений (3) и (4) сохраняет свою структуру.

В качестве примера выпишем выражения для функции неидеальности в КХП с учетом локальных частот. В уравнении (3) функция неидеальности переписывается как

$$\Lambda_q^i = \prod_{p=q-1}^{q+1} \sum_{k_{qp}^{i1}(\sigma)=0}^{z_{qp}(x,y)} \sum_{k_{qp}^{i2}(\sigma)=0}^{z_{qp}(x,y)-k_{qp}^{i1}(\sigma)} \dots \times \tag{15}$$

$$\times \sum_{k_{qp}^{is-1}(\sigma)=0}^{z_{qp}(x,y)-k_{qp}^{i1}(\sigma)} \prod_{j=1}^s \frac{C_{z_{qp}(x,y)}^{(k_{qp}^{ij}(\sigma))} \Gamma_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{fg}^{ij}) I^{k_{fg}^{ij}(\sigma)}}{Q_{q,\text{vib}}^i(\mathbf{k}(\sigma))},$$

где в выражении для числа сочетаний полиномиального распределения для s сортов $C_{z_{qp}(x,y)}^{(k_{qp}^{ij}(\sigma))} = z_{qp}(x, y)! / \prod_{j=1}^s k_{qp}^{ij}(\sigma)!$ нужно учесть наличие конкретных конфигураций α . Аналогично переписывается и правая часть для парных ФР (4).

Область трехагрегатного контакта и линейное натяжение. На молекулярном уровне важную роль играет возможность проведения расчета с помощью однотипных уравнений, обеспечивающих равнозначность всех входящих в них вкладов. Возможность МРГ рассматривать трехагрегатного уравнения состояния позволяет сформулировать процедуру расчета характеристик трехфазного контакта.

Выше построены выражения для свободной энергии двухфазной границы раздела фаз и/или агрегатных состояний. Такое же выражение может быть записано для свободной энергии полной системы F . Оно включает в себя объемные участки трехагрегатных систем F_δ , $\delta = \alpha, \beta, \gamma$, три попарные границы раздела между соседними граничными фазами с разными агрегатными состояниями $F_{\beta\chi}$, $\beta\chi = \alpha\beta, \alpha\gamma, \gamma\beta$, и трехагрегатную область $F_{\alpha\beta\gamma}$: $F = \sum_{\delta} F_\delta + \sum_{\beta\chi} F_{\beta\chi} + F_{\alpha\beta\gamma}$. Обозначим через $S_{\beta\chi}$, $\beta\chi = \alpha\beta, \alpha\gamma, \gamma\beta$, поверхности границы раздела между разными агрегатными состояниями, так что $F_{\beta\chi} = S_{\beta\chi} \sigma_{\beta\chi}$, где ПН $\sigma_{\beta\chi}$ на границах $\beta\chi$ выражаются выписанными выше формулами. Тогда область трехагрегатного контакта обладает избытком свободной энергии равной $F_{\alpha\beta\gamma} = F - \sum_{\delta} F_\delta - \sum_{\beta\chi} F_{\beta\chi}$. То есть сама величина избытка свободной энергии этой области определяется по аналогии с обычными ее избытками для двухфазных границ раздела.

Методика расчета величины $F_{\alpha\beta\gamma}$ для трехфазных систем описана ранее (например, в работе [10]). Формально, с математической точки зрения основным вопросом этой методики является нахождение уравнения на линии, к которой относится избыток свободной энергии области трех-

фазного контакта, и ее длина L , тогда $\sigma_{\alpha\beta\gamma} = F_{\alpha\beta\gamma}/L$. Использование в работе [10] потенциала большого канонического ансамбля связано с удобством учета химических потенциалов компонентов в поверхностных областях. (Эквивалентность этих построений с потенциалом Гельмгольца указана в [40].) Между собой три поверхностных натяжения трехфазной системы связаны через треугольник Неймана [10, 47]. Они отражают условие механического равновесия, относящееся к линиям пересечений поверхностей раздела: перемещение этих линий в пространстве может производиться независимо от других изменений и при равновесии, не должно сказываться на энергии системы. Для каждого элемента линии пересечения поверхностей натяжения это условие выражается равенством $\sum_k \sigma_k N_k = 0$, где dN_k – перемещение линии по k -й поверхности [1], или векторным равенством Неймана $\sum_k \sigma_k = 0$ [7, 47] в отсутствие влияния внешних полей.

Для строго равновесных трехагрегатных систем суть методики нахождения линейного натяжения полностью аналогична и ход построений сохраняется [11]. В случае, если одной из трех фаз является твердая фаза, то равенства Неймана для ПН приводят к уравнению Юнга при условии того, что твердое тело считается недеформируемым, но смачиваемым [10]. Однако условие недеформируемости соответствует неравновесности твердого тела, так как по временам релаксации механическая релаксация является наиболее быстрой из всех возможных изменений твердого тела [24, 25].

Учет реальных значений времен релаксаций в трехагрегатных системах позволяет, с одной стороны, упростить задачу описания трехфазного контакта за счет управляющего влияния поведения границы твердого тела (распределения в пространстве мобильных компонентов подстраиваются под пространственное распределение компонентов твердой фазы), а с другой стороны, расширить ее на очень широкий класс различных неравновесных состояний твердых тел. Оба указанных фактора вносят существенную роль в процесс нахождения линейного натяжения. Поэтому ниже сначала обсуждается использование МРГ для неравновесных состояний твердого тела, а затем на простейшем примере демонстрируется ход определения линии натяжения.

4. ТРЕХАГРЕГАТНЫЕ СИСТЕМЫ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Выделение трехагрегатных систем как важного класса из общего множества многофазных систем

связано с тем, что времена релаксации процессов переноса массы в твердых телах многократно превышают времена релаксации процессов переноса массы мобильных фаз. Это приводит к тому, что подавляющее число трехагрегатных состояний, связанных с наличием твердых тел являются неравновесными. Физической причиной их неравновесия является диффузионное торможение перераспределения компонентов в локальных объемах твердых тел. Эволюция таких процессов описывается кинетическими уравнениями диффузионного типа. Соответственно, и вся система в целом также является неравновесной. Большие различия во временах релаксации переноса массы в твердых и мобильных фазах приводят к тому, что распределения компонентов в мобильных фазах успевают подстраиваться под текущее состояние твердого тела. Наиболее широко известными такими системами с сильно развитой поверхностью раздела твердого тела являются адсорбционные системы [8, 9, 48–51]. В них также возможна реализация двумерных фазовых переходов разного рода, а также формирование пленок разной толщины [33].

В общем случае можно рассматривать более широкий круг ситуаций с частичным растворением компонентов мобильных фаз в твердых телах (процессы абсорбции), ситуации с частичным растворением компонентов твердого тела в жидких фазах, совместные частичные обмены компонентов разных фаз и т.д. При контакте мобильных фаз с твердыми телами у последних может меняться состояние поверхности и происходить не только их механическое возмущение, но и более глубокие изменения концентрационного профиля (поверхностная сегрегация соединений) или их структурная перестройка, и т.д. Все это осложняется в случае нанометровых дисперсных фаз, когда требуется более детальная интерпретация измеряемых характеристик за счет описания свойств границ раздела фаз и их ПН, которая в настоящее время проводится относительно редко.

Построенные выше уравнения для равновесного распределения компонентов в неоднородных системах при переходе к объемным однородным фазам дают уравнения, общие для трехфазных систем. Это достигается путем учета реальных свойств, присущих компонентам в этих фазах: внутренние движения компонентов (путем выделения эффективных одночастичных движений по аналогии с разреженными (газовыми) фазами [33, 35] и учета дальнего порядка в твердых телах [23, 45, 46]). Остальные статистические аспекты процедур усреднений в МРГ учитываются одинаковым образом, что и обеспечивает ее преимущества по сравнению со специфическими методами, ориентированными конкретно на свой-

ства одной из фаз: газовой, жидкой или твердой фазы.

Кинетическая теория. Кинетический подход отражает самое главное свойство равновесного состояния – его динамический характер. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах, и она применима для всех агрегатных состояний веществ [31–33, 52]. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации θ_q^i и парные функции θ_{qp}^{in} . Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных корреляторов записывается

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \theta_q^i &= \sum_{\alpha} P_q^i(\alpha) (U_q^i(\alpha), U_{qp}^{ij}(\alpha)), \\ \frac{d}{dt} \theta_{qp}^{ij} &= \sum_{\alpha} P_{qp}^{ij}(\alpha) (U_q^i(\alpha), U_{qp}^{ij}(\alpha)). \end{aligned} \quad (16)$$

Правые части уравнений (16) содержат вклады $P_q^i(\alpha)$ и $P_{qp}^{ij}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U_q^i(\alpha) = U_q^i(\alpha | \theta_q^i, \theta_{qp}^{in})$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа q , $U_{qp}^{ij}(\alpha) = U_{qp}^{ij}(\alpha | \theta_q^i, \theta_{qp}^{in})$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ на парах соседних узлов qp . Все скорости элементарных стадий $U_q^i(\alpha)$ и $U_{qp}^{ij}(\alpha)$ рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, выписанных в КХП учета межчастичного взаимодействия [31, 32, 53]. Они выражаются через функции θ_q^i , θ_{qp}^{in} . Свойства активированного комплекса в теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем зависят от взаимодействия между частицами в переходном и основном состояниях. Это требует, помимо знания величин ϵ_{ij} в основном состоянии, знание взаимодействий частиц в переходном состоянии ϵ_{ij}^* . Поэтому формулы для скоростей $U_f^i(\alpha)$ и $U_{qp}^{ij}(\alpha)$ зависят от энергии ϵ_{ij} и ϵ_{ij}^* [53]. Отличием данного построения является более детальный учет внутренних движений (через $a_q^i(\alpha)$) при расчете скоростей элементарных стадий [54].

Наличие парной функции θ_{ij} позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных функций распределения. Парные функции играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только обеспечивают описание влияния предыстории процесса в динамике, но и самосогласо-

ванность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии.

Неравновесные термодинамические потенциалы. Зная решение кинетических уравнений (16) относительно θ_f^i и θ_{fg}^{in} , в каждый момент времени можно рассчитать любые термодинамические функции, зависящие от них как от аргументов, в том числе и неравновесные термодинамические потенциалы. Обсудим этот вопрос на примере энергии Гельмгольца $F = E - TS$, где E – энергия и S – энтропия системы (аналогично для энергии Гиббса). Энергия и энтропия системы выражаются через указанные неравновесные функции (для простоты смотрим однородную систему) как [31, 32, 52]

$$\begin{aligned} E &= N \left\{ \sum_{i=1}^{s-1} \left[\theta_i \beta^{-1} \ln(a_i) + z \sum_{j=1}^{s-1} \epsilon_{ij} \theta_{ij} / 2 \right] \right\}, \\ S &= Nk \sum_{i=A}^s \left\{ \theta_i \ln(\theta_i) + \right. \\ &\left. + \frac{z}{2} \sum_{j=A}^s [\theta_{ij}(r) \ln \theta_{ij}(r) - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, выражения (17) дают запись для неравновесной энергии Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы. При наличии неравновесных состояний твердых тел, как указано в работе [53] в таких ситуациях можно говорить о неравновесных аналогах равновесных потенциалов контактирующих твердой и мобильных фаз. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные функции распределения (ФР) вне зависимости от состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе описания самих унарных и парных ФР. В равновесии унарные и парные ФР связаны уравнениями не содержащими время. (Так приведенные выше уравнения (3) и (4) дают между ними алгебраическую связь.) А в динамике унарные и парные ФР явным образом связаны кинетическими уравнениями через время (временной аргумент). Детальные уравнения диффузионного типа, описывающие процессы в твердотельных матрицах, были построены в работе [31, 32].

Материал данного раздела объясняет тот факт, которым обладают все уравнения для свободной энергии и ПН, выписанные выше в разделах 2 и 3. Они представляют собой выражения для расчета неравновесного ПН на границах в ходе эволюции твердого тела. (Полагают, что для контактирующих твердой и мобильных фаз поверхность раздела находится между этими фазами.) Процесс перераспределения компонентов описывается

уравнениями типа (16), а соответствующие значения унарных и парных ФР в каждый момент времени дают возможность найти значения ПН и ЛН.

5. МЕНИСК В ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЕ

В данном разделе рассмотрен простейший пример трехагрегатного контакта в виде мениска на границе пара и жидкости в щелевидной поре. Рассматривается пора шириной H монослоев с однородными стенками. Адсорбция молекул влияет на состояние микрокристаллов изменяя их колебательные и деформационные состояния. Потенциал стенок распространяется на мобильные фазы на некоторое расстояние q_{wall} . Величина

$$Q_q^i = -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{1}{V_q} \int_{r \in V_q} \exp(-\beta \phi_{is}(r)) dr \right\} = \sum_{h \in R(z_q)} 4\epsilon_{ish} \left(\left(\frac{\sigma_{ish}}{r_{Ash}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{ish}}{r_{Ash}} \right)^m \right)$$

входит в константу Генри (см. текст после формулы (2)) как энергия связи частицы i в узле q , где $\phi_{is}(r)$ – потенциал энергии связи частицы i со стенками поры [33, 49–51], второе равенство определяет энергию связи через дискретные вклады от атомов твердого тела $h(s)$ (символ $h \in R(z_q)$ эквивалентен символу $h \in z_q$). Наличие потенциального взаимодействия со стенкой меняет латеральный вклад в полную свободную энергию (5) в случае твердого адсорбата) и все частотные характеристики молекул (см. [34, 35]).

Щелевидные поры обычно предполагают бесконечную протяженность в направлении перпендикулярном к ее ширине, поэтому задача на распределение плотностей имеет двумерный характер. Геометрия системы предполагает наличие общей плоской границы между твердым телом и мобильными фазами (пара и жидкости). Каждая из границ трехагрегатной области обладает протяженным характером и состоит из монослоев κ_{lv} , κ_{sv} , κ_{sl} . Процедура расчета данного трехагрегатного контакта подробно описана в работе [33]. Предварительно находятся профили твердое–пар $\{\theta_{sv}\}$ и твердое–жидкость $\{\theta_{sl}\}$, включая значения κ_{sl} и κ_{sv} . Эти профили соответствуют фазовому разделению пар и жидкости внутри поры, заданной ширины H . Распределения с попарными границами пар–твердое и жидкость–твердое обсуждаются в работе [38].

Уравнения раздела 2 описывают профиль плотности пара и жидкости вдали от мениска (семейство монослоев расположено параллельно стенкам поры), а также полную двумерную область, включающую мениск, если ищется решение на двумерное распределение вещества между

указанными профилями $\{\theta_{sv}\}$ и $\{\theta_{sl}\}$. В этом случае получает двумерное распределение $\{\theta_{svl}\}$.

В узких порах область парожидкостного перехода, а следовательно, и форма поверхности натяжения имеет сложную форму [33, 55]. Они зависят от локальных равновесных распределений частиц адсорбата вдоль и поперек поры, зависящих, в свою очередь, от размера пор, температуры, материала стенок пор и от свойств адсорбата.

Определение локальных молекулярных распределений (3) позволяет рассчитать свободную энергию (5) в узких порах и, установив положение поверхности раздела фаз, определить ПН. В порах постоянного сечения будем рассматривать узлы h , находящиеся вдоль монослоя (оси) q решеточной структуры параллельной стенкам поры. Вдоль каждой оси переходная область имеет свою ширину, которая определяется как область ячеек, с плотностью, отличной от плотности пара или жидкости по обе стороны от поверхности натяжения. Процедура поиска положения поверхности натяжения состоит в поиске узла h^* переходной области вдоль оси q и его долей, относящихся к сосуществующим фазам. В результате, для каждой оси ширина переходной области разбивается на две части, относящиеся к сосуществующим паровой и жидкостной фазам: $\kappa_{vl}(q) = \kappa_{\text{vap}}(q) + \kappa_{\text{liq}}(q)$, где $\kappa_{\text{vap,liq}}(q)$ – ширина области, относящейся к паровой (жидкостной) фазе внутри переходной области.

Поиск положения поверхности натяжения основан на том принципе, что величина избыточной свободной энергии, рассчитанной внутри данной оси, удовлетворяет принципу аналогичному принципу выделения эквимолекулярной поверхности, с учетом переменного концентрационного профиля флюида вдоль оси q . При расчете локальной избыточной свободной энергии учитывается весь профиль локальных плотностей $\theta(q, h)$ вдоль каждой из осей решеточной структуры q , а также тот факт, что вдали от границы раздела локальные значения плотностей $\theta(q)$ и свободной энергии являются переменными по сечению поры. Это приводит к пространственной зависимости локальной величины ПН $\sigma_{vl}(q)$ [55]. При построении $S(q)$ локальной поверхности плоскости натяжения, относящейся к ячейке $h^*(q)$, в силу малости размеров ячейки и дискретности рассматриваемых величин плотности, свободной энергии и т.д., можно ограничиться кусочной аппроксимацией общей поверхности натяжения внутри каждой ячейки $h^*(q)$, находящейся на границе пар–жидкость.

Переход на линию натяжения. Для выделения области трехагрегатного контакта проводится анализ распределений локальных плотностей, получаемых на стадии расчета множества вели-

чин $\theta(q, h)$. Вне области $\theta(q, h)$ имеются попарные границы раздела пар–твердое и жидкость–твердое. Нахождение попарных ПН завершается расчетом области мениска и его ПН пар–жидкость. Иными словами, вся область окружающая мениск является областью трехагрегатного контакта.

Процедура выделения линии натяжения для данного простейшего трехагрегатного контакта сводится к нахождению двух точек пересечения между эквимолекулярной поверхностью границы пар–жидкость внутри поры и эквимолекулярной поверхности границы пар–твердое, симметрично расположенных по двум сторонам стенок щелевидной поры (в силу двумерной постановки задачи).

В качестве иллюстрации используем опубликованные ранее двумерные плотности в работах [33]. Здесь следует различать две ситуации: макроскопическое описание, обсуждаемое в разделе 3, и микроскопическое, указанное выше. Для макроскопического описания с соответствующим характерным размером поры, в ее центре реализуется плоская граница. Она продолжается к стенкам поры перпендикулярно ее поверхности. Пересечение двух разделяющих плоскостей определяет линию трехагрегатного натяжения. Ее координатой является точка пересечения на двумерной схеме линией параллельной плоскости стенки и линией, ей перпендикулярной. Величина $F_{\alpha\beta\gamma}$ здесь складывается из всех локальных вкладов, отвечающих искривлению мениска по мере его приближения к стенке поры, что собственно и определяет величину линейного натяжения $\sigma_{\alpha\beta\gamma} = F_{\alpha\beta\gamma}/L$, отнесенную на единицу длины линии по нормали к плоскости рисунка.

На микроскопическом уровне ситуация иная: выше указана методика нахождения величины ПН при условии сильного влияния поверхностного потенциала, поэтому построенная функция ПН (координата h) в зависимости от близости к стенке, определяет искривленную эквимолекулярную поверхность раздела пар–жидкость, которая пересекается (или сопрягается) с поверхностью раздела пар–твердое тело. Точка пересечения является точкой, к которой должно относиться трехагрегатное линейное натяжение. Длина этой линии L в точности совпадает с длиной линии в макроскопическом случае (это свойство геометрии задачи). Величина ПН пар–жидкость в этих условиях уменьшается и стремится к нулю [55], соответственно, и величина $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ также уменьшается и близка к нулю. Таким образом, в зависимости от уровня рассмотрения задачи ответ может быть разным. Отметим, что различие в контактных углах на макро- и микроуровнях является хорошо известным по литературе фактом [8, 11, 33].

Заключение. Построенные уравнения (раздел 2) для распределения компонентов смеси соизме-

римых размеров с учетом межчастичного взаимодействия и внутренних движений позволили сформулировать подход с единым микроскопическим описанием трехагрегатных систем и их границ раздела, включая линейное натяжение контактного угла. Подход изложен для простых геометрий (плоской и сферической). В то же время известно, что МРГ хорошо отражает шероховатые границы раздела фаз, и это позволяет расширять данный подход на реальные объекты [31–33]. Существование проблемы работы с шероховатыми поверхностями хорошо известно в литературе [8, 9, 11, 51].

Полученное различие для контактных углов на микро- и макроуровнях на самом простейшем примере мениска в щелевидной поре является типичным для самой задачи анализа контактных углов. Традиционно она решается на макроуровне [7–11]. Новый подход дает возможность такого же анализа на микроуровне. Данный тип задач не только важен для интерпретации задач равновесной адсорбции, но и для задач динамики адсорбционных процессов, так как межфазная граница пар–жидкость в порах может определять механизмы транспорта вещества в мезо- и макропористых материалах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
3. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М.-Л., 1947. 863 с.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Л. Основы физико-химического анализа. М., 1976. 503 с.
5. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
6. Киреев В. А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 773 с.
7. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
9. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
10. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
11. Шукин Е. Д., Перцев А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. С. 416.
12. Товбин Ю. К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
13. Русанов А. И. // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 704.
14. Cahn J. W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3367.

15. *Ebner C., Saam W.F.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 1486.
16. *Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanyenko D.V.* // Colloids Surf. A. 2004. V. 250. № 1–3. P. 263.
17. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1135
19. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 917.
20. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
21. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902
22. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
23. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. В печати.
25. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
26. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
27. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
28. *Lee T.D., Yang C.N.* // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
29. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
30. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
31. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
32. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твёрдое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
33. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с.
34. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
35. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
36. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9.
37. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
38. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
39. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
40. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
41. *Lane J.E.* // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
42. *Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А.* // Коллоидн. журнал. 1979. Т. 41. С. 1134.
43. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1983. Т. 45. № 4. С. 707.
44. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
45. *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1937. Т. 5. С. 627.
46. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Т. 1. М.: Наука, 1969. С. 234.
47. *Neumann F.E.* Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität (ed. Wangerin A.) Treuner, Leipzig. 1984. Kap. 6. S. 161.
48. *Грег К., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984.
49. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
50. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
51. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
52. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
53. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
54. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 929.
55. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.