

УДК 532

DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-29-32

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДОЙ СТЕНКОЙ

© Аграфонов Юрий Васильевич

доктор физико-математических наук, профессор,
Иркутский государственный университет
664003 г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1
E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

© Дамдинов Баир Батуевич

доктор физико-математических наук, доцент,
Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: bdamdinov@bsu.ru

© Цыдыпов Шулун Балдоржиевич

доктор технических наук, профессор,
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: shulun@bsu.ru

Работа посвящена рассмотрению классических молекулярных систем в рамках модели жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью. Приводится решение фундаментальной системой уравнений Орнштейна-Цернике. Показано как осуществляется граничный переход от аксиальной к сферической симметрии для разреженной молекулярной системы. Решение получено посредством разложения искомым функций в ряд по степеням плотности с точностью до линейных слагаемых.

Ключевые слова: жидкость; поверхность; твердое тело; взаимодействие; структура; моделирование; функции распределения.

Введение

Поверхностные силы в граничных слоях и тонких пленках классических молекулярных систем необходимо учитывать при описании различных физико-химических явлений, протекающих вблизи ограничивающей поверхности: адсорбция, смачивание, жидкости в наноразмерных полостях. В этом случае молекулярная система имеет аксиальную симметрию, для которой применима модель жидкости, граничащей с твердой идеально гладкой поверхностью.

Особенностью этой модели является необходимость учета граничного условия перехода от аксиальной к сферической симметрии вдали от ограничивающей поверхности. Отметим, что подобная идеология может быть применена для описания структурных характеристик метаматериалов. В работе мы рассматриваем классические молекулярные системы в рамках модели жидкости, граничащей с твердой поверхностью (стенкой).

Основные уравнения

Бесконечную зацепляющуюся систему уравнений ББГКИ для l -частичных функций распределения можно преобразовать в систему всего двух точных интегральных уравнений, называемую фундаментальной системой уравнений Орнштейна–Цернике (ОЦ) для одно- и двух-частичных функций распределения [1, 2, 5]

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \ln a, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int C_{13}^{(2)} h_{23} d(3).\end{aligned}\quad (1)$$

Эти функции описывают структуру и позволяют рассчитать термодинамические параметры вещества. Интегрирование ведется по координатам i -й частицы $d(i) \equiv dr_i$; n – плотность; $G_i = \exp(-\Phi_i/kT + \omega_i)$ – одночастичная функция распределения; Φ_i – потенциальная энергия частицы во внешнем поле; ω_i – одночастичный термический потенциал; a – коэффициент активности, определяемый из условия перехода к пространственно-однородной системе; $h_{ij} = [\exp(-\Phi_{ij}/kT + \Omega_{ij}) - 1]$ – парная корреляционная функция, связанная с двухчастичной функцией распределения соотношением $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$; Ω_{ij} – двухчастичный термический потенциал.

Для пространственно-однородных, изотропных систем (объемные жидкости) имеем $G_1(\vec{r}_1) \equiv 1$, $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G_{12}^{(0)}(r_{12})$. Структурные характеристики выражаются через функцию распределения $G_{12}^{(0)}(r_{12})$, зависящую от плотности. Пространственно-неоднородные системы (жидкость в контакте с твердой поверхностью) описываются двумя функциями распределения — $G_1(\vec{r}_1)$ и $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Граничным условием является переход вдали от ограничивающей поверхности к объемной жидкости. При решении системы уравнений (1) для функций G_1 и G_{12} используем следующую систему координат: начало отсчета совмещаем с центром частицы, соприкасающейся с поверхностью; ось z направляем по нормали: жидкость заполняет всё верхнее полупространство $z \geq 0$; нижнее полупространство $z < 0$ – недоступно для движения молекул. Такая пространственно-неоднородная система обладает аксиальной симметрией, в силу которой

$$\omega_1(z_1) \rightarrow 0, \quad G_1(z_1) \rightarrow 1, \quad G_{12}^{(0)}(r_{12}) = \lim_{\substack{z_1 \rightarrow \infty, z_2 \rightarrow \infty \\ r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \text{const}}} G_{12}(z_1, z_2, r_{12}) \quad (2)$$

где r_{12} – расстояние между центрами произвольной пары частиц; $z_i \geq 0$ – удаление каждой из i -ой частиц от поверхности [5].

Разреженные газы

Изменение ближнего порядка молекулярной системы, граничащей с твердой поверхностью, происходит при сколько угодно малых плотностях. Продемонстрируем это на примере разреженного газа: в этом случае одночастичный и двухчастичный термические потенциалы можно вычислять посредством разложения в степенной ряд по плотности [3,5]. Ограничимся разложением с точностью до первого порядка

$$\omega_1(z_1) = n\omega_1^{(1)}(z_1), \quad \omega_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n\omega_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (3)$$

Подставляя (5) в (1), получим выражения для коэффициентов разложения:

$$\omega_1^{(1)}(z_1) = \frac{\pi}{3}(z_1^3 - 3z_1 + 2)\theta(1 - z_1) \quad (4)$$

$$\omega_{12}^{(1)} = \left(\theta(1 - R_{12}^2) - \frac{1}{2}\theta(1 - (\Delta_1 + \Delta_2)^2 - R_{12}^2) \right) \omega_{12}^{(1)}(R_{12}), \quad (5)$$

где z_1, z_2 — расстояние от частиц до поверхности; $\Delta_1 = \frac{z_0}{\cos\varphi_{12}}$, $\Delta_2 = \frac{z_0}{\cos\varphi_{12}}$, $z_0 = \frac{z_1 + z_2}{2}$, φ_{12} — угол наклона радиус-вектора r_{12} к оси z , $R_{12} = \frac{r_{12}}{2}$, $\theta(Z)$ — функция Хэвисайда. Заметим, что

$$\omega_{12}^{(1)}(R_{12}) = \frac{2\pi}{3}(R_{12}^3 - 3R_{12} + 2) \quad (6)$$

есть двухчастичная функция распределения однородной жидкости вдали от ограничивающей поверхности [5]. Если устремить координаты z_1, z_2 к бесконечности, то $\omega_1^{(1)}(z_1)$ стремится к нулю, а $\omega_{12}^{(1)}$ стремится к своему сферически симметричному выражению $\omega_{12}^{(1)}(R_{12})\theta(1 - R_{12}^2)$.

Обсуждение результатов

Продемонстрировано как для разреженной молекулярной системы, граничащей с идеально гладкой поверхностью, осуществляется граничный переход от аксиальной к сферической симметрии. Используемое в литературе синглетное приближение [4, 5] связано с допущением, что твердая поверхность не вносит возмущения в двухчастичное распределение. В нашем подходе этот недостаток устранен: возмущение, вносимое твердой поверхностью в двухчастичное распределение, вычисляется по формуле (6). Аналогичным способом можно получить разложения с точностью до второго порядка, что соответствует газу средней плотности. Однако для жидкости [5] такой метод не приемлем и поэтому необходимо использовать аппроксимацию в область высоких плотностей, как это сделано в работе [5-7]. Упомянутый выше подход для описания структуры метаматериала был предложен в [8].

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №18-02-00523а и БГУ грант №16.8168.2017/БЧ.

Литература

1. Martynov G. A. The Ornstein-Zernike equation and critical phenomena in fluids // J. Chem. Phys. 2008. № 129. P. 244–509.
2. Мартынов Г. А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 328 с.
3. Аграфонов Ю. В. Радиальная функция распределения аморфных металлических лент // Современные металлические материалы и технологии СССТ-13: Труды 10-й междунар. науч.-техн. конф. (Санкт-Петербург, 25–29 июня 2013 г.). СПб., 2013. С. 453–458.
4. Tikhonov D. A., Kiselyov O. E., Martynov G. A., Sarkisov G. N. Singlet integral equation approachers in the statistical theory of surface phenomena in liquids // J. of Molecular Liquid. 1999. V. 82. P. 3–17.
5. Badmaev B. B., Dembelova T. S., Damdinov B.B. Shear viscoelastic properties of liquids and their boundary layers // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 104. P. 299–305.

6. Аграфонов Ю. В., Дамдинов Б. Б., Цыдыпов Ш. Б. Поверхностные явления в жидкостях // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. 2015. Вып. 3. С. 108–113.
7. Аграфонов Ю. В., Зеленцов Н. А., Меленчук И. А., Петрушин В. С., Петрушин И. С. Модификация синглетного приближения статистической теории поверхностных явлений // Научно-технические ведомости. 2010. № 2. С. 11–16.
8. Аграфонов Ю. В., Петрушин И. С., Дамдинов Б. Б., Цыдыпов Ш. Б. Влияние структуры граничного приповерхностного слоя адсорбированной вязкоупругой жидкости на электродинамические свойства метаматериала // IV Межд. конф. Лаплаз-2018. Лазерные, плазменные исследования и технологии: сборник науч. трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 32–33.

SIMULATION OF LIQUID STRUCTURE IN THE BORDER WITH A SOLID WALL

Yury V. Agrafov

Doctor of Physics and Mathematics, Professor
Irkutsk State University
1 Karla Marksa str., Irkutsk, 664003, Russia
E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

Bair B. Damdinov

Doctor of Physics and Mathematics, associate Professor
Buryat State University
24a Smolina str., Ulan-Ude, 670047, Russia,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: bdamdinov@bsu.ru

Shulun B. Tsydyпов

Doctor of Technical Sciences, Professor
Buryat State University
24a Smolina str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: shulun@bsu.ru

Paper is devoted to the classical molecular systems in the framework of a model of liquid bordering on a perfectly smooth solid surface. The solution of the fundamental system of the Ornstein–Zernike equations is given. It is shown that the rarefied molecular system can be described as a transition from the axial to the sphere symmetry. The solution is obtained by decomposition of the distribution functions in powers of the density up to linear terms.

Keywords: liquid; surface; solid; interaction; structure; simulation; distribution function.