

На правах рукописи

Аслямов Тимур Флюрович

**Термодинамика малых молекулярных систем с учетом
границ**

Специальность 01.04.02 —
«Теоретическая физика»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н
Динариев О.Ю.

Москва – 2015

Содержание

Введение	4
1 Обзор развития методов описания малых систем	9
1.1 Исследования общих свойств малых систем	9
1.1.1 Особенности малых систем	10
1.1.2 Примеры в наноматериалах	15
1.1.3 Термодинамические свойства	16
1.2 Применение методов моделирования	18
1.2.1 Атомные кластеры	19
1.2.2 Бимодальность	25
1.2.3 Критическое обсуждение	28
1.3 Метастабильная область в малых системах	30
1.3.1 Статистическая картина	35
1.3.2 Капельная модель	39
1.4 Заключение обзора проблемы	50
2 Взаимодействия малого числа частиц с поверхностью	53
2.1 Введение	53
2.2 Статистическая физика конечных систем	54
2.3 Термодинамические свойства конечных систем.	58
2.4 Взаимодействие малого числа молекул с поверхностью	59
2.4.1 Монослойная адсорбция, однокомпонентный случай	59
2.4.2 Численные результаты	62
2.4.3 Многокомпонентный случай	64
2.5 Заключение по задаче адсорбции малого числа молекул	65
3 Метастабильная область в малых системах с учетом границ	67
3.1 Введение	67
3.2 Ограничение на размер системы	68
3.3 Распределение полюсов	74
3.4 Вычисление статистической суммы	84
3.5 Численные результаты, сравнение с опубликованными данными . .	88
3.6 Заключение по метастабильной области в малой системе	90
4 Случай нескольких компонентов	92

4.1	Введение	92
4.2	Модель	92
4.3	Расчет для случая двух компонентов	95
4.4	Заключение по задаче о многокомпонентной смеси	96
	Заключение	97
	Приложение	100
	Список литературы	102

Введение

Актуальность темы

Область применения классической термодинамики соответствует равновесным состояниям систем многих частиц, для которых реализован переход к термодинамическому пределу: случай бесконечно большого объема и бесконечного числа частиц при их конечной плотности. В то же время, имеется проблема термодинамического описания систем, для которых переход к термодинамическому пределу невозможен или не представляет практического интереса. Для этой области научных исследований применяется термин «термодинамика малых систем». Подобные задачи возникают, например, в физической химии, биологии и в ядерной физике. Кроме того, в последнее время, все больший интерес вызывает проблема описания поведения газов и жидкостей в малых полостях или порах, что связано с разработкой месторождений углеводородов нетрадиционного типа.

Отметим основные отличия термодинамики малых систем от классической термодинамики. Во-первых, для статистической механики больших систем доказана асимптотическая эквивалентность различных ансамблей (микроканонического, канонического, большого канонического). Для малых систем такая эквивалентность не имеет места. Во-вторых, в классической термодинамике имеет место аддитивность термодинамических потенциалов по экстенсивным переменным, которая нарушается для малых систем. Соответственно, перестают действовать термодинамические соотношения, базирующиеся на свойстве однородности термодинамических потенциалов больших систем, например, конечные соотношения между разными потенциалами и соотношение Гиббса-Дюгема. В-третьих, как хорошо известно, в термодинамическом пределе исчезают флуктуации наблюдаемых величин. Наоборот, в малых системах роль флуктуаций может быть значительной. Наконец, в-четвертых, строгое определение фазовых переходов предполагает переход к бесконечной системе. Тем не менее, в малых системах могут наблюдаться ряд явлений, аналогичных переходу от однофазных состояний к многофазным, что требует определенного расширения соответствующих классических понятий.

Понимание этих особенностей позволяет определять системы, в которых ограничение на размер и отсутствие термодинамического предела проявляется наиболее сильно. Так описание системы с конечным числом молекул, с учетом взаимодействия с поверхностью, приводит к значительным отклонениям от классического результата. Следовательно, уточнение модели адсорбции на случай малых

систем является важной задачей моделирования процессов в нетрадиционных углеводородных месторождениях. В свою очередь, значительные флуктуации являются характерной особенностью малых систем. Следовательно, большой интерес представляет исследование метастабильной области в конечных системах. Полученные результаты, способны уточнить кривую равновесия и распределения по составам для метастабильной области в малых системах.

Эксперименты на данных масштабах чрезвычайно сложны, что приводит к острой нехватке экспериментальных данных. На данный момент большая часть результатов получена с помощью методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Однако, такие методы в отрыве от экспериментальных данных не могут обеспечить однозначную интерпретацию полученных результатов, а лишь демонстрируют некоторые эффекты. Таким образом, необходимо построение теории, в результате которой будет получена связь особенностей малых систем с экспериментально наблюдаемыми величинами.

Цель настоящей работы

Целью настоящей работы является расширение и модификация моделей взаимодействующих молекулярных систем с учетом влияния поверхности в случае конечного числа частиц. В качестве основных задач данного диссертационного исследования можно выделить:

Основные задачи работы

- Выявить эффекты малых систем, возникающие в природных резервуарах жидких и газообразных углеводородов с низкой проницаемостью.
- Разработать для малых систем методику расчетов и получить количественные оценки для отклонений от результатов классической термодинамики.
- Описать эффекты в малых системах при адсорбции, поведение в метастабильной области фазовой диаграммы для однокомпонентного и многокомпонентного случаев.

Научная новизна

- Впервые получены аналитический вид и количественные оценки эффектов малых систем для моделей взаимодействия газа со стенками горной породы

- Впервые предложена статистическая модель поведения смеси газ-жидкость в метастабильной области с учетом эффектов малой системы
- Впервые метод, используемый в ядерной физике для конечной системы нуклонов, обобщен на случай термодинамики малых молекулярных систем
- Впервые получено точное выражение для добавки к давлению системы газ-жидкость, возникающей в метастабильной области малой системы. Полученные выражения обладают характерными особенностями, обсуждавшимися ранее в литературе.
- Впервые найдены аппроксимации для термодинамических величин, позволяющие записать аналитические выражения для конечных систем
- Впервые получено решение для конечной многокомпонентной системы, для различных моделей смешивания

Защищаемые положения

1. Существует область физических условий, при которых требуется коррективировка классической термодинамики при описании свойств молекулярных систем
2. Адсорбции газа в малых порах описана с помощью методики основанной на общих принципах статистической физики и позволяющей учесть отклонения от условий термодинамического предела
3. Метод комплексных полюсов, предложенный ранее для конечных систем нуклонов, обобщен для описания термодинамики малых систем в метастабильной области «газ-жидкость»
4. Применяемый метод комплексных полюсов распространен на термодинамику многокомпонентных смесей в метастабильной области «газ-жидкость»

Практическая значимость

Важность полученных результатов обуславливается распространенностью малых систем в различных технических приложениях. Так развитие нанотехнологий

приводит к созданию и широкому использованию искусственных материалов, содержащих узкие капилляры и малые поры. С помощью разработанной теории могут быть уточнены уравнения состояния, термодинамические потенциалы веществ помещенных в ограниченный объем. Эти изменения влияют на свойства наноматериалов, такие как теплоемкость, проницаемость. Таким образом, модифицированная теория может быть применена интерпретации лабораторных экспериментов для изучения свойств новых материалов.

Другое применение связано с ростом интереса к разработке трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Характерной особенностью таких месторождений является низкая проницаемость пласта, обусловленная преобладанием пор и поровых каналов размерами от нескольких нанометров и до нескольких микрон. Результаты работы могут быть применимы для изучения процессов происходящих при добыче углеводородов из с микро-, нанопористостью. Основными приложениями разрабатываемой теории в данном случае будут поправки к оценке запасов, связанных с уточнением механизмов адсорбции и корректировкой расчета фазового равновесия в микро-, нанопорах

Личный вклад

В данной диссертации обобщены результаты, полученные автором лично или при активном его участии. В работах выполненных в соавторстве, научный вклад автора является решающим.

Достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечивается правильным проведением теоретических исследований с применением методов статистической физики, качественным согласием с данными экспериментов и моделирования, а также сопоставлением с результатами других, аналогичных исследований.

Апробация работы

По теме диссертации автором опубликовано 6 научных работ, из них 3 в журналах из перечня ВАК, 3 статьи в научных сборниках и трудах конференций. Результаты исследований докладывались на семинарах кафедры теоретической физики МФТИ, ИДГ РАН и в Московском научном центре Шлюмберже. На междуна-

родных конференциях Thermodynamic 2013 (Manchester, GB, 2013), EAGO (Сочи, 2012), российских научных конференциях в Московском Физико-Техническом Институте (2012, 2013). Всего было принято участие в 4 научных конференциях из них 2 международных. А также на научных семинарах: семинар кафедры теоретической физики МФТИ, семинар теоретического отдела им. Л.М. Бибермана (ОИВТ), семинар по теории твердого тела (теоретический отдел ФИАН), семинар теоретического отдела ИОФ РАН.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка использованной литературы из 141 наименований. Общий объем диссертации составляет 114 страниц, на которых размещено 12 рисунков.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Динариеву О.Ю., коллективу московского научно-исследовательского центра Шлюмберже (Руденко Д.В., Демьянов А.Ю., Иванов Е.Н., Сафонов С.С.) за помощь и поддержку в ходе работ по теме диссертации. Автор также признателен Турунтаеву С.Б. и коллективу Института Динамики Геосфер за экспертную оценку работы.

1 Обзор развития методов описания малых систем

1.1 Исследования общих свойств малых систем

Первые шаги для построения обобщения термодинамики, подходящего для описания конечных систем, были сделаны Хиллом в [1]. Именно он ввел термин «термодинамика малых систем» (ТМС). Классические результаты полученные в предположении термодинамического предела (ТП) содержатся в ТМС как частный случай. Свою цель Хилл видел в построении метода, который, главным образом, может быть применен к двум задачам. Во-первых, для анализа, классифицирования и сопоставления накопившихся экспериментальных данных в малых системах, например, таких как (невзаимодействующие) взвешенные частицы, жидкие капли, полимеры, макромолекулы (недостаточно большие чтобы быть рассмотренными как макросистемы), белки. В частности, было известно неклассическое свойство одномерной цепочки полимеров — зависимость интенсивных термодинамических свойств от степени полимеризации. Этот факт не укладывается в классическую термодинамику, так как интенсивные переменные не должны зависеть от размеров системы. Во-вторых, для подтверждения, моделирования и построения статистической модели конечных систем.

Хилл указал несколько групп экспериментов в которых можно ожидать отклонения от классического результата. Для этого измерения должны проводиться не над одной малой системой, а над большим набором малых систем. Например, сильно разбавленный (чтобы не было взаимодействия между частицами) раствор макромолекул, тогда каждая отдельная молекула рассматривается как малая система. Второй класс моделей это система частиц помещенная в резервуар, с которым она может обмениваться теплом, молекулами и т.д.. Для ТП в такой системе не учитываются поверхностные эффекты, взаимодействие система-резервуар, но они очень важны в конечном объеме. Также нужно отметить, что в процессе измерений не все переменные, которые в макросистеме меняются без ограничений, будут также неограниченны в изменениях для малой системы, например, объем всего газа и собственный объем молекулы.

Основа подхода Хилла заключается в рассмотрении вместо одной малой системы набора не взаимодействующих с друг другом малых систем. Естественно, что методы стандартной термодинамики можно применить к таким большим наборам малых систем, для которых макроскопические термодинамические функции прекрасно определены. Термодинамика одной малой системы не известна и включает

дополнительные зависимости от объема и количества частиц в системе. Поэтому отправной точкой для построения теории является классическая термодинамика, примененная к набору независимых малых систем, через введение, например, объема системы, количества частиц как дополнительных параметров. Таким образом, использование ансамбля малых систем позволяет начать исследование с хорошо известных задач статистической физики.

С помощью предложенной методики Хилл построил для ряда моделей статистическое описание, учитывающее особенности малых систем. А именно, он обратил внимание на то, что для макроскопической термодинамики интересны только средние значения наблюдаемых величин. Обычно, это действительно хорошее приближение так как флуктуации в таких задачах незначительны. Однако, ситуация меняется в случае малых систем, что приводит к необходимости учета в термодинамических уравнениях более высоких моментов. Таким образом, результатом должны стать термодинамические уравнения для малых систем, содержащие средние квадратичные отклонения экстенсивных параметров (например энергии). Усреднение производится по всему ансамблю, и это среднее совпадает с математическим ожиданием наблюдаемой величины. Чтобы определить усреднение по малой системе было предложено воспользоваться одним из основных постулатов статистической физики: среднее по времени для одной малой системы может быть определено как среднее по ансамблю малых систем.

1.1.1 Особенности малых систем

Особенности малых систем должны быть определяющим фактором при выборе моделей и методов их описания. Поэтому в первую очередь необходимо рассмотреть особенности присущие малым системам и их следствия.

Флуктуации Обычные термодинамические уравнения, описывающие макросистемы, связывают средние значения флуктуирующих экстенсивных величин. Действительно, практически всегда в случае ТП интересны только средние значения наблюдаемых так как именно они являются наиболее вероятными и величины флуктуаций незначительны по сравнению с ними. Для иллюстрации масштабов относительных флуктуаций в ТП можно использовать известное выражение [2]:

$$\frac{\left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2\right)^{1/2}}{N} \sim \frac{1}{N^{1/2}}$$

То есть для открытой системы, содержащей в среднем большое количество частиц N , их относительные флуктуации стремятся к нулю. Однако, из этой же формулы видно, что при рассмотрении малого количества частиц флуктуациями пренебрегать нельзя. Например, в работе [3] можно найти примеры систем, в которых при отсутствии ТП проявляются необычно большие флуктуации.

В первую очередь, так как большие флуктуации являются следствием размытости функции распределения, это не позволяет выделить некоторое наиболее вероятное состояние. У этого факта есть далеко идущие последствия. Действительно, в случае ТП наиболее вероятное состояние и есть искомое среднее наблюдаемое. Следовательно, в малой системе данное приближение не работает. В случае малых систем наличие флуктуаций приводит к необходимости учета всех возможных состояний системы. Также важно, что выражение для среднеквадратичного отклонения в ТП является асимптотическим, не учитывающим члены меньшего порядка по N . В случае малых систем, относительное отклонение должно содержать дополнительные слагаемые. Удобно использовать так называемый термодинамический коррекционный фактор (thermodynamic correction factor) Γ . Данный параметр был введен в работе [4] и определялся как $\Gamma = \partial \ln z / \partial \ln c$, где z — фугитивность, c — концентрация флюида. В этой работе изучалось поведение флюида в мезо- и микропорах с учетом влияния существенного влияния взаимодействия со стенками. Величина Γ^{-1} используется, например, как мера отклонений от идеальной адсорбции. Для открытой системы можно записать следующее выражение:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{N}$$

Очевидно, что в случае ТП фактор Γ_∞ является постоянной. При этом как было, например, показано в работе [5, 6] справедливо следующее выражение:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{C}{L}$$

где L — линейный размер системы, C — некоторая константа, знак которой определяется типом взаимодействия между молекулами. Так случай потенциала Ленарда-Джонса соответствует отрицательной константе C , а модель твердых сфер положительной.

Неэквивалентность ансамблей Статистическая физика применяется к изучению поведения систем, когда прямые вычисления методами классической механики неэффективны. Например, когда представляют интерес средние значе-

ния физических параметров, пробегающих в процессе эволюции много различных конфигураций. В таких случаях удобно перейти к вероятностному описанию и использовать плотность вероятности, определяющую распределение конфигураций системы в зависимости от термодинамических параметров. Однако, это все равно оставляет слишком большую свободу в выборе подходящих распределений. Решение заключается в том, что нам нужно рассмотреть только определенные, наиболее интересные системы. Так если система находится в равновесии, можно выписать соответствующие им функции распределения. Данные классы решений определяются с помощью канонических ансамблей [7, 8].

Нам достаточно рассмотреть три канонических ансамбля. Первый, **микроканонический ансамбль (МКА)** — соответствует абсолютно изолированной системе с постоянными значениями объема V , числа частиц N и энергии E . Плотность вероятности записывается с помощью дельта функции Дирака $\delta(\epsilon - E)$. Если система имеет энергию E с некоторой точностью ΔE , то обозначив количество микросостояний в данном интервале как γ получим, что плотность вероятности по энергиям: $\rho = 1/\gamma$

Замкнутой, но находящейся в равновесии, с окружающим ее термостатом, системе соответствует **канонический ансамбль (КА)**. То есть это система, в которой объем и количество частиц постоянны, а энергии может изменяться. Плотность вероятности нахождения системы в состоянии с энергией E , можно найти с помощью статистической суммы:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \exp\left(-\frac{E(p, q)}{T}\right) d^{3N}p d^{3N}q$$

где p, q — импульс и координаты частиц, а T — температура, окружающего систему резервуара. Здесь и далее постоянные Планка $h = 1$ и Больцмана $k = 1$ равные единице. Если система открытая, то есть может обмениваться частицами с окружающей средой, она соответствует **большому каноническому ансамблю (БКА)**. Статическая сумма будет включать химический потенциал частиц μ :

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} Q_N e^{\frac{\mu N}{T}}$$

Для каждого ансамбля можно определить соответствующий термодинамический потенциал. Энтропия для МКА $S = \ln \frac{1}{\gamma}$, свободная энергия в КА $F = -T \ln Q_N$ и потенциал Ландау в БКА $\Omega = \frac{PV}{T} = \ln \Xi$. Классическим результатом является эквивалентность ансамблей. В следствии этой эквивалентности существует

простая связь между термодинамическими потенциалами посредством преобразования Лежандра.

Продemonстрируем, что означает эквивалентность ансамблей на следующем примере. Рассмотрим макросистему из N молекул в объеме V помещенную в резервуар с температурой T . Теперь, рассмотрим схожую систему объемом V и температурой T , но обменивающуюся частицами с резервуаром. Тогда, если химический потенциал молекул μ выбран так, что среднее количество частиц в этой открытой системе $\bar{N}$ совпадет с N замкнутой системы, то все термодинамические свойства и потенциалы этих систем эквивалентны. Это пример эквивалентности КА и БКА для макросистем.

Предположение об эквивалентности ансамблей было сделано еще Гиббсом [9]. С тех времен было много попыток доказать эту общую теорему. В первую очередь успеха достигли в случае невзаимодействующих частиц, в 1943 году с помощью центральной предельной теоремы получил доказательство для классического идеального газа [10]. Для короткодействующих потенциалов существует доказательство только в ТП [11]. Доказательство основано на том, что при разбиении системы на подсистемы, вклад от границ в ТП уничтожается. В случае дальнедействующих потенциалов существуют примеры нарушения эквивалентности [12–14].

Однако, все существующие доказательства нельзя обобщить на случай конечных систем. Действительно, понимая малые системы как системы с линейным размером соизмеримым с диапазоном взаимодействия между частицами, возможно провести аналогию со случаем дальнего действия. В литературе существует много примеров, в которых нарушается соответствие между ансамблями в конечных системах [15–21].

Преобразование Лежандра В классической термодинамике существует очень удобный способ связать термодинамические потенциалы разных ансамблей, это преобразование Лежандра. В малых системах в общем случае необходимо использовать нелинейное интегральное преобразование, которое только в ТП переходит в преобразование Лежандра [22]. Строгое рассмотрение вопроса можно найти в [23]. Особенности малых систем, приводящие к этому эффекту, легко увидеть на примере вычисления энтропии МКА в КА.

Если энергию состояния рассматривать как непрерывную переменную, то ста-

тистическую сумму КА можно представить следующим интегралом:

$$Z_{\beta} = \int_0^{\infty} dE \exp(-\beta E) W(E)$$

где статистическую сумму МКА можно представить с помощью энтропии $S_E = \ln W(E)$. Тогда, если подынтегральная функция $f(E) = \exp(S_E - \beta E)$ имеет резкий пик в некоторой точке E^* , результат для интегрирования может быть получен как интеграл Гаусса около точки E^* (аппроксимация точкой перевала). Результат с точностью до множителя можно представить как:

$$\ln Z_{\beta} = -\beta F \approx S_{E^*} - \beta E^*$$

где использовано определение свободной энергии F . Таким образом, преобразование Лежандра справедливо только про наличии одного единственного выделенного состояния и незначительных флуктуациях около него. Это эквивалентно переходу к ТП, так как тогда в системе реализуется только одно единственное, наиболее вероятное состояние и относительные флуктуации стремятся к нулю. В малой системе в общем случае выделенного состояния не существует и необходимо учитывать все возможные реализации, что приводит к использованию интегрированию (суммированию) по всему диапазону состояний.

Аддитивность Одним из характерных свойств термодинамики протяженных систем является аддитивность термодинамических потенциалов, то есть однородность первого порядка относительно экстенсивных переменных. Однако, уже первое рассмотрение позволяет заключить, что данное свойства не распространяется на малые системы. Действительно в качестве примера можно рассмотреть объединение двух систем например в МКА. Пусть первая имеет энергию E_1 и соответствующую энтропию $S(E_1)$, тогда вторая $S(E_2)$. Но это еще не полная картина, так как между ними существует поверхность раздела с энтропией $S(E_1, E_2)$. Таким образом суммарная объединенная энтропия определяется как:

$$S(E_1 + E_2) = S(E_1) + S(E_2) + S(E_1, E_2)$$

Именно учет поверхностных эффектов в данном случае препятствует возникновению аддитивности. В ТП объемные члены будут расти как L^3 , где L — линейный размер, а поверхностный член как L^2 . Поэтому для достаточно больших систем условие аддитивности становится верным [24]. Неаддитивное описание термодинамики развивается в работах [25]. Также как и в параграфе, посвященном сравнению свойств в различных канонических ансамблях, здесь можно установить связь

нарушения аддитивности в малых системах и в задачах, описывающих дальное действие.

1.1.2 Примеры в наноматериалах

Все особенности малых систем взаимосвязаны между собой и каждое из них исчезает при использовании ТП [26]. Влияние этих особенностей могут быть обнаружено в широком классе задач, не только при идеализированных условиях теоретических моделей, но и в прямых наблюдениях поведения флюида в реальных пористых материалах. Например, существование нескольких возможных путей протекания адсорбции, что эквивалентно отсутствию единственного, наиболее выделенного состояния в функции распределения.

В последнее время исследование и разработка наноматериалов (материалов, содержащих поры, каналы наномасштабов) привлекает к себе все большее внимание. Это связано с их распространенностью во многих технологических приложениях [27]. Рост компьютерной мощности и использование более эффективных алгоритмов совместно с применением методов моделирования, основанных на теоретической базе классической и квантовой статистики, привели к резкому возрастанию возможностей моделирования на субатомном уровне. Методы компьютерного моделирования позволяют исследовать применимость макроскопических законов в случае малых, ограниченных систем. Данный раздел будет содержать некоторые результаты молекулярного моделирования в конечных системах [28]. Эти результаты будут рассмотрены с точки зрения особенностей малых систем, описанных выше.

Важный пример это исследование ограничений и модификаций уравнения Кельвина на случай малых мезо- и микропор. Уравнение Кельвина [29] связывает давление конденсации P_c в поре заданной ширины H с соответствующим давлением в объеме P_0

$$\frac{P_c}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\gamma}{RT\rho_l H}\right)$$

где γ — поверхностное натяжение газ-жидкость, R — газовая постоянная, ρ_l — молярная плотность жидкости. Записанное выше уравнение справедливо для плоского зазора и только в случае ТП. Очевидно, что для малых пор данные предположения не верны. Поэтому, в работах [30,31] обсуждаются нарушения уравнения Кельвина для малых пор. В качестве основных причин рассматриваются: (i) величина поверхностного натяжения и плотность жидкости отличаются от своих

объемных значений; (ii) само понятие "граница раздела между фазами" теряет смысл, а с ним и использование поверхностного натяжения. То же самое верно и для образования капель малого размера так, например, учет высокой кривизны и флуктуаций играют ключевую роль в определении коэффициента поверхностного натяжения [32]. В работах [33, 34] произведены численные оценки давления конденсации в порах. В углеродных порах отклонения от формулы Кельвина начинаются при ширине пор 50 нм, а для 8 нм классическое выражение совершенно неприменимо.

Еще одно интересное явление в пористых средах это — капиллярная конденсация, проявляющаяся как гистерезис на графике адсорбции, то есть кривые изотерм адсорбции и десорбции не сливаются в одну равновесную кривую [35]. Данное явление свидетельствует о существовании скачкообразного фазового перехода в пористой среде. Действительно, если на кривой адсорбции система находится в метастабильной области, то наличие гистерезиса свидетельствует, что при отрыве молекул от стенки во время десорбции затрачивается дополнительная энергия на преодоление дополнительного барьера между устойчивой фазой (жидкость) и метастабильной (газ). В случае нанопор у данного эффекта существует интересное дополнение. Для одних и тех же параметров кривая гистерезиса является не единственной. Моделирование в работах [36–38] показало наличие большего количества путей, связывающих точки на ветвях адсорбции и десорбции, проходящих через метастабильное состояние. Наличие данного многообразия ветвей было подтверждено экспериментально [39] для искусственно созданного пористого материала (Vycor glass).

Данные результаты в очередной раз свидетельствуют о распространенности эффектов малых систем в прикладных задачах. Также легко заметить, что все эти явления соотносятся с основными свойствами термодинамики малых системы, такими как влияние флуктуаций на границу раздела фаз и значение коэффициента поверхностного натяжения, а также проявление дополнительных метастабильных состояний, не наблюдающихся в ТП.

1.1.3 Термодинамические свойства

Понимая особенности малых систем, можно перейти к изучению их влияния на результаты термодинамического описания. Именно такую задачу выполняет формализм Хилла, в котором автором были учтены значительные флуктуации в малых системах. Рассмотрим подробнее его подход на примере описания системы

в БКА, то есть при фиксированных (μ, V, T) [40].

Здесь мы рассматриваем однокомпонентную систему в объеме V , взаимодействующую через обмен молекулами с химическим потенциалом μ с резервуаром температурой T . Если в объеме на данный момент давление p и находится N молекул то обычное термодинамическое выражение в этом случае имеет вид:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.1.1)$$

Как уже отмечалось выше для того чтобы избежать рассмотрения малых систем с неизвестной термодинамикой было предложено перейти к ансамблю K эквивалентных, различимых, независимых систем, которые определены с помощью набора μ, V, T . Положив $K \rightarrow \infty$, можно считать, что этот ансамбль есть макроскопическая система. Тогда, для ансамбля с фиксированным значением параметра K , можно написать следующее выражение аналогичное (1.1.1):

$$dE_t = TdS_t - pKdV + \mu dN_t \quad (1.1.2)$$

где индекс $t = \text{total}$ означает свойства всего ансамбля. Но если быть точным все термодинамические функции в выражении (1.1.2) имеют еще одну дополнительную зависимость, так, например, S_t зависит от стандартного набора E_t, V, N_t и дополнительной переменной K . Таким образом, более точное выражение (1.1.2) имеет вид:

$$dE_t = TdS_t - pKdV + \mu dN_t + XdK$$

Использував свойство линейности термодинамических потенциалов, можно получить следующее выражение:

$$E_t = TS_t + \mu N_t + XK$$

Удобно ввести новые переменные, являющиеся средними значениями рассматриваемого ансамбля:

$$E_t = K\bar{E}, N_t = K\bar{N}, S_t = K\bar{S}$$

Таким образом с помощью этих новых, усредненных по ансамблю величин мы можем перейти к рассмотрению малых систем. Введем новую величину имеющую смысл давления $-\hat{p}V = X$. Тем самым Хилл ввел новое "интегральное" давление, отличающееся от "дифференциального" давления p , и, вообще говоря эти значения отличаются. Однако, для макроскопических систем в ТП $\hat{p} = p$. Эти две величины можно связать с помощью следующего уравнения:

$$d(\hat{p}V) = SdT + p dV + \bar{N}d\mu \quad (1.1.3)$$

Анализ уравнения (1.1.3) позволил сделать вывод о структуре термодинамических потенциалов в малой системе:

$$S(V, T, \mu) = V s^{(0)}(\mu, T) + s^{(x)}(\mu, V, T), \quad \bar{N}(V, T, \mu) = V n^{(0)}(\mu, T) + n^{(x)}(\mu, V, T)$$

$$\bar{E} = V e^{(0)} + e^{(x)}, \quad \hat{p}V = p^{(0)}V + \hat{p}^{(x)}, \quad pV = p^{(0)}V + p^{(x)}$$

где индекс "0" соответствует интенсивным переменным в макроскопической системе, а "x = excess" добавочные выражения.

В дальнейшем построенный формализм, был расширен на случай различных наборов внешних параметров и применен к различным популярным статистическим моделям. В литературе [40] можно найти примеры: идеальный решеточный газ, решеточный газ Брегга-Уильямса, несжимаемые кристаллиты Эйнштейна. Для ряда других случаев уже были проведены расчеты термодинамических потенциалов при конечном объеме [41], которые согласовывались с результатами ТМС Хилла. Данный подход используется и в современных работах [42–45]

Таким образом, все проявления малых систем взаимосвязаны и могут быть характеризованы наличием больших флуктуаций. Также существует некоторая схожесть особенностей малых систем и случаев, соответствующих дальнедействующим потенциалам взаимодействия. Действительно, в случае малого объема корреляционная длина может быть соизмерима с линейным размером системы, что приближает этот случай к дальнедействующему потенциалу. Поэтому, естественным подходом является поиск особенностей малых систем именно в метастабильной области, так как увеличение корреляционной длины в области сосуществования двух фаз хорошо известный факт.

1.2 Применение методов моделирования

С помощью вышеописанного подхода, можно получить аналитические результаты только для достаточно простых моделей. Такие модели не могут дать корректное описание метастабильной области, в которой ожидаются наиболее интересные эффекты малых систем. Самый часто встречающийся способ преодолеть данную проблему это использование методов компьютерного моделирования, таких как молекулярная динамика (МД) и метод Монте-Карло (ММК). Однако, в случае малых систем данный подход осложнен тем, что практически отсутствуют экспериментальные данные. С учетом того, что компьютерное моделирование не в состоянии дать ответа о природе явления, весьма высока вероятность неверной

интерпретации результатов расчетов. Поэтому, в данном параграфе будет обсуждаться проявление малых систем, на примере которого можно сделать заключение о необходимости построения точного теоретического решения. Первые две части будут содержать результаты, полученные в основном с помощью методов моделирования. Они позволили сделать далеко идущие следствия, но при этом не раскрывали природу явления либо использовали не проверяемые, с помощью прямых экспериментов, факты. В завершающей части будут приведены примеры обсуждения и критики результатов экспериментов и моделирования.

1.2.1 Атомные кластеры

В 1970-ые годы при исследовании атомных кластеров конечного размера был обнаружен класс явлений стимулировавший развитие термодинамики малых систем. Речь идет об особенностях протекания фазового перехода в малых атомных кластерах. Изучение атомных кластеров позволяет углубить понимание фазовых переходов в макроскопических системах, и в тоже время, позволяет рассмотреть особенности малых систем. Важной причиной интереса к этой области является богатый опыт исследований, содержащий результаты моделирования, экспериментальных работ и некоторого количества теоретических разработок.

При достаточно низких температурах практически все атомные кластеры ведут себя, как твердая материя. Они состоят из атомов, которые колеблются почти гармонически с малой амплитудой около фиксированной точки. При высоких температурах многие типы кластеров проявляют свойства жидкой материи. Средне-квадратичное отклонение частиц растет линейно со временем с соответствующим хорошо определенным коэффициентом диффузии. Процесс фазового перехода в кластере связан с изменением в количестве степеней свободы на один атом при переходе из твердого состояния в жидкое. Для классического нанокластера количество степеней свободы изменяется от $6N$ кинетических и потенциальных степеней свободы в твердой фазе до $(6 + \Delta)N$ степеней в жидкости, где N - количество атомов в кластере. Дополнительные $N\Delta$ степеней свободы связаны, например, с наличием углового момента у атомов в жидкой фазе, тогда $\Delta = 2$. При макроскопическом описании, данное увеличение количества степеней свободы приводит к резкому увеличению в объеме фазового пространства.

Внимание привлекли результаты моделирования, указывающие на возникновение свойств жидкой фазы у кластеров конечного и даже малого размера. Начало положили исследования с помощью молекулярной динамики и метода Монте

Карло . Первоначальные результаты моделирования МД в широком диапазоне энергий для кластеров Аргона были получены в [46] и затем в [47]. Моделирование было выполнено на кластерах размерами от 15 до 429 атомов, авторы обнаружили, что при увеличении энергии в системе происходит переход из твердой материи в нетвердую, жидкообразную фазу. В работе [46] не был обнаружен скачкообразный переход и утверждалось, что изменения происходили плавно. Особый интерес представляет работа [48], в ней была обнаружена петля ван дер Ваальса на графике температуры от энергии. Авторы этот результат объяснили проявлением аналога фазового перехода 1-го рода. Подробный обзор ранних работ по моделированию можно найти в [49].

Первоначально возможности экспериментов были сильно ограничены и были посвящены только идентификации различных состояний внутри кластера. Так эксперименты [50–54] указывали на то, что могут существовать оба типа кластеров, кластеры с четкой структурой и аморфные. В работе [55] установили конечный диапазон температур, в котором одновременно сосуществуют жидкое и твердое состояние кластера. Последующие эксперименты не только указывали на сосуществование фаз, но и проводили исследование термодинамических свойств этих состояний. Отметим работу [56], где впервые использовались оптическое возбуждение для определения фазовых свойств и наблюдение изменения оптического отклика для кластеров натрия. В работе [57] были обнаружены признаки жидкой фазы внутри кластера, затем схожий эксперимент был проделан с кластерами разного размера [58]. Другим методом, позволяющим экспериментально исследовать фазовые переходы, является микрокалориметрия. В работе [59] смогли определить теплоту выделившуюся во время синтеза атомных кластеров различных элементов.

Первые попытки моделирования сталкивались только с чисто техническими проблемами, но в более поздних работах проявились и концептуальные проблемы. Результаты моделирования были получены для различных ансамблей, которые, вообще говоря, в малых системах неэквивалентны. Это приводило к разногласию в описании, например, таких ситуаций: 1) С помощью лазера, действующего на низкоэнергетичный кластер, передается кластеру узкий диапазон энергий — МКА; 2) Кластер, находящийся в равновесии с окружающим его инертным газом — КА, 3) Кластер, дополнительно, обменивается атомами с окружающим его паром — БКА. Авторы работы [60] одни из первых рассмотрели микроканоническую МД и канонический ММК и построили кривую равновесия с помощью которой проде-

монстрировали наличие двухфазной области, а также отметили систематическое различие между результатами МКА и КА. В работах [61, 62] разработан альтернативный метод, основанный на применении гистограмм ММК для вычисления напрямую энергий состояний, а значит и остальные термодинамические функции. Все численные результаты в целом подтверждали картину двух-состояний, в которой существует диапазон энергий такой, что внутри этого диапазона, рассматриваемый кластер может находиться как в твердом так и в жидком состоянии.

Параллельно с численными исследованиями велись разработки аналитических теорий. Так результаты моделирования подтвердили заключение ряда теоретических работ. В работах [63–65] была построена квантовая статистическая модель, включающая вклад слабых колебаний атомов в области твердой фазы и сильные колебания в жидкообразной фазе. Таким образом можно вычислить изменение энергии Гельмгольца при переходе между твердым и нетвердым режимом. В результате было показано существование минимума свободной энергии сразу для двух фаз, данный результат свидетельствует о наличии области сосуществования двух фаз. Позже, исходя из необходимости наличия теории для классических молекулярных систем, в работе [66] была рассмотрена модель образования кластеров, с использованием "капиллярного приближения". Такое рассмотрение привело к схожим результатам. Между локальными минимумами свободной энергии, которые соответствуют разным фазам существует барьер. Это совпадает с определением [67], жидкую и твердую фазу можно представить как группы с внутренней структурой разделенные относительно небольшим потенциальным барьером. Поэтому область сосуществования фаз определяется наличием флуктуаций, позволяющих преодолеть этот барьер. Фактически для определения области сосуществования в термодинамических функциях достаточно исследовать статистическую сумму в окрестностях условных экстремумов [68]. Рассмотрение условных экстремумов термодинамических потенциалов напрямую определяется параметрами системы, а значит зависит, в отсутствие ТП, от выбора ансамбля. В работе [69] провели поиск подходящего параметра порядка для того чтобы найти две точки минимума в свободной энергии. Наличие таких двух точек идентифицируется, как сосуществование двух фаз. Высота барьера между минимумами грубо пропорциональна количеству частиц, таким образом в ТП процесс перехода из одной фазы в другую происходит скачкообразно.

В результате этих исследований становится ясно, что возможен конечный диапазон энергий (или температур) внутри которого находятся одновременно две

фазы, но это может проявляться в двух, кажущихся разными ситуациях. Первая ситуация — это проявление свойств бимодального распределения в кратковременных усреднениях. Вторая ситуация — это наличие области сосуществования в термодинамических функциях, которая соответствует S-образным искривлениям или петле, как в случае ван дер Ваальса. Связь между двумя этими ситуациями долгое время была непонятна. К общему заключению пришли в работе [70], сформулировав в терминах петли ван дер Ваальса (S - образный участок на диаграмме уравнения состояния) необходимые условия на статистическое распределение при наличии двухфазной области, которые основаны на микроскопических свойствах системы.

Авторы [70] установили, что для двух сопряженных термодинамических величин, например, I - интенсивной и X - экстенсивной существует необходимое условие наличия S-образной петли на графике $I(X)$ в каноническом ансамбле с фиксированным значением $X = const$. Условием является существования у второй производной $\partial^2 \ln \rho(X) / \partial X^2$ где $\rho(X)$ распределение величины X в ансамбле с $I = const$. Это условие эквивалентно тому, что график $\ln \rho(X)$ будет иметь две точки перегиба, а значит область с отрицательной кривизной.

В простейшем случае однокомпонентной термодинамической системы, в следствие необходимого условия [70], впадина лежит между двумя точками перегиба (рисунок 1). Впадина на графике энтропии соответствует сосуществованию сразу двух фаз, эти состояния не стабильны в КА и не могут быть достигнуты равновесными методами. Однако, для конечных систем в МКА такая ситуация часто наблюдается, например, при моделировании методом Монте-Карло кластеров Ленард-Джонса. Качественное объяснение возможности разделения на фазы можно продемонстрировать на примере МКА и КА. В МКА полная энергия системы фиксирована, однако, если рассмотреть несколько кластеров, которые могут обмениваться энергией, ничто не запрещает перераспределения энергии внутри системы. Если изначально кластеры, например, находились на диаграмме между точками перегиба, тогда в силу высоких флуктуаций эта система может быть неустойчива, что приведет к перераспределению энергии между кластерами и часть кластеров будет иметь более высокую энергию, часть менее. То есть часть кластеров сместится к левой точке перегиба, остальные к правой. Таким же образом можно описать ситуацию МКА для одного кластера, теперь флуктуации приводят к перераспределению между кинетической и потенциальной энергией. Но так как рассматриваются эргодичные системы, различные перераспределения

проявляются только в кратковременных усреднениях. Таким образом, в данном контексте "сосуществование двух фаз" это не существование двух фаз, разделенных поверхностью, это скорее динамическое сосуществование неких газободобных, жидкоподобных и т.д. фаз. То есть сосуществование фаз в некотором диапазоне энергий означает существование вероятностей обнаружить в коротком измерении кластеры со свойствами различных фаз. Также становится понятно, что при переходе к КА ансамблю теряется ограничение на полную энергию системы и, значит, исчезают свойства малой системы.

Наличие участка с отрицательной кривизной приводит к появлению области, в которой теплоемкость системы отрицательна [71]. Общепринятым фактом является, то что при увеличении энергии в системе она нагревается. Однако, как впервые было показано в работах [72, 73] применительно к астрофизике, звезда или кластер звезд, получая энергию, могут охлаждаться. Также примеры отрицательной теплоемкости можно найти в других системах взаимодействующих с помощью дальнодействующего потенциала [61]. Данный эффект еще раз указывает на схожесть малых систем и систем с дальнодействием. В моделировании возникновение отрицательной теплоемкости является типичным для многих моделей таких как решеточный газ, модель Изинга и Поттса. Причина возникновения этой отрицательной величины в общем случае связана с возникновением дополнительной поверхности, имеющей собственную энергию, которая существенна в малой системе и незначительна в ТП [74, 75].

Подробно процесс фазового перехода в атомных кластерах разобран в работе [76]. В общем случае кластер может иметь много агрегатных состояний, однако, используемая авторами модель без ограничения общности рассматривает только два агрегатных состояния. То есть предполагается локальная стабильность и тепловое равновесие только для двух состояний: жидкого и твердого.

Для того чтобы разобраться в термодинамике описанных выше эффектов необходимо определить динамический характер сосуществования фаз. Характерное время установления равновесия между связанными атомами $\tau_{eq} \sim \frac{1}{\omega_D}$, где ω_D - частота Дебая. Для малых систем характерно наличие высокого энергетического барьера, разделяющего агрегатные состояния. В следствии чего, характерное время пребывания кластера в каждом агрегатном состоянии τ_{ag} много больше чем равновесное время: $\tau_{ag} \gg \tau_{eq}$. Как уже отмечалось ранее чаще всего сравниваются термодинамические свойства в каноническом и микроканоническом ансамблях. МКА соответствует отсутствию взаимодействия с внешней средой, что можно

описать с помощью введения характерного времени обмена энергией между кластером и резервуаром τ_{th} , для которого в данном случае справедливо: $\tau_{ag} \ll \tau_{th}$. Тогда характерное время наблюдения за системой в МКА можно определить как:

$$\tau_{ag} \ll \tau \ll \tau_{th} \quad (1.2.1)$$

Это соотношение на характерные времена и определяет обсуждаемые особенности кластеров. Действительно, за время порядка τ_{eq} устанавливается тепловое равновесие для колебательного движения атомов, и тепловое движение атомов характеризуется определенной температурой. В силу соотношения на величины характерных времена эта температура разная для двух агрегатных состояний изолированного кластера, которые обозначены как T_{sol} , T_{liq}

Фазовый переход, происходящий внутри кластера, обладает дополнительной особенностью, связанной с тем, что конфигурационные и осцилляционные степени свободы разделяются. Этот факт отражается на выражениях термодинамических потенциалов, записанных в окрестностях фазового перехода. Так, изменение энтропии системы разбивается на две части: $dS = dS_{th} + dS_{conf}$, так что первый член связан с колебаниями атомов (тепловые процессы), второй отвечает изменению в конфигурациях при переходе от твердого вещества к жидкости. Таким же образом можно разбить и внутреннюю энергию кластера:

$$E = E_{th} + E_{conf} = E_{th} + \Delta E w_{liq}$$

где w_{liq} вероятность нахождения в жидком состоянии, а энергия конфигурационного возбуждения не зависит от энергии возбуждения кластера. Тогда температура, соответствующая тепловому движению атомов, определяется из: $dE_{th} = T dS_{th}$. Также можно определить температуру для каждого агрегатного состояния:

$$\frac{1}{T_{sol}} = \frac{dS_{sol}}{dE_{th}}, \quad \frac{1}{T_{liq}} = \frac{dS_{liq}}{dE_{th}}, \quad \frac{1}{T} = \frac{w_{sol}}{T_{sol}} + \frac{w_{liq}}{T_{liq}}$$

Понимая связь между соотношениями на времена и появлением двух-температурного описания, можно перейти к сравнению поведения удельной теплоемкости в КА и МКА. Так, случай КА соответствует обратному к (1.2.1) соотношению $\tau_{ag} \gg \tau_{th}$. Это приводит к тому что температура кластера одинакова для обоих агрегатных состояний. В данном случае теплоемкость всегда больше нуля.

В случае изолированного кластера, как было описано выше, его калорические кривые аппроксимируются двумя параллельными линиями, и в данном случае можно получить две зависимости для теплоемкости кластера. В первом случае

теплоемкость положительная, а во втором может быть отрицательна. Как мы уже видели принципиально возможны оба случая.

При описанных условиях равновесие устанавливается при каждой новой энергии кластера, а каждое малое увеличение энергии вблизи температуры плавления расходуется частично на возбуждение теплового движения атомов и частично на конфигурационное возбуждение. Если новая малая порция передаваемой кластеру энергии индуцирует конфигурационное возбуждение, то как введенная в кластер энергия, так и небольшая часть тепловой энергии переходит на конфигурационную степень свободы. Следовательно, эффективная температура кластера, определяемая через среднюю кинетическую энергию на одну степень свободы, уменьшается при увеличении энергии кластера.

Таким образом, одной из особенностей кластеров является сосуществование фаз в области фазового перехода, так что переход от одного агрегатного состояния к другому происходит в некоторой области значений параметра возбуждения, тогда как в макроскопической системе этот переход происходит скачком. Динамическое сосуществование фаз в кластере приводит к появлению ряда его характерных свойств вблизи точки фазового перехода, в частности, теплоемкость изолированного кластера, которая выражается через его среднюю температуру, связанную с кинетической энергией атомов, может быть отрицательной в области фазового перехода. Это означает, что увеличение энергии возбуждения изолированного кластера индуцирует частичный переход его тепловой энергии в энергию конфигурационного возбуждения.

1.2.2 Бимодальность

Как хорошо известно, определяющая особенность фазового перехода в протяженной системе это наличие резкого, разрывного изменения в термодинамических потенциалах, описывающих поведение системы. В свою очередь эта особенность есть асимптотический эффект, имеющий место только при $N \rightarrow \infty$. Этот факт, например, показан в работе [11], в которой произведен точный математический анализ системы частиц конечного радиуса с достаточно быстро убывающим потенциалом взаимодействия. Для такой системы особенности исчезают при постоянном объеме и количестве частиц. Эти различия были проанализированы Хиллом [40] в терминах фазовых диаграмм малых систем при различных внешних условиях. Анализ основывается на двух-фазном приближении, суть которого состоит в предположении, что в области фазового перехода проявляются два раз-

личных состояния А или В, но никак не промежуточное. Тем самым в данной работе впервые была введена концепция бимодальности функции распределения. Это представление функции распределения $\rho(X)$ как суммы двух (или более) вкладов распределений центрированных на разных значениях X .

Основную идею использования бимодального распределения можно [77] продемонстрировать на примере вычисления средней энергии в КА [78]. Распределение вероятности в КА при температуре β имеет вид $P_\beta(E) = \exp(S(E) - \beta E - \ln Z_\beta)$. Если $P_\beta(E)$ имеет только одну особую точку (точку максимума), то как уже обсуждалось выше, можно воспользоваться седловым приближением для, которого среднее значение энергии в пределе совпадает с наиболее вероятным состоянием $\langle E \rangle = \bar{E}_\beta$. Условие на особую точку имеет следующий вид:

$$T^{-1} = \partial_E S(\bar{E}_\beta) \quad (1.2.2)$$

Таким образом, в данной ситуации, микроканоническая температура $T(\bar{E})$ в точности совпадает канонической температурой $\beta^{-1} = T(\langle E \rangle)$

Ситуация становится гораздо интереснее если рассмотреть случай бимодальной функции распределения P_β . Бимодальная форма характеризуется двумя точками максимума $\bar{E}_\beta^{(1)}$, $\bar{E}_\beta^{(2)}$, которые можно связать с двумя разными фазами, и одной точкой минимума $\bar{E}_\beta^{(0)}$. Это три решения уравнения (1.2.2). В этом случае нельзя использовать аппроксимации около точки максимума, но всегда справедливо следующее выражение: $\rho_\beta = m_\beta^{(1)} \rho_\beta^{(1)} + m_\beta^{(2)} \rho_\beta^{(2)}$, где $\rho_\beta^{(i)}$ мономодальное распределение с пиком расположенном в точке $\bar{E}_\beta^{(i)}$. Тогда среднюю энергию в КА ансамбле можно записать как:

$$\langle E \rangle_\beta = \bar{m}_\beta^{(1)} \bar{E}_\beta^{(1)} + \bar{m}_\beta^{(2)} \bar{E}_\beta^{(2)}$$

где $\bar{m}_\beta^{(i)} \simeq m_\beta^{(i)}$ новые веса, монотонно меняющиеся с изменением температуры. Таким образом, только одно значение величины средней энергии соответствует заданной температуре. Следовательно, средняя энергия канонического ансамбля будет изменяться монотонно. Теперь, если взамен усредненного значения рассмотреть наиболее вероятное значение энергии $\bar{E}_\beta$ для заданной температуры, можно убедиться в наличии немонотонности. Действительно, до некоторого момента β_t , в котором вероятностные веса равны, калорическая кривая ведет себя монотонно, но потом происходит скачок с более низкого значения энергии к высокому. Такое непривычное для КА ансамбля рассмотрение близко к МКА, для которого также возможно применение бимодальности. Так как полная энергия фиксирована, в качестве параметра порядка используется кинетическая энергия. Если

функция распределения является бимодальной, то есть обладает двумя точками максимума, уравнение на эти особые точки $T^{-1} = \partial_E S(\bar{E}_\beta)$ имеет больше одного решения. Следовательно, калорическая кривая в МКА немонотонна. Таким образом, ансамбли неэквивалентны, микроканоническая температура отличается от канонической. В конечной системе в КА, среднее значение энергии с изменением температуры меняется гладко, в то время как наиболее вероятное значение изменяется скачкообразно.

Идея использовать бимодальность для обобщения понятия фазового перехода на малые системы получила большое развитие. Наибольшего успеха добились в работе [79], в которой авторы изучали связь между двумя определениями фазового перехода первого рода — первое базируется на явлении вогнутости энтропии в МКА, а второе на распределении нулей статистической суммы. Анализ нулей статистической суммы служит мощным методом для описания и классификации фазовых переходов, примеры можно найти в работах [80, 81]. В случае КА точки фазового перехода можно определить через нули статистической суммы, используя теорему Янга-Ли [82]. Единственный способ получить неаналитическое поведение свободной энергии КА $F(\beta) = -\lim_{N \rightarrow \infty} T \ln Q_N(\beta)$ или ее производных это рассмотреть распределение нулей статистической суммы КА $Q_N(\beta)$ на комплексной плоскости $\beta \in \mathbb{C}$ в пределе $N \rightarrow \infty$. В частности, для случая фазового перехода первого рода известно, что при $N \rightarrow \infty$ нули $Q_N(\beta)$ скапливаются в окрестности некоторого положительного значения β_c и в этой окрестности нули расположены параллельно мнимой оси. Таким образом, этот результат приводит к тому, что фазовый переход происходит в термодинамическом пределе, когда нули статистической суммы распределены согласно условию Янга-Ли. Именно этим результатом воспользовались в работе [79] показав, что если статистическая сумма обладает бимодальностью, то ее нули будут соответствовать условию Янга-Ли и наоборот. Нужно отметить, что о том, что бимодальность приводит к распределению нулей Янга-Ли было известно еще Ли. А в работе [79] было объявлено о наличии совершенно нового результата, обратной связи распределения нулей Янга-Ли и бимодальности. Тем самым бимодальность может быть объявлена необходимым и достаточным условием фазового перехода и использоваться в качестве определения.

Описанные выше работы и результаты можно объединить в отдельный метод, который исследует тепловые кривые в поисках плато и разрывов, возможно, связанных с фазовыми переходами. Область сосуществования для малых систем

определяется, как наличие диапазона с отрицательной теплоемкостью, проявляющегося в следствии флуктуаций. Как можно было увидеть проявление отрицательной теплоемкости действительно наблюдалось в экспериментах и моделировании. Далее, поиски природы возникновения области разделения фаз в малой системе привели к формулировке необходимого условия в терминах бимодальности функции распределения.

1.2.3 Критическое обсуждение

Описанные выше результаты часто подвергаются критике. В первую очередь критикуют главный результат применения бимодальности — ее прямую связь с фазовым переходом как в ТП, так и в малой системе [79, 83].

Например, в работе [84] обсуждается эквивалентность определений фазового перехода. Был предложен пример системы, в которой заведомо отсутствуют свойства бимодальности, но выполнены условия Янга-Ли для фазового перехода первого рода. Было показано, что подходящее распределение особенностей на комплексной плоскости, соответствующее фазовому переходу, может быть реализовано для выпуклой функции распределения. Может быть реализована обратная ситуация, в которой бимодальность возникает не по причине фазового перехода. В работах [85] представлено два примера наличия в системе свойств бимодальности без проявления фазового перехода. В первом примере бимодальность возникает в бесконечной системе при температуре выше критической из-за наличия отрицательного коэффициента поверхностного натяжения. Второй пример соответствует решению задачи мультифрагментации ядра в конечной системе. Во втором примере бимодальность явно показана для аналога газовой фазы в малой системе. Аналогичные результаты получены в [86]. Таким образом, нельзя считать, что бимодальность является необходимым условием возникновения области сосуществования различных фаз. Учитывая, что бимодальность невозможно наблюдать с помощью прямых измерений, критика бимодальности приводит к вопросу о природе области с отрицательной кривизной энтропии в МКА. Действительно, как вскоре было отмечено [87, 88], результаты экспериментов для построения калорических кривых сильно зависят от неизвестных условий на давление-объем (постоянное давление, постоянный объем).

Также показательна следующая дискуссия между тремя группами физиков, начавшаяся в 2007 году на страницах журнала EPL. Катализатором споров выступила работа [89], в которой был поставлен под вопрос особый смысл отрицатель-

ной теплоемкости в нанокластерах. В данной работе утверждалось, что появление области с отрицательной теплоемкостью есть артефакт применения формализма равновесной термодинамики к заведомо неравновесным метастабильным системам. Авторы привели простую статистическую модель, соответствующую фазовому переходу твердое вещество-жидкость, для которой отрицательная теплоемкость возникает только при неверном вычислении статистической суммы. Также ими был рассмотрен ряд работ, указывающих на существование равновесных систем с отрицательной теплоемкостью. Данное рассмотрение привело их к тому, что у результатов может быть объяснение, не требующее наличия отрицательной теплоемкости. На критику ответили две группы ученых [90], [91], указав на неверное описание МКА. Также они привели примеры систем, в которых моделирование проводилось с учетом описанных в [89] эффектов, но отрицательная теплоемкость проявлялась. Полученные ответы не смогли убедить первую группу, поэтому они привели дополнительные аргументы в следующих работах [92], [93]. Такое развитие событий вызывает вопросы к методике, основанной на исследовании калорических кривых, и способствует развитию теорий, основанных на анализе статистической модели системы.

Исследование поведения конечных атомных кластеров в окрестностях особой точки помогло ответить на многие вопросы, но в то же некоторые выводы были поспешными. Так мы в очередной раз увидели проявление малых систем в огромных флуктуациях, неэквивалентности ансамблей и отсутствии наиболее вероятного состояния. Но методы компьютерного моделирования не смогли показать полную картину того, как эти особенности связаны с наблюдаемыми термодинамическими параметрами. Альтернативное же направление, использующее понятие бимодальности также не может претендовать на полное описание, так как функция распределения не является напрямую измеряемой величиной. Таким образом, становится очевидно, для решения данной задачи необходимо построение теории включающей точное решение, полученное методами статистической физики без использования следствий ТП. Количество моделей, хотя бы качественно описывающих метастабильную область и допускающих точное решение даже в условиях, ТП невелико [94], не говоря о решении в конечной системе. Подходящий кандидат был найден в ядерной физике, именно этой модели будет посвящен следующий параграф.

1.3 Метастабильная область в малых системах

Как можно было увидеть в предыдущем параграфе, за почти 30 лет моделирования конечных кластеров возникла иллюзия, что теоретическая основа проста и понятна. Более того, казалось, что нужны только данные и численные модели, которые будут описывать их. Такой подход успешно практиковался, как это было отмечено выше. Однако, этот путь привел к тому, что понимание природы явлений несколько не улучшилось. Причиной тому то, что моделирование на этом уровне не обеспечивает нас никакими доказательствами, в лучшем случае лишь демонстрирует что-то. Поэтому, необходим альтернативный подход, учитывающий особенности малых систем, и позволяющий построить обобщение на основе хорошо известных моделей. В качестве базиса, например, можно выбрать модели допускающие точное решение или приближение среднего поля. Близкая методика была использована в работах [95, 96], где приближение среднего поля применяется к конечным системам. Реальные молекулы представляются кластерами частиц, которые описываются моделью Изинга. Если рассмотреть эти кластеры в приближении среднего поля, можно получить выражение для статистической суммы реального газа в КА. При вычислении явного выражения статистической суммы в БКА получаются различные результаты для ТП и случая кластеров конечного размера. Таким образом, можно убедиться, что данный подход приводит к корректным результатам и позволяет определить природу отклонений в термодинамических параметрах.

Для поиска подходящего кандидата на роль такой модели в очередной раз обратимся к исследованиям в области ядерной физики. Статистическая теория одновременного испускания нескольких легких фрагментов была впервые предложена в 1981 [97]. Авторы рассчитали статистическую сумму БКА для распада большого, заряженного ядра на несколько легких фрагментов, с зарядом гораздо меньшим первоначального. Преимущество этой теории было в реализации сильного упрощения: вероятность того, что система разобьется на несколько кусков, определялась как БКА приближение произведения однофрагментных вероятностей. Позже была разработана микроканоническая модель, которая уже была похожа на финальную версию Копенгагенской модели мультифрагментации. Конечная теория появилась в следствии совместной работы групп из Копенгагена и Москвы [98]. Они считали, что система достигает полного равновесия и равномерно заполняет все допустимое фазовое пространство. Рассматривается большой и произвольный набор различных конфигураций фрагментов, каждая

конфигурация имеет свой статистический вес, определяемый числом возможных вариантов распада первоначального ядра на фрагменты. В данной модели сохраняется только среднее значение полной энергии, так что она соответствует КА. Гроссом [18] был произведен общий анализ термодинамики конечного количества взаимодействующих частиц в МКА. Целью было исследование топологии допустимого фазового пространства N -частиц (тел). Именно топологией фазового пространства определяется будет система единым целым или разобьется на фрагменты. В случае разбиения на куски, конечная система теряет однородность и возникают флуктуации плотности или структуры. В конечной системе вклад статистической суммы, учитывающей все возможные фрагментации достаточно заметен. Мультифрагментация естественным образом возникает при таком рассмотрении и является новым способом структурного трансформирования для малых систем, взаимодействующих частиц. Действительно, малая система имеет новые дополнительные степени свободы, отсутствующие в бесконечных системах. Это, например, проявляется в существовании нестабильных фрагментов, которые не могут существовать в ТП.

Успехи теории мультифрагментации являются мотивирующим фактом для того, чтобы перенести ее общие результаты на молекулярные системы. В малой системе атомные кластера могут принимать неравновесные в ТП возбужденные формы, которые необходимо учитывать в конечном объеме. Аналогично, газ взаимодействующих молекул в ТП обладает одной единственной конфигурацией, но при существовании ограничений на количество частиц можно ожидать появление дополнительных менее вероятных конфигураций. Действительно, статистическая модель фрагментации ядер принадлежит широкому классу капельных моделей, среди которых, например, можно отметить капельную модель Фишера [99], успешно применяемую для описания метастабильной области реальных газов. Далее в данной главе будет достаточно кратко обсуждаться построение статистической модели взаимодействующих молекул.

Взаимодействия между частицами считается хорошо известным и описывается, например, формулой Ленарда Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right]$$

где r — расстояние между центрами молекул, ϵ — глубина потенциальной ямы, d — расстояние на котором энергия взаимодействия становится незначительной. Молекулы, взаимодействующие с помощью подобного короткодействующего по-

тенциала, объединяются в группы, образуя кластеры некоторой геометрической формы, что является аналогией фрагментации в ядерной физике. Первоначальной нашей задачей является определение того как выглядит наиболее вероятная конфигурации взаимодействующих молекул в метастабильной области, где поведение реального газа можно наглядно продемонстрировать с помощью процесса нуклеации.

Классическая теория гомогенной нуклеации (КТН) была разработана [100–103] для описания процесса устойчивого образования зародышей новой фазы в однородной исходной фазе. Флуктуации в первоначальной, метастабильной фазе, состоящей из мономолекул, приводят к образованию кластеров различных форм и размеров. Энергия необходимая для их образования ΔG_k зависит от количества молекул и определяет распределение кластеров заданного размера:

$$n_k \sim \exp \left(-\frac{\Delta G_k}{T} \right)$$

где n_k — количество кластеров размером k , T — температура в системе. Модель нуклеации включает в себя возможность фазового перехода из метастабильного состояния в новое устойчивое состояние. Каждый кластер окружен газом одиноких молекул, и следовательно, из этого газа молекулы могут высаживаться на кластер, также, и в обратную сторону, кластер может испускать молекулы. С ростом флуктуаций образуются кластеры для которых увеличение размера более выгодно, что приводит к неограниченному росту новой фазы. Переходная точка k^* соответствует экстремуму энергии образования $\partial_k \Delta G_k = 0$. Таким образом, кластеры размером меньше чем k^* исчезают, а больше превращаются в новую устойчивую фазу. Это качественная картина того как происходит процесс фазового перехода газ-жидкость [104]. Для получения количественных результатов существует два подхода, во-первых, можно построить кинетику процесса и получить наблюдаемую скорость изменения размеров кластеров. В общем случае это, конечно, не решаемая задача, но можно сделать предположение о режиме процесса, например, стационарный или с постоянной скоростью. Во-вторых, термодинамические свойства системы можно получить из статистической картины, но для этого нужно знать энергию одного кластера. Для преодоления этой трудности используется предположение о форме капли, ниже будет определена геометрия кластера и обсуждены условия при которых предположение справедливо [105–107].

Рассмотрим кластер некоторого размера, который окружен газом одиноких

молекул, он не взаимодействует с другими кластерами, но может обмениваться частицами с газом [108]. Тогда если обозначить за A_n кластер размером n , то можно записать символьное представление происходящего процесса:

$$A_{n+1} \leftrightarrow A_n + A_1$$

Введем следующие обозначения: C_k — вероятность для кластера размером k захватить частицу, E_k — вероятность испустить частицу, тогда поток кластеров размером k в единицу времени имеет следующий вид:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = C_{k-1}n_{k-1} + E_{k+1}n_{k+1} - C_k n_k - E_k n_k$$

Данная формула представляется разностью двух потоков, поэтому если ввести определение для чистого потока кластеров размером k

$$I_k = C_k N_k - E_{k+1} N_{k+1}$$

Мы можем записать дифференциальное уравнение описывающие динамику нуклеации

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = I_{k-1} - I_k$$

Решение этого уравнения в общем случае отдельная сложная задача. Однако, нас интересуют не все режимы, при которых происходит процесс нуклеации. В первую очередь нам интересен стационарный случай, что приводит к условию $I = \text{const}$. В этом случае возможны два режима нуклеации, сбалансированный стационарный процесс $I = 0$ и более общий несбалансированный $I = I_k = \text{const}$. Хоть первый случай интересный и полезный для понимания, в связи с тем, что он не проявляется в реальных системах, мы сосредоточимся на случае несбалансированного равновесного процесса. Наличие ненулевого $I \neq 0$ является необходимым требованием для любой модели реального процесса нуклеации.

Так как поток $I = \text{const}$ мы можем получить следующую цепочку равенств:

$$I = C_1 N_1 - E_2 N_2 = C_2 N_2 - E_3 N_3 = \dots = C_k N_k - E_{k+1} N_{k+1}$$

Чтобы получить верные физические решения необходимо выбрать правильные граничные условия. Для сохранения равновесия кластеры достигшие некого размера $M > k^*$ превышающего критический размер нужно удалять из рассмотрения. Это обеспечивается с помощью граничного условия на искомую функцию распределения $f_M = 0$, где M соответствует максимальному размеру кластера.

Величина M слабо влияет на результат поэтому выберем ее значительно больше по сравнению с k^* . В свою очередь, для упрощения рассмотрения в области малых молекул распределение можно считать близким к распределению Больцмана. Граничное условие в точке $k = 1$ можно записать как

$$\lim_{k \rightarrow 1} \frac{f_1}{n_1} = 1$$

Существует небольшой трюк, заключающийся в отдельном рассмотрении распределения n_k^0 , соответствующего сбалансированному процессу, то есть справедливо следующее равенство

$$C_k n_k^0 - E_{k+1} n_{k+1}^0 = 0$$

Из которого можно вычислить отношение $\frac{C_k}{E_{k+1}}$. Используя граничные условия для суммирования следующего выражения:

$$\sum_{k=1}^M \frac{I}{C_k n_k^0} = \frac{f_1}{n_1^0} = 1$$

и переходя к непрерывному пределу получим

$$I^{-1} = \int_1^M \frac{dk}{C_k n_k^0}$$

Напишем разложение энергии кластера около критической точки k^*

$$\Delta G_k = \Delta G_{k^*} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 G}{\partial k^2} \right]_{k^*} = \delta G_{k^*} - \frac{Q}{2}$$

Тогда учитывая, что $Q > 0$, вычислим значение интеграла

$$I^{-1} = C_{k^*}^{-1} \exp \frac{\delta G_{k^*}}{T} \int_1^M \exp \frac{-Q (k - k^*)^2}{T} dk$$

$$I = \frac{C_{k^*} n^*}{(2\pi T/Q)^{\frac{1}{2}}}$$

Этот результат является прямым следствием использования ТП. Действительно, даже используя условие стационарности процесса, можно отметить ряд приближений не работающих в малой системе. Во-первых, граничные условия должны учитывать конечно число молекул. Во-вторых, равновесное распределение тоже должно быть получено для малой системы, а также, должны быть учтены не только наиболее вероятные состояния. Все эти модификации нельзя совершить, используя только кинетическое рассмотрение, поэтому необходимо рассмотреть статистическую модель нуклеации.

1.3.1 Статистическая картина

С помощью статистической физики можно произвести строгое рассмотрение неидеального газа, построив для него возможные распределения кластеров по размерам. Чаще всего используют КА и БКА, мы начнем изложение с КА и затем продемонстрируем как переход к БКА может помочь обойти некоторые вычислительные проблемы. Полная статистическая сумма реального газа в КА, включающая все возможные состояния, задается следующим выражением:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\frac{H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{T}} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

где $d\mathbf{p}_i = dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}$, $d\mathbf{r}_i = dr_{x_i} dr_{y_i} dr_{z_i}$, интегрирование ведется по пространству импульсов $(p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$ и координат $(r_{x_i}, r_{y_i}, r_{z_i})$, $i = 1, \dots, N$. Гамильтониан системы состоит из кинетического и потенциального члена:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U(r_1, \dots, r_N)$$

$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$ — потенциальная энергия взаимодействия всех $N(N-1)/2$ пар молекул. Интегрирование производится по всему фазовому объему, учитывая, что распределение по скоростям нормальное, можно легко произвести интегрирование по кинетической части:

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}}$$

где использовано обозначение для длины волны де Бройля $\Lambda = \left(\frac{1}{2\pi m T}\right)^{1/2}$. Весь вклад потенциальной энергии содержится в следующем выражении:

$$Z_N = \int \dots \int e^{-U/T} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$$

Функция $Z(N, V, T)$ называется конфигурационным интегралом, и если мы сможем вычислить эту функцию, то получим всю информацию о термодинамике системы. К сожалению, вследствие наличия объемного интегрирования, прямые вычисления даже для небольшого количества молекул невозможны. Поэтому, необходимы дополнительные предположения о том, как устроен конфигурационный интеграл. Наиболее продуктивным является предположение о том, что если кластеры не взаимодействуют друг с другом, то потенциальную энергию можно представить в виде ряда частных взаимодействий каждой группы U_k , тогда каждое такое разбиение по группам будет представлять собой вклад в конфигурационный интеграл. Число таких вкладов совпадает с числом способов выбрать из N

пронумерованных частиц группы содержащие $k = 1, \dots, N$ молекул. Число таких способов можно найти следующим образом: число различных распределений N молекул по группам равно $N! / \prod_{k=1}^N n_k$. Также нужно учесть, что в каждой ячейке k частиц можно переставить $k!$ способами, поэтому существует еще $\prod_{k=1}^N (k!)^{n_k}$ повторяющихся состояний. Таким образом количество различных перестановок для некоторого распределения определяется следующей формулой:

$$\frac{N!}{\prod_{k=1}^N n_k! (k!)^{n_k}}$$

Таким образом, в замкнутой системе объемом V содержится N молекул, которые распределяются по группам в кластеры различных размеров, содержащих от $k = 1$ до $k = N$ молекул. Каждое распределение должно удовлетворять следующему равенству:

$$N = \sum_{k=1}^N k n_k \quad (1.3.1)$$

Учитывая огромное количество возможных распределений, задача вычисления конфигурационного интеграла кажется неприступной. Однако, Майеру [109] удалось получить точное неприводимое представление для статистической суммы. Майер ввел новую функцию f_{ij} , определяемую следующим образом:

$$f_{ij} = e^{u(r_{ij}/T)} - 1$$

Это позволяет переписать подынтегральное выражение следующим образом:

$$e^{-U/T} = \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} + \dots$$

С помощью функции f_{ij} отдельные молекулы можно объединять в кластеры. Таких объединений, как было показано выше, может быть очень много, поэтому нужно ввести кластерную сумму $S_{i,j,k,\dots}$ — это сумма вкладов всех возможных объединений молекул $i, j, k, \dots$. Очевидно, что для одной молекулы $S_i = 1$. Удобно ввести кластерный интеграл b_j :

$$b_k(V, T) = \frac{1}{k!V} \int \dots \int S_{1,2,\dots,k} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_k$$

Теперь, производя описанные выше комбинаторные вычисления, можно получить представление Майера для статистической суммы:

$$Q_N = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{(Vb_k)^{n_k}}{n_k!} \delta \left(N - \sum_{k=1}^N kn_k \right) \quad (1.3.2)$$

Благодаря представлению в виде кластеров Майера можно получить точное выражение для статистической суммы в КА. Заметим, что на данном этапе не сделано никаких дополнительных предположений о размере системы и количестве частиц. Таким образом, формула (1.3.2) работает на всех масштабах, где применима статистическая физика. Однако, в силу условия (1.3.1) в общем случае прямое суммирование по допустимым распределениям n_k произвести невозможно. В классической термодинамике существует два подхода к решению данной проблемы. Первый способ был получен еще Майером для КА. Метод рассматривает только системы в ТП, это позволяет использовать одно наиболее вероятное распределение n_k^* . Введем функцию $f = f(n_k)$:

$$f(n_k) = \prod_{k=1}^N \frac{Vb_k^{n_k}}{n_k!}$$

$$\ln f = \sum_{k=1}^N (n_k \ln Vb_k - n_k \ln n_k + n_k) \quad (1.3.3)$$

Задача сводится к вычислению точки максимума выражения (1.3.3) при условии $N - \sum_{k=1}^N kn_k = 0$. Для этой цели используется метод Лагранжа, введем параметр α — параметр Лагранжа:

$$\frac{\partial \left(\ln f - \alpha N \sum_{k=1}^N kn_k - \alpha N \right)}{\partial n_k} = 0$$

$$\ln Vb_k - \ln n_k^* - \alpha k = 0$$

Из последнего уравнения мы получим точку максимума:

$$n_k^* = Vb_k e^{-\alpha k}$$

Для того чтобы определить параметр α воспользуемся условием на функцию распределения:

$$N = \sum_{k=1}^N Vkb_k e^{-\alpha k}$$

Из данного уравнения можно выразить α как функцию от N/V и T . Так как мы имеем дополнительную информацию о системе, а именно термодинамические свойства КА в ТП, мы можем установить физический смысл α .

$$\begin{aligned} -\frac{F}{T} &= -N \ln \Lambda^3 + \ln f(n_k^*) = \\ &= -N \ln \Lambda^3 + \sum_{k=1}^N (n_k^* \ln V b_k - n_k^* \ln V b_k e^{-\alpha k} + n_k^*) = \\ &= -N \ln \Lambda^3 - \alpha N + \sum_{k=1}^N n_k^* \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Следовательно,

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T} = -\ln \Lambda - \alpha$$

Таким образом, справедливо равенство $\alpha = \Lambda^{-3} e^{\mu/T} = \Lambda^{-3} z$, где z — летучесть (fugacity). Тогда учитывая, что $-\frac{F}{T} = -\frac{N\mu}{T} + \frac{PV}{T}$ можно записать выражение для давления в системе:

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^N b_k z^k$$

Данное выражение совпадает с видом вириальных разложений, а значит в ТП кластеры майера можно отождествить с реальными кластерами в газе.

Вместо перехода к ТП можно воспользоваться другим методом. Основой метода является предположение о том, что система находится в тепловом и материальном контакте с внешней средой, действующей как термостат с которым система может обмениваться молекулами. Для данной ситуации подходит БКА и следовательно статистическая сумма имеет вид:

$$\Xi = \sum_{N=1}^{\infty} Q_N \exp \left(\frac{\mu N}{T} \right)$$

где, параметры μ , T нужно считать заданными, навязанными внешним термостатом. Данный переход никак не связан с ТП, но позволяет снять ограничение на количество частиц в системе. Подобным переходом пользовался еще Гиббс для идеального газа. Для вычисления статистической суммы после снятия ограничения на n_k нужно переставить действие произведения и суммирования.

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{V b_k \exp \frac{\mu k}{T}}{n_k!} = \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=1}^{\infty} \frac{V b_k \exp \frac{\mu k}{T}}{n_k!} = \\ &= \exp \left[V \sum_{k=1}^{\infty} b_k \exp \left(\frac{\mu k}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Для ТП можно получить выражение для давления

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^N b_k z^k$$

Данный результат совпадает с результатом Майера для КА в ТП.

Использование неприводимого представления Майера позволяет записать точное решение для описания статистики реального газа. Однако, данный формализм не подходит для получения количественных результатов. Главная проблема заключается в том, что кластеры Майера являются лишь математическими объектами и соответствуют реальным кластерам только в ТП. Этот факт не позволяет в отсутствие ТП записать статистический вес одной группы молекул. Следовательно, удобнее использовать модель, учитывающую не все возможные образования молекул, но допускающую физическое приближение для кластеров.

1.3.2 Капельная модель

Вскоре после Майера, Френкель [110] и Банд [111] обнаружили, что рассмотрение групп взаимодействующих молекул, как единого целого, приводит к упрощению результатов. Тогда неидеальный газ рассматривается, как идеальный газ мономеров и кластеров различного размера, находящихся в диссоциативном равновесии (без образования цепочек и ассоциативных групп). Изучение системы разбивается на две задачи: первая — это определить физические явления, влияющие на статистический вес конкретной формации и получить их количественное представление, вторая — это описание статистики кластеров как цельных объектов. Первую проблему можно разрешить с помощью результата [112], который является законом действующих масс и позволяет связать статистический вес мономера и кластера некоторого размера:

$$\frac{n_k^{(0)}}{n_1^{(0)}} = \frac{Q_k}{Q_1^k}$$

где $n_1^{(0)}$, $n_k^{(0)}$ — равновесные распределения, Q_1 , Q_k — статистические суммы для мономера и кластера размером k соответственно. Для учета движения кластеров как целого, достаточно сделать предположения, что они не взаимодействуют друг с другом и участвуют в трансляционном движении, тогда статистическая сумма одного кластера имеет следующий вид:

$$Q_k = \frac{V}{\Lambda^3} k^{3/2} \exp(-W_k/T)$$

где W_k энергия, которой обладает кластер размером k . Естественно, что энергия образования кластера может зависеть от огромного количества параметров, в первую очередь, от его формы. Поэтому, для еще более сильного упрощения было выдвинуто предположение, что достаточно рассмотреть наиболее геометрически правильные формы кластеров, остальные аномальные формы проявляются в незначительных количествах. Если при этом справедлива капиллярная аппроксимация, то можно сказать что кластеры являются шарообразными каплями. Для такой формулировки в отличие от кластеров Майера в его неприводимом представлении, новые кластеры представляют собой реальные капли, а не k -частичные группы в ряду теории возмущений. В ТП это очень естественное предположение, также очевидно, что при очень малом количестве молекул это неверно. Вопрос о минимальном количестве частиц необходимом для выполнения этих условий, остается открытым, но как показывают исследования, уже на масштабе 50-100 молекул можно считать приближение верным [113]. Таким образом, для интересующих нас систем можно считать, что кластеры представимы в виде достаточно больших капель шарообразной формы.

Капельная теория применяется не только для описания описания гомогенного процесса образования капель, но и была успешно использована в ядерной физике и решеточных моделях. Такое широкое применение позволило проверить ее на точно решаемых моделях и убедиться в адекватности результатов. Также, дополнительная мотивация к выбору данной модели состоит в том, что она является базисом построения теории мультифрагментации, которая наилучшим образом описывает конечные системы нуклонов. Рассмотрим систему в приведенных выше предположениях и вычислим статистический вес отдельной капли. В результате мы должны получить выражение содержащие ряд свободных параметров определяемых для конкретной системы. Очевидно, что энергия кластера будет зависеть от его размера, формы, типа взаимодействия между частицами и так далее. Как уже отмечалось выше, необходимо сделать ряд уточнений, касающихся развиваемого подхода.

Во-первых, будем предполагать, что отдельные капли можно считать независимыми, то есть капли будут рассматриваться как точечные объекты [114]. Это очень важное приближение, которое очень часто используется в ТП. В дальнейшем мы начнем именно с рассмотрения возможности модификации теории для учета собственного объема кластеров, а так как это играет ключевую роль в малых системах. Тогда, используя q_k — статистический вес одного кластера разме-

ром k , двигающегося в объеме V , можно записать полученный выше результат:

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, T) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{q_k z^k}{V}$$

где Ξ — статистическая сумма большего канонического ансамбля, z — летучесть. Статистическая сумма одного кластера связана со свободной энергией и энтропией с помощью следующего соотношения:

$$-F_k = T \ln \frac{q_k}{V} = \frac{q_k(T)}{V} = -E_k + TS_k$$

Во-вторых, было сделано предположение о том, что свободная энергия F_k содержит поверхностный и объемный члены. Объемный вклад пропорционален размеру капли $-kF_0$ и его тоже можно записать через энтропию и энергию:

$$-kF_0 = k(E_0 + TS_0)$$

где E_0 — энергия связи частиц в капле, то есть по сути в жидкости. Для поверхностного члена без учета негладких особенностей или дополнительных конфигураций (уменьшение плотности) можно написать следующую формулу:

$$W_k = \sigma k^s$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения. В случае капиллярной аппроксимации, s определяется геометрическими соображениями, будем считать $s = \frac{d-1}{d}$, где d — размерность пространства.

Последним предположением Фишера является существование геометрического слагаемого $-\tau \ln k + \text{const}$. При подстановке в статистическую сумму вторым слагаемым можно пренебречь, а первый приводит к появлению множителя k^τ . Сам Фишер связывал необходимость добавления этого параметра с уменьшением поверхностной энтропии [99].

Собрав все слагаемые вместе, мы можем записать выражение для статистического веса одной капли

$$q_k z^k = q_0 \exp \left[-\tau \ln k - \sigma k^s + \frac{\mu - \mu_\sigma}{T} k \right] = q_0 k^{-\tau} x^{k^s} y^k \quad (1.3.6)$$

Все термодинамические свойства системы можно описать с помощью следующего уравнения

$$\frac{P}{T} = q_0 \sum_{k=1}^{\infty} k^{-\tau} x^{k^s} y^k$$

Из этого уравнения можно получить выражение для плотности:

$$\rho = \frac{\partial P}{\partial \mu} = q_0 \sum_{k=1}^{\infty} k^{1-\tau} x^{k^s} y^k$$

Из этих уравнений можно получить информацию об особой точке и процессе фазового перехода [115, 116]. Величину x можно понимать как безразмерную температуру, тогда $x < 1$ соответствует случаю $T < T_c$. В этом случае система конденсируется когда $y \rightarrow y_l = 1$. В смысле теории функций, конденсация проявляется, как сингулярности в изотерме $p(\mu)$. Точка $\mu \rightarrow \mu_c$ существенно особая, в которой все производные $\frac{\partial^n p}{\partial \mu^n}$ принимают конечные значения. В точке $p_c, \mu_c, T = T_c$ существует обычная критическая точка в которой расходится сжимаемость. Капельная модель позволяет получить математическое описание процесса образования капли размером больше критического и дальнейший ее рост до размеров всей системы.

Капельная модель в применении к молекулярным системам описывает не только устойчивые состояния, но и метастабильную область [117]. Капельная теория имеет широкую область применения, например, в работе [118] успешно применена для описания фазового перехода первого рода в ферромагнетиках. При этом исследования указывают на возможность, во-первых, построить некоторую модификацию статистической модели, подходящую для описания малых молекулярных систем [119]. Во-вторых, получить точные выражения для термодинамических потенциалов. Поэтому, далее будет приведено полное термодинамическое описание применения классической капельной модели к молекулярным системам. Мы начнем рассмотрение с того, что запишем статистические выражения для трех основных ансамблей (МКА, КА, БКА), переход между которыми осуществляется с помощью преобразования Лапласа.

Микроканонический ансамбль. Рассмотрим абсолютно замкнутую систему объем V с фиксированным количеством частиц N и постоянной энергией E . Будем рассматривать систему в метастабильной области, используя капельную модель обсуждавшуюся в прошлой главе. Мы можем записать стационарное разбиение молекул на группы размером k с помощью неизвестной функции распределения n_k . Учитывая, что кластер размером k имеет энергию ϵ_k получим следующие условия на функцию n_k :

$$N = \sum_{k=1}^N k n_k, \quad E = \sum_{k=1}^N \epsilon_k n_k \quad (1.3.7)$$

Нам известен вид статистической суммы для такой системы в КА. По аналогии, рассматривая пока газ кластеров как идеальный, запишем статистическую сумму микроканонического ансамбля, соответствующую капельной модели:

$$Z(V, N, E,) = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{V^{n_k}}{n_k!} \delta \left(N - \sum_{k=1}^N k n_k \right) \delta \left(E - \sum_{k=1}^N \epsilon_k n_k \right)$$

Однако, ввиду наличия разбиения количества частиц и полной энергии системы по неизвестному распределению n_k прямые вычисления в МКА невозможны. Для того чтобы снять ограничения по энергии нужно перейти к каноническому ансамблю (КА). Нас интересует результат без использования термодинамического предела поэтому мы не можем использовать преобразования Лежандра. Правильный переход осуществляется с помощью преобразования Лапласа:

$$Q_N(V, T) = \int_0^\infty Z(V, N, E,) e^{-\frac{E}{T}} dE \quad (1.3.8)$$

Канонический ансамбль соответствует замкнутой системе, содержащей N молекул в объеме V и находящихся в равновесии с окружающим их термостатом. В результате интегрирования снимается ограничение на значение E , что существенно упростит вид статистической. Результат преобразование Лапласа (1.3.8) получим используя кластерное описание обсуждавшееся выше, вводя статистический вес кластера размером k :

$$Vq_k = \frac{V}{\Lambda^3} \exp \left(\frac{-\sigma k^{2/3} + wk}{T} \right)$$

тогда статистическая сумма в КА имеет следующий вид:

$$Q_N^{id}(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{(Vq_k)^{n_k}}{n_k!} \delta \left(N - \sum_{k=1}^N k n_k \right) \quad (1.3.9)$$

Несмотря на упрощение, полученное выражение содержит ограничение на количество частиц, которое невозможно обойти при прямом суммировании. Таким образом, необходимо повторить прием сделанный выше и перейти к БКА. Но прежде чем мы запишем интеграл преобразования Лапласа отметим, что кластеры в классической капельной модели, рассматриваются как точечные объекты. В реальности они имеют ненулевой собственный объем, который может играть важную роль [120], и они не могут пересекаться в пространстве. Данный эффект должен быть отражен в статистической сумме, для этого мы модифицируем

ее, используя аппроксимацию Ван дер Вальса, записав эффективный объем как $V_{eff} = V - Nb$, где b собственный размер одной молекулы. Статистическая сумма газа с учетом потенциала взаимодействия, между кластерами твердых сфер имеет вид:

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^N \frac{(V_{eff} q_k)^{n_k}}{n_k!} \delta \left(N - \sum_{k=1}^N k n_k \right) \Theta \left(V - b \sum_{k=1}^N k n_k \right)$$

Наличие функция Хевисайда Θ позволяет рассматривать только допустимые объемы системы. Запишем определение БКА:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N \exp \left(\frac{\mu N}{T} \right)$$

Большой канонический ансамбль. Статистическая сумма БКА с учетом аппроксимации твердых сфер имеет вид:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N^{id}(V, T) \exp \left(\frac{\mu N}{T} \right) \Theta \left(V - b \sum_{k=1}^N k n_k \right) \quad (1.3.10)$$

Мы получили выражение (1.3.10), не содержащее никаких ограничений (1.3.1), которое, например, в случае идеального газа можно вычислить аналитически. Однако, из-за учета собственного объема кластеров мы получили новую проблему, не позволяющую получить аналитическое выражение для суммы (1.3.10). Проблема заключается в дополнительной зависимости эффективного объема V_{eff} от числа частиц N .

Одним из стандартных способов вычисления (1.3.10) является использование преобразования Лапласа относительно объема системы V :

$$\hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) = \int_0^{\infty} dV \exp(-\lambda V) \Xi(V, T, \mu) \quad (1.3.11)$$

Для того чтобы вычислить интеграл (1.3.11) нужно перейти к замене $V \rightarrow V_{eff} = V - bN$ тогда автоматически пропадет ограничение от функции $\Theta(V - bN)$. В результате мы получим явную зависимость в подынтегральном выражении от переменной интегрирования V_{eff} . Так как переход к БКА позволил снять ограничение на количество частиц N , то мы можем произвести суммирование по все возможным значениям n_k , что приведет к появлению экспоненциальной функции:

$$\hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) = \int_0^{\infty} dV_{eff} e^{-\lambda V_{eff}} \sum_{n_k=1}^{\infty} \prod_{k=1}^N \frac{1}{n_k!} \left(V_{eff} q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right] \right)^{n_k} =$$

$$= \int_0^\infty dV_{eff} \exp \left\{ -\lambda V_{eff} + V_{eff} \sum_{k=1}^\infty q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right] \right\}$$

В результате после проведения интегрирования мы получим следующий результат

$$\hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) = \frac{1}{\lambda - \sum_{k=1}^\infty q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right]} = \frac{1}{\lambda - \Phi(\lambda, T, \mu)} \quad (1.3.12)$$

где

$$\Phi(\lambda, T, \mu) = \sum_{k=1}^\infty q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right]$$

Не смотря на учет собственного размера молекул, полученные выражения все равно еще находятся в области ТП. Можно воспользоваться этим приближением, чтобы установить смысл параметра λ и результата (1.3.12). В ТП для статистической суммы БКА всегда можно записать следующую пропорциональность

$$\Xi(\lambda, T, \mu) \propto e^{\frac{PV}{T}}$$

где P — давление в системе. Для статистической суммы в таком виде можно вычислить преобразование Лапласа и сравнить его с выражением (1.3.12). В результате мы получим следующее равенство:

$$T\lambda_0(T, \mu) = P(T, \mu)$$

где для λ_0 справедливо трансцендентное уравнение:

$$\lambda_0 = \sum_{k=1}^\infty q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda_0 b T) k}{T} \right] \quad (1.3.13)$$

Полученное уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^\infty q_k \exp \left[\frac{(\mu - P b) k}{T} \right]$$

Выражение (1.3.2) является уравнением состояния газовой фазы в случае термодинамического предела. Действительно его можно разрешить и получить явную зависимость $P(T, \mu)$, можно легко убедиться, что в случае сходимости ряда в правой части существует только одно решение. Данная запись не распространена в задачах классической термодинамики, но возникает, например, в работах по ядерной физике [121]. Далее для лучшего понимания полученного результата покажем связь между стандартными методами термодинамики и уравнением (1.3.14). Во-первых, это уравнение получено хоть и для реальных систем, но в

предположении ТП, следовательно, данный результат может быть получен с помощью метода выделения наиболее вероятного состояния, который уже применялся нами ранее. Во-вторых, если это уравнение описывает поведение реального газа в метастабильной области, то тогда для выражения давления должно быть справедливо вириальное разложение.

Экстремум статистической суммы КА Этот метод основан на том, что в ТП существует одно единственное распределение кластеров по размерам и статистическую сумму КА можно представить с помощью следующего приближения:

$$Q_N \simeq \prod_{k=1}^{\infty} \frac{(V_{eff} q_k)^{n_k^*}}{n_k^*!}$$

где n_k^* — наиболее вероятное распределение при условии $N - \sum_{k=1}^N k n_k = 0$, его подробный вывод можно посмотреть в **Приложении**. Для распределения n_k^* справедлива следующие выражение:

$$\frac{n_k^*}{V_{eff}} = q_k \exp \left[\left(\ln \alpha - \frac{b \sum_{l=1}^{\infty} n_l^*}{V_{eff}} \right) k \right]$$

где $\ln \alpha$ — множитель Лагранжа, важно, что это постоянная величина и не зависит от объема. Тогда если ввести обозначение $\lambda_0 = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} n_l^*}{V_{eff}}$ можно показать, что $\ln \alpha = \frac{\mu}{T}$ и $\frac{PV}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k^*$, для которых справедливо следующие уравнение:

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} q_k \exp \frac{(\mu - bP) k}{T} \quad (1.3.14)$$

Этот результат совпадает с выводами, полученными выше с помощью преобразования Лапласа.

Вириальное разложение Рассмотрим физический параметр — летучесть, обозначив его как $z = e^{\frac{\mu}{T}}$, тогда уравнение (1.3.14) можно записать как:

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} q_k z^k \exp \left(-\frac{bPk}{T} \right)$$

Мы будем рассматривать изотермический случай и, как уже отмечалось выше, у данного уравнения существует единственное решение $P(z)$ для каждого значения z . Очевидно, что в случае $z = 0$ решение будет $P(0) = 0$. Значит мы можем записать следующее разложение для значения давления:

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k z^k \quad (1.3.15)$$

Значения α_k можно получить из рекуррентных соотношений, приравнивая слева и справа коэффициенты при одинаковых степенях z :

$$1 : \alpha_1 = q_1 2 : \alpha_2 = q_2 - b q_1^2$$

$$3 : \alpha_2 = q_3 - 2b q_1 q_2 - \frac{1}{2} b^2 q_1^2$$

Таким образом, можно вычислить любой коэффициент в разложении (1.3.15). Далее приведем разложение (1.3.15) к привычному вириальному представлению, то есть к разложению по степеням плотностей. Плотность можно получить с помощью известной формулы $\rho = \frac{\partial P}{\partial \mu}$, тогда из выражения (1.3.15) мы получим:

$$\rho = \sum_{k=1}^{\infty} k \alpha_k z^k$$

Введем новое разложение фугитивности $z = \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3$. Где коэффициент $a_1 = 1$ в силу известного факта для идеального газа: $\rho \rightarrow 0, \rho = z$. Тогда подставив это выражение в разложение (1.3.15) мы сможем найти остальные коэффициенты:

$$a_2 = -2\alpha_2$$

$$a_3 = -3\alpha_3 + 8\alpha_2^2$$

После замены получим выражение для плотности:

$$z = \rho - 2\alpha_2 \rho^2 + (8\alpha_2^2 - 3\alpha_3) \rho^3 + \dots$$

Подставив это разложение в выражение (1.3.15), получим искомое представление вириального разложения:

$$\frac{P}{T} = \rho - \alpha_2 + (4\alpha_2^2 - 2\alpha_3) \rho^3 + \dots$$

$$\frac{PV}{T \langle N \rangle} = 1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + \dots$$

Таким образом, из уравнения (1.3.14) можно получить вириальное разложение и определить его коэффициенты. Вид разложения показывает, что решение соответствует уравнению состояния реального газа.

Теперь нам известен физический смысл уравнения (1.3.14) и его единственного решения. Однако, это неполная информация, так как фазовая диаграмма капельной модели содержит область сосуществования двух различных фаз. Следовательно, мы должны увидеть проявление фазового перехода и в рассмотрении с помощью образа Лапласа.

Особенности и фазовое равновесие Как известно из теории обратного преобразования Лапласа, значение прообраза можно получить с помощью интегрирования по комплексной плоскости вдоль контура, охватывающего все особые точки. Из вида образа (1.3.12) следует, что все особенности определяются с помощью уравнения (1.3.13), которое содержит два типа особенностей. Первый тип — это уже рассмотренное решение, соответствующее газовой фазе:

$$\lambda_g = \Phi(\lambda_g, T, \mu) \quad (1.3.16)$$

Действительно, эта особенность первого порядка, а значит после обратного преобразования переходит в $e^{\frac{P_g V}{T}}$, что соответствует устойчивой фазе в ТП.

Вторая особенность связана с видом правой части уравнения. До сих пор в этой главе мы не обсуждали явный вид коэффициента q_k . Единственное, что мы требовали это существование суммы ряда, то есть необходимое условие $\lim_{k \rightarrow \infty} q_k e^{\frac{(\mu - Tb\lambda)k}{T}} = 0$. Для дальнейшего рассмотрения нужно сделать уточнение модели, то есть определить вид q_k , главное выделить экспоненциальную составляющую коэффициента. Как уже обсуждалось в предыдущих разделах, наибольший вклад вносят объемный и поверхностный члены, поэтому q_k можно переписать в следующем виде:

$$q_k = f_k \exp \frac{(-\sigma k^{2/3} + wk)}{T}$$

где f_k содержит все неэкспоненциальные множители. Введем для удобства новый параметр $\mu + w = \mu_{eff}$ — эффективный химический потенциал. Тогда функция Φ примет вид:

$$\Phi = \sum_{k=1}^{\infty} f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{eff} - bT\lambda)k}{T}$$

Особенность возникает в случае $\mu_{eff} > bT\lambda_l = 0$ тогда сумма расходится. Пограничная ситуация возникает при равенстве $\mu_{eff} = bT\lambda_l = 0$ для этой ситуации сходимость обеспечивается только поверхностным членом. Поэтому решение $\lambda_l = \Phi(\lambda_l)$ можно интерпретировать как жидкую фазу, давление в которой удовлетворяет соотношению:

$$\frac{bP_{liq}}{T} = b\lambda_{liq} = \frac{\mu_{l-g}}{T} = \sum_{k=1}^M q_k \quad (1.3.17)$$

Таким образом, плоскость (T, μ) делится на несколько участков Рис.1.1: область, в которой $\mu_{eff} < \mu_{l-g}$, соответствует доминированию газовой фазы P_{gas} ; в свою очередь, $\mu_{eff} = \mu_{l-g}$ определяет область жидкой фазы (один кластер жидкой фазы бесконечного размера); переход-газ жидкость возникает когда значения двух

особенностей совпадают $\lambda_l = \lambda_g$ это условие определяет область сосуществования двух различных фаз: $P_g(\mu, T) = P_l(\mu, T)$

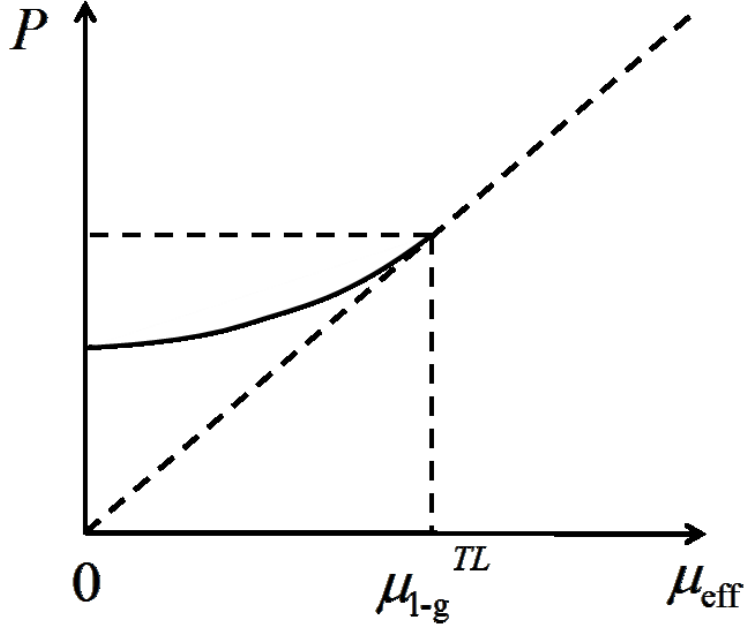


Рис. 1.1: На графике приведена типичная диаграмма, описывающая поведение реального газа согласно уравнению (1.3.2). Точка μ_{l-g} соответствует переходу к жидкой фазе, диаграмма которой в данном случае не рассматривается.

В выражении для статического веса одной капли для определения вклада поверхностной энергии использован безразмерный параметр σ/T . Учитывая сферическую форму кластеров, этот параметр легко выразить через коэффициент поверхностного натяжения γ :

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{(36\pi b^2)^{\frac{1}{3}} \gamma k^{\frac{2}{3}}}{T} \quad (1.3.18)$$

Исходя из табличных значений для коэффициента γ , в случае реальных газов и флюидов в метастабильной области возможно оценить диапазон изменения параметра (1.3.18). Так, например, γ в случае воды изменяется в диапазоне 59 – 72 мН/м. Поэтому рассмотрим диапазон $\gamma = 30 \div 100$ мН/м. Тогда при температуре $T = 300$ К параметр $\sigma/T = 1 \div 3$. Для этого диапазона параметров мы можем вычислить предельное давление (1.3.17) $P_{liq} = 10$ Кбар $\div$ 0.5 Мбар. Таким образом, уравнение состояния (3.2.9) подходит для описания реальных флюидов в достаточно широком диапазоне давлений.

В результате, мы имеем модифицированную модель для реальных систем и методику, позволяющую получать решение без использования ТП. В дальнейших

главах будет проведено дальнейшее модифицирование капельной модели для описания малых систем.

1.4 Заключение обзора проблемы

Приближение с помощью термодинамического предела кажется очень естественным, так как подавляющее число систем вокруг нас содержит огромное количество частиц. Тем не менее, уже начиная с середины прошлого века были известны примеры, когда переход к термодинамическому пределу был некорректен. Так, в одних системах было малое количество молекул в ограниченном объеме, для других решающую роль играли эффекты, исчезающие при предельном переходе. В связи с этим, появилась необходимость в расширении применимости классической термодинамики на случай малых систем [122].

Для построения термодинамики малых систем необходимо учесть все особенности, которые могут быть связаны с ограничениями на размер и количество частиц. Во-первых, для статистической механики больших систем доказана асимптотическая эквивалентность различных ансамблей (микроканонического, канонического, большого канонического). Для малых систем такая эквивалентность не имеет места. Во-вторых, в классической термодинамике имеет место аддитивность термодинамических потенциалов по экстенсивным переменным, которая нарушается для малых систем. Соответственно, перестают действовать термодинамические соотношения, базирующиеся на свойстве однородности термодинамических потенциалов больших систем, например, конечные соотношения между разными потенциалами и соотношение Гиббса-Дюгема. В-третьих, как хорошо известно, в термодинамическом пределе исчезают флуктуации наблюдаемых величин. Наоборот, в малых системах роль флуктуаций может быть значительной. Наконец, в-четвертых, строгое определение фазовых переходов предполагает переход к бесконечной системе. Тем не менее, в малых системах могут наблюдаться ряд явлений, аналогичных переходу от однофазных состояний к многофазным, что требует определенного расширения соответствующих классических понятий.

Данные особенности не являются чем-то экзотичным или проявляющимся при не встречающихся условиях. Напротив, в большом количестве областей встречаются проявления описанных особенностей. Стоит выделить быстро развивающуюся область нанотехнологий, где материалы часто содержат очень узкие поры и капилляры, из-за которых ряд термодинамических параметров отличается от

аналогичных условий в термодинамическом пределе. Также проявления можно встретить и, например, в биологии при моделировании больших белковых молекул в мембранах. Анализ большого количества свидетельств в литературе приводит к выводу, что данные отличия нельзя игнорировать.

Первые работы посвященные термодинамике малых систем выработали понимание ряда особенностей. Например, были достигнуты большие успехи, при учете проявления флуктуаций для популярных решеточных моделей. Флуктуации играют ключевую роль при описании малых систем, следовательно, естественно ожидать наиболее сильные эффекты именно в метастабильной области. Поэтому, для исследования необходимы достаточно сложные модели, допускающие возможность метастабильной области. Не для всех таких систем можно получить аналитическое решение, при этом экспериментальные работы на таких малых масштабах сильно осложнены. Это все привело к увеличению количества подходов, основанных на компьютерном моделировании: метод Монте-Карло, молекулярная динамика.

Для того чтобы определить сильные и слабые стороны существующих подходов, в данной главе был рассмотрен пример исследования фазового поведения атомных кластеров конечного размера. В отсутствие теоретических моделей и достаточного количества экспериментальных данных исследование велось посредством компьютерного моделирования. Так, удалось продемонстрировать, что в этом случае действительно существует конечный диапазон параметров, соответствующий сосуществованию сразу нескольких фаз. Данная особенность сопровождалась неклассическим поведением калорических кривых и, например, наличием участка с отрицательной теплоемкостью в микроканоническом ансамбле. Однако, несмотря на сильные результаты и даже на частичное совпадение с экспериментальными данными, эти методы не могут дать однозначную информацию о природе этих особенностей малых систем. Для объективности изложения был дан обзор критического обсуждения выводов, сделанных из результатов моделирования. Это свидетельствует о том, что этот вопрос открыт. Таким образом, для решения этой задачи является очень актуальным развитие теоретических моделей включающих особенности малых систем.

В настоящее время существует мало моделей корректно описывающих метастабильную область и при этом допускающих точное решение даже в случае термодинамического предела. Однако, наше внимание привлекли успехи использования теории мультфрагментации в ядерной физике. Также мотивирующим факто-

ром является ее схожесть с другими капельными моделями, а значит, например, со статистическим описанием процесса нуклеации в молекулярных системах. Таким образом, в качестве основы для статической модели была выбрана капельная теория Фишера. В данной главе подробно обсуждалось приложение этой модели для описания поведения реального газа в метастабильной области. Представляется, что данная модель может служить основой для описания термодинамики малых систем при определенных дальнейших уточнениях и модификациях.

2 Взаимодействия малого числа частиц с поверхностью

2.1 Введение

В настоящей главе обсуждаются общие свойства математического формализма для описания термодинамики малых систем, основанного на соответствующем анализе классических и квантовых статистических моделей. При построении статистической модели учитываются отличия термодинамики малых систем от классической термодинамики. Во-первых, для статистической механики больших систем доказана асимптотическая эквивалентность различных ансамблей (микроканонического, канонического, большого канонического). Для малых систем такая эквивалентность не имеет места. Во-вторых, в классической термодинамике имеет место аддитивность термодинамических потенциалов по экстенсивным переменным, которая нарушается для малых систем. Соответственно, перестают действовать термодинамические соотношения, базирующиеся на свойстве однородности термодинамических потенциалов больших систем, например, конечные соотношения между разными потенциалами и соотношение Гиббса-Дюгема. В-третьих, как хорошо известно, в термодинамическом пределе исчезают флуктуации наблюдаемых величин. Наоборот, в малых системах роль флуктуаций может быть значительной. Наконец, в-четвертых, строгое определение фазовых переходов предполагает переход к бесконечной системе. Тем не менее, в малых системах могут наблюдаться ряд явлений, аналогичных переходу от однофазных состояний к многофазным, что требует определенного расширения соответствующих классических понятий.

В предыдущей главе уже отмечалось, что примеры проявлений особенностей малых систем встречаются во многих задачах физической химии, биологии и, например, в ядерной физике. Кроме того, в последнее время все больший интерес вызывает проблема описания поведения газов и жидкостей в малых полостях или порах, что связано с разработкой месторождений углеводородов нетрадиционного типа [123–126]. Поэтому в первую очередь необходимо получить количественные оценки для эффектов малых систем в реальных условиях, соответствующих низкотемпературным резервуарам. Данные результаты являются дополнительным обоснованием для применения термодинамики малых систем в задачах моделирования месторождений углеводородов. Далее будет продемонстрировано, что даже в

простых моделях можно наблюдать отклонения от классических результатов.

В качестве предмета исследования была выбрана модель адсорбции газа на стенке, содержащей его поры. Адсорбция играет ключевую роль во многих вопросах моделирования процессов, происходящих в пористой среде [127]. Так учет взаимодействия смеси со стенками влияет на транспортные свойства флюида [128], на распределение состава и протекание фазовых переходов [35]. Очевидно, что эффект адсорбции определяется соотношением между площадью и объемом поры. Следовательно, логично ожидать, что результаты адсорбции в малой системе будут отличаться от ТП. Несмотря на сложную постановку задачи, исследования показывают, что простые модели такие как адсорбция Ленгмюра [129] хорошо работают в ТП, для достаточно больших пор. Модель Ленгмюра — это монослойная адсорбция, при этом слой адсорбированных частиц находится в равновесии с частицами в объеме. В ТП рассматривается только одно наиболее вероятное состояние, определяемое равенством химических потенциалов. Флуктуации считаются незначительными, и используется эквивалентность канонических ансамблей. Для упрощения рассматривается отдельно только стенка, как открытая система, соответствующая БКА. Как отмечалось выше, такие предположения недопустимы в конечных системах, поэтому, мы возьмем за основу лишь решеточное представление монослоя и построим точную статистическую сумму. Таким образом, в качестве результата мы получим расширение моделей адсорбции на случай конечных систем и сможем убедиться, что отклонения от ТП проявляются при широком спектре параметров, соответствующих реальным условиям.

2.2 Статистическая физика конечных систем

Рассмотрим M -компонентную смесь (газ или жидкость), состоящую из бесструктурных массивных частиц (молекул или атомов). Примем, что латинские индексы i, j, k пробегает значения $1, \dots, M$, соответствующие номерам компонентов. При классическом описании положение частицы смеси характеризуется некоторым набором декартовых координат x^a . Здесь латинские индексы a, b, c, d пробегает значения $1, 2, 3$, соответствуя декартовым координатам. Будем обозначать p^a импульс частицы. Таким образом, состояние частицы смеси характеризуется набором из координат, импульса и номера компонента $\xi = (x^a, p^a, i)$. Положим, что при фиксированном количестве частиц каждого типа N_i для всей смеси доступны состояния в некотором фазовом пространстве $\Sigma = \Sigma(N_i, V, \zeta_\alpha)$, где V — объем

пространственной области, заполненной смесью, ζ_α — набор дополнительных параметров. Например, параметры ζ_α могут описывать геометрическую форму пространственной области или физические характеристики граничной поверхности. Пусть $N = \sum_{i=1}^M N_i$ — общее число частиц. По определению $\Sigma = \Sigma(N_i, V, \zeta_\alpha)$ представляет собой некоторое множество упорядоченных наборов $(\xi_A)_{A=1, \dots, N} \in \Sigma$. В пространстве состояний одной частицы имеется мера $d\nu(\xi) = (2\pi)^{-3} dx^a dp^b$, в фазовом пространстве состояний Σ имеется мера $d\nu_\Sigma = \prod_{\xi_A \in \Sigma} d\nu(\xi_A)$. На фазовом пространстве Σ могут быть заданы: гамильтониан $H_\Sigma = H_\Sigma(\xi_A)$, функция распределения $f_\Sigma = f_\Sigma(\xi_A)$ (которая в статистической механике описывает состояние смеси в целом) и другие функции состояния вида $W_\Sigma = W_\Sigma(\xi_A)$. Функция распределения удовлетворяет следующему нормировочному условию:

$$(N_1! \dots N_M!)^{-1} \int f_\Sigma d\nu_\Sigma = 1$$

Здесь множители $N_1! \dots N_M!$ учитывают, что состояния, отличающиеся перестановкой одинаковых частиц, считаются тождественными. По функции распределения $f_\Sigma = f_\Sigma(\xi_A)$ и функции состояния W_Σ можно вычислить среднее значение

$$\langle W_\Sigma \rangle_{f_\Sigma} = (N_1! \dots N_M!)^{-1} \int W_\Sigma f_\Sigma d\nu_\Sigma$$

Если число частиц не фиксировано, то в соответствии с переменным количеством частиц $N_1, \dots, N_M = 0, 1, \dots$ имеются последовательности фазовых пространств Σ , гамильтонианов H_Σ , функций распределения f_Σ и функций состояния W_Σ . При этом последовательность функций распределения удовлетворяет следующему нормировочному условию:

$$\sum_{N_1, \dots, N_M=0,1,\dots} (N_1! \dots N_M!)^{-1} \int f_\Sigma d\nu_\Sigma = 1$$

а среднее значение вычисляется по формуле

$$\langle W_\Sigma \rangle_{f_\Sigma} = \sum_{N_1, \dots, N_M=0,1,\dots} (N_1! \dots N_M!)^{-1} \int W_\Sigma f_\Sigma d\nu_\Sigma$$

По гамильтониану и функции распределения можно вычислить энергию смеси U и энтропию S

$$\begin{aligned} U &= \langle H_\Sigma \rangle_{f_\Sigma} \\ S &= - \langle \ln f_\Sigma \rangle_{f_\Sigma} \end{aligned} \tag{2.2.1}$$

При квантовом описании для фиксированного набора чисел частиц каждого типа N_i вместо фазового пространства имеется гильбертово пространство состояний $\Sigma = \Sigma(N_i, V, \zeta_\alpha)$, вместо гамильтониана $\mathbf{H}_\Sigma$ – оператор Гамильтона, вместо функции распределения – матрица плотности ρ_Σ , вместо функций состояния – самосопряженные операторы $\mathbf{W}_\Sigma$, характеризующие наблюдаемые величины. Матрица плотности удовлетворяет нормировочному условию $Tr(\mathbf{H}_\Sigma) = 1$, а математические ожидания наблюдаемых величин вычисляются по формуле $\langle \mathbf{W}_\Sigma \rangle_{\rho_\Sigma} = Tr(\mathbf{W}_\Sigma \rho_\Sigma)$. Если число частиц не фиксировано, то в соответствии с переменным количеством частиц $N_1, \dots, N_M = 0, 1, \dots$ имеются последовательности пространств состояний Σ , операторов Гамильтона $\mathbf{H}$, матриц плотности ρ_Σ и наблюдаемых $\mathbf{W}_\Sigma$. Последовательность матриц плотности удовлетворяет нормировочному условию $\sum_{N_1, \dots, N_M=0,1,\dots} Tr(\rho_\Sigma) = 1$, а математическое ожидание наблюдаемой величины вычисляется по формуле $\langle \mathbf{W}_\Sigma \rangle_{\rho_\Sigma} = \sum_{N_1, \dots, N_M=0,1,\dots} Tr(\mathbf{W}_\Sigma \rho_\Sigma)$. Аналогично формулам (2.2.1) можно вычислить энергию смеси U и энтропию S

$$\begin{aligned} U &= \langle \mathbf{H}_\Sigma \rangle_{\rho_\Sigma} \\ S &= - \langle \ln \rho_\Sigma \rangle_{\rho_\Sigma} \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Отметим, что если учитывать конечные размеры частиц, то при заданном объеме V и достаточно больших количествах частиц компонентов N_i множества состояний системы $\Sigma = \Sigma(N_i, V, \zeta_\alpha)$, являются пустыми множествами, поскольку вместимость рассматриваемой геометрической области ограничена. Таким образом, для систем с переменным числом компонентов количество возможных значений N_i ограничено. При этом можно определить средние величины $\langle N_i \rangle$ по формулам: $\langle N_i \rangle = \langle N_i \rangle_{f_\Sigma}$ в классической теории или $\langle N_i \rangle = \langle N_i \rangle_{\rho_\Sigma}$ в квантовой теории. Для систем с фиксированным числом частиц $\langle N_i \rangle \equiv N_i$.

Напомним теперь ряд основных статистических ансамблей, используемых при описании равновесных систем

Микроканонический ансамбль (МКА) описывает изолированную систему с фиксированной энергией E . В классическом случае состояние системы описывается функцией распределения $f_\Sigma = Z^{-1} \delta(H_\Sigma - E)$, в квантовом случае – матрицей плотности $\rho_\Sigma = Z^{-1} \delta(\mathbf{H}_\Sigma - E)$. Здесь и ниже коэффициент Z – статистическая сумма – определяется из условия нормировки функции распределения или матрицы плотности. Для микроканонического ансамбля величина Z в классическом случае совпадает с фазовым объемом изоэнергетической поверхности $H_\Sigma = E$, в квантовом случае – с размерностью собственного подпространства

оператора Гамильтона $\mathbf{H}_\Sigma$, соответствующего собственному значению E . При этом справедливы соотношения $U = E$, $S = \ln Z$.

Канонический ансамбль (КА) описывает систему, находящуюся в тепловом равновесии с окружающей средой (термостатом), характеризуемой некоторой абсолютной температурой T . Таким образом, рассматриваемая система и окружающая среда могут обмениваться энергией, но количество молекул различных компонентов фиксировано. В классическом случае состояние системы описывается функцией распределения $f_\Sigma = Z^{-1} \exp(-\beta H_\Sigma)$, в квантовом случае – матрицей плотности $\rho_\Sigma = Z^{-1} \exp(-\beta \mathbf{H}_\Sigma)$. Здесь $\beta = T^{-1}$ – обратная температура. Полагая по определению $F = U - TS$ – свободная энергия системы, а также используя формулы (2.2.1), (2.2.2), получаем соотношение для статистической суммы в виде $\ln Z = -\beta F$. Кроме того, учитывая определение коэффициента Z , как нормировочного множителя, легко получить соотношение $\partial_\beta \ln Z = -U$, где производная по обратной температуре вычисляется при фиксированных параметрах N_i, V, ζ_α . Комбинируя полученные результаты, выводим термодинамическое соотношение для рассматриваемой конечной системы

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N_i, V, \zeta_\alpha} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N_i, V, \zeta_\alpha}$$

Большой канонический ансамбль (БКА) описывает физическую ситуацию, когда рассматриваемая система, находясь в равновесии с окружающей средой, может обмениваться с ней энергией и компонентами смеси. При этом считаются заданными абсолютная температура T и химические потенциалы компонентов μ_i . В данном случае энергия и число частиц компонентов не фиксированы. В классическом случае состояние системы описывается последовательностью функций распределения:

$$f_\Sigma = Z^{-1} \exp \left(-\beta H_\Sigma + \beta \sum_{i=1}^M \mu_i N_i \right)$$

в квантовом случае – последовательностью матриц плотности

$$\rho_\Sigma = Z^{-1} \exp \left(-\beta \mathbf{H}_\Sigma + \beta \sum_{i=1}^M \mu_i N_i \right)$$

Используя эти выражения для распределений и формулы (2.2.1), (2.2.2), получаем следующее соотношение для статистической суммы:

$$\ln Z = -\beta F \sum_{i=1}^M \mu_i \langle N_i \rangle$$

Учитывая определение коэффициента, как нормировочного множителя, легко получить следующие соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{\mu_i, V, \zeta_\alpha} = -U + \sum_{i=1}^M \mu_i \langle N_i \rangle$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}, V, \zeta_\alpha} = \langle N_i \rangle$$

2.3 Термодинамические свойства конечных систем.

Комбинируя полученные результаты, выводим термодинамические соотношения для рассматриваемой конечной системы

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mu_i, V, \zeta_\alpha} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu_i, V, \zeta_\alpha} + \sum_{i=1}^M \mu_i \left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial T}\right)_{\mu_i, V, \zeta_\alpha} \quad (2.3.1)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}, V, \zeta_\alpha} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}, V, \zeta_\alpha} + \sum_{j=1}^M \mu_j \left(\frac{\partial \langle N_j \rangle}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}, V, \zeta_\alpha} \quad (2.3.2)$$

Для всех трех обсуждаемых ансамблей внутреннюю энергию U можно считать функцией переменных $S, V, \langle N_i \rangle, \zeta_\alpha$. Следовательно, справедливо следующее дифференциальное соотношение – аналог первого закона термодинамики

$$dU = \theta dS - \pi dV + \sum_{i=1}^M \kappa_i d\langle N_i \rangle + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} d\zeta_{\alpha} \quad (2.3.3)$$

Для КА и БКА в соответствии с соотношениями (2.2), (2.3.1) величина θ отождествляется с абсолютной температурой T . Для большого канонического ансамбля в соответствии с соотношениями (2.3.2) величины κ_i отождествляются с химическими потенциалами компонентов μ_i . Отличие (2.3.3) от классической термодинамики состоит в присутствии дифференциалов $d\zeta_\alpha$. В статистической механике для широкого класса потенциалов взаимодействия доказывалось существование термодинамического предела. Это означает, что интенсивные характеристики системы сходятся к конечным величинам в пределе $v \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, N_i/V = \text{const.}$ В частности, величины Z_α/V стремятся к нулю, а величина π сходится к обычному гидростатическому давлению p . При переходе к термодинамическому пределу статистический разброс случайных величин на одну частицу в рассматриваемых ансамблях уменьшается, а средние значения случайных величин на одну частицу становятся одинаковыми для всех ансамблей. Наоборот, для систем, далеких

от термодинамического предела, статистический разброс и различия между рассматриваемыми ансамблями могут быть значительными. Нужно отметить, что существование термодинамического предела существенно зависит от условий на геометрию области при $V \rightarrow \infty$ (допустимый случай, например, - последовательность кубов).

2.4 Взаимодействие малого числа молекул с поверхностью

2.4.1 Монослойная адсорбция, однокомпонентный случай

Для количественной оценки обсуждаемых явлений рассмотрим газ в конечном объеме V , содержащем N молекул. Молекулы газа могут адсорбироваться на поверхности, ограничивающей рассматриваемый пространственный объем. Для свободных молекул будем использовать приближение идеального газа, что допустимо для малых систем, если объем V много больше объема молекулы. Для молекул на границе будем использовать модель монослойной адсорбции. А именно, на поверхности имеется K ячеек, частицы из объема могут перемещаться в эти ячейки и обратно, причем в одной ячейке может находиться не более одной частицы. Частицы на поверхности неподвижны, потенциальная энергия взаимодействия частицы со стенкой равна ϵ . Отметим, что размер активной поверхности, выраженный через величину K , также является характеристикой системы, поэтому важно уметь вычислять случаи произвольных соотношений между значениями N и K . Например, в случае термодинамического предела и $N \sim K \gg 1$ мы получим хорошо известную модель адсорбции Ленгмюра. Система частиц взаимодействующих друг с другом и с граничной поверхностью должна описываться с помощью канонического ансамбля. В то же время представляет интерес сравнение результатов по разным ансамблям, поэтому рассмотрим описание системы в КА и большом БКА.

Рассмотрим в первую очередь КА, то есть замкнутую систему: поверхность, на которую адсорбируются частицы и газ в объеме. Количество частиц в системе постоянно, но важно учесть, что распределение частиц между объемом и стенкой может меняться. Для того чтобы увидеть особенности малой системы необходимо учесть все возможные разделения между стенкой и объемом. Удобно обозначить за n — количество адсорбированных молекул в некоторый момент, теперь мы можем считать, что n принимает значения от 1 до N и определяет конкретную конфигурацию в системе. Для того чтобы получить статистическую сумму КА

Z_{CE} нужно вычислить статистический вес конфигурации $n = Q_{CE}(n)$ и просуммировать по всем возможным состояниям в КА.

$$Z_{CE}(N, V, T) = \sum_n Q_{CE}(n)$$

Статистический вес состояния КА представляется с помощью произведения кинетической составляющей и конфигурационной $Q_{CE}(n) = Q_{kin}(n) Q_{conf}(n)$. С кинетической частью все очевидно: n молекул покоятся на стенке, оставшиеся $N - n$ описываются статистикой идеального газа в объеме V . Таким образом, мы можем вычислить первый множитель: $Q_{kin} = (2\pi Tm)^{3/2(N-n)}$. Расчет конфигурационного множителя представляет собой комбинаторную задачу. Удобно рассмотреть отдельно вклад объема и стенки. В объеме частицы представляются точечными и неразличимыми, поэтому множитель будет иметь вид $\frac{V^{N-n}}{(N-n)!}$. На стенке каждая частица имеет потенциальную энергию ϵ , следовательно, множитель будет пропорционален $e^{-\beta\epsilon n}$, где $\beta^{-1} = T$ — обратная температура. Для получения точного значения необходимо учесть, что частицы должны быть размещены по разным ячейкам. Число различных вариантов размещения частиц определяется с помощью $\frac{K!}{(K-n)!n!}$. Вероятность состояния системы с n частицами на поверхности в КА равна:

$$p_{CE}(n, N, V, T) = Z_{CE}^{-1} \frac{K! V^{N-n} (2\pi Tm)^{3/2(N-n)}}{(N-n)! (K-n)! n!} \exp(-\beta\epsilon n) \quad (2.4.1)$$

Статистическая сумма Z_{CE} легко вычисляется из условия нормировки:

$$\sum_{n=1}^N p_{CE}(n) = 1$$

Прежде чем приступить к вычислениям термодинамических свойств системы, рассмотрим приближение ТП. Для больших систем существует единственное, наиболее вероятное состояние, которое можно обозначить как n^* . Для установление равновесия считается, что в ТП при $V \sim L^3 \rightarrow \infty$ справедливо: $N \sim L^3 \gg n^* \sim L^2$. Так как отклонения от n^* незначительны, можно сделать следующее упрощение в (1): $(N - n)! \simeq \frac{N^n}{N!}$. Если ввести обозначение $q = \frac{N}{V(2\pi Tm)^{3/2}} \exp(-\beta\epsilon)$, то вся зависимость от n в (1) будет содержаться в следующем множителе:

$$\frac{q^n}{(K - n)! n!}$$

Как очень хорошо известно, функции такого рода имеет резкий максимум в точке $\frac{Kq}{1+q}$, что и есть равновесное состояние в ТП n^* . Аппроксимация в ТП совпадает с результатом Ленгмюра.

Воспользуемся свойством КА и определим свободную энергию $F = -T \ln Z_{CE}$. Тогда на этом основании несложно провести следующие вычисления

$$\pi = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = p_{gas} + T \frac{n^* - \langle n \rangle}{V} \quad (2.4.2)$$

где $p_{gas} = T \frac{N-n^*}{V}$ — давление газа в объеме, $\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n p_{CE}(n, V, T)$ — среднее значение количества адсорбированных частиц без использования ТП. Учитывая, что n^* — количество адсорбированных частиц в асимптотике ТП, при устремлении объема $V \rightarrow \infty$ среднее значение $\langle n \rangle \rightarrow n^*$. Таким образом, величина π — давление в объеме, содержащем конечное количество частиц, при переходе к ТП оно совпадает с давлением идеального газа. Таким же образом можно провести вычисления для химического потенциала:

$$\kappa = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) = \mu_{gas} + T [\langle \ln(N - n) - \ln(N - n^*) \rangle] \quad (2.4.3)$$

где $\mu_{gas} = T \ln \frac{N-n^*}{V(2\pi Tm)^{3/2}}$ — химический потенциал частиц в объеме. Размышляя также как в случае с давлением, можно заключить, что κ — химический потенциал в малой системе, совпадающий в ТП с известным выражением для газа.

Полученные аналитические результаты означают, что в конечных системах термодинамические переменные отличаются от аналогов в ТП. Природой этого отличия является учет всех возможных состояний, усреднение по всему ансамблю состояний. Действительно, все особенности пропадают при переходе к выделенному состоянию. Полученный результат хорошо соотносится с положениями Хилла о том, что для описания термодинамических свойств малых систем необходимо ввести эффективные термодинамические переменные, отличающиеся от классических выражений при отсутствии ТП.

Для полного исследования необходимо провести сравнение с результатами в БКА. Для использования БКА нужно рассмотреть поверхность отдельно от замкнутого объема, такая система является открытой с переменным количеством частиц в системе. Как и раньше за n обозначено количество адсорбированных частиц, в данном случае оно будет играть роль полного количества частиц в системе. Теперь все частицы в конкретной конфигурации неподвижны, а конфигурационный множитель определяется как

$$\frac{K!}{n!(K-n)!} e^{-\beta \epsilon n}$$

Вероятность состояния системы с n частицами на поверхности:

$$p_{GCE}(n, \mu, V, T) = Z_{GCE}^{-1} \frac{K!}{(K-n)!n!} e^{-\beta(\epsilon-\mu)n} \quad (2.4.4)$$

Если рассмотреть это выражение как функцию от n , можно легко убедиться, что эта зависимость эквивалентна аппроксимации в ТП выражения (2.4.1). Более того если мы перепишем параметр q в следующем виде $q = e^{-\beta(\epsilon-\mu)n}$.

Легко убедиться, что существует резкий максимум в точке $n^* = \frac{Kq}{1+q}$ и то, что выражение (2.4.4) совпадает с аппроксимацией выражения (2.4.1). Таким образом, термодинамические пределы КА и БКА соответствуют друг другу при $\mu = T \ln N - T \ln \left[V (2\pi m T)^{3/2} \right]$. В то же время, выражения (2.4.1) и (2.4.4) существенно различны, что говорит о различии статистических характеристик системы в КА и БКА.

Неэквивалентность ансамблей является одним из основных свойств малой системы. В данном случае при описании с помощью БКА исчезают особенности малых систем. Действительно, для получения результатов в БКА используется значение химического потенциала, которое приравнивается химическому потенциалу газа в объеме, а это подразумевает наличие равновесия то есть существование выделенного, наиболее вероятного состояния. Для получения полной картины физики адсорбции малых систем необходимо использовать КА.

2.4.2 Численные результаты

Продemonстрируем важность, рассмотренных эффектов, для реальных пористых систем. Для численного примера рассмотрим газ метан CH_4 при условиях $T = 285K$ и давлении $21 \times 10^6 Pa$, что, например, соответствует условиям в нанопорах сланцевой породы. При этих условиях в работе [130] рассматривается монослойная адсорбция, вследствие которой на стенке образуется слой молекул плотностью $330 \frac{kg}{m^3}$, а плотность в объеме $124 \frac{kg}{m^3}$. Для различных значений параметра q продемонстрируем отклонение величин (2.4.2), (2.4.3) от их значений в термодинамическом пределе. Для этого при фиксированной концентрации мы будем варьировать объем системы $\frac{V}{V_0}$, где в качестве характерного значения объема примем $V_0 = 4.3 \times 10^{-27} m^3$. Результаты расчетов параметров (2.4.2), (2.4.3) представлены на Рис.2.1, Рис.2.2.

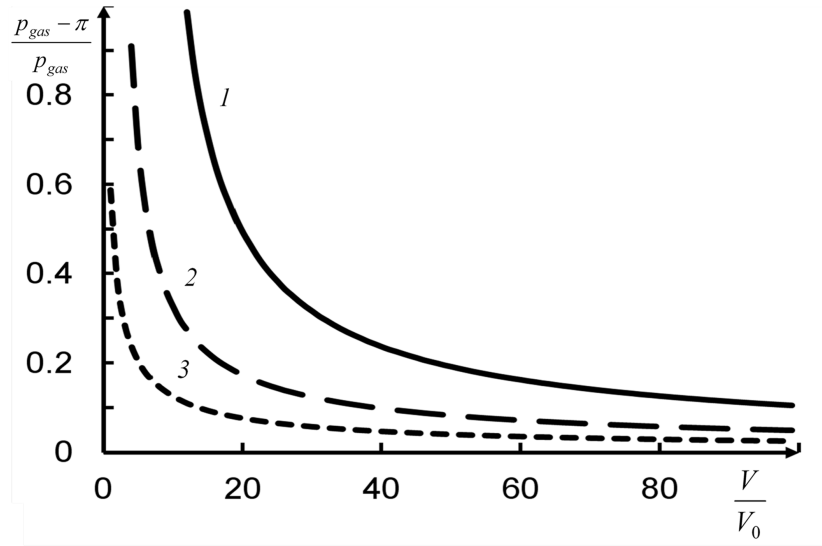


Рис. 2.1: График зависимости относительного отклонения величины π от давления соответствующего термодинамическому пределу p_{gas} . Кривые 1, 2, 3, соответствуют значениям $q = 0.3; 0.5; 1$ соответственно

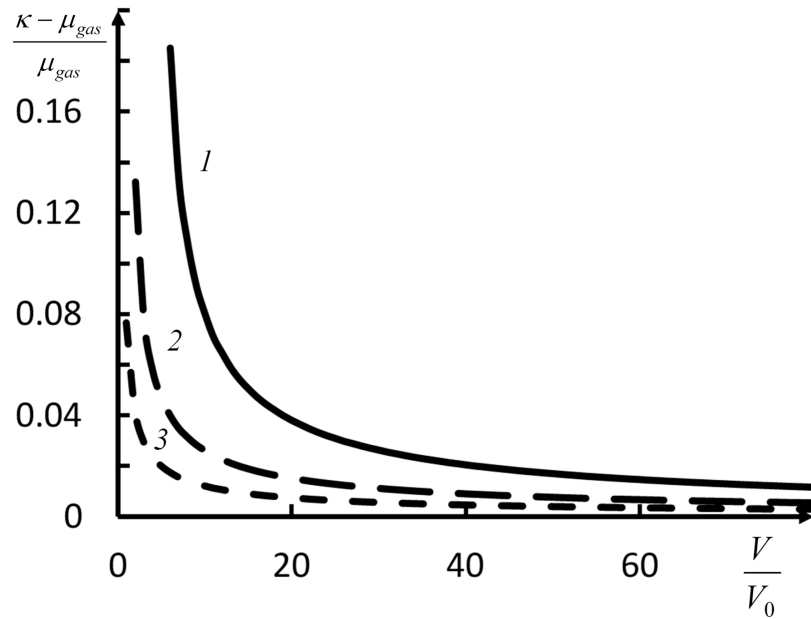


Рис. 2.2: График зависимости относительного отклонения величины κ от давления соответствующего термодинамическому пределу μ_{gas} . Кривые 1, 2, 3, соответствуют значениям $q = 0.3; 0.5; 1$ соответственно

Кроме того, следуя идеям работы [43] были проделаны расчеты величины

$$\gamma = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle}$$

Величина γ характеризует флуктуации системы и очевидно, что в случае термодинамического предела γ_∞ . Из Рис.3 видно, что в случае малых систем величина

относительного отклонения $\frac{\gamma - \gamma_\infty}{\gamma_\infty}$ линейно пропорциональна обратному линейному размеру системы $L^{-1} = V^{-1/3}$. характеризующей флуктуации в системе, что совпадает с результатами работы [43]

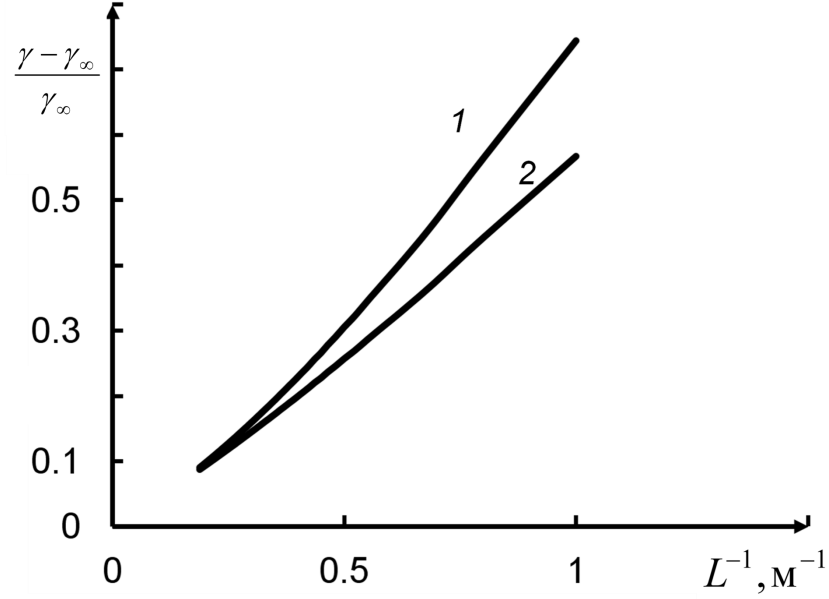


Рис. 2.3: График зависимости γ от обратного линейного размера $L^{-1} = V^{-1/3}$.

Кривые 1, 2, соответствуют значениям $q = 0.3; 0.5$ соответственно

2.4.3 Многокомпонентный случай

Одна из причин по которой в качестве примера влияния эффектов малых систем была выбрана модель монослойной адсорбции это возможность модифицировать эту модель и перейти к рассмотрению более сложных систем. При этом характер влияние и способ оценки особенностей малых систем остается такой же.

Рассмотрим многокомпонентную систему, содержащую M различных сортов частиц. Пусть N_i — полное количество частиц сорта i , m_i, ϵ_i — масса и потенциальная энергия частиц сорта i . Теперь состояние системы определяется с помощью набора чисел $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, \dots, n_M\}$, где n_i — количество адсорбированных частиц сорта i . Прделав комбинаторные вычисления аналогичные однокомпонентному случаю, можно вычислить вероятность, что на поверхности будет определенный набор частиц $\mathbf{n}$:

$$P_{CE}(\mathbf{n}, V, T) = \frac{Z_{CE}^{-1} K! V^{(N - \sum_{i=1}^M n_i)} \prod_{i=1}^M (2\pi T m_i)^{3/2(N_i - n_i)} e^{-\beta \sum_{i=1}^M \epsilon_i n_i}}{(N - \sum_{i=1}^M n_i)! (K - \sum_{i=1}^M n_i)! n_1! \dots n_M!} \quad (2.4.5)$$

Статистическую сумму Z_{CE} можно определить из условия нормировки:

$$\sum_{n_1=1}^{N_1} \dots \sum_{n_M=1}^{N_M} P_{CE}(n_1, \dots, n_M, V, T) = 1$$

В ТП можно воспользоваться аналогичным с однокомпонентным случаем приближением: $\frac{1}{(N - \sum_{i=1}^M n_i)!} \simeq \frac{N^{\sum_{i=1}^M n_i}}{N!}$. Тогда если ввести обозначение

$$q_i = \frac{N_i}{V (2\pi T m_i)^{3/2}} \exp(-\beta \epsilon_i)$$

зависимость (2.4.5) от набора $\mathbf{n}$ будет содержаться в следующем коэффициенте:

$$\frac{q_1^{n_1} \times \dots \times q_M^{n_M}}{(K - \sum_{i=1}^M n_i)! n_1! \dots n_M!}$$

Такая функция имеет максимум в единственной точке $\mathbf{n}^* = \{n_1^*, n_2^*, \dots, n_M^*\}$, координаты этой точки можно легко определить, решив систему из M линейных уравнений.

$$n_i^* = \frac{K q_i}{1 + q_1 + \dots + q_M}$$

Используя свойства КА, вычислим давление в малой многокомпонентной системе:

$$\pi = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = p_{gas} + T \frac{\sum_{i=1}^M (n_i^* - \langle n_i \rangle)}{V} \quad (2.4.6)$$

где $p_{gas} = \sum_{i=1}^M T \frac{N - n_i^*}{V}$ — давление газа в объеме. Таким образом выражение (2.4.6) содержит поправку к давлению, убывающую с увеличением объема. Важно отметить, что в ТП давление много многокомпонентного газа аддитивная величина, состоящая из суммы парциальных давлений $p_{gas} = \sum_{i=1}^M p_i$. В отсутствие ТП для малых систем нарушаются свойства аддитивности и однородности.

2.5 Заключение по задаче адсорбции малого числа молекул

Анализ статистических моделей позволяет ввести дополнительные степени свободы, учитывающие особенности малых систем. Так, система может быть описана с помощью методов статистической физики для различных внешних условий, используя известные канонические ансамбли. Данный подход позволяет получить термодинамические свойства системы, используя их определения, и сравнить их с асимптотическими значениями.

Результаты данной главы демонстрируют, что эффекты термодинамики малых систем нельзя игнорировать даже в простых моделях взаимодействия флюида и окружающих его стенок. Учитывая распространенность явления адсорбции, данные результаты являются мотивирующими для уточнения процессов, происходящих при добыче углеводородов из слабопроницаемых пластов. Таким образом, на примере простой термодинамической системы, допускающей аналитическое описание, продемонстрированы и численно оценены основные эффекты термодинамики малых систем: флуктуации, различия фактических и предельных значений давления и химического потенциала, различия при использовании разных статистических ансамблей. Ожидается, что выявленные эффекты могут иметь место и для более сложных моделей с учетом химического состава, межмолекулярного взаимодействия и многослойной адсорбции. В то же время, даже упрощенные модели термодинамики малых систем могут использоваться для уточнения поведения газа в природных коллекторах с низкой проницаемостью.

Важным заключением является то, что в случае ограниченного количества частиц и объема, размер относительных флуктуаций является определяющим фактором для проявления отклонений от результатов классической термодинамики. Таким образом, для выявления наиболее заметных следствий малых систем необходимо рассмотреть модели допускающие области с высокими флуктуациями. Наиболее подходящим кандидатом является описание метастабильной зоны молекулярных систем. Результаты данной главы опубликованы в [131]

3 Метастабильная область в малых системах с учетом границ

3.1 Введение

Как можно было увидеть в предыдущих главах, наиболее значительные эффекты малых систем связаны с возникновением дополнительных степеней свободы. Одним из таких признаков модели является возможность системы перейти в метастабильную зону. В данной главе рассматриваются молекулы реального газа в ограниченном объеме, которые взаимодействуют друг с другом так, что в метастабильной области образуются группы-кластеры различного размера. Для таких систем будет построена статистическая модель, позволяющая описать термодинамические свойства с учетом ограничений на ее размеры. За основу взята капельная модель Фишера, подробно описанная в **главе 1**. В завершении **главы 1** было показано, что капельная модель может быть расширена на случай частиц с ненулевым собственным объемом. Это обобщение привело к появлению проблем при вычислении статистической суммы КА. Для преодоления трудностей был осуществлен переход к БКА и рассмотрен образ преобразования Лапласа. Мы установили физический смысл получившегося решения и соотнесли его со стандартными методами статистической физики. В данной главе мы продолжим процесс модификации модели для того, чтобы получить описание для малых систем. В свою очередь, метод вычисления статистической суммы тоже будет модифицирован.

Для того, чтобы получить теорию, учитывающую конечные размеры системы, необходимо изучить влияние границ. Действительно, в задачах с использованием ТП границы отнесены так далеко, что их влияние незначительно, но в реальных ограниченных системах нельзя пренебрегать их влиянием. Границы системы могут оказывать влияния на молекулы различным образом, например, как было показано в **главе 2**, адсорбция газа/жидкости на стенки является чрезвычайно важным фактором в малых системах. Так как рассматриваемая система представляется ансамблем кластеров различного размера, нас в первую очередь будет интересовать влияние стенок системы на размер кластеров и их распределение по размерам. В такой постановке задачи, возможно два варианта: первый вариант соответствует каплям, смачивающим поверхность, то есть в этом случае, энергия взаимодействия между молекулами внутри кластера меньше или сравнима

с энергией между частицами и стенками. Данный случай соответствует гетерогенной теории нуклеации. Мы не будем его рассматривать так как, во-первых, большинство интересующих нас на практике веществ не подходят к этому случаю. Во-вторых, эффекты, проявляющиеся в данной ситуации, скорее связаны с уточнением модели гетерогенной нуклеации чем со статистической термодинамикой малых систем. Нас будет интересовать второй вариант — образующиеся капли не смачивают поверхность. Например, капли воды в объеме и стенки из углерода (энергия взаимодействия вода-вода больше чем вода-углерод).

Как уже обсуждалось выше, статистическая картина в малой системе представляет собой набор различных реализаций — распределений кластеров по размерам. Поэтому для получения верного результата недостаточно описать влияние стенок на отдельный кластер. Таким образом, задача сводится к построению модификации статистической суммы системы, учитывающей влияние твердых стенок на шарообразные несмачивающие капли-кластеры.

3.2 Ограничение на размер системы

В первую очередь опишем качественно картину влияние стенок на рост кластеров и введем параметры определяющие этот эффект. Если мы будем рассматривать отдельные реализации, то мы увидим, что молекулы объединены в группы, образуя кластеры шарообразной формы, и до тех пор, пока размер капель не достигает некоторого критического значения, их поведение описывается обычной моделью. Далее существует некоторый размер M , который можно назвать максимальным размером кластера. Геометрия границ не позволяет капле увеличиваться до больших размеров. Рассмотрим пример с простой геометрией: газ содержится между двумя параллельными пластинками разнесенными на расстояние H , очевидно, что в данном случае диаметр капли не может быть больше ширины между пластинками. Как мы увидим далее, прямые вычисления даже в такой простой геометрии позволяют получить новые результаты для малых систем.

Ситуация становится сложнее, если мы хотим описать влияние границ на статистику взаимодействующих частиц. Для того, чтобы получить физически правильный результат в малой системе, необходимо учитывать все реализации. Следовательно, если частиц достаточно, чтобы образовать кластер размером M , то будет существовать реализация, содержащая кластер максимального размера. Таким образом, учет размеров системы не только ограничивает размер кластеров,

но и влияет на их распределение.

Формализуем все выше сказанное и запишем новую статистическую сумму. Рассмотрим как и ранее N частиц в замкнутом объеме V . Система описывается с помощью КА и все допустимые распределения кластеров по размерам определяются с помощью следующего ограничения:

$$N - \sum_{k=1}^{M(V)} kn_k = 0 \quad (3.2.1)$$

где в отличие от прошлого случая (1.3.7) суммирование ограничено до максимального размера $M(V)$, который в общем случае является функцией от объема. Учитывая эти изменения, запишем статистическую сумму КА:

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^{M(V)} \frac{(V_{\text{eff}} q_k)^{n_k}}{n_k!} \delta \left(N - \sum_{k=1}^{M(V)} kn_k \right) \Theta \left(V - b \sum_{k=1}^{M(V)} kn_k \right) \quad (3.2.2)$$

Отметим, что классические методы неприменимы напрямую к выражению (3.2.2). В **Приложении** подробно разобрано суммирование статистической суммы с помощью вычисления условного экстремума при ограничениях КА (1.3.9). В данном случае этот подход невозможно реализовать, так как для конечных систем не существует какого-то выделенного вероятного состояния, а значит правую часть выражения (3.2.2) нельзя заменить одной конфигурацией. Другой классический метод — это переход к БКА и использование преобразования Лапласа. Данная методика работает для систем частиц с отталкиванием и притяжением, которые могут объединяться в группу. В нашем случае частицы имеют собственный объем, что обеспечивает отталкивание, а также за счет притяжения частицы образуют кластеры. Таким образом, общая структура выражения (3.2.2) совпадает с классическим случаем. Поэтому в этой главе, вычисление (3.2.2) мы начнем с использования перехода к БКА и преобразования Лапласа относительно объема. По-прежнему, рассмотрение БКА позволяет снять ограничение на распределения по размеру (3.2.1) так, что статистическая сумма БКА имеет вид:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{N=1}^{\infty} Q_N e^{\mu N} = \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^{M(V)} \frac{(V_{\text{eff}} q_k e^{\mu k})^{n_k}}{n_k!} \Theta \left(V - b \sum_{k=1}^{M(V)} kn_k \right) \quad (3.2.3)$$

Однако, прямому вычислению выражения (3.2.3) препятствует наличие ограничения на объем, именно для этого мы раньше использовали преобразование

Лапласа, чтобы исключить зависимость от объема. В случае конечной системы ситуация гораздо сложнее из-за того, что предел суммирования $M(V)$ зависит от объема и не позволяет свести задачу к случаю выражения (3.2.3). Аналогичная задача вычисления статистической суммы (3.2.2) встречается в ядерной физике при описании модели мультифрагментации ядра [86, 132]. Способ вычисления статистической суммы для нуклонов в ограниченном объеме был предложен в работе [133–135]. Основная идея — это использование дельта функции Дирака для того, чтобы исключить дополнительную зависимость от объема. При этом необходимо использовать представление в интегральном виде, чтобы можно было менять порядок интегрирования. Поэтому для этой цели было выбрано Фурье представление дельта функции, с помощью которого функциональную зависимость от объема можно представить следующим образом:

$$G(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(V-x) G(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} e^{iy(V-x)} G(x) \quad (3.2.4)$$

С помощью выражения (3.2.4) мы можем исключить функциональную зависимость в верхнем пределе суммирования от объема, записав вместо этого $M(x)$. Используя выражение (3.2.4), вычислим преобразование Лапласа для (3.2.3):

$$\begin{aligned} \hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) &= \int_0^{\infty} dV e^{-\lambda V} \Xi(V, T, \mu) = \\ &= \int_0^{\infty} dV_{\text{eff}} e^{-\lambda V_{\text{eff}}} \sum_{n_k=1}^{\infty} \prod_{k=1}^{M(V)} \frac{1}{n_k!} \left(V_{\text{eff}} q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right] \right)^{n_k} = \\ &= \int_0^{\infty} dV_{\text{eff}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} e^{iy(V_{\text{eff}}-x)-\lambda V_{\text{eff}}} \sum_{n_k=1}^{\infty} \prod_{k=1}^{M(x)} \frac{1}{n_k!} \left(V_{\text{eff}} q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right] \right)^{n_k} = \\ &= \int_0^{\infty} dV_{\text{eff}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} e^{iy(V_{\text{eff}}-x)-\lambda V_{\text{eff}}} \exp \left\{ V_{\text{eff}} \sum_{k=1}^{M(x)} q_k \exp \left[\frac{(\mu - (\lambda - iy) b T) k}{T} \right] \right\} \end{aligned}$$

Использованный математический прием позволяет явно записать зависимость от объема система. Действительно, если ввести замену аналогичную случаю неограниченной системы:

$$\Phi(x, \lambda) = \sum_{k=1}^{M(x)} q_k \exp \left[\frac{(\mu - \lambda b T) k}{T} \right]$$

статистическую сумму можно будет проинтегрировать по всему объему и тем самым исключить объем из переменных.

$$\begin{aligned}\hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} \int_0^{\infty} dV_{\text{eff}} e^{iy(V_{\text{eff}} - x) - \lambda V_{\text{eff}} + V_{\text{eff}} \Phi(x, \lambda - iy)} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} \frac{e^{-iyx}}{\lambda - iy - \Phi(x, \lambda - iy)}\end{aligned}$$

В случае конечной системы мы не можем использовать явный вид статистической суммы БКА, как это делалось в классическом методе, для того, чтобы найти связь между термодинамическими переменными и параметром λ . Поэтому, воспользуемся обратным преобразованием Лапласа:

$$\begin{aligned}\Xi(V, T, \mu) &= \int_{\chi - i\infty}^{\chi + i\infty} \frac{d\lambda}{2\pi i} \hat{\Xi}(\lambda, T, \mu) e^{\lambda V} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} \int_{\chi - i\infty}^{\chi + i\infty} \frac{d\lambda}{2\pi i} \frac{e^{\lambda V - iyx}}{\lambda - iy - \Phi(x, \lambda - iy)}\end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Последний интеграл берется по комплексной плоскости так, что χ лежит правее всех особых точек подынтегрального выражения [136]. Обозначим за $\lambda_n = \lambda - iy$ особую точку, обращающую в ноль знаменатель:

$$\lambda - iy - \Phi(x, \lambda - iy) = 0 \quad (3.2.6)$$

В общем случае все особенности являются простыми полюсами:

$$\lambda_n - \Phi(x, \lambda_n) + \left(1 - \frac{\partial \Phi(x, \lambda_n)}{\partial \lambda}\right) (\lambda - \lambda_n) + \dots = \left(1 - \frac{\partial \Phi(x, \lambda_n)}{\partial \lambda}\right) (\lambda - \lambda_n) + \dots$$

Тогда интеграл по комплексной плоскости в выражении (3.2.5), можно свести к вычислению суммы вычетов в простых полюсах $\lambda = \lambda_n + iy$, где $\lambda_n = \Phi(\lambda_n)$

$$\int_{\chi - i\infty}^{\chi + i\infty} \frac{d\lambda}{2\pi i} \frac{e^{\lambda V}}{\lambda - iy - \Phi(x, \lambda - iy)} = \sum_{\lambda_n} \frac{e^{\lambda_n V + iyV}}{\left(1 - \frac{\partial \Phi(x, \lambda_n)}{\partial \lambda}\right)}$$

Тогда выражение для статистической суммы БКА (3.2.5) имеет вид:

$$\Xi(V, T, \mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{2\pi} e^{iy(V-x)} \sum_{\lambda_n} \frac{e^{\lambda_n V}}{\left(1 - \frac{\partial \Phi(x, \lambda_n)}{\partial \lambda}\right)} = \sum_{\lambda_n} \frac{e^{\lambda_n V}}{\left(1 - \frac{\partial \Phi(V, \lambda_n)}{\partial \lambda}\right)} \quad (3.2.7)$$

В последнем равенстве вновь использовано Фурье-представление дельта функции, интегрирование соответствует замене $x \rightarrow V$. Таким образом, в результате мы получили точное представление статистической суммы БКА (3.2.3). Для вычисления значения (3.2.7) при определенных термодинамических параметрах нужно разрешить уравнение (3.2.6), которое можно представить в следующем виде:

$$\lambda_n = \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu - \lambda_n b T) k}{T} \quad (3.2.8)$$

Нужно отметить, что в случае ТП ограничение на максимальный размер кластера отсутствует и $M \rightarrow \infty$, поэтому, уравнение (3.2.8) принимает следующий вид:

$$\lambda_n = \sum_{k=1}^{\infty} q_k \exp \frac{(\mu - \lambda_n b T) k}{T} \quad (3.2.9)$$

Как уже отмечалось выше в **главе 1**, данное уравнение имеет единственное действительное решение. Статистическая сумма (1.3.10) имеет вид:

$$\Xi = \frac{e^{\lambda_0 V}}{1 - \partial_{\lambda} \Phi} \sim e^{\frac{PV}{T}}$$

В ТП единственное решение (3.2.9) имеет прямую связь с давлением в системе $\lambda = \frac{P}{T}$. Результат (3.2.9) показывает, что ТП является частным случаем общего результата (3.2.8).

В общем случае, конечной системы, картина гораздо сложнее, так как уравнение (3.2.8) имеет бесконечно много корней, распределенных по комплексной плоскости. Для удобства введем следующее представление $\lambda_n = R_n + iI_n$, тогда уравнение (3.2.8) можно будет переписать в виде системы уравнений:

$$R_n = \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu - R_n b T) k}{T} \cos I_n b k \quad (3.2.10)$$

$$I_n = - \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu - R_n b T) k}{T} \sin I_n b k \quad (3.2.11)$$

Из второго уравнения (3.2.10) в системе можно увидеть, что для любых параметров всегда существует действительное решение $(R_0, 0)$. Также легко убедиться в том, что это единственное действительное решение, а все остальные решения имеют ненулевую комплексную составляющую $I_{n>0} \neq 0$. Рассмотрим комплексные корни, можно заметить, что система уравнений четная относительно переменной I_n , то есть не меняет свой вид при замене $I_n \rightarrow -I_n$. Следовательно, все

комплексные корни попарно сопряжены, если (R_n, I_n) — корень, то и $(R_n, -I_n)$ — корень.

Просуммируем попарно вклады в статистическую сумму (3.2.7) сопряженных корней $\lambda_n = R_n + iI_n$, $\lambda_n^* = R_n - iI_n$:

$$\begin{aligned} \frac{e^{\lambda_n V}}{1 - \partial_\lambda \Phi(\lambda_n)} &= \frac{e^{R_n V + iI_n V}}{1 + b \sum_{k=1}^M k q_k \exp \frac{(\mu - R_n b T)k}{T} (\cos I_n b k - i \sin I_n b k)} \\ &= \frac{1}{2} e^{R_n V} C_n \times e^{i(I_n V + \phi_n)} \end{aligned}$$

где использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} C_{n>0} &= 2 \left[\left(1 + \sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)}{T}} \cos I_n b k \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)}{T}} \sin I_n b k \right)^2 \right]^{-1/2} \\ \phi_n &= \arctan \frac{\sum_{k=1}^M k q_k (k) e^{\frac{(\mu - R_n b T)}{T}} \sin I_n b k}{\left(1 + \sum_{k=1}^M k q_k (k) e^{\frac{(\mu - R_n b T)}{T}} \cos I_n b k \right)} \\ C_0 &= \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu - b R_0 T)k}{T}} \end{aligned}$$

Тогда сложив вклады от сопряженной пары, мы получим:

$$\frac{e^{\lambda_n V}}{1 - \partial_\lambda \Phi(\lambda_n)} + \frac{e^{\lambda_n^* V}}{1 - \partial_\lambda \Phi(\lambda_n^*)} = e^{R_n V} C_n \cos(I_n V + \phi_n)$$

В результате, все комплексные вклады в (3.2.7) уничтожатся и суммарное значение будет действительным:

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{R_n V} C_n \cos(I_n V + \phi_n) \quad (3.2.12)$$

Рассмотрим подробнее коэффициент C_n , который определяется с помощью следующих сумм:

$$\sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)k}{T}} \cos I_n b k, \quad \sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)k}{T}} \sin I_n b k$$

Эти конструкции являются следствием вычисления $\partial_\lambda \Phi(\lambda_n)$ в особых точках. Однако, их можно получить дифференцируя уравнение (3.2.8) по параметру μ , в результате получим:

$$\sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)k}{T}} \cos I_n b k = - \frac{-\partial_\mu R_n + (\partial_\mu R_n)^2 + (\partial_\mu I_n)^2}{1 - 2\partial_\mu R_n + (\partial_\mu R_n)^2 + (\partial_\mu I_n)^2}$$

$$\sum_{k=1}^M k q_k e^{\frac{(\mu - R_n b T)k}{T}} \sin I_n b k = - \frac{\partial_\mu I_n}{1 - 2\partial_\mu R_n + (\partial_\mu R_n)^2 + (\partial_\mu I_n)^2}$$

Подставляя, полученные значения в выражение для C_n мы получим:

$$C_n = 2 \left[(1 - \partial_\mu R_n)^2 + (\partial_\mu I_n)^2 \right]^{1/2}$$

Из уравнений (3.2.11), (3.2.10) следует существование конечных производных $\partial_\mu R_n$, $\partial_\mu I_n$, что приводит к ограниченности значения коэффициентов C_n .

Для того, чтобы получить точное выражение для статистической суммы БКА (3.2.12) в случае малых систем, достаточно знать распределение решений уравнения (3.2.8). Следовательно, можно получить всю информацию о термодинамике взаимодействующих частиц в метастабильной зоне с учетом ограничений на размер системы. В БКА система определяется набором параметров: μ , T и V . Первые два параметра μ , T входят явно в правую часть уравнения (3.2.8), а объем учитывается посредством использования ограничения на предел суммирования $M(V)$. Однако, существует сложность, связанная с невозможностью аналитического решения уравнения (3.2.8) в случае произвольных параметров. В свою очередь, как это будет показано ниже, численное решение реализуется с очень хорошей точностью. Прежде чем перейти к численным вычислениям, необходимо установить общие свойства распределения корней и исследовать возможность аппроксимации для некоторых диапазонов параметров.

3.3 Распределение полюсов

Данный параграф содержит информацию об общих свойствах решений уравнения (3.2.8). Представленные результаты содержат как строгие математические выводы так и аппроксимации, основанные на численном решении уравнения (3.2.8). Полученная информация позволяет осуществить исчерпывающий качественный анализ устройства распределения полюсов. В заключении все полученные выводы будут конкретизированы с помощью численного решения уравнения (3.2.8).

Перепишем правую часть уравнения (3.2.8), выделив экспоненциальные множители в коэффициентах $q_k = f_k e^{-\sigma k^{2/3} + w k}$:

$$\lambda_n = \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{\text{eff}} - bT\lambda_n)k}{T}$$

где использовано обозначение $\mu_{\text{eff}} = \mu - w$, коэффициент f_k — известная неэкспоненциальная функция. В случае конечного значения $M < \infty$, данное уравнение

содержит бесконечно много корней на комплексной плоскости. Действительная R_n и комплексная I_n составляющие решения определяются из следующей системы:

$$R_n = \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} \cos I_n b k \quad (3.3.1)$$

$$I_n = - \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} \sin I_n b k \quad (3.3.2)$$

Для этих уравнений невозможно записать точное решение, однако, можно доказать несколько важных фактов, справедливых при всех допустимых (реалистичных) значениях термодинамических параметров.

Во-первых, всегда существует единственное действительное решение R_0 с нулевой мнимой частью $I_0 = 0$, для которого уравнение имеет вид:

$$R_0 = \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{\text{eff}} - bTR_0)k}{T} > 0 \quad (3.3.3)$$

Во-вторых, на комплексной плоскости все комплексные решения $R_{n>0}, I_{n>0}$ лежат левее действительного корня, то есть $R_n < R_0$. Докажем этот факт:

Доказательство будем строить от противного, предположим, что существует некоторый комплексный корень с номером n для которого $R_n > R_0$ и $I_n \neq 0$. Тогда верно следующее:

$$-R_n < -R_0 \Rightarrow e^{-R_n} < e^{-R_0}$$

Теперь воспользуемся уравнением (3.3.1) :

$$\begin{aligned} R_n &= \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} \cos I_n b k \leq \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} < \\ &< \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - bTR_0)k}{T} = R_0 \end{aligned}$$

Таким образом, мы получили противоречие, а значит первоначальное утверждение неверно. Следовательно, $R_n < R_0$ для всех комплексных корней, что и требовалось доказать. Полученные точные результаты имеют большое значение и будут использованы далее для аппроксимации выражения (3.2.12).

Появление дополнительных корней уравнения (3.2.8) — это прямое следствие ограничений введенных на размеры системы, то есть влияние границы. Поэтому, распределение корней определяется тем, как молекулы, объединяющиеся в кластеры (капли), взаимодействуют с границами (условие несмачиваемости стенок). Целесообразно, в первую очередь, рассмотреть предельные случаи наиболее слабого и сильного влияния границ. Конечный объем молекул остается постоянным, а энергию взаимодействия между молекулами можно изменять с помощью параметра μ_{eff} , который при постоянном значении w можно считать химическим потенциалом молекул.

В случае $\mu_{\text{eff}} < 0$ система молекул соответствует слабо неидеальному газу. В объеме образуются лишь небольшие группы молекул с размером не превышающим максимальный M , а значит влияния границ незначительны. Предельный случай $\mu_{\text{eff}} \rightarrow -\infty$ соответствует идеальному газу, что означает отсутствие отличий от случая ТП. Рассмотрев систему в газовой фазе, можно увеличить значение параметра μ_{eff} . Тогда, если бы мы находились в ТП, после перехода через некоторую точку μ_c свойства системы изменились бы скачкообразно, такой переход соответствует фазовому переходу. В конечной системе отсутствует скачкообразный переход, в этой области вероятность возникновения кластеров приближающихся к максимальному размеру M резко возрастает. Таким образом, в пределе $\mu_{\text{eff}} \rightarrow \infty$ с наибольшей вероятностью все молекулы образуют большие группы, а значит влияние ограничений на размер наиболее сильное.

Исследуем эти два частных предельных случая. Основная трудность в решении уравнений (3.2.8) заключается в необходимости суммирования ряда в правой части выражения. Однако, в интересующих нас случаях можно использовать упрощения заменив суммирование в правой части уравнения основным членом. Лидирующий член ряда определяется поведением коэффициента при косинусе/синусе на масштабе больших значений k , так как при $k \gg 1$ справедливо:

$$q_k \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} = f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3} + (\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T} \sim \exp \frac{(\mu_{\text{eff}} - bTR_n)k}{T}$$

Можно заключить, что значение суммы определяется экспоненциальным множителем. Введем обозначение для коэффициента под экспонентой $\nu_n = \mu_{\text{eff}} - bTR_n$, тогда в случае $\nu_n > 0$ — лидирует последний член в сумме, а при $\nu_n < 0$ — первый. Первый случай реализуется при $\mu_{\text{eff}} < 0$, а значит соответствует идеальной системе, то есть устойчивому газовому состоянию. Второй случай соответствует $\mu_{\text{eff}} \gg \mu_c > 0$, устойчивое жидкое состояние.

В точке перехода $\nu_n = 0$ действительное решение имеет следующий вид:

$$R_0(\nu_0 = 0) = \sum_{k=1}^M f_k \exp \frac{-\sigma k^{2/3}}{T} \quad (3.3.4)$$

При достаточно больших значениях коэффициента поверхностного натяжения σ при конечных размерах M значение (3.3.4) совпадает с решением в случае ТП, соответствующим кривой фазового равновесия жидкость-газ. Таким образом, хотя в конечной системе не существует скачкообразного изменения термодинамических свойств, которые можно связать с фазовым переходом, наблюдаются изменение в характерном поведении при условиях, соответствующих положению межфазного равновесия в ТП. В данном случае таким изменением в характере поведения является переход между двумя предельными случаями.

Случай 1: идеальный газ. Рассмотрим случай $\nu_n < 0$, лидирует член под номером $k = 1$, тогда система уравнений для решений (3.3.1), (3.3.2) имеет следующий вид:

$$R_n = g_1 z e^{-b R_n} \cos I_n b, \quad I_n = -g_1 z e^{-b R_n} \sin I_n b \quad (3.3.5)$$

где введены обозначения $g_1 = f_1 e^{-\sigma/T}$, $z = e^{\mu_{\text{eff}}/T}$. Так как данная ситуация соответствует идеальному газу, решение системы (3.3.5) будем искать в асимптотике $z \rightarrow 0$. Для всех корней с $I_n \neq 0$, справедливо необходимое условие $R_n \rightarrow -\infty$. Такие корни не представляют интереса при вычислении (3.2.5). В данном случае существует единственное конечное решение, для которого справедливо

$$R_0 \rightarrow 0, \quad I_0 = 0$$

Решение будем искать в виде ряда: $R_0 = \sum_{k=1}^{\infty} r_k z^k \rightarrow 0$:

$$b \sum_{k=1}^{\infty} r_k z^k = g_1 z \exp \left(-b \sum_{k=1}^{\infty} r_k z^k \right)$$

Приравнивая коэффициенты между членами z с одинаковыми степенями, получим выражения для каждого коэффициента r_k .

$$b r_1 = g_1, \quad b r_2 = -g_1^2, \quad b r_3 = \frac{3}{2} g_1^3,$$

$$b r_4 = -\frac{8}{3} g_1^4, \quad \dots, \quad b r_n = (-1)^{n+1} \frac{n^{n-2}}{(n-1)!} g_1^n$$

С учетом значений коэффициентов выражение для R_0 имеет вид:

$$R_0 = z - \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \frac{n^n}{n!n} g_1^n z^n \simeq z - \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \frac{g_1^n z^n}{n} = \ln(1 + f_1 z) \sim z$$

Как мы видим, в предельном случае идеального газа комплексные полюса отсутствуют и результат практически совпадает со случаем ТП. Этого и следовало ожидать, так как в идеальном газе не могут образовываться кластеры молекул, а значит нет взаимодействия со стенками объема, что приводит к отсутствию эффектов малости системы.

Случай 2: жидкая фаза. Рассмотрим случай $\nu_n > 0$, точнее $\frac{\nu_n M}{T} \gg 1$ лидирует член под номером M , тогда система уравнений (3.3.1), (3.3.2) имеет следующий вид:

$$R_n = g_M z^M e^{-bR_n M} \cos I_n bM, \quad I_n = -g_M z^M e^{-bR_n M} \sin I_n bM \quad (3.3.6)$$

где введено обозначение $g_M = f_M e^{-\sigma M^{2/3}/T}$. Учитывая условия предельного случая, удобно ввести новую переменную $t_n = (g_M z^M e^{-bR_n M})^{-1} \rightarrow 0$. Рассмотрим только уравнение на комплексную часть, из которого следует, что решение можно представить в виде:

$$bI_n = \frac{2\pi n}{M} + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k t_n^k \quad (3.3.7)$$

Тогда подставив общий вид решения (3.3.7) в уравнение на комплексную часть, можно определить значения всех коэффициентов α_k . Нас интересует только первая поправка, поэтому:

$$bI_n = \frac{2\pi n}{M} + \frac{2\pi n}{M^2} t_n + O(t_n^2) \rightarrow \frac{2\pi n}{M} \quad (3.3.8)$$

Таким образом, комплексная составляющая стремится к равномерному распределению с шагом $\frac{2\pi}{M}$, однако, никогда не достигает этого значения, так как это противоречит уравнению (3.3.2). Подставляя приближение комплексной составляющей в уравнение для действительной оси, можно убедиться, что $R_n \rightarrow R_0$. В результате решения уравнения (3.2.8) в случае $\nu_n > 0$ стремится к бесконечному числу точек на прямой $R = R_0$, которые в пределе распределены равномерно с шагом $\frac{2\pi}{M}$. В ТП окрестности точки $\nu_0 = 0$ соответствуют метастабильной области, а в случае конечной системы сигнализирует о проявлении особенностей. Это очередное подтверждение того, что наиболее интересные особенности малых систем проявляются в метастабильной области.

Приближенное распределение корней Как видно из результатов исследования предельных случаев, влияние эффектов малых систем проявляется в области неидеальной системы. Однако, учитывая ограничения на применимость капельной модели, предельный случай жидкой фазы не подходит. Поэтому, необходимо рассмотреть ситуацию наличия неидеальностей в системе, но в пределах допустимости модели. Интерес представляет описание системы в окрестностях $\nu_n \sim 0$. Используем неравенство $R_{n>0} < R_0$ для определения свойств данного диапазона:

$$\nu_n = \mu_{\text{eff}} - TbR_n > \mu_{\text{eff}} - TbR_0 = \nu_0 \quad (3.3.9)$$

Так как в области $\mu_{\text{eff}} > \mu_c$ верно неравенство $\nu_0 > 0$, то в силу (3.3.9) справедливо неравенство $t_n^{-1} > t_0^{-1} > 0$ Рис.3.1. Причем для $n > 0$ оно верно не только в строгом интервале $\mu_{\text{eff}} > \mu_c$, но и ввиду отдаленности R_n от R_0 , неравенство выполняется и в некоторой окрестности левее μ_c .

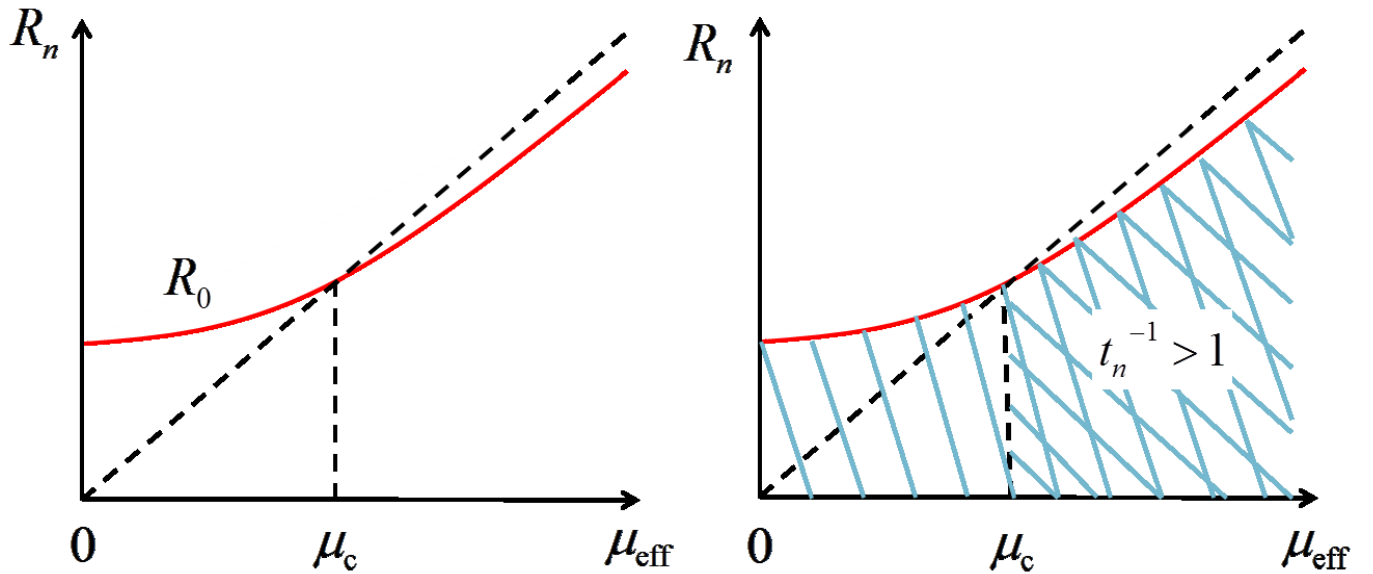


Рис. 3.1: На рисунке изображена характерная зависимость действительной части корней R_n от химического потенциал. Красная линия соответствует действительному корню R_0 . В заштрихованной области лежат значения R_n , а область с двойной штриховкой соответствует неравенству $t_n^{-1} > 1$

Найденная нами асимптотика для предельного случая $\frac{\nu_0 M}{T} \gg 1$ имеет важный смысл для построения решения в интересующей нас области. В предельном случае рассмотренном выше $t_n^{-1} \rightarrow \infty$, в этом случае решение $\lambda_n \rightarrow \{R_0, \frac{2\pi n}{M}\}$, что эквивалентно устойчивой жидкой фазе. В свою очередь для случая метастабильной области реализуются различные конфигурации. В некоторых присутствуют

кластеры максимального размера, а в других их может не быть. При этом параметр t_n^{-1} может принимать, хоть и большое, но все же конечно значение. Следовательно, распределение комплексных корней содержит предельное решение, как асимптотику. Поэтому, общий вид решения для комплексной составляющей имеет вид:

$$I_n = \frac{2\pi n}{M} - \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m t_n^m \quad (3.3.10)$$

где как и ранее, значение коэффициентов можно вычислить из уравнения (3.3.2). Для достаточно больших химических потенциалов $\epsilon_n = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m t_n^m \ll 1$. Таким образом, как и предельном случае по мнимой оси корни распределены определенным монотонным образом.

Далее нас будет интересовать распределение корней по действительной оси. В силу того, что их множество значений ограничено сверху, определим поведение корней наиболее близких по действительной оси к R_0 . Рассмотрим отдельно уравнение на действительную часть (3.3.1), но будем рассматривать не дискретное множество точек $R_n(I_n)$, а непрерывную функцию $R(I)$, заданную как:

$$R(I) = \sum_{k=1}^M q_k \exp \frac{(\mu - TbR(I))k}{T} \cos bIk$$

Для того, чтобы найти точки максимума, продифференцируем функцию $R(I)$ и решим уравнение $\frac{dR(I)}{dI} = 0$:

$$\sum_{k=1}^M k q_k \exp \frac{(\mu - bTR)k}{T} \sin bIk = 0$$

Выражение $k q_k \exp \frac{(\mu - bTR)k}{T}$ монотонно в области $\mu_{eff} > \mu_c$. При этом условии, нули производной лежат только в точках πn , $n = 1, 2, \dots$. В этом легко убедиться, рассматривая сумму на монотонных участках $\frac{\pi(n-1)}{M} < I < \frac{\pi(n)}{M}$. При этом точками максимума соответствуют только четные решения $I = 2\pi n$. В точном решении, нас интересуют только те значения $R(I)$, которые удовлетворяют системе уравнений (3.3.1), (3.3.2). Поэтому, в общем случае дискретные решения не совпадают с точками максимума, но мы всегда можем выбрать наиболее близкие к ним решения, отклоняющиеся не дальше чем $2\pi/M$. Таким образом, если разбить мнимую ось на отрезки длиной 2π , то в каждом таком отрезке содержится M решений, которые распределены неравномерно, но всегда существует наиболее близкий к точке максимума корень $(R_{M \times k}, I_{M \times k})$

Воспользуемся приближенным видом решения для комплексной части (3.3.8), чтобы определить расстояние по действительной оси между корнями, лежащими наиболее близко к точкам максимума функции $R(I)$, и величиной R_0 . Для этого первоначально рассмотрим грубое приближение $I_n = \frac{2\pi n}{M}$, а затем учтем малое отклонение ϵ_n .

Нулевое приближение Рассмотрим уравнение (3.3.1), предполагая, что мнимая часть полюсов определяется как $I_n = \frac{2\pi n}{M}$:

$$R_n = \sum_{k=1}^M f_k e^{\frac{(\mu - bTR_n)}{T}} \cos \frac{2\pi nk}{M}$$

Очевидно, что справедливо следующее неравенство:

$$R_n < R_0 = R_{k \times M}, \quad n \neq \frac{k}{2} \times M, \quad k \in \mathbb{Z}$$

Это означает, что полюса на комплексной плоскости распределены витками. В каждом таком ветке M точек и с ростом n они вначале удаляются по действительной оси от значения R_0 , но затем снова принимают совпадают с R_0 . Общий результат поведения точек λ_n совпадает с численными результатами, но равенство (3.3.1) выполняется только приближенно. Для более точного описания полюсов с номером кратным M рассмотрим более строгое выражение.

Учет отклонений Будем предполагать, что для определения I_n достаточно учесть малое отклонение ϵ от случая описанного выше $I_n = \frac{2\pi n}{M} + \epsilon_n$, где $\epsilon \ll \frac{2\pi n}{M}$. Сравним значение R_n со значением R_0 , вводя отклонение $\delta R_n(\epsilon) = R_0 - R_n$. Как видно из структуры общего решения для комплексной части полюса (3.3.8), на отрезке от $n = 0$ до $n = M$ всегда существует M решений, поэтому, достаточно определить отклонение полюсов по действительной оси $\delta R_n(\epsilon_n)$ в первую очередь на концах витков, то есть для $n = M, 2M, 3M, \dots$. Как мы видели в случае нулевого приближения $\delta R_M(0) = \delta R_{2M}(0) = \delta R_{3M}(0) = \dots = 0$, следовательно, отклонение по действительной оси можно представить в виде ряда:

$$\delta R_n = \sum_{l=1}^{\infty} \beta_l(n) \epsilon_n^l, \quad n = k \times M, \quad k \in \mathbb{Z}$$

Подставим представление (3.3.8) в уравнение (3.3.1):

$$R_0 - \sum_{l=1}^{\infty} \beta_l(n) \epsilon_n^l = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=1}^M k^{j+2m} f_k e^{\frac{(\mu - bTR_0)k}{T}} \times$$

$$\times \frac{\left(b \sum_{j=0}^{\infty} \beta_l(n) \epsilon_n^l\right)^j}{j!} \frac{(-1)^m \epsilon_n^{2m}}{(2m)!}$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях ϵ_n можно убедиться, что все нечетные коэффициенты $\beta_{2l+1} = 0$ и, что

$$R_{n \times M} = R_0 - \frac{\sum_{k=1}^M k^2 f_k e^{\frac{(\mu - bTR_0)k}{T}}}{1 + \sum_{k=1}^M k f_k e^{\frac{(\mu - bTR_0)k}{T}}} \epsilon_n^2 + O(\epsilon^4) \quad (3.3.11)$$

Учитывая полученный выше результат $\epsilon_n \sim n$, с ростом n расстояние между R_0 и $R_{n \times M}$ увеличивается следующим образом: $R_0 - R_{n \times M} \sim n^2$

Численные расчеты , для распределений решений уравнения (3.2.8), подтверждают результаты аналитических вычислений. На рисунке Рис.3.3, Рис.3.2 можно увидеть подтверждение всех описанных выше свойств корней уравнения (3.2.8).

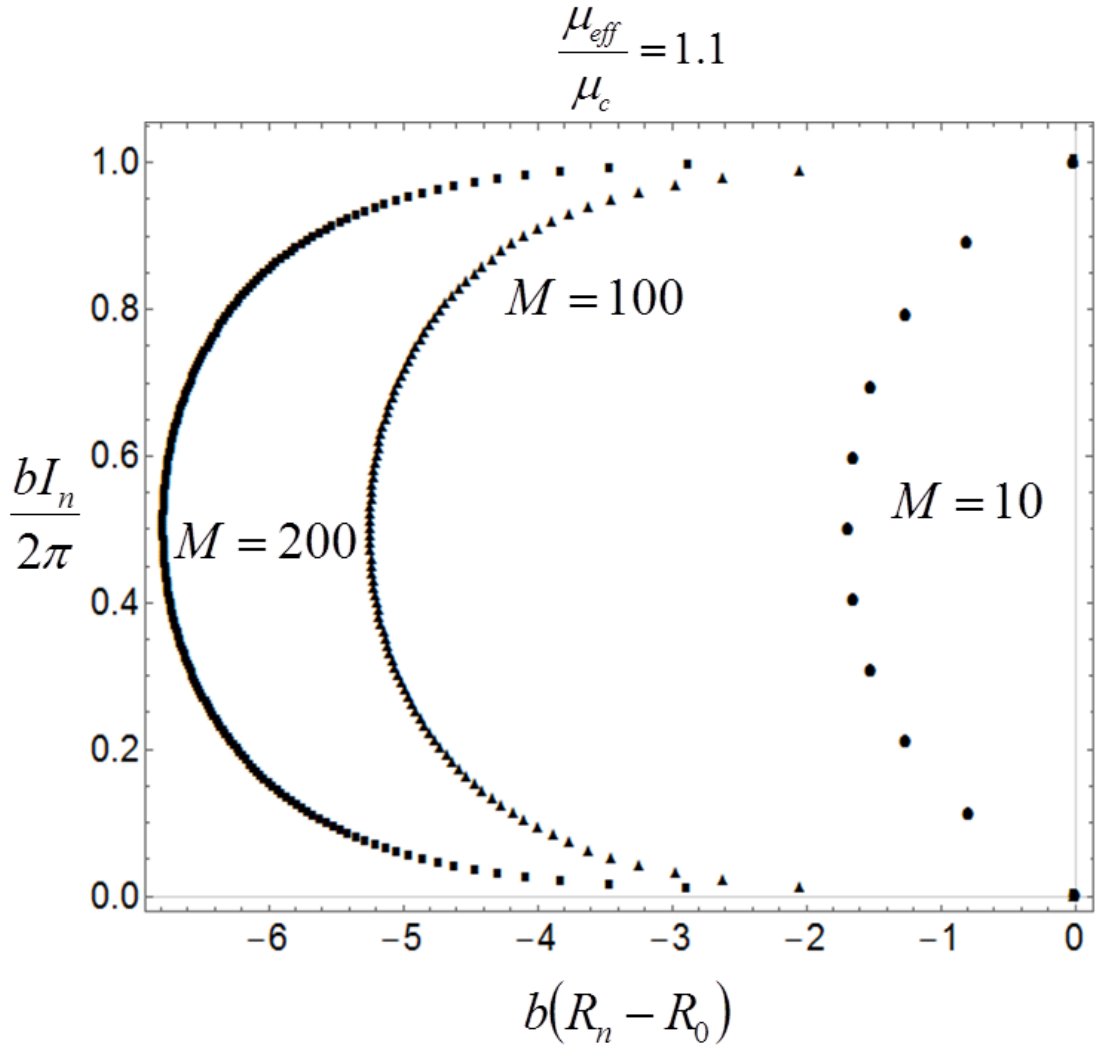


Рис. 3.2: На графике показана зависимость первой ветви решений для различных размеров системы. Данные получены для параметров:

$$\frac{\sigma}{T} = 10^{-2}, \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_c} = 1.1$$

- В витке содержится ровно M корней, с увеличением размера системы, корни отдаляются от точки R_0

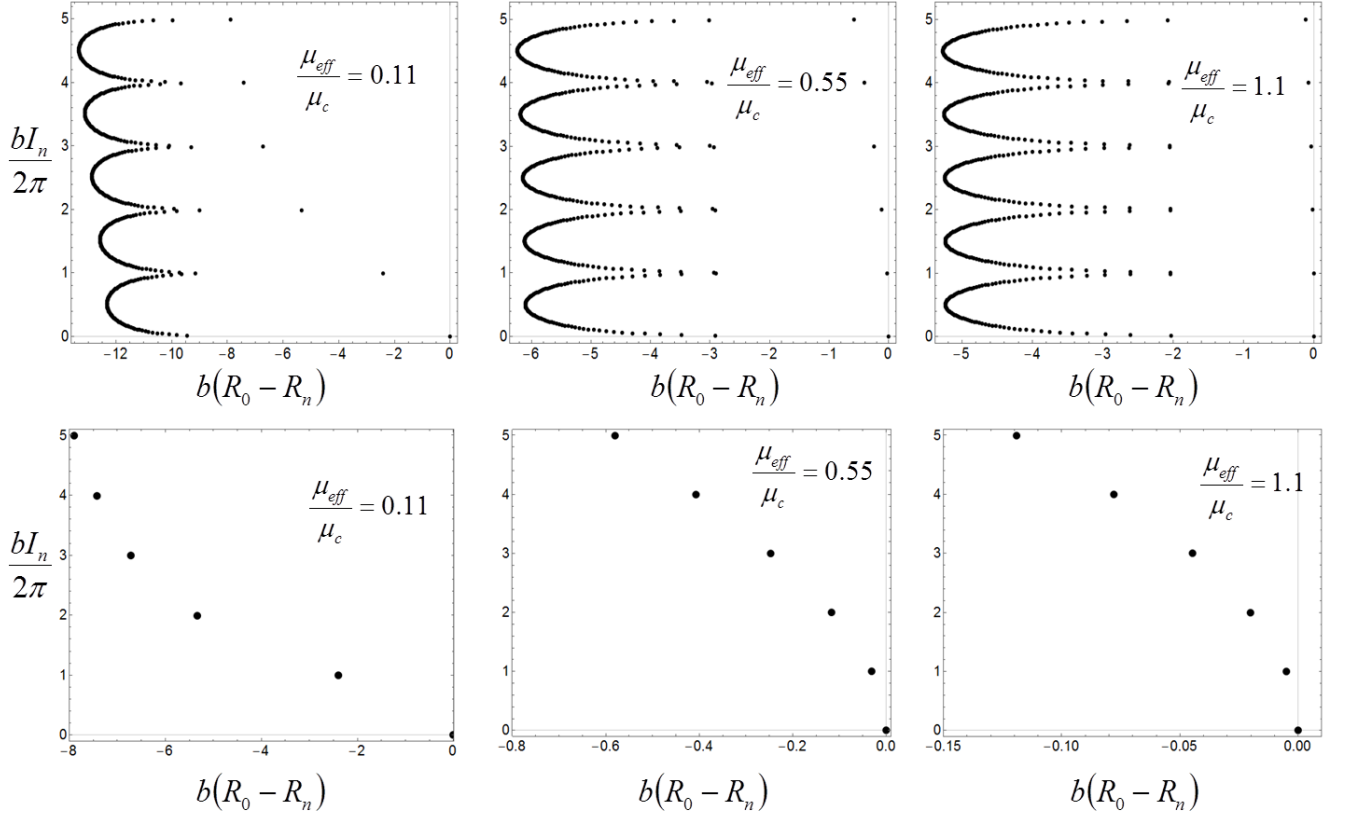


Рис. 3.3: На верхней панели рисунка изображены типичные картины распределений решений уравнения (3.2.8) на комплексной плоскости. Нижняя панель более подробно изображает поведение корней наиболее близки по действительной оси к решению R_0 . Данные получены для параметров:

$$\frac{\sigma}{T} = 10^{-2}, M = 100$$

- В окрестностях $\mu_{\text{eff}} \sim \mu_c$ распределение корней имеет близкую к периодичной структуру, в которой мнимая часть растет монотонно, а $R_0 > R_n$
- Выделяется семейство наиболее близких корней по действительной оси к точке R_0 , их номера кратны значению M
- Графики на нижней панели подтверждают вид аппроксимаций для действительной составляющей (3.3.11) и комплексной $bI_{k \times M} \simeq 2\pi k$

Таким образом, с увеличением числа n мнимая часть полюса I_n монотонно возрастает, расстояние по действительной оси $R_0 - R_n$ ведет себя немонотонно,

изначально оно увеличивается, а затем уменьшается, достигая в каждой ветке минимального расстояния в точке $R_{n \times M}$. Как можно увидеть из выражения (3.3.11) отрезок $R_0 - R_{n \times M}$ возрастает с ростом n . Данная картина распределения полюсов хорошо согласуется с большим количеством численных решений уравнения (3.2.8). В результате немоногоного распределения полюсов, для выбора полюса с наименьшим расстоянием по действительной оси от R_0 необходимо проводить сравнение между решениями с номерами $n = 1$ и $n = M$.

3.4 Вычисление статистической суммы

Использование метода комплексных полюсов для молекулярных систем в метастабильной области позволяет записать точное выражение для статистической суммы в БКА. Решение трансцендентного уравнения позволяет определить зависимость переменных R_n, I_n от термодинамических параметров, соответствующих БКА. Так, задача сводится к суммированию бесконечного количества слагаемых, соответствующих полюсам. Вследствие того, что в общем случае аналитическое решение (3.2.8) отсутствует, суммирование в статистической сумме представляется сложной задачей. Однако, с помощью численных вычислений возможно получить значения любого количества полюсов, а значит определить термодинамические величины сколь угодно точно. Этот прямой метод не удобен, так как требует большего количества вычислений. В предыдущей главе были установлены основные общие свойства распределений полюсов на комплексной плоскости. Так как расположение полюса определяет его вклад в статистическую сумму, в данной главе, основываясь на общих свойствах решений, будет построено приближение, для которого достаточно учесть конечное число особенностей.

В первую очередь, в сумме (3.2.12) необходимо выделить наибольший член. Как уже было показано ранее, вклад от полюса определяется экспоненциальным множителем $e^{R_n V}$. Таким образом, используя неравенство $R_{n>0} < R_0$, можно заключить, что наибольший вклад вносит слагаемое соответствующее действительному полюсу R_0 . Поэтому перепишем результат (3.2.12) в следующем виде:

$$\Xi(V, T, \mu) = e^{R_0 V} \left[C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{(R_n - R_0) V} C_n \cos(I_n V + \phi_n) \right]$$

Воспользуемся основным свойством БКА, согласно которому $\Xi(V, T, \mu) = e^{\frac{PV}{T}}$,

тогда учитывая $R_{n>0} < R_0$ мы получим:

$$\frac{P}{T} = R_0 + \frac{1}{V} \ln \left[C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{(R_n - R_0)V} C_n \cos(I_n V + \phi_n) \right] \quad (3.4.1)$$

В ТП $V \rightarrow \infty$ выражение (3.4.1) переходит в $\frac{P}{T} \rightarrow R_0$. Следовательно, слагаемое R_0 , соответствующее ведущему члену определяет давление реального газа в системе. Другими словами, чисто действительное решение R_0 отвечает за межмолекулярное взаимодействие между частицами. Определим давление реального газа как:

$$P_{\text{gas}} = R_0 V \quad (3.4.2)$$

Тогда именно оставшиеся слагаемые, соответствующие комплексным корням, будут включать в себя взаимодействие молекул, посредством кластеров, с границами системы. Как видно из выражения (3.4.1) для общего давления, учет комплексных корней приводит к возникновению добавочного давления:

$$\frac{\Delta P}{T} = \frac{1}{V} \ln \left[C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{(R_n - R_0)V} C_n \cos(I_n V + \phi_n) \right] \quad (3.4.3)$$

Дальнейшей целью данного параграфа является изучение поправки (3.4.3). Добавочное давление осциллирует с изменением объема, его типичный вид представлен на графике Рис.3.4. Функциональная часть выражения определяется величиной каждого слагаемого, в результате, величина вклада от полюса с номером "n" определяется значением $R_n - R_0$, то есть расстоянием по действительной оси от полюса R_0 .

$$e^{(R_n - R_0)V} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad V \rightarrow \infty$$

Следовательно, приближенное значение для выражение (3.2.12) можно получить рассмотрев только наиболее близкие полюса. В предыдущей параграфе мы уже рассмотрели картину распределения полюсов на комплексной плоскости. Теперь нам необходимо выбрать полюса, которые при определенных значениях параметров могут оказаться наиболее близкими по действительной оси к R_0 .

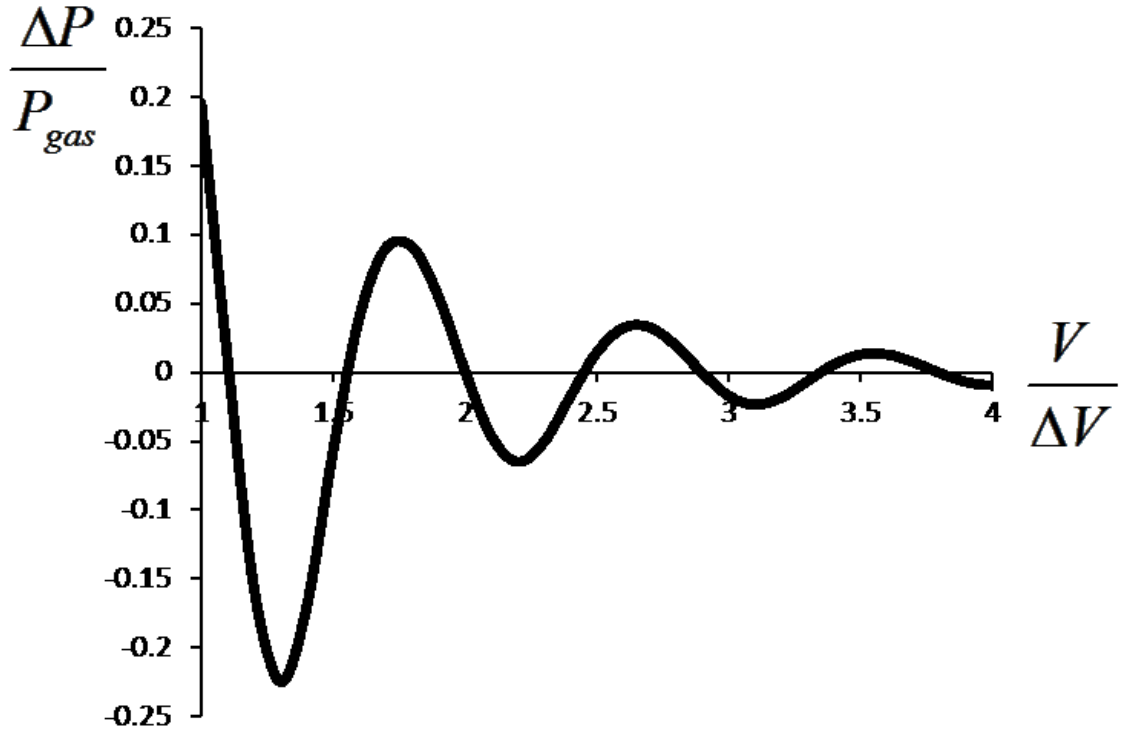


Рис. 3.4: На данном рисунке изображено затухание осцилляций добавочного давления при изменении безразмерного параметра $V/\Delta V$, где ΔV — элементарный объем ($\Delta V = 100b = 4 \times 10^{-28} \text{ м}^3$). Результат получен при параметрах $b = 4 \times 10^{-30} \text{ м}^3$, $\frac{\sigma}{T} = 0.01$, $M = 100$, $\frac{\mu_{\text{eff}}}{T} = 2$

С увеличением порядкового номера полюса (R_n, I_n) , известно, что комплексная составляющая I_n увеличивается монотонно, при этом в каждом отрезке длиной 2π содержится M полюсов. Поведение действительной составляющей немонотонно, распределение представляет собой витки в каждом из которых содержится M точек и начиная с первой точки (R_1, I_1) полюса удаляются от значения R_0 , достигая наибольшего отклонения в точке $n = M/2$, затем расстояние начинает сокращаться до полюса с номером $n = M$. В следующем витке картина повторяется с таким условием, что: $R_{n+M} < R_n$. Таким образом, ближайшим по действительной оси к полюсу R_0 может быть либо первая точка в витке — полюс (R_1, I_1) , либо последний (R_M, I_M) Рис.3.5. Следовательно, точное выражение для суммы в (3.4.3) можно заменить суперпозицией вкладов от полюсов "1" и "M":

$$e^{(R_1-R_0)V} \frac{C_1}{C_0} \cos(I_1 V + \phi_1) + e^{(R_M-R_0)V} \frac{C_M}{C_0} \cos(I_M V + \phi_M) \quad (3.4.4)$$

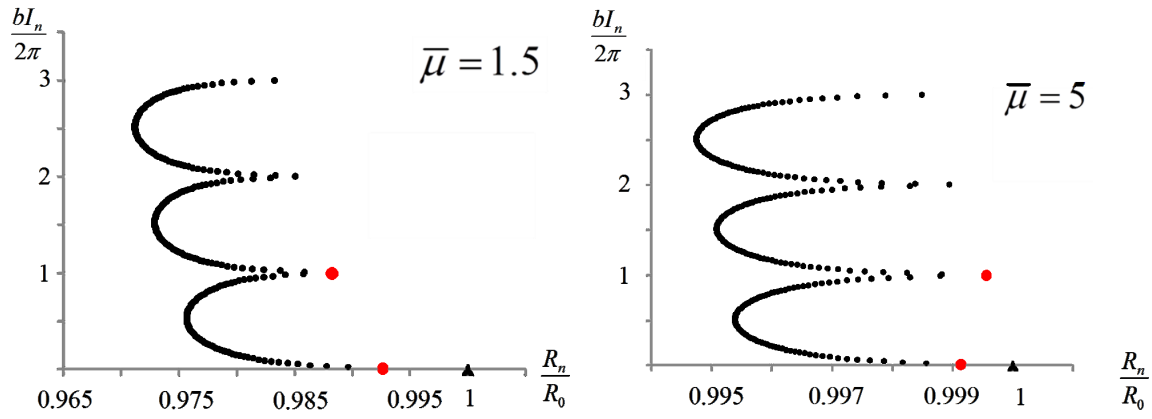


Рис. 3.5: Два существенно разных случая распределений решений (3.2.8). Левый рисунок соответствует случаю когда решение с номером $n = 1$, (R_1, I_1) является наиболее близким по действительной оси $n = 0$, (R_0, I_0) . Правый рисунок описывает ситуацию когда корень $n = 100$, (R_{100}, I_{100}) заменяет решение $n = 1$ в терминах близости к действительному решению. Переход между этими ситуациями возникает при увеличении химического потенциала. Данные результаты получены для параметров: $b = 4 \times 10^{-29} \text{m}^3$, $\frac{\sigma}{T} = 0.01$, $M = 100$.

Переход между этими полюсами происходит непрерывно с увеличением значения μ . Для каждого набора параметров модели в случае $\mu \rightarrow -\infty$ справедливо $R_1 > R_M$, а в пределе $\mu \rightarrow \infty$ верно обратное неравенство $R_1 < R_M$. Как показывают численные исследования точка перехода между режимами лежит правее уже известного нам значения $\mu_c = \sum_{k=1}^{\infty} q_k$, но при этом в непосредственной близости к нему. Так как для нас наибольший интерес представляет область в окрестностях переходной точки, для того, чтобы получить верный вид аппроксимации на всем диапазоне применимости модели, необходимо учесть влияние одновременно двух полюсов.

На графике Рис.3.6 видно, что в метастабильной области искомая добавка к давлению хорошо приближается с помощью (3.4.4). Очевидно, что поправка (3.4.3) с увеличением объема V убывает по модулю, а также из-за наличия периодических множителей меняет знак с некоторым периодом. Этот результат хорошо согласуется с физической картиной. Действительно, согласно модели теории нуклеации наличие флуктуаций в системе способствуют объединению молекул в группы. Если группы достаточно малые, то они не замечают границ системы, что соответствует положительному знаку добавки. Приближаясь к максимальному размеру, стенки начинают влиять на кластеры, останавливая его рост, отрицательный знак добавки. Таким образом, величина и знак добавки определяются взаимодействием молекул со стенками системы.

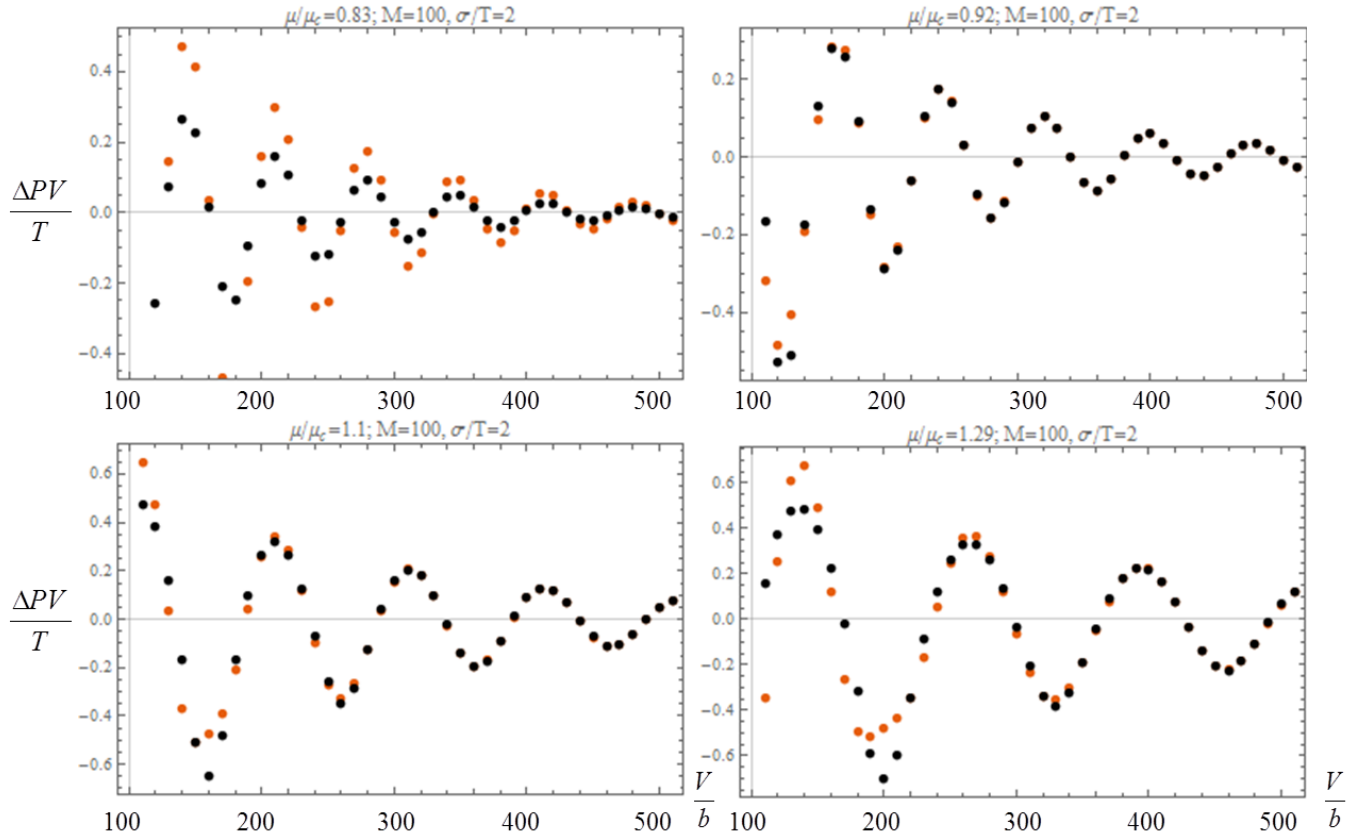


Рис. 3.6: Зависимость добавочного давления (3.4.3) от объема системы для различных значений химического потенциала. Оранжевые точки соответствуют точному вычислению суммы по полюсам, а черные точки аппроксимации (3.4.4).

3.5 Численные результаты, сравнение с опубликованными данными

В заключительной части главы были проведены прямые вычисления, для задачи взаимодействия газа с границами, окружающего его объема, рассмотрев две углеродные параллельные пластинки одинакового размера $L_x \times L_y = 4.26 \text{ нм} \times 4.18 \text{ нм}$. В недавней работе [137] было выполнено моделирование методом молекулярной динамики и эксперимент с помощью томографии для системы с $H < L_x, L_y$, в которой присутствовали молекулы воды H_2O и тетрахлоридуглерода CCl_4 . В моделировании предполагалось, что H_2O не смачивает поверхность в виду слабой энергии взаимодействия вода-стенка по сравнению с вода-вода. Для описания межмолекулярного взаимодействия использовался потенциал Ленарада-Джонса. Результаты эксперимента для $H = 1.4 \text{ нм}$ подтвердили ранние соображения о наличии добавочного давления, являющегося следствием наличия ограничивающей систему поверхности. Моделирование позволило получить зави-

симось добавочного давления от ширины трещины в случае воды в диапазоне $H < 1.6$ нм.

Описанный выше случай соответствует нашей моделью для параметров насыщенного водяного пара [137]. Действительно, для водяного пара, помещенного в малый объем $V = 4.26 \text{ нм} \times 4.18 \text{ нм} \times H$, в метастабильной области при отсутствии смачивания имеются ограничения на размер зародышей новой фазы. Следовательно, допустимо использование статистической суммы (3.2.3), что приводит к выражению (3.4.3) для добавочного давления. Учитывая малый размер зазора между пластинками, капельная модель с постоянным коэффициентом σ может дать только приближенный результат. На Рис.3.7 приведены результаты, полученные методом комплексных полюсов, в сравнении с результатами работы [137], приведенные к удобным безразмерным величинам. Используются безразмерные параметры: по оси абсцисс — относительное расстояние H/d , где d размер молекулы, по оси ординат — относительное добавочное давление $P / \langle P \rangle$, где $\langle P \rangle$ давление, усредненное по H . В наших вычислениях использовалось $d = 0.2$ нм, $T = 370$ К, что является допустимым при описании насыщенного пара. Как видно из Рис.3.7, наблюдается соответствие результатов [137] и теоретических результатов данной работы в относительных единицах, в частности, аналогичное осциллирующее поведение добавочного давления.

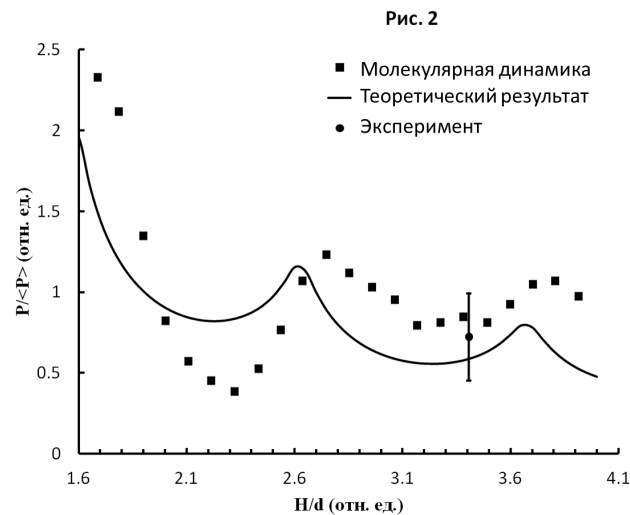


Рис. 3.7: Сравнение результатов в относительных единицах для добавочного давления в зависимости от расстояния между пластинами. Метод комплексных полюсов (сплошная линия), молекулярная динамика [137] (квадратные точки), эксперимент (круглая точка) и доверительный интервал

Итак, качественное совпадение теоретических выводов данной работы с ре-

зультатами работы [137] демонстрирует эффективность используемого подхода. Капельная модель дает достоверные количественные результаты уже на масштабах ~ 10 нм. При уточнении модели для таких систем можно получить не только качественный вид поправки давления, но и верный количественный результат. Можно ожидать дальнейшее расширение области применения данного метода при более детальном учете геометрии границы и рассмотрении многокомпонентных газожидкостных смесей.

3.6 Заключение по метастабильной области в малой системе

В данной главе обсуждалась термодинамика не большого количества взаимодействующих молекул помещенных в ограниченный объем, например, это может соответствовать реальному газу в малых порах, капиллярах наноматериалов или слабопроницаемых резервуаров. Как было заключено ранее в главе 2 и в результате рассмотрения примера адсорбции в малых системах (глава 3), для наблюдения существенных отличий от классических результатов необходимо рассмотреть метастабильную область. Молекулы в метастабильной области, согласно модели гомогенной нуклеации, образуют кластеры различного размера. Однако, в отличие от классического случая, существует максимальный размер кластера, обусловленный границами системы. Таким образом, модификация статистической капельной модели должна содержать, не только учет собственного объема молекул, но и ограничение на максимальный размер кластера.

В качестве базиса для искомой статистической модели была выбрана капельная теория Фишера. В главе 2 можно было увидеть ее модификацию, учитывающую существование собственного объема молекул. Следующая модификация это учет максимального размера кластера, которая была проделана с помощью ограничения на суммирование по размерам. Однако, полученное выражение для статистической суммы в КА нельзя вычислить с помощью классических методов. Поэтому, для решения этой задачи был использован новый математический аппарат, ранее успешно применяемый в ядерной физике. В результате было получено точное решение для модели описывающей поведение малой системы в метастабильной области.

Искомое решение было получено в результате интегрирования по комплексной плоскости, которое перешло в суммирование вычетов от простых полюсов.

Следовательно, вычисление статистической суммы эквивалентно вычислению координат особых точек, которые являются нулями трансцендентного уравнения. Данная процедура осложнена тем, что рассматриваемое уравнение невозможно разрешить аналитически. Однако, в данной главе было произведено исследование распределения корней этого уравнения и был выявлен ряд общих свойств. Используя свойства распределения решений на комплексной плоскости, удалось выделить ведущий член соответствующий ТП и добавочные члены, проявляющиеся только в конечных системах. Таким образом, например, давление в открытой системе определяется как межмолекулярное взаимодействие — вклад реального газа, и добавочное слагаемое, взаимодействие кластеров с границей — вклад особенностей малой системы. Величина добавочного давления убывает с увеличением объема и содержит осциллирующий множитель.

Метод комплексных полюсов позволяет получить точное решение, учитывающее особенности поведения конечной системы в метастабильной области. Однако, вычисления сильно осложняются необходимостью суммирования вклада от огромного количества простых полюсов. Поэтому, в данной главе было получено приближенное выражение для статистической суммы, позволяющие использовать конечное, малое количество полюсов. В завершении данной главы произведены сравнения с опубликованными данными моделирования и экспериментов. Итак, качественное совпадение теоретических выводов данной работы с опубликованными работами демонстрирует эффективность используемого подхода. Капельная модель дает достоверные количественные результаты уже на масштабах ~ 10 нм. При уточнении модели для таких систем можно получить не только качественный вид поправки давления, но и верный количественный результат. Можно ожидать дальнейшее расширение данного метода при более детальном учете геометрии границы и рассмотрении многокомпонентных газожидкостных смесей. Результаты данной главы опубликованы в [138]

4 Случай нескольких компонентов

4.1 Введение

В **главе 2** продемонстрировано, как эффекты малых систем могут проявляться даже в простых моделях, используемых при исследовании слабопроницаемых углеводородных резервуаров. Эти результаты мотивируют использовать решение, полученное в **главе 3**, для описания метастабильной области в нетрадиционных резервуарах. Применение термодинамики малых систем вместо классических способов расчета равновесия жидкость-газ, приведет к уточнению оценок составов в порах. Однако, все реальные газожидкостные месторождения не состоят только из чистого вещества, напротив, это всегда многокомпонентная смесь. Поэтому, все полученные результаты для модификаций капельной модели должны быть обобщены на случай нескольких компонентов. В данной главе будет построен метод комплексных полюсов, позволяющий описать метастабильную область для многокомпонентной системы, заключенной в малый объем.

4.2 Модель

Рассмотрим смесь газ-жидкость, которая содержит K химических компонентов. Система находится в метастабильной области и описывается с помощью модели Фишера. Также как и в однокомпонентном случае мы предполагаем, что смесь находится в малом объеме с несмачивающимися стенками. Введем следующие обозначения: $\mathbf{m} = (m_i)$ — вектор, содержащий молекулярные массы компонентов с номером i , $i = 1, \dots, M$; $\mathbf{N} = (N_i)$ — вектор, характеризующий количество молекул каждой компоненты; $\mathbf{b} = (b_i)$ — набор молекулярных объемов каждого компонента, соответственно; $\boldsymbol{\mu} = (\mu_i)$ — набор химических потенциалов; $\mathbf{w} = (w_i)$ — набор энергий одной молекулы определенной компоненты. Малые капли (кластеры) определяются с помощью набора целых значений $\mathbf{k} = (k_i)$, которые являются количеством молекул определенного компонента, содержащейся в кластере. Количество кластеров с фиксированным значением вектора $\mathbf{k}$ определим как число $n_{\mathbf{k}}$. Также, необходимо ввести скалярные произведения

$$(\mathbf{k}, \mathbf{m}) = \sum_{i=1}^M k_i m_i, \quad (\mathbf{k}, \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^M k_i b_i, \quad (\mathbf{k}, \boldsymbol{\mu}) = \sum_{i=1}^M k_i \mu_i, \quad (\mathbf{k}, \mathbf{w}) = \sum_{i=1}^M k_i w_i.$$

Легко убедиться, что в случай $K = 1$ соответствует модели, рассмотренной в **главе 3**.

Учитывая многокомпонентность системы, по аналогии с выражением (1.3.6), статический вес одного кластера может быть вычислен как:

$$q_{\mathbf{k}} = V f_{\mathbf{k}} = V \left(\frac{m_{\mathbf{k}} T}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\phi_{\mathbf{k}}}{T}},$$

где $m_{\mathbf{k}} = (\mathbf{k}, \mathbf{m})$ — масса капли, $\phi_{\mathbf{k}} = (36\pi)^{1/3} \sigma \times (\mathbf{k}, \mathbf{b})^{2/3} - (\mathbf{k}, \mathbf{w})$ — потенциальная энергия капли, σ — поверхностная энергия. Если смесь представить, как идеальный газ кластеров, то используя свойства КА, статистическая сумма всей системы имеет вид:

$$Q(V, T, \mathbf{N}) = \prod_{\mathbf{k}} \sum_{n_{\mathbf{k}}} \frac{q_{\mathbf{k}}^{n_{\mathbf{k}}}}{n_{\mathbf{k}}!} \delta \left(\mathbf{N} - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}} \right) \quad (4.2.1)$$

где условие постоянства количества частиц выполнено с помощью следующей функции Дирака в уравнении (4.2.1)

Аналогично однокомпонентному случаю, необходима ввести ряд модификаций для описания реальных малых систем. Во-первых, нужно учесть соответственный объем молекул, с помощью следующей замены:

$$V \rightarrow V_{\text{eff}} = V - \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}, \mathbf{b}) n_{\mathbf{k}}.$$

Во-вторых, нужно учесть геометрические ограничения на максимальный размер кластера, с помощью дополнительного условия $(\mathbf{k}, \mathbf{b}) \leq M(V)$ в статистической сумме (4.2.1). Функция от объема $M(V)$ есть неявная характеристика геометрии поры. В случае, например, поры с формой параллелепипеда с одной фиксированной стороной параметр M постоянен. После подстановки данных модификаций в (4.2.1) статистическая сумма имеет следующий вид:

$$Q(V, T, \mathbf{N}) = \prod_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b}) \leq M(V)} \sum_{n_{\mathbf{k}}} \frac{(f_{\mathbf{k}} V_{\text{eff}})^{n_{\mathbf{k}}}}{n_{\mathbf{k}}!} \delta \left(\mathbf{N} - \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}} \right) \Theta(V_{\text{eff}})$$

Также как и в случае одной компоненты, статистическая сумма с учетом особенностей малых систем не вычисляется с помощью классических методов. Однако, можно использовать аналогичный метод комплексных полюсов. Тогда после перехода к БКА мы получим:

$$\begin{aligned} \Xi(V, T, \boldsymbol{\mu}) &= \sum_{\mathbf{N}} Q(V, T, \mathbf{N}) \exp \frac{(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{N})}{T} = \\ &= \prod_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b}) \leq M(V)} \sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{\infty} \frac{\left[f_{\mathbf{k}} V_{\text{eff}} \exp \frac{(\mathbf{k}, \boldsymbol{\mu})}{T} \right]^{n_{\mathbf{k}}}}{n_{\mathbf{k}}!} \Theta(V_{\text{eff}}) \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Следующий шаг — это преобразование Лапласа по отношению к объему системы:

$$\hat{\Xi}(\lambda, T, \boldsymbol{\mu}) = \int_0^{\infty} dV e^{-\lambda V} \Xi(V, T, \boldsymbol{\mu})$$

Получив значение образа Лапласа, становится возможным построить первоначальную статистическую сумму (4.2.2) с помощью обратного преобразования Лапласа:

$$\Xi(V, T, \boldsymbol{\mu}) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\chi-i\infty}^{\chi+i\infty} d\lambda e^{\lambda V} \hat{\Xi}(V, T, \boldsymbol{\mu})$$

Далее, как мы видим, процедура вычисления в целом соответствует **главе 3**. То есть для вычисления интеграла необходимо определить координаты простых полюсов λ_n , $n = 0, 1, 2, \dots$, которые удовлетворяют трансцендентному уравнению

$$\lambda = \Phi(\lambda, V, T, \boldsymbol{\mu}) = \sum_{\mathbf{k}}^{(\mathbf{k}, \mathbf{b})} f_{\mathbf{k}} \exp \frac{(\mathbf{k}, \boldsymbol{\mu}) - (\mathbf{k}, \mathbf{b}) T \lambda}{T} \quad (4.2.3)$$

После вычисления суммы вычетов получим конечный результат:

$$\Xi(V, T, \boldsymbol{\mu}) = \sum_{\lambda_n} e^{\lambda_n V} \left(1 - \frac{\partial \Phi(\lambda_n)}{\partial \lambda} \right)^{-1} \quad (4.2.4)$$

Как мы уже делали ранее, определим действительные R_n и мнимые I_n части полюсов $\lambda_n = R_n + iI_n$ (4.2.3). Введем нумерацию так, что $n = 0$ соответствует единственное действительное решение $\lambda_0 = R_0$, которое имеет наибольшее действительное значение $R_0 > R_{n>0}$. Все остальные полюса имеют ненулевую действительную часть и попарно сопряжены.

Таким образом, статистическая сумма представляется в виде ряда только действительных членов:

$$\Xi = C_0 e^{R_0 V} + \sum_{n \geq 1} C_n e^{R_n V} \cos(\phi_n + I_n V)$$

где коэффициенты C_n, ϕ_n могут быть численно получены из (4.2.3). Также как и случае одной компоненты при ТП в сумме (4.2.4) доминирует член соответствующий полюсу $\lambda_0 = R_0$. Следовательно, этот полюс определяет уравнение состояния реального газа, для которого можно вычислить гидростатическое давление:

$$P_{\text{gas}} = \frac{T}{V} \ln(C_0 e^{R_0 V}) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} R_0 T \quad (4.2.5)$$

Тогда поправка малых размеров, связанная с взаимодействием молекул газа не только между собой, но и с границами имеет вид:

$$\frac{\Delta PV}{T} = \ln \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n \cos(\varphi + I_n V)}{C_0} e^{(R_n - R_0)V} \right] \quad (4.2.6)$$

Используя аппроксимацию конечным числом полюсов, учитывая суперпозицию "1-го" и "M-го" можно обнаружить, что осциллирующая структура поправки к давлению сохраняется (4.2.6).

4.3 Расчет для случая двух компонентов

Разработанная теория была применена для получения численного решения в случае бинарной смеси. В потенциальной энергии были учтены поверхностный вклад и энергия смешивания, которая может иметь позитивное и негативное значение [139, 140]:

$$\phi_{k_1 k_2} = (36\pi)^{1/3} \sigma \times (k_1 b_1 + k_2 b_2)^{2/3} - (k_1 w_1 + k_2 w_2) + A \frac{k_1 k_2}{(k_1 + k_2)}$$

Результат качественно зависит от величины и знака коэффициента смешивания A . Действительно, положительное значение коэффициента препятствует смешиванию, что эквивалентно отсутствию этого члена. Отрицательное значение добавляет капли состоящие из молекул различного типа. Значение коэффициента определяет величину добавочного давления, на рисунке Рис.4.1 представлено дополнительное давление, как функция отношения химических потенциалов параметра $-\frac{A}{T}$.

В случае $\frac{A}{T} > 0$ при $\mu_1 \simeq \mu_2$ возникновение больших капель состоящих из молекул обоих типов менее выгодно чем появление чистых капель (односоставных). В случае $\frac{A}{T} < 0$ появляется возможность создать дополнительные кластеры, состоящие из молекул разного типа. Тогда взаимодействие этих кластеров со стенками обеспечивает пик, изображенный на рисунке. Переход от локального минимума к локальному максимуму определяется некоторым пороговым значением $\frac{A}{T}$, которое зависит от величины поверхностного натяжения.

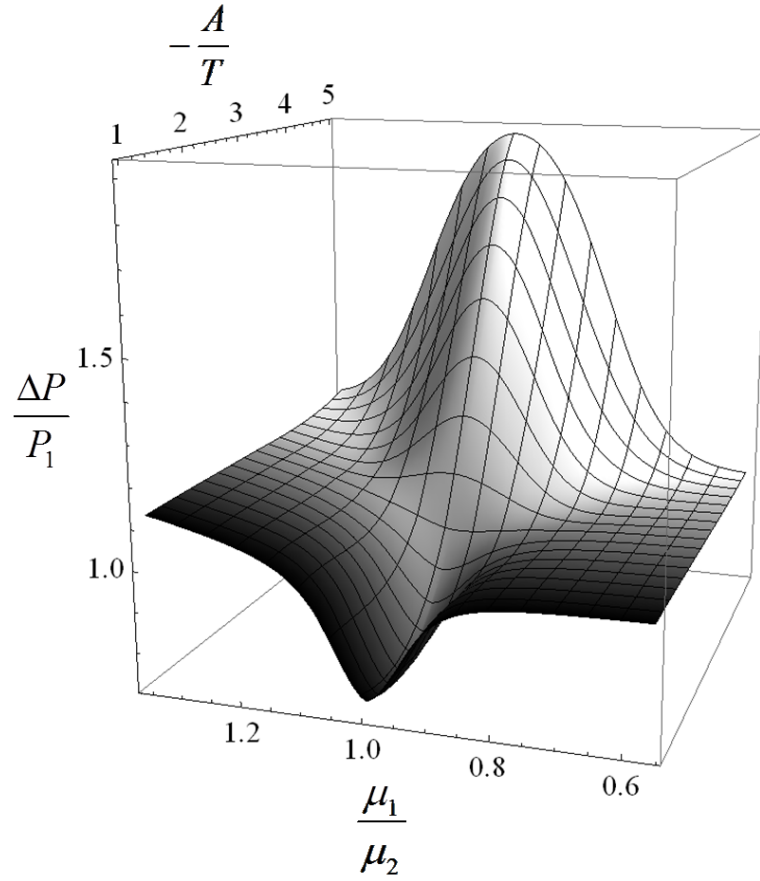


Рис. 4.1: На графике представлено добавочное давление бинарной смеси в ограниченном объеме как функция от отношения химических потенциалов при $b_1 = b_2 = 4 \times 10^{-29} \text{ м}^3$, $\frac{\sigma b_1^{2/3}}{T} = 0.01$, $M = 100$ и параметра $-\frac{A}{T}$, где P_1 это давление одной компоненты

4.4 Заключение по задаче о многокомпонентной смеси

В данной главе было показано, что предложенная аналитическая и численная процедура, которая базируется на своевременном методе вычисления статистической суммы с помощью комплексных полюсов, обеспечивает резонные аналитические и численные результаты для малых многокомпонентных молекулярных систем. Они согласуются с опубликованными теоретическим и экспериментальными данными. В частности была посчитана зависящая от размера системы добавка к давлению.

С одной стороны математический аппарат похож на случай однокомпонентной смеси, однако, существует дополнительный физический эффект связанный с энергией смешивание. Данное рассмотрение приводит к новым явлениям в случае многокомпонентных смесях. Результаты этой главы были опубликованы в [141]

Заключение

Рассмотрение термодинамики без использования ТП приводит к ряду особенностей, которые необходимо учитывать при построении модели и в количественных расчетах. Как можно было увидеть в Главе 1 некоторые общие свойства малых систем проявляются в различных областях науки. Например, подробно были описаны: огромные флуктуации, неэквивалентность канонических ансамблей, ограниченность применения преобразования Лежандра, неаддитивность и неоднородность термодинамических потенциалов. Все эти свойства взаимосвязаны и являются следствиями ограничений накладываемых на размеры системы.

Важность полученных в данной работе результатов обуславливается распространенностью малых систем в различных технических приложениях. Так развитие нанотехнологий приводит к созданию и широкому использованию искусственных материалов, содержащих узкие капилляры и малые поры. С помощью разработанной теории могут быть уточнены уравнения состояния, термодинамические потенциалы веществ помещенных в ограниченный объем. Эти изменения влияют на свойства наноматериалов, такие как теплоемкость, проницаемость. Следовательно, модифицированная теория может быть применена интерпретации лабораторных экспериментов для изучения свойств новых материалов. Другое применение связано с ростом интереса к разработке трудноизвлекаемых запасов углеводородов. Характерной особенностью таких месторождений является низкая проницаемость пласта, обусловленная преобладанием пор и поровых каналов размерами от десятков микрон и до нескольких нанометров. Результаты работы могут быть применимы для изучения процессов происходящих при добыче углеводородов из резервуаров с микро-, нанопористостью. Основными приложениями разрабатываемой теории в данном случае будут поправки к оценке запасов, связанных с уточнением механизмов адсорбции и корректировкой расчета фазового равновесия в микро-, нанопорах. Таким образом, учет влияния границ объема, в который помещены молекулы, играет чрезвычайно важную роль.

В Главе 2 рассматривалась система частиц в ограниченном объеме, которые могут взаимодействовать с его стенками посредством процесса адсорбции. Для демонстрации эффектов малых систем было достаточно рассмотреть идеальный газ в объеме и монослойную адсорбцию Ленгмюра на поверхности. Отличительная особенность метода решение это учет особенностей описанных в Главе 1. В решение было учтено отсутствие некоторого наиболее выделенного состояния и

неэквивалентность канонических ансамблей. В результате были получены аналитический вид и количественные оценки эффектов малых систем для моделей взаимодействия газа со стенками горной породы. При количественных расчетах для параметров реальных месторождений в случае пор малого объема были обнаружены заметные отклонения от известных классических результатов.

Одним из результатов Главы 2 является пример нестандартного поведения среднеквадратичных флуктуаций в зависимости от линейных размеров системы. Данный результат хорошо совпадает с опубликованными данными аналогичных исследований, подробно описанных в Главе 1. Это все указывает на связь эффектов малых систем и флуктуации. Поэтому, в Главе 3 была построена модель описывающая метастабильную область малых молекулярных систем с учетом влияния границ. За основу модели были взяты процесс нуклеации и статистическое описание с помощью капельной модели Фишера. Так в результате флуктуаций образуются кластеры различного размера, которые не взаимодействуют друг с другом. Поэтому, в рамках капиллярного приближения, реальный газ можно представить идеальным газом кластеров различного размера. Для данной классической модели были сделаны некоторые модификации, которые необходимы в случае малых систем. Во-первых, был учтен собственный объем молекул, что эквивалентно добавлению отталкивания между молекулами. Во-вторых, был введен дополнительный параметр ограничивающий максимальный размер кластера. Данный параметр является функцией от объема и может описывать влияние ограничивающих газ стенок.

Модифицированная статистическая сумма не может быть решена стандартными известными методами. Поэтому, был использован новый математический метод ранее применяемый для схожих вычислений в ядерной физике. С помощью него полученная статическая сумма может быть представлена в БКА в виде интеграла по комплексному контуру. Данное рассмотрение позволяет записать решение с помощью суммы вычетов, координаты которых есть решения трансцендентного уравнения. Было проделано подробное исследование распределения решений полученного уравнения и их влияния на ответ. Решения во всех случаях распределены схожим образом, и всегда можно выделить подпоследовательность наиболее сильно влияющих на результат корней. Для выделенных корней было получено аналитическое решение позволяющие получить приближенный аналитический вид статистической суммы. ТП является частным случаем данного уравнения, а в общем случае решения могут быть определены численно, что обес-

печит получения результата с любой заданной точностью. Таким образом, выделяется известное ранее решение соответствующее ТП и обеспечивающее в статистической сумме вклад межмолекулярного взаимодействия молекул (уравнение состояния реального газа). Остальные решения обеспечивают добавочный член, который является результатом действия границ. Было показано, что добавочное давление возникает в метастабильной области и имеет осциллирующую с объемом форму, что также согласуется с учетом эффектов влияния границ и было ранее обнаружено с помощью моделирования в схожих системах.

В Главе 4 было построено обобщения модели описания метастабильной области малых систем на случай многих компонент. Это обобщения является важным по нескольким причинам. Во-первых, это позволяет рассмотреть системы с большим числом степеней свободы, что увеличивает эффекты малых систем. Во-вторых, это обобщение позволяет расширить прикладное применение результатов и область экспериментальных сравнений, так как большое количество опубликованных данных посвящено многокомпонентным растворам.

В данной работе предложен и продемонстрирован на ряде примеров метод вычисления эффектов малых систем, который может быть применен для более широкого класса задач. Основные результаты можно сформулировать следующим образом.

- Продемонстрировано, что учет особенностей малых систем при описании адсорбции газа в реальных пористых материалах приводит к существенным отклонениям в величинах давления, химического потенциала и флуктуаций количества адсорбированных частиц.
- Предложенная модель позволяет описать метастабильную область в малой системе. Было получено точное выражение и аналитические аппроксимации для добавочного давления, возникающего при учете границ системы.
- Учтены эффекты малых систем в случае многокомпонентных смесей для различных энергий смешивания. Получено добавочное давление, учитывающее влияние границ на различные типы молекул.

Приложение

Рассмотрим систему из Главы 2 в КА, тогда статистическая сумма с учетом существования собственного объема молекул имеет вид (3.2.2) :

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_k\}} t(V_{eff}, n_k) \delta \left(N - \sum_{k=1}^N kn_k \right)$$

где для удобства введена функция $t(V, n_k)$, включающая в себя явную зависимость от распределения.

$$t(V, n_k) = \prod_{k=1}^N \frac{\left(\left[V - b \sum_{k=1}^N kn_k \right] q_k \right)^{n_k}}{n_k!}$$

Вычислим распределение n_k соответствующее экстремуму функции $\ln t$ при постоянном объеме V и ограничении $N - \sum_{k=1}^N kn_k = 0$. Это соответствует задачи вычисления условного экстремума:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_l} \left[\sum_{k=1}^{\infty} (n_k \ln V_{eff} q_k - n_k \ln n_k + n_k) - \left(N - \sum_{k=1}^N kn_k \right) \ln \alpha \right] = \\ = \ln V_{eff} q_l - l \frac{b}{V_{eff}} \sum_{k=1}^{\infty} n_k - \ln n_l + l \ln \alpha = 0 \end{aligned}$$

Приравнивая производную в точке экстремума n_l^* нулю, получим следующее уравнение:

$$\frac{n_k^*}{V_{eff}} = q_k \exp \left[\left(\ln \alpha - \frac{b \sum_{l=1}^{\infty} n_l^*}{V_{eff}} \right) k \right]$$

Теперь нужно определить значение параметра $\ln \alpha$ для этого воспользуемся основным свойством КА

$$-\frac{F}{T} = \ln Q_N = \sum_{k=1}^N \ln \frac{(V_{eff} q_k)^{n_k^*}}{n_k^*!} = \sum_{k=1}^N [n_k^* \ln (V_{eff} q_k) - n_k^* \ln n_k^* + n_k^*]$$

Используем уравнение для определения n_k^* , выразив из него $\ln n_k^*$ получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} -\frac{F}{T} &= \sum_{k=1}^N \left(n_k^* \ln (V_{eff} q_k) - \left[n_k^* \ln (V_{eff} q_k) + kn_k^* \left(\ln \alpha - \frac{b \sum_{k=1}^{\infty} n_k^*}{V_{eff}} \right) \right] + n_k^* \right) = \\ &= -N \left[\ln \alpha - \frac{b \sum_{k=1}^{\infty} n_k^*}{V_{eff}} \right] + \sum_{k=1}^{\infty} n_k^* \end{aligned}$$

Введем новое обозначение $\lambda = \sum_{k=1}^{\infty} n_k^*/V_{eff}$, в силу того, что

$$\lambda = \sum_k^{\infty} q_k \exp \frac{\ln \alpha - bT\lambda}{T} k$$

величина λ в термодинамическом пределе не зависит от объема и количества частиц, тогда:

$$-\frac{F}{T} = -N [\ln \alpha - b\lambda] + \lambda V_{eff} = -N \ln \alpha + \lambda V$$

Используя определение химического потенциала получим:

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N} \right)_{V,T} = -\ln \alpha$$

Из этого выражения учитывая, что

$$-\frac{F}{T} = -\frac{N\mu}{T} + \frac{PV}{T}$$

Группируя полученные выражения можно получить:

$$\frac{PV}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} n_k^*$$

Таким образом мы можем заключить, что в термодинамическом пределе справедливо следующее уравнение

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} q_k \exp \frac{(\mu - bP) k}{T}$$

В термодинамическом пределе суммирование по $\{n_k\}$ в статистической сумме можно сразу заменить на суммирование только по особым точкам, также известно, что термодинамическом пределе реализуется единственное, наиболее вероятное распределение n_k^* .

Список литературы

- [1] Terrell L Hill. Thermodynamics of small systems. *The Journal of Chemical Physics*, 36(12):3182–3197, 1962.
- [2] Лифшиц Е.М Ландау Л.Д. Статистическая физика, часть 1. *Курс теоретической физики*, 5:468, 1980.
- [3] Terrell L Hill and Ralph V Chamberlin. Fluctuations in energy in completely open small systems. *Nano Letters*, 2(6):609–613, 2002.
- [4] Rajamani Krishna. Describing the diffusion of guest molecules inside porous structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46):19756–19781, 2009.
- [5] Sondre K Schnell, Thijs JH Vlugt, Jean-Marc Simon, Dick Bedeaux, and Signe Kjelstrup. Thermodynamics of a small system in a μ reservoir. *Chemical Physics Letters*, 504(4):199–201, 2011.
- [6] Sondre K Schnell, Xin Liu, Jean-Marc Simon, Andre Bardow, Dick Bedeaux, Thijs JH Vlugt, and Signe Kjelstrup. Calculating thermodynamic properties from fluctuations at small scales. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(37):10911–10918, 2011.
- [7] Radu Balescu. Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics. *NASA STI/Recon Technical Report A*, 76:32809, 1975.
- [8] Terrell L Hill. *An introduction to statistical thermodynamics*. Courier Dover Publications, 2012.
- [9] Josiah Willard Gibbs. *Elementary principles in statistical mechanics: developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*. Cambridge University Press, 2010.
- [10] Я. Хинчин. Математические обоснования статистической механики. (*Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*), Гостехиздат, Москва, 1943.
- [11] L Van Hove. Quelques propriétés générales de l'intégrale de configuration d'un système de particules avec interaction. *Physica*, 15(11):951–961, 1949.

- [12] Julien Barré, David Mukamel, and Stefano Ruffo. Inequivalence of ensembles in a system with long-range interactions. *PhysRevLett*, 87(3):030601, 2001.
- [13] Thierry Dauxois, Stefano Ruffo, Ennio Arimondo, and Martin Wilkens. *Dynamics and Thermodynamics of Systems with Long-Range Interactions: An Introduction*.
- [14] Thierry Dauxois, Peter Holdsworth, and Stefano Ruffo. Violation of ensemble equivalence in the antiferromagnetic mean-field xy model. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 16(4):659–667, 2000.
- [15] Ph Chomaz and F Gulminelli. The challenges of finite-system statistical mechanics. *The European Physical Journal A-Hadrons and Nuclei*, 30(1):317–331, 2006.
- [16] Pei Wang, Gao Xianlong, and Haibin Li. Momentum distribution functions in ensembles: The inequivalence of microcanonical and canonical ensembles in a finite ultracold system. *Physical Review E*, 88(2):022113, 2013.
- [17] Jörn Dunkel and Stefan Hilbert. Phase transitions in small systems: Microcanonical vs. canonical ensembles. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 370(2):390–406, 2006.
- [18] Dieter HE Gross. *Microcanonical Thermodynamics: Phase transitions in "small"systems*, volume 66. World Scientific, 2001.
- [19] Murty SS Challa and JH Hetherington. Gaussian ensemble as an interpolating ensemble. *Physical review letters*, 60(2):77, 1988.
- [20] Alfred Hüller. First order phase transitions in the canonical and the microcanonical ensemble. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 93(3):401–405, 1994.
- [21] Richard S Ellis, Kyle Haven, and Bruce Turkington. Large deviation principles and complete equivalence and nonequivalence results for pure and mixed ensembles. *Journal of Statistical Physics*, 101(5-6):999–1064, 2000.
- [22] F Gulminelli. Phase coexistence in nuclei. In *Annales de Physique*, volume 29, pages 1–121, 2004.

- [23] M Costeniuc, RS Ellis, H Touchette, and B Turkington. Generalized canonical ensembles and ensemble equivalence. *Physical Review E*, 73(2):026105, 2006.
- [24] Francesca Gulminelli. Eos and phase transition: Nuclei to stars. *Ecole Joliot Curie (30 years)'Physics at the femtometer scale'*, 2011.
- [25] Constantino Tsallis, RenioS Mendes, and Anel R Plastino. The role of constraints within generalized nonextensive statistics. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 261(3):534–554, 1998.
- [26] F Gulminelli and Ph Chomaz. Failure of thermodynamics near a phase transition. *Physical Review E*, 66(4):046108, 2002.
- [27] Lev D Gelb, KE Gubbins, R Radhakrishnan, and M Sliwinska-Bartkowiak. Phase separation in confined systems. *Reports on Progress in Physics*, 62(12):1573, 1999.
- [28] Keith E Gubbins, Ying-Chun Liu, Joshua D Moore, and Jeremy C Palmer. The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(1):58–85, 2011.
- [29] William Thomson. Lx. on the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42(282):448–452, 1871.
- [30] Christopher G Gray, Keith E Gubbins, and Christopher G Joslin. *Theory of Molecular Fluids 2: Applications. International Series of Monographs on Chemistry*, volume 10. Oxford University Press, 2011.
- [31] SJ Gregg and KSW Sing. Adsorption, surface area and porosity academic. *New York*, pages 242–245, 1982.
- [32] José G Sampayo, Alexandr Malijevskỳ, Erich A Müller, Enrique de Miguel, and George Jackson. Communications: Evidence for the role of fluctuations in the thermodynamics of nanoscale drops and the implications in computations of the surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 132(14):141101, 2010.
- [33] JPRB Walton and NPRB Quirke. Capillary condensation: A molecular simulation study. *Molecular Simulation*, 2(4-6):361–391, 1989.

- [34] Christian Lastoskie, Keith E Gubbins, and Nicholas Quirke. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry*, 97(18):4786–4796, 1993.
- [35] Perla B Balbuena and Keith E Gubbins. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir*, 9(7):1801–1814, 1993.
- [36] E Kierlik, PA Monson, ML Rosinberg, L Sarkisov, and G Tarjus. Capillary condensation in disordered porous materials: Hysteresis versus equilibrium behavior. *Physical review letters*, 87(5):055701, 2001.
- [37] E Kierlik, PA Monson, ML Rosinberg, and G Tarjus. Adsorption hysteresis and capillary condensation in disordered porous solids: a density functional study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(40):9295, 2002.
- [38] L Sarkisov and Peter A Monson. Lattice model of adsorption in disordered porous materials: Mean-field density functional theory and monte carlo simulations. *Physical Review E*, 65(1):011202, 2001.
- [39] Christopher GV Burgess, Douglas H Everett, and Stuart Nuttall. Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure and Applied chemistry*, 61(11):1845–1852, 1989.
- [40] Terrell L Hill. *Thermodynamics of small systems*. Courier Corporation, 1994.
- [41] JL Lebowitz and JK Percus. Thermodynamic properties of small systems. *Physical Review*, 124(6):1673, 1961.
- [42] Signe Kjelstrup, Sondre K Schnell, Thijs JH Vlugt, Jean-Marc Simon, Andre Bardow, Dick Bedeaux, and Thuat Trinh. Bridging scales with thermodynamics: from nano to macro. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 5(2):023002, 2014.
- [43] Sondre K Schnell, Thijs JH Vlugt, Jean-Marc Simon, Dick Bedeaux, and Signe Kjelstrup. Thermodynamics of small systems embedded in a reservoir: a detailed analysis of finite size effects. *Molecular Physics*, 110(11-12):1069–1079, 2012.
- [44] Hong Qian. Hill’s small systems nanothermodynamics: a simple macromolecular partition problem with a statistical perspective. *Journal of biological physics*, 38(2):201–207, 2012.

- [45] Terrell L Hill. A different approach to nanothermodynamics. *Nano Letters*, 1(5):273–275, 2001.
- [46] David J McGinty. Molecular dynamics studies of the properties of small clusters of argon atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 58(11):4733–4742, 1973.
- [47] W Damgaard Kristensen, EJ Jensen, and Rodney MJ Cotterill. Thermodynamics of small clusters of atoms: A molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 60(11):4161–4169, 1974.
- [48] CL Briant and JJ Burton. Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters. *The Journal of Chemical Physics*, 63(5):2045–2058, 1975.
- [49] R STEPHEN Berry, THOMAS L Beck, HEIDI L Davis, and J Jellinek. Solid-liquid phase behavior in microclusters. *Evolution of Size Effects in Chemical Dynamics, Part*, 2(1), 1988.
- [50] J Farges, B Raoult, and G Torchet. Crystalline and noncrystalline effects in electron diffraction patterns from small clusters in an argon cluster beam. *The Journal of Chemical Physics*, 59(7):3454–3458, 1973.
- [51] J Farges, MF De Feraudy, B Raoult, and Gu Torchet. Noncrystalline structure of argon clusters. i. polyicosahedral structure of arg clusters, $20 < n < 50$. *The Journal of Chemical Physics*, 78(8):5067–5080, 1983.
- [52] J Farges, MF De Feraudy, B Raoult, and G Torchet. Noncrystalline structure of argon clusters. ii. multilayer icosahedral structure of arg clusters $50 < n < 750$. *The Journal of chemical physics*, 84(6):3491–3501, 1986.
- [53] Barry G de Boer and Gilbert D Stein. Production and electron diffraction studies of silver metal clusters in the gas phase. *Surface Science*, 106(1):84–94, 1981.
- [54] Edward J Valente and Lawrence S Bartell. Electron diffraction studies of supersonic jets. vi. microdrops of benzene. *The Journal of chemical physics*, 80(4):1451–1457, 1984.
- [55] Dieter Eichenauer and Robert J Le Roy. Spectroscopic observation of phase coexistence in s f 6-arg n clusters for $n = 10-20$. *Physical review letters*, 57(23):2920, 1986.

- [56] Christoph Ellert, Martin Schmidt, Christina Schmitt, Thomas Reiners, and Hellmut Haberland. Temperature dependence of the optical response of small, open shell sodium clusters. *PhysRevLett*, 75(9):1731, 1995.
- [57] Martin Schmidt, Robert Kusche, Werner Kronmüller, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms. *PhysRevLett*, 79(1):99, 1997.
- [58] Martin Schmidt, Robert Kusche, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, 393(6682):238–240, 1998.
- [59] SL Lai, JY Guo, V Petrova, G Ramanath, and LH Allen. Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements. *PhysRevLett*, 77(1):99, 1996.
- [60] J Dana Honeycutt and Hans C Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4950–4963, 1987.
- [61] Pierre Labastie and Robert L Whetten. Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition. *PhysRevLett*, 65(13):1567, 1990.
- [62] S Weerasinghe and FG Amar. Is cluster evaporation statistical? a comparison of simulation results for ar13 with exact classical phase space theory. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 20(1):167–171, 1991.
- [63] Grigory Natanson, Francois Amar, and R Stephen Berry. Melting and surface tension in microclusters. *The Journal of Chemical Physics*, 78(1):399–408, 1983.
- [64] R Stephen Berry, Julius Jellinek, and Grigory Natanson. Melting of clusters and melting. *Physical Review A*, 30(2):919, 1984.
- [65] R Stephen Berry, Julius Jellinek, and Grigory Natanson. Unequal freezing and melting temperatures for clusters. *Chemical Physics Letters*, 107(3):227–230, 1984.
- [66] H Reiss, P Mirabel, and RL Whetten. Capillarity theory for the "coexistence" of liquid and solid clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(26):7241–7246, 1988.

- [67] Frank H Stillinger and Thomas A Weber. Dynamics of structural transitions in liquids. *Physical Review A*, 28(4):2408, 1983.
- [68] David J Wales. Coexistence in small inert gas clusters. *Molecular Physics*, 78(1):151–171, 1993.
- [69] RM Lynden-Bell and DJ Wales. Free energy barriers to melting in atomic clusters. *The Journal of chemical physics*, 101(2):1460–1476, 1994.
- [70] David J Wales and R Stephen Berry. Coexistence in finite systems. *Physical review letters*, 73(21):2875, 1994.
- [71] M d’Agostino, F Gulminelli, Ph Chomaz, M Bruno, F Cannata, R Bougault, F Gramegna, I Iori, N Le Neindre, GV Margagliotti, et al. Negative heat capacity in the critical region of nuclear fragmentation: an experimental evidence of the liquid-gas phase transition. *Physics Letters B*, 473(3):219–225, 2000.
- [72] W Thirring. Systems with negative specific heat. *Zeitschrift für Physik*, 235(4):339–352, 1970.
- [73] D Lynden-Bell and Roger Wood. The gravo-thermal catastrophe in isothermal spheres and the onset of red-giant structure for stellar systems. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 138:495, 1968.
- [74] F Gulminelli and Ph Chomaz. Critical behavior in the coexistence region of finite systems. *Physical review letters*, 82(7):1402, 1999.
- [75] Dieter HE Gross. Microcanonical thermodynamics and statistical fragmentation of dissipative systems. the topological structure of the n -body phase space. *Physics Reports*, 279(3):119–201, 1997.
- [76] РС Берри and Борис Михайлович Смирнов. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов. *Успехи физических наук*, 175(4):367–411, 2005.
- [77] Ph Chomaz, F Gulminelli, and Valentin Duflot. Topology of event distributions as a generalized definition of phase transitions in finite systems. *Physical Review E*, 64(4):046114, 2001.
- [78] Philippe Chomaz and Francesca Gulminelli. Phase transitions in finite systems using information theory. *arXiv preprint arXiv:0712.1002*, 2007.

- [79] Ph Chomaz and F Gulminelli. First-order phase transitions: equivalence between bimodalities and the yang-lee theorem. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 330(3):451–458, 2003.
- [80] S Grossmann and W Rosenhauer. Phase transitions and the distribution of temperature zeros of the partition function. *Zeitschrift für Physik*, 218(5):437–448, 1969.
- [81] Peter Borrmann, Oliver Mülken, and Jens Harting. Classification of phase transitions in small systems. *PhysRevLett*, 84(16):3511, 2000.
- [82] Chen-Ning Yang and Tsung-Dao Lee. Statistical theory of equations of state and phase transitions. i. theory of condensation. *Physical Review*, 87(3):404, 1952.
- [83] Ph Chomaz and F Gulminelli. Generalized definitions of phase transitions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 305(1):330–335, 2002.
- [84] Hugo Touchette. Comment on “first-order phase transitions: Equivalence between bimodalities and the yang-lee theorem”. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 359:375–379, 2006.
- [85] KA Bugaev, AI Ivanytskyi, VV Sagun, and DR Oliinychenko. Is bimodality a sufficient condition for a first-order phase transition existence? *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 10(6):508–520, 2013.
- [86] VV Sagun, AI Ivanytskyi, DR Oliinychenko, and KA Bugaev. Bimodality as a signal of the nuclear liquid-gas phase transition. *arXiv preprint arXiv:1401.2881*, 2014.
- [87] LG Moretto, JB Elliott, L Phair, and GJ Wozniak. Negative heat capacities and first order phase transitions in nuclei. *Physical Review C*, 66(4):041601, 2002.
- [88] Luciano G Moretto, KA Bugaev, JB Elliott, and L Phair. Mesoscopy and thermodynamics. In *VI Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications(AIP Conference Proceedings Volume 884)*, volume 884, pages 24–42, 2007.
- [89] K Michaelian and Iván Santamaría-Holek. Critical analysis of negative heat capacity in nanoclusters. *EPL (Europhysics Letters)*, 79(4):43001, 2007.

- [90] D Lynden-Bell and RM Lynden-Bell. Negative heat capacities do occur. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(4):43001, 2008.
- [91] F Calvo, DJ Wales, JPK Doyle, RS Berry, Pierre Labastie, M Schmidt, et al. Comment on 'critical analysis of negative heat capacities in nanoclusters. *Europhysics Letters*, 82(4), 2008.
- [92] K Michaelian and I Santamaría-Holek. Reply to the comment by d. lynden-bell and rm lynden-bell. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(4):43002, 2008.
- [93] K Michaelian and I Santamaría-Holek. Reply to the comment by f. calvo et al. *EPL (Europhysics Letters)*, 82(4):43004, 2008.
- [94] Rodney J Baxter. *Exactly solved models in statistical mechanics*. Courier Dover Publications, 2007.
- [95] RV Chamberlin. Mesoscopic mean-field theory for supercooled liquids and the glass transition. *Physical review letters*, 82(12):2520, 1999.
- [96] Ralph V Chamberlin. Mean-field cluster model for the critical behaviour of ferromagnets. *Nature*, 408(6810):337–339, 2000.
- [97] J Randrup and SE Koonin. The disassembly of nuclear matter. *Nuclear Physics A*, 356(1):223–234, 1981.
- [98] JP Bondorf, AS Botvina, AS Iljinov, IN Mishustin, and K Sneppen. Statistical multifragmentation of nuclei. *Physics Reports*, 257(3):133–221, 1995.
- [99] Michael E Fisher. The theory of equilibrium critical phenomena. *Reports on progress in physics*, 30(2):615, 1967.
- [100] M Volmer and A Weber. Nucleus formation in supersaturated systems. *Z. Phys. Chem*, 119(1926), 1926.
- [101] R Becker and W Döring. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors. *Ann. Phys*, 24(719):752, 1935.
- [102] Zeldovich. Ya. *Acta Physicochim. USSR*, 18(1), 1943.
- [103] J Frenkel. Kinetic theory of liquids, 1946.

- [104] James E McDonald. Homogeneous nucleation of vapor condensation. i. thermodynamic aspects. *Am. J. Phys*, 30(870):11, 1962.
- [105] H Reiss, A Tabazadeh, and J Talbot. Molecular theory of vapor phase nucleation: the physically consistent cluster. *The Journal of chemical physics*, 92(2):1266–1274, 1990.
- [106] A Dillmann and GEA Meier. A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase. *The Journal of chemical physics*, 94(5):3872–3884, 1991.
- [107] IJ Ford. Virial/fisher models of molecular cluster populations. *The Journal of chemical physics*, 106(23):9734–9741, 1997.
- [108] James E McDonald. Homogeneous nucleation of vapor condensation. ii. kinetic aspects. *Am. J. Phys*, 31:31–41, 1963.
- [109] Joseph E Mayer. The statistical mechanics of condensing systems. i. *The Journal of chemical physics*, 5(1):67–73, 1937.
- [110] J Frenkel. Statistical theory of condensation phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, 7(3):200–201, 1939.
- [111] William Band. Dissociation treatment of condensing systems. *The Journal of Chemical Physics*, 7(5):324–326, 1939.
- [112] RH Fowler and GS Rushbrooke. An attempt to extend the statistical theory of perfect solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 33:1272–1294, 1937.
- [113] Martin T Horsch, Svetlana K Miroshnichenko, Jadran Vrabec, Colin W Glass, Christoph Niethammer, Martin F Bernreuther, Erich A Müller, and George Jackson. Static and dynamic properties of curved vapour-liquid interfaces by massively parallel molecular dynamics simulation. In *Competence in High Performance Computing 2010*, pages 73–84. Springer, 2012.
- [114] F Dyson, E Montroll, M Kac, and M Fisher. Stability and phase transitions. *Moscow: Mir*, 1973.
- [115] CS Kiang. Use of liquid-droplet model in calculations of the critical exponent δ . *Physical Review Letters*, 24(2):47, 1970.

- [116] CS Kiang and D Stauffer. Application of fisher’s droplet model for the liquid-gas transition near c . *Zeitschrift für Physik*, 235(2):130–139, 1970.
- [117] Kurt Binder and Dietrich Stauffer. Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation. *Advances in Physics*, 25(4):343–396, 1976.
- [118] JS Langer. Theory of the condensation point. *Annals of Physics*, 41(1):108–157, 1967.
- [119] Terrell L Hill and Ralph V Chamberlin. Extension of the thermodynamics of small systems to open metastable states: An example. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(22):12779–12782, 1998.
- [120] Robert McGraw and Howard Reiss. Nucleation near a critical temperature. *Journal of Statistical Physics*, 20(4):385–413, 1979.
- [121] MI Gorenstein, VK Petrov, and GM Zinovjev. Phase transition in the hadron gas model. *Physics Letters B*, 106(4):327–330, 1981.
- [122] Carlos Bustamante, Jan Liphardt, and Felix Ritort. The nonequilibrium thermodynamics of small systems. *Physics Today*, 58(7):43–48, 2005.
- [123] Christopher R Clarkson, M Freeman, L He, M Agamalian, YB Melnichenko, M Mastalerz, RM Bustin, AP Radliński, and Tomasz Piotr Blach. Characterization of tight gas reservoir pore structure using usans/sans and gas adsorption analysis. *Fuel*, 95:371–385, 2012.
- [124] Mery Diaz-Campos, I Yucel Akkutlu, and Carl H Sondergeld. New pore-scale considerations for shale gas in place calculations. *SPE Journal*, (131772):1–17, 2010.
- [125] Raymond J Ambrose, Robert C Hartman, Mery Diaz-Campos, I Yucel Akkutlu, Carl H Sondergeld, et al. Shale gas-in-place calculations part i: New pore-scale considerations. *SPE Journal*, 17(01):219–229, 2012.
- [126] Thomas F Rexer, Eliza J Mathia, Andrew C Aplin, and K Mark Thomas. High-pressure methane adsorption and characterization of pores in posidonia shales and isolated kerogens. *Energy & Fuels*, 28(5):2886–2901, 2014.
- [127] Abbas Firoozabadi. *Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs*. McGraw-Hill New York, 1999.

- [128] O Yu Dinariev and NV Evseev. Description of the flows of two-phase mixtures with phase transitions in capillaries by the density-functional method. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 78(3):474–481, 2005.
- [129] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9):1361–1403, 1918.
- [130] Thomas FT Rexer, Michael J Benham, Andrew C Aplin, and K Mark Thomas. Methane adsorption on shale under simulated geological temperature and pressure conditions. *Energy & Fuels*, 27(6):3099–3109, 2013.
- [131] TF Aslyamov and O Yu Dinariev. Effects of thermal fluctuations in the interaction of a small number of gas particles with a surface. *Russian Physics Journal*, 57(4):482–489, 2014.
- [132] KA Bugaev, MI Gorenstein, IN Mishustin, and W Greiner. Statistical multifragmentation in thermodynamic limit. *Physics Letters B*, 498(3):144–148, 2001.
- [133] KA Bugaev, MI Gorenstein, IN Mishustin, and W Greiner. Exactly soluble model for nuclear liquid-gas phase transition. *Physical Review C*, 62(4):044320, 2000.
- [134] Kyrill A Bugaev. Exact analytical solution of the constrained statistical multifragmentation model. *arXiv preprint nucl-th/0406033*, 2004.
- [135] KA Bugaev. Quark-gluon bags with surface tension. *Physical Review C*, 76(1):014903, 2007.
- [136] Шабат Б.В. Лавренъев М.А. Методы теории функций комплексного переменного, Наука Москва, 1973.
- [137] Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak, Henryk Drozdowski, Mateusz Kempniński, Monika Jazdzewska, Yun Long, Jeremy C Palmer, and Keith E Gubbins. Structural analysis of water and carbon tetrachloride adsorbed in activated carbon fibres. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(19):7145–7153, 2012.
- [138] ТФ Аслямов and ОЮ Динариев. О некоторых эффектах термодинамики малых молекулярных систем. *Письма в ЖЭТФ*, 99(7-8), 2014.

- [139] Grant M Wilson. Vapor-liquid equilibrium. xi. a new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2):127–130, 1964.
- [140] Henri Renon and John M Prausnitz. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1):135–144, 1968.
- [141] Timur Aslyamov and Oleg Dinariev. Complex pole approach in thermodynamic description of fluid mixtures with small number of molecules. *Physics Letters A*, 378(47):3497 – 3500.