

УДК 533.92

Д. И. ЖУХОВИЦКИЙ

ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ

Аннотация

Построена полуфеноменологическая модель, описывающая распределение кластеров по размерам в широкой области, включающей малые размеры. Химический потенциал кластера записан в виде линейной функции чисел «внутренних» и поверхностных молекул, различающихся значениями координационного числа. Получен ряд следствий: соотношение между константой равновесия димера и коэффициентом поверхностного натяжения, размерная поправка к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля. Дана интерпретация экспериментально наблюдавшейся аномально высокой скорости нуклеации паров ртути, записано уравнение состояния пара умеренной плотности.

1. Введение

Проблема описания свойств малых кластеров остается актуальной в течение уже более пятидесяти лет. Она неразрывно связана с задачей о гомогенной нуклеации — переходе пар—жидкость в пересыщенном паре. Ее исчерпывающее решение возможно только на основе точного расчета статистических свойств кластеров, являющихся зародышами жидкой фазы. Однако расчет методами квантовой химии кластеров, содержащих десятки атомов, представляет собой весьма сложную, подчас практически неразрешимую задачу. Поэтому особенную актуальность приобретают полуфеноменологические подходы, в которых неизвестные свойства кластеров моделируются свойствами жидкой фазы или задаются в виде численных параметров. Наиболее простой и эффективной является модель Френкеля [1], в которой малые кластеры рассматриваются как макроскопические капли.

Эта модель хорошо описывает процесс нуклеации, в котором зародыши содержат 50 и более молекул. Однако для кластеров, содержащих менее 30 молекул, она неприменима. Попытки улучшить ее успеха не имели. Так, учет размерных поправок к поверхностному натяжению капли приводит в случае немалых зародышей к сильно завышенным значениям скорости нуклеации; учет дополнительных степеней свободы, приобретаемых каплей в паре (концепция Лоте и Паунда), совершенно не коррелирует с экспериментом [2].

В настоящей работе построена полуфеноменологическая модель, описывающая распределение кластеров по размерам в широкой области: от димеров до макроскопических капель. Химический потенциал кластера записан в виде линейной функции чисел «внутренних» и поверхностных молекул, различающихся значениями координационного числа. Найденное распределение позволяет получить ряд практических результатов: соотношение между константой равновесия димера и коэффициентом поверхностного натяжения, размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля, а также дать интерпретацию экспериментально наблюдавшейся аномально высокой скорости нуклеации паров ртути и записать уравнение состояния пара умеренной плотности.

2. Химический потенциал кластера

Рассмотрим пар как идеальную смесь кластеров различных размеров. Для простоты будем считать, что жидкая фаза состоит из атомов, не связанных в молекулы. Состояние атома в кластере определяется его координационным числом. Атомы, находящиеся во внутренней области кластера, имеют координационное число, близкое к его значению N для соответствующей конденсированной фазы. Назовем их «внутренними». Для остальных (поверхностных) атомов координационное число меньше N . Таким образом, при $g < N$ кластер состоит только из поверхностных атомов; при $g > N$ его можно представить в виде ядра, окруженного слоем поверхностных атомов. Предположим, что поверхностная энергия пропорциональна не площади поверхности кластера [1], а числу поверхностных атомов. При этом химический потенциал кластера должен иметь следующую размерную зависимость:

$$\mu_g = T \ln p_g + \chi_g(T), \quad \chi_g(T) = A(T)g_0 + B(T)g + C(T), \quad (1)$$

где μ_g – химический потенциал кластера, содержащего g атомов, p_g – парциальное давление этих кластеров в паре при температуре T , g_0 – число поверхностных атомов, A , B и C – функции температуры. Заметим для сравнения, что теории Френкеля соответствовал бы член $Ag^{2/3}$ вместо Ag_0 в выражении для χ_g (макроскопическая поверхностная энергия). Поскольку при больших g $g_0 \sim g^{2/3}$, в (1) имеется правильный предельный переход к случаю макроскопической капли.

Предполагая, что температура T соответствует жидкому состоянию конденсированной фазы, найдем предельное значение $\mu_g/g \rightarrow \mu_L$ при $g \rightarrow \infty$, где μ_L – химический потенциал атома в жидкой фазе. Отсюда $B = \mu_L$. Записывая (1) для $g = 1$ и 2 , найдем, что $A = \chi_2 - \chi_1 - \mu_L$, $C = 2\chi_1 - \chi_2$. С помощью закона действующих масс $\mu_2 = 2\mu_1$ выразим χ_2 через константу равновесия димера $K_p = p_1^2/p_2$: $\chi_2 = T \ln K_p + 2\chi_1$. Равенство химических потенциалов атома в жидкой фазе и в паре дает $\mu_L = T \ln p_{1s} + \chi_1$, где индекс s означает линию насыщения. Это позволяет переписать (1) в виде

$$\mu_g = T \ln p_g + g\chi_1 + (g_0 - 1)T \ln(K_p/p_{1s}) + (g - 1)T \ln p_{1s}. \quad (2)$$

С помощью закона действующих масс для реакции образования кластера $\mu_g = g\mu_1$ найдем из (2) парциальное давление кластеров размера g или их концентрацию $n_g = p_g/T$:

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta\Phi/T),$$

$$\Delta\Phi = (g_0 - 1)T \ln(K_p/p_{1s}) - (g - 1)T \ln S, \quad (3)$$

где $S = p_1/p_{1s}$. (3) представляет собой искомое распределение кластеров по размерам. Оно содержит как макроскопическую (p_{1s}), так и микроскопическую (K_p) характеристики вещества и, в отличие от формулы Френкеля [1], не апеллирует к понятию поверхностного натяжения, которое, очевидно, бессмысленно для малых кластеров.

3. Поверхностное натяжение

Для дальнейшего необходимо оценить число g_0 как функцию g . При $g < N$ $g_0 = g$. Можно предположить, что для кластеров с $g > N$, так же как и для жидкости, эффект пространственной структуры атомов незначителен, и ограничиться рассмотрением простейшей (сферической) конфигурации. Рассмотрим кластер как ядро, состоящее из

«внутренних» атомов, окруженное слоем поверхностных атомов. Концентрацию атомов в этом слое в единицах концентрации в ядре n_L обозначим η , а его толщину в единицах $r_C = (3/4\pi n_L)^{1/3} - \lambda$. Радиус ядра в этих единицах равен $g_1^{1/3}$, $g_1 = g - g_0$, а g_0 определяется объемом слоя: $g_0 = \eta[(g_1^{1/3} + \lambda)^3 - g_1]$, или

$$g_0 = 3\omega g_1^{2/3} + 3\omega\lambda g_1^{1/3} + \omega\lambda^2, \quad (4)$$

где $\omega = \eta\lambda$. При больших g в первом порядке по параметру $g^{-1/3}$ получим из (4) $g_0 = 3\omega g^{2/3}$. Это соответствует учету члена порядка $1/R$ в разложении $\Delta\Phi$ (3) по степеням обратного радиуса кластера $R = r_C g^{1/3}$, т.е. в этом случае первый член в правой части (3) является поверхностной энергией капли. Записывая эту энергию в виде $4\pi\sigma_0 R^2$, где σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, получим

$$\omega = (4\pi/3)\sigma_0 r_C^2 / T \ln(K_p/p_{1S}). \quad (5)$$

В табл.1 представлены значения ω для различных веществ. Стандартное отклонение от среднего $\bar{\omega} \cong 0.8$ порядка 10% , что соответствует экспериментальной погрешности измерения σ_0 (погрешность, связанная с неопределенностью в задании параметров димера, входящих в K_p , в ряде случаев значительно выше). Для расчета ω использовались значения n_L , соответствующие плотности жидкой фазы; значения всех параметров были взяты из [3–6].

Таким образом, можно считать, что ω является постоянной величиной, не зависящей от вещества. При этом (5) связывает коэффициент поверхностного натяжения с константой равновесия и давлением насыщения. Аналогичное соотношение, связывающее коэффициент поверхностного натяжения с теплотой испарения атома q , было получено Ленгмюром [7] ($4\pi\sigma_0 r_C^2 / q \cong 0.64$), однако оно выполняется только при температуре плавления; (5) справедливо при любой температуре и дает возможность вычислить температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения. Температурные коэффициенты, вычисленные таким способом, хорошо коррелируют с экспериментом (см. табл.1).

Из определения координационного числа следует, что в кластере из $N + 1$ атомов 1 «внутренний» атом окружают N поверхностных. Согласно (4), $3\omega + 3\omega\lambda + \omega\lambda^2 = N$, откуда $\lambda = (N/\omega - 3/4)^{1/2} - 3/2$. Для большинства жидкостей характерно координационное число $N \cong 8.4$ [8]. При $\omega = \bar{\omega}$ найдем $\lambda = 1.6 \cong (4\pi/3)^{1/3}$. Этот результат

допускает простую интерпретацию. Действительно, в обычных единицах толщина слоя поверхностных атомов равна $n_L^{-1/3}$, что совпадает с толщиной монослоя. Таким образом, если предположить, что поверхностные атомы образуют монослой, получим из (4) при $g_1 = 1$, $g_0 = N \omega \cong 0.8$, т.е. постоянную для различных веществ величину. Среднее расстояние между атомами в поверхностном слое $\bar{r} = \sqrt{2}n_L^{-1/3}$. Для ртути, например, \bar{r} больше, чем среднее расстояние между атомами в точке перехода металл–диэлектрик, что является указанием на существование перехода металл–диэлектрик в малых кластерах ртути. Наличие характерного переходного участка отмечалось в [9] при измерении потенциалов ионизации кластеров ртути. С точностью до членов порядка $g^{-2/3}$ найдем из (4) $g_0 = 3\omega g[g^{-1/3} + g^{-2/3}(\lambda - 2\omega)]$. Записывая теперь первый член в правой части (3) в виде поверхностной энергии $4\pi\sigma R^2$, где $\sigma = \sigma_0(1 - \delta/R)$, и учитывая (5), найдем размерную поправку к коэффициенту поверхностного натяжения: $\delta = (2\omega - \lambda)r_C$ или $\delta \cong 0.002r_C$. Таким образом, для больших g размерная поправка практически обращается в нуль, что объясняет хорошо известный факт: капельная модель Френкеля лучше всего согласуется с экспериментом без учета каких-либо размерных поправок [2].

Если размеры кластера малы, понятие поверхностного натяжения теряет смысл. Однако может оказаться удобным формально ввести поверхностное натяжение как функцию размера, используя формулу Френкеля

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta\Phi_F/T),$$

$$\Delta\Phi_F = 4\pi\sigma(R)R^2 - (g - 1)T \ln S. \quad (6)$$

Тогда из (3) и (5) следует

$$\sigma/\sigma_0 = 0.414(g_0 - 1)g^{-2/3}. \quad (7)$$

Зависимость (7), вычисленная с помощью (4), представлена на рис.1. Видно, что уже при $g > 50$ $\sigma/\sigma_0 > 0.9$. В этой области отличие σ от σ_0 лежит в пределах экспериментальной погрешности измерения σ_0 , т.е. размерную поправку учитывать не нужно. Для сравнения на рис.1 представлена также величина σ , вычисленная с использованием поправки Толмена [10] $\sigma(R)/\sigma_0 = (1 + 2r_C/R)^{-1}$. Получаемые с ее помощью значения σ низки даже при $g \sim 10^3$, что приводит к сильно завышенным значениям скорости гомогенной нуклеации.

4. Скорость гомогенной нуклеации

Из рис.1 видно, что, если размер зародыша $g < 30$, σ существенно ниже σ_0 , т.е. использование модели Френкеля должно сильно занижать скорость нуклеации. Такой случай реализуется, если нуклеация происходит при больших значениях пересыщения S . Например, нуклеация пара ртути происходит при $S \sim 10^5$, и ее скорость аномально высока [11]. Точное решение кинетических уравнений [12], описывающих процесс нуклеации, записывается в виде [13]

$$J = r_C^2 n_1 (8\pi T/M)^{1/2} / \sum_{g=1}^{\infty} g^{-2/3} n_g^{-1}, \quad (8)$$

где J – число жизнеспособных зародышей, образующееся в единице объема за единицу времени, n_1 – неравновесная концентрация мономеров в паре, n_g – равновесное распределение кластеров по размерам, M – масса атома. Если критический размер зародыша, соответствующий максимуму $\Delta\Phi$, мал, величина $\Delta\Phi$ не определяется формулой Френкеля (6), и формула Зельдовича [12] в этих условиях неприменима.

На рис.2 представлены результаты расчета пересыщения, соответствующего $J = 1.5 \cdot 10^7 \text{ (с}\cdot\text{м}^3)^{-1}$ (критического пересыщения) как функции температуры с использованием (8), распределения (3) и характерных для ртути значений $\omega = 0.783$ и $N = 6$ [8]. Видно, что имеется согласие с экспериментом [11]. Расчет с использованием (8) и распределения (6) (что соответствует формуле Зельдовича) приводит к значениям S на два-четыре порядка выше, что совершенно не согласуется с экспериментом. При $T = 250 \text{ К}$ критический зародыш содержит 17 атомов, что и является причиной неприменимости формулы Зельдовича. Столь малые размеры зародышей должны возникать в процессе нуклеации и некоторых других веществ при температурах порядка температуры плавления. К таким веществам следует отнести, например, алюминий и литий. Размеры зародышей малы также при высоких скоростях охлаждения пара, что справедливо для любых веществ. В этих случаях следует ожидать аномально высоких скоростей нуклеации.

5. Уравнение состояния

Рассмотрим уравнение состояния равновесного пара умеренной плотности. В этом случае можно считать, что концентрация кластеров с $g > N$ мала, и они не вносят вклада

в уравнение состояния. Тогда вместо (3) получим $p_g = p_1^g / K_p^{g-1}$. Выполняя суммирование в формуле для фактора сжимаемости $Z = pM / \rho T = \sum_{g=1}^{\infty} p_g / \sum_{g=1}^{\infty} g p_g$, где p – полное давление пара, ρ – его плотность, получим уравнение состояния

$$Z = (1 + p/K_p)^{-1}. \quad (9)$$

Предполагая, что димер имеет $D/\hbar\omega$ колебательных уровней, где D – энергия диссоциации димера, $\hbar\omega$ – колебательный квант, найдем при $\hbar\omega/T \ll 1$, $D/T > 1$ температурную зависимость $K_p = C_0 T^{1/2} / [\exp(D/T) - 1]$, где C_0 – предэкспоненциальный фактор. (9) можно рассматривать как двухпараметрическое уравнение состояния, если параметры C_0 и D неизвестны. В (9) отсутствует какая-либо информация о конденсированной фазе, поэтому оно применимо также и в закритической области. Единственным требованием, ограничивающим ее применимость, является не слишком большая величина плотности, такая, при которой еще можно ограничиться вкладом в уравнение состояния легчайших кластеров. На рис.3 представлены результаты расчета фактора сжимаемости пара цезия на изотермах. Видно, что имеется хорошее согласие с экспериментом [5] вплоть до плотностей 40 кг/м³.

Выше рассматривался случай простейшей стехиометрии вещества. Допустим теперь, что молекула имеет сложный состав. Тогда все полученные выше соотношения остаются в силе при замене атомных величин на молекулярные. В частности, K_p теперь означает константу равновесия «молекулярного димера». Например, для воды «молекулярным димером» является $(\text{H}_2\text{O})_2$, и уравнение состояния водяного пара с хорошей точностью воспроизводится формулой (9). Стехиометрия вещества изменяется также при приближении к критической точке. При этом увеличивается концентрация тяжелых кластеров, которая может превосходить концентрацию мономеров (в паре цезия при $T = 1800$ К на линии насыщения преобладают кластеры, содержащие 3 атома [14], соответствующий димер – $(\text{Cs}_3)_2$). Следовательно, размер, начиная с которого кластер приобретает свойства макроскопической капли, сдвигается в область больших размеров при приближении к критической точке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945.
2. Сутугин А.Г. // Успехи химии. 1969. Т.38. №1. С.166.
3. Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
4. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 С.
5. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. R.W. Ohse. IUPAC, 1985.
6. van Zee R., Blankespoor S. and Zwier T. // J. Chem. Phys. 1988. V.88. N 8. P.4650.
7. Langmuir I. // Chem. Rev. 1933. V.13. N 1. P.147.
8. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961. 280 С.
9. Rademann K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V.93. P.653.
10. Tolman R.C. // J. Chem. Phys. 1949. V.17. P.333.
11. Martens J., Uchtmann H. and Hensel F. // J. Phys. Chem. 1987. V.91. P.2489.
12. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т.12. №11–12. С.525.
13. Лушников А.А., Сутугин А.Г. // Успехи химии. 1976. Т.45. №3. С.386.
14. Жуховицкий Д.И. // Теплофизика высоких температур. 1990. Т.28. №3. С.462.

Таблица 1. Значения ω и температурные коэффициенты поверхностного натяжения для различных веществ при температуре плавления в 10^3 нл/(м·К); $(d\sigma_0/dT)_{th}$ – расчет, $(d\sigma_0/dT)_{ex}$ – эксперимент.

Величина	Li	Na	K	Cs	Rb
ω	0.823	0.920	0.771	0.698	0.801
$-(d\sigma_0/dT)_{th}$	0.226	0.117	0.095	0.060	0.056
$-(d\sigma_0/dT)_{ex}$	0.147	0.101	0.069	0.049	0.060
Величина	Al	Cu	Hg	Ar	Ne
ω	0.823	0.782	0.783	0.565	0.664
$-(d\sigma_0/dT)_{th}$	0.333	0.397	0.360	0.197	0.180
$-(d\sigma_0/dT)_{ex}$	0.416	0.397	0.231	0.222	0.321

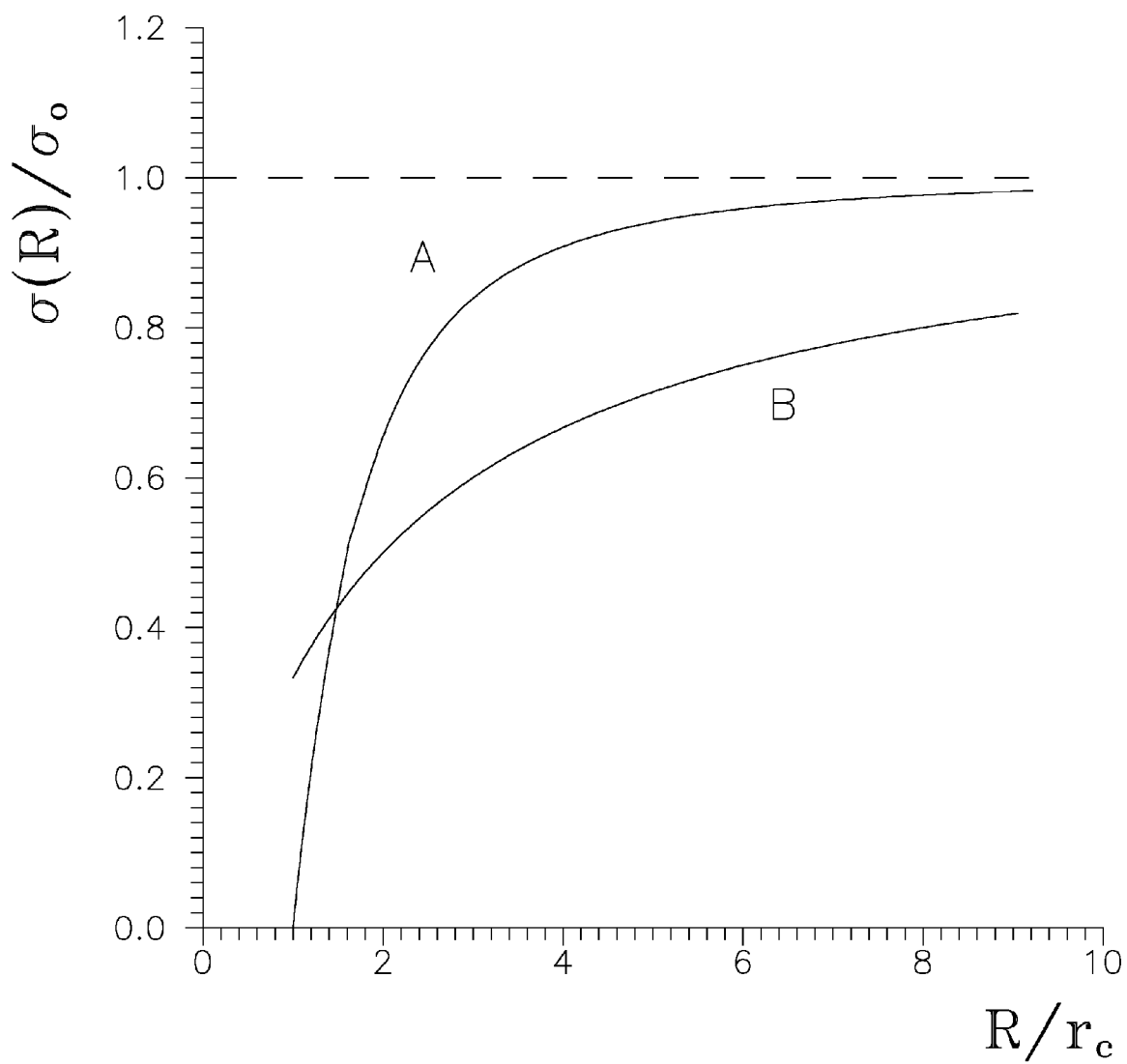


Рис. 1. Размерная зависимость поверхностного натяжения кластера. *A* – расчет по формуле (7), *B* – по формуле Толмена.

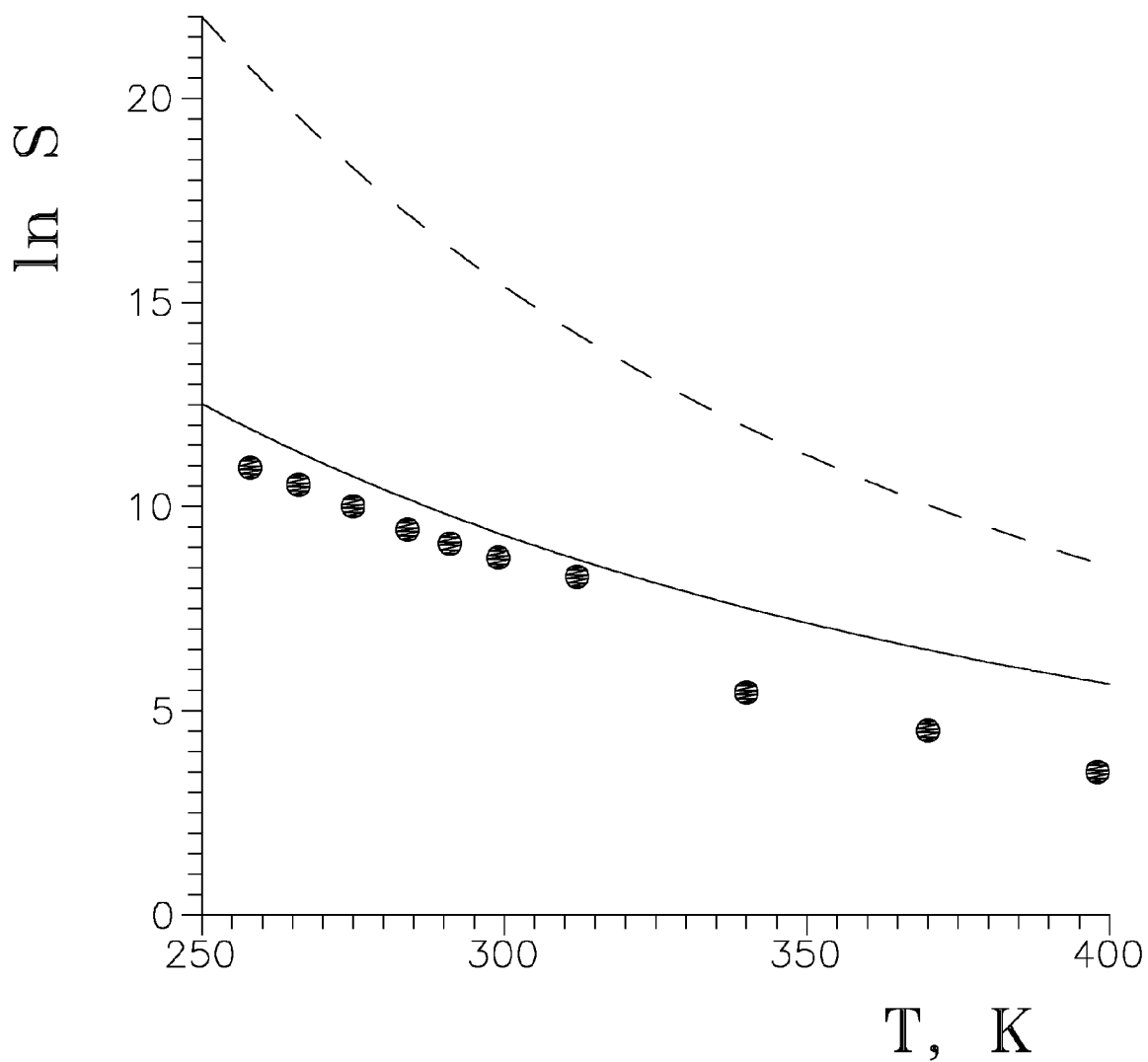


Рис. 2. Критическое пересыщение для пара ртути как функция температуры. Сплошная линия – расчет с использованием формулы (3), пунктир – (6) (классическая теория), точки – эксперимент [11].

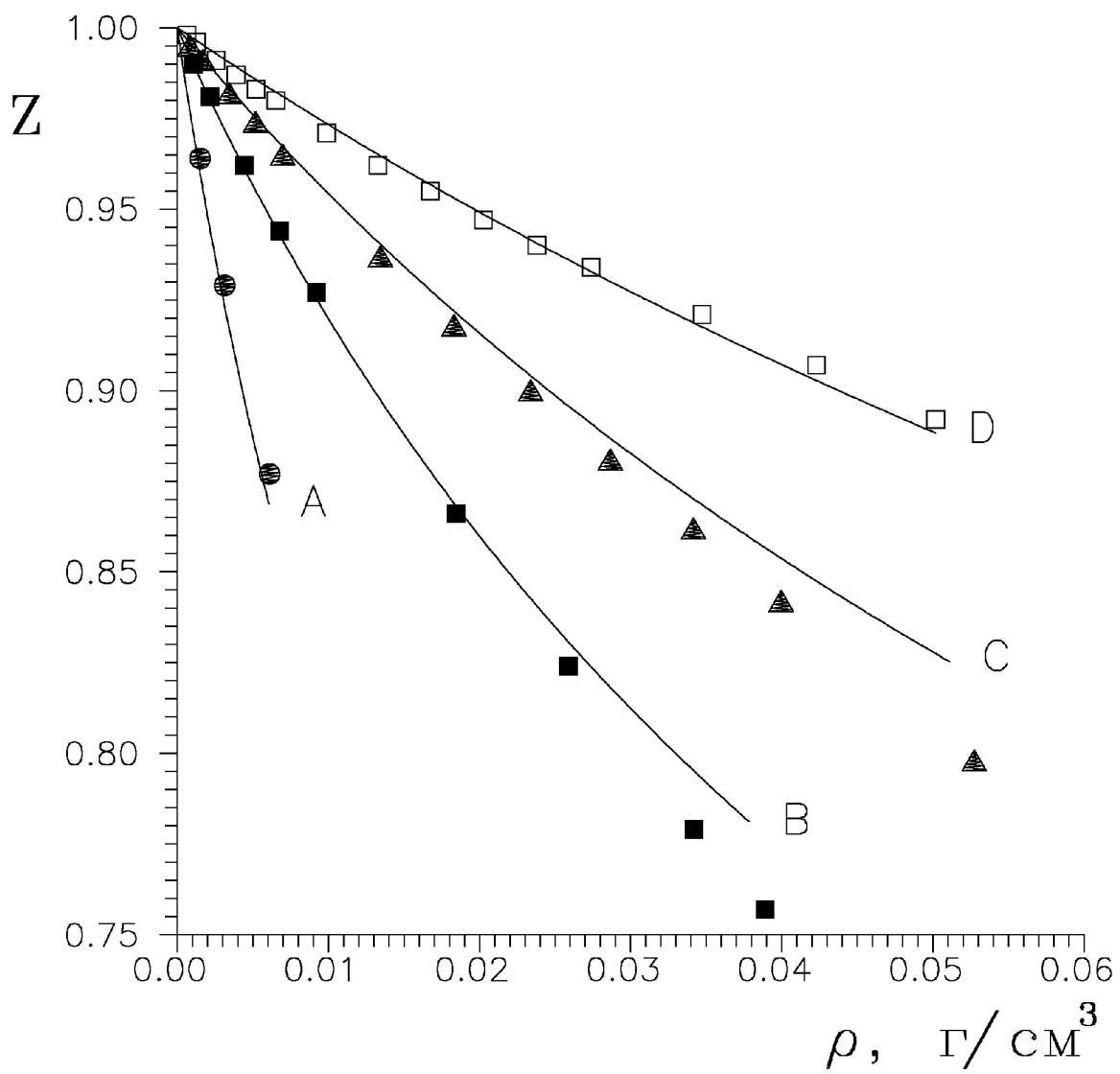


Рис. 3. Изотермический фактор сжимаемости пара цезия. Кривые – расчет по формуле (9), точки – экспериментальные данные [5]. $A - T = 1100 \text{ K}$, $B - 1500 \text{ K}$, $C - 1900 \text{ K}$, $D - 2500 \text{ K}$.