

УДК 533.7:533.93 © 1990 г.

*Д. И. Жуховицкий*

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПАРА ЦЕЗИЯ В КАПЕЛЬНОЙ МОДЕЛИ

Капельная модель использована для описания компонентного состава пара цезия в докритической области. Эффекты взаимодействия атомов и кластеров в свободных состояниях, а также перехода металл — диэлектрик при уменьшении числа атомов в кластере учтены в виде поправок в формуле Френкеля. Расчеты фактора сжимаемости пара проведены в широком диапазоне параметров состояния, включая область, близкую к критической. Расхождение расчетных и экспериментальных значений находится в пределах погрешности эксперимента.

Построение уравнения состояния пара цезия в широком диапазоне докритических параметров состояния является важной задачей. Ее актуальность связана и с тем, что информация о молекулярном составе пара, необходимая для нахождения уравнения состояния, в принципе дает возможность рассчитать кинетические коэффициенты, в частности электропроводность. Поскольку точность экспериментальной информации об уравнении состояния пара цезия достаточно высока (по крайней мере при докритических температурах и плотностях), сравнение с этими данными может служить критерием достоверности теоретических моделей.

В настоящее время отсутствует какое-либо описание уравнения состояния пара цезия в области, примыкающей к критической со стороны низких температур и плотностей. Так, эмпирическая формула для фактора сжимаемости, приведенная в [1], записана в виде вириального разложения до седьмого члена включительно и содержит более 20 численных параметров. Тем не менее она не применима при температурах  $T > 1700$  К, т. е. в той области, где фактор сжимаемости является довольно резкой функцией температуры.

Область применимости наиболее строгой и последовательной теории [2] (метод исходных атомов) ограничена еще более низкими температурами. Один из ее выводов заключается в том, что если система находится вблизи линии насыщения, то при увеличении температуры возрастает роль кластеров, содержащих значительное число атомов. Трудности, возникающие при описании тяжелых кластеров, носят принципиальный характер.

В [3] предложена капельная модель, которая, являясь значительно менее строгой, чем [2], тем не менее позволила качественно описать кластеры, содержащие от единиц до сотен атомов. Расчет фактора сжимаемости проводился в широком диапазоне параметров состояния [3], однако было получено лишь качественное согласие с экспериментом.

В данной работе капельная модель [3] модифицирована с целью более точного учета изменения статсуммы кластера в зависимости от его размера, а также для более точного учета эффекта исключенного объема. Это позволяет достичь количественного согласия с экспериментом.

**1. Свободная энергия кластерного газа.** Будем рассматривать пар цезия как смесь кластеров (связанных состояний атомов), взаимодействующих между собой. Для учета этого взаимодействия свободную энергию системы запишем в виде

$$F/T = \sum_{g=1}^{\infty} \left[ N_g \chi_g(T) / T + N_g \ln(N_g/V) + \right.$$

$$+ (1/2nl) (N_g/V) \sum_{j=1}^{\infty} N_j (g^{1/2} + j^{1/2})^3 \Big] + \bar{B} N_1/V, \quad (1)$$

где  $N_g$  — число кластеров, содержащих  $g$  атомов, функции  $\chi_g(T)$  определяются внутренними статсуммами кластера,  $V$  — объем системы,  $n_l$  — концентрация атомов в жидком цезии, коэффициент  $\bar{B}$  учитывает межатомное притяжение в свободных состояниях и определен в Приложении. Предполагается, что степень ионизации пара мала, и поэтому можно не учитывать вклад заряженных частиц в  $F$ .

Первый и второй члены под знаком суммы в (1) соответствуют идеальному газу кластеров. Тем самым наиболее сильная часть взаимодействия атомов явно выделена в виде связанных состояний. Часть взаимодействия, соответствующая свободным состояниям, учтена в приближении второго вириального коэффициента (третий член под знаком суммы и последний член в (1)).

При записи (1) было сделано предположение о том, что взаимное притяжение кластеров можно не учитывать. Действительно, как показывают оценки, вблизи линии насыщения притяжение атомов практически полностью моделируется образованием связанных состояний многих атомов. В этой области можно не учитывать и последний член в (1). Однако вдали от линии насыщения или при низких температурах такие связанные состояния практически отсутствуют, и необходимо учитывать притяжение свободных атомов. При учете отталкивательной части взаимодействия кластеров предполагалось, что их размер равен размеру жидких капель [3]. В отличие от [3], где использовалось приближение плотной системы, (1) представляет собой разложение по малому параметру

$$b = \left[ \sum_{g,j} n_g n_j (g^{1/2} + j^{1/2})^3 - 8n_l^2 \right] / \left( 2n_l \sum_g n_g \right), \quad (2)$$

где  $n_g = N_g/V$ , являющемуся мерой исключенного объема.

Из (1) следует уравнение состояния

$$p = -(\partial F/\partial V)_{T, N_g} = (1+b) T \sum_g n_g. \quad (3)$$

Для дальнейшего необходимо моделировать распределение кластеров по размерам.

**2. Распределение кластеров по размерам.** Будем предполагать, что малые кластеры ( $g \leq g^*$ ) не описываются моделью металлической капли, а большие ( $g > g^*$ ) являются капельками жидкого металла. Указание на переход металл — диэлектрик при уменьшении числа атомов в кластере в парах ртути содержится в [4]. Для числа атомов  $g^*$ , соответствующего переходу, воспользуемся оценкой [3]:  $g^* = 0,238e^2 n_l / \sigma$ , где  $e$  — заряд электрона,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкого цезия. В [3] показано, что капельная модель, в которой используется формула Френкеля с поправкой Кортни [5], без учета перехода металл — диэлектрик качественно описывает статсуммы легчайших кластеров. Поэтому для их более точного описания достаточно ввести поправку, которая имеет вид поверхностной энергии. С учетом этой поправки, а также поправки на взаимодействие в свободных состояниях, запишем формулу для распределения кластеров по размерам [5] в модифицированном виде

$$n_g = C n_l \exp \{ [(g-1)(\mu_1 - \mu_{1s}) - 4\pi \bar{\sigma} R_g^2] / T \}. \quad (4)$$

Здесь  $C$  — предэкспоненциальный фактор, подлежащий определению,  $\mu_1$  — химический потенциал атома, индекс « $S$ » означает линию насыщения,  $\bar{\sigma} = \sigma$  при  $g > g^*$ ,  $\bar{\sigma} = A - BT$  при  $g \leq g^*$ ,  $A$  и  $B$  — численные параметры,  $R_g = (3/4\pi n_l)^{1/3} g^{1/3}$  — радиус кластера, содержащего  $g$  атомов.

Фактор  $C$  учитывает взаимодействия в свободных состояниях. Для его определения запишем условие химического равновесия для реакции об-

разования кластера  $j\mu_1 = \mu_j$ , где химический потенциал кластера, содержащего  $j$  атомов, найдем с помощью (1)

$$\mu_j = (\partial F / \partial N_j)_{V, T, N_g} \approx \chi_j(T) + T[1 + \ln(n_j \beta_j)], \quad (5)$$

$$\beta_j = 1 + n_i^{-1} \sum_g n_g (j^{1/g} + g^{1/g})^3 - 8\delta_{ij} n_i / n_i.$$

Отсюда следует, что

$$n_g \approx n_i^g (\beta_i^g / \beta_g) \exp[(g\chi_i - \chi_g) / T + g - 1]. \quad (6)$$

Сравнивая предэкспоненциальные выражения в (4) и (6), находим  $C = \beta_i / \beta_g$ . При таком определении  $C$  величина  $\chi_g$  зависит только от  $T$ , при понижении плотности пара  $C \rightarrow 1$ . Кроме того,  $\mu_g$  имеет термодинамически верное предельное значение:  $\lim_{g \rightarrow \infty} (\mu_g / g) = \mu_{1S}$ . Таким образом, при  $g \geq 2$  распределение кластеров по размерам имеет вид

$$n_g = n_i \beta_i Q_g, \quad Q_g = \beta_g^{-1} (n_i \beta_i / n_{1S} \beta_{1S})^{g-1} e^{-\alpha_g}, \quad (7)$$

где  $\alpha_g = 4\pi\bar{v}R_g^2/T$ .

При достаточно больших  $g$  может быть  $\beta_g > 2$ , что ограничивает применимость вириального разложения в форме (1). Однако, поскольку вклад таких кластеров экспоненциально мал, формулу (7) для них можно рассматривать как экстраполяционную. По этой же причине можно ограничиться рассмотрением кластеров, не превосходящих максимального размера,  $g \leq g_{\max}$ , где  $g_{\max}$  является функцией параметров состояния и определяется необходимой точностью расчетов.

Подставляя (7) в (3), получим

$$n_1 = p / \left[ T(1+b) \beta_1 \sum_g Q_g \right]. \quad (8)$$

Подставляя (7) в определение  $\beta_g$  (5), получим с учетом (8)

$$\beta_g = 1 + p \sum_j (j^{1/g} + g^{1/g})^3 Q_j / \left[ T n_1 (1+b) \sum_g Q_g \right]. \quad (9)$$

Выражения (8), (9) представляют собой систему  $g_{\max} + 1$  трансцендентных уравнений относительно того же числа неизвестных  $\beta_g$  и  $n_1$ . Функции температуры  $\beta_{1S}$  и  $n_{1S}$  определяются решением системы (8), (9) на линии насыщения. В однофазной области это решение задается параметрами состояния  $p$ ,  $T$  и позволяет вычислить фактор сжимаемости

$$Z = Mp / \rho T = (1+b) \sum_g Q_g / \sum_g g Q_g \quad (10)$$

( $M$  — масса атома цезия,  $\rho$  — плотность пара).

**3. Результаты расчетов.** Уравнения (8), (9) решались численно в интервалах параметров  $0,2 \text{ МПа} \leq p \leq 8 \text{ МПа}$ ,  $1000 \text{ К} \leq T \leq 1850 \text{ К}$ . Необходимые значения параметров жидкой фазы, а также зависимость давления насыщения от температуры взяты из [6–8]. Для молекулы  $\text{Cs}_2$  вместо (7) использовалось  $Q_2 = n_1 \beta_1 / K(T) \beta_2$ , где  $K(T)$  — константа равновесия реакции ее диссоциации [9]. Значение  $g_{\max}$  выбиралось таким образом, чтобы вклад кластеров с  $g > g_{\max}$  в величину  $Z$  не превышал 1%. Вначале вычисления проводились на линии насыщения, причем значения параметров  $A$  и  $B$  определялись из условия наилучшего описания экспериментальных данных о зависимости  $Z_S(T)$  [1]:  $A = 45,637 \text{ дин/см}$ ,  $B = 1,9036 \cdot 10^{-2} \text{ дин/(см} \cdot \text{К)}$ . Затем с использованием полученных значений  $A$ ,  $B$ ,  $\beta_{gS}$  и  $n_{1S}$  вычислялись изобарические значения  $Z$  (10). Результаты расчетов представлены на рис. 1. Расхождение теории и эксперимента не превышает 1%, что не выходит за пределы погрешности эксперимента [1]. На рис. 2 показано распределение кластеров по размерам. Скачок  $\eta_g$  при  $g = g^*$  связан

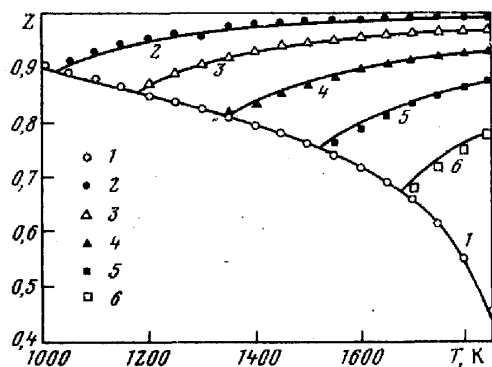


Рис. 1

Рис. 1. Фактор сжимаемости пара цезия: теория (кривые, данная работа) и эксперимент (точки, [1]) (1 — линия насыщения, 2 — изобара 2 атм, 3 — 6, 4 — 15, 5 — 30, 6 — 50)

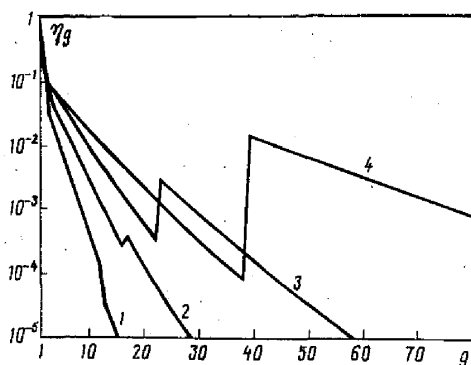


Рис. 2

Рис. 2. Массовые доли кластеров  $\eta_g =$

$$= gn_g / \sum_{j=1}^{\infty} j n_j \text{ в паре цезия на линии}$$

насыщения: 1 —  $T=1200$  К, 2 — 1400, 3 — 1600, 4 — 1800

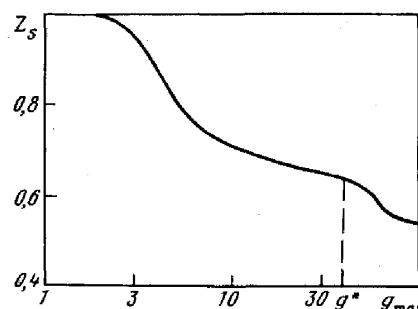


Рис. 3. Зависимость фактора сжимаемости на линии насыщения от  $g_{\max}$  ( $T=1800$  К)

Рис. 3

с изменением свойств кластеров. Видно, что при повышении температуры на линии насыщения доля тяжелых кластеров возрастает. Об этом свидетельствует также и то, что при  $T > 1650$  К рост  $n$ , прекращается, а значение параметра  $b_s$  растет, достигая 0,4 при 1800 К. Роль металлических кластеров иллюстрирует рис. 3, откуда видно, что без их учета погрешность расчета  $Z_s$  составила бы 20%. Требуемая точность достигается лишь при  $g_{\max} = 80$ . Концентрация металлических кластеров при  $T \rightarrow T_c$  резко возрастает в силу того, что  $\sigma \rightarrow 0$  (см. (7)).

Для оценки вклада притяжения атомов в свободных состояниях аналогичные расчеты проводились на линии насыщения при  $\bar{V} = 0$  (т. е. при

$$\beta_1 = 1 + n_i^{-1} \sum_k (1 + g^{1/2})^3 n_g) \text{ и тех же значениях } A \text{ и } B. \text{ Оказалось, что из-}$$

менение  $Z_s$  лежит в пределах точности вычислений, что подтверждает предположение о доминирующей роли связанных состояний вблизи линии насыщения. Расчеты изобарических зависимостей  $Z(T)$  показывают, что при удалении от линии насыщения расхождение расчетных и экспериментальных значений увеличивается, что связано с исчезновением крупных кластеров. При  $p = 3$  МПа,  $T = 1800$  К погрешность составляет 4% и увеличивается при росте температуры и давления.

Достигнутая точность описания уравнения состояния пара цезия позволяет предполагать, что данная модель может претендовать не только на качественное, но и на количественное описание компонентного состава системы.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Оценка коэффициента  $B$ . Поскольку связанные состояния двух атомов учтены в (1), для оценки  $\bar{V}$  достаточно вычислить вириальный коэффициент  $B_2$  для атомарного газа, который учитывает только статсумму свободных состояний. Для этого применим процедуру явного выделения такой статсуммы [10]. Вводя потенциал межатомного взаимодействия  $\varphi_{1,2}$ , где индексы «1» и «2» означают синглетное и

триплетное состояние, запишем

$$B_2 = -2\pi N_1 \left\{ (1/4) \int_0^{\infty} [\exp(-\tilde{\varphi}_1(r)/T) - 1] r^2 dr + (3/4) \int_0^{\infty} [\exp(-\tilde{\varphi}_2(r)/T) - 1] r^2 dr \right\}, \quad (\text{П.1})$$

где введены эффективные потенциалы  $\tilde{\varphi}_{1,2}(r) = \varphi_{1,2}(r) - T \ln [1 - f_{1,2}(r)]$  при  $\varphi_{1,2} \ll 0$

и  $\tilde{\varphi}_{1,2}(r) = \varphi_{1,2}(r)$  при  $\varphi_{1,2} > 0$   $\left( f_{1,2}(r) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^{\infty} y^{1/2} e^{-y} dy \right)$ . Запишем

$\varphi_1$  в форме Леннарда - Джонса

$$\varphi_1(r) = 4\epsilon [(a/r)^{12} - (a/r)^6].$$

Глубина потенциальной ямы  $\epsilon = 0,44$  эВ соответствует энергии связи двухатомной молекулы в синглетном состоянии [9], значение параметра  $a = 3,67 \cdot 10^{-8}$  см обеспечивает правильную асимптотику  $\varphi_1(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  [11] и дает близкое к истинному равновесное расстояние между ядрами атомов [12]. В триплетном состоянии связанные состояния практически отсутствуют, что связано с сильным обменным взаимодействием [11]. Поэтому можно положить  $\varphi_2(r) = +\infty$  при  $r \leq a$  и  $\varphi_2(r) = 0$  при  $r > a$ .

Вычисление интегралов (П.1) дает  $B_2/N_1 = -3,55 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> при  $T = 1400$  К и  $-1,0 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> при 1800 К. С другой стороны, из (1) следует, что для атомарного газа

$$B_2/N_1 = (4/n_1) N_1 + B/V. \quad (\text{П.3})$$

Первый член в правой части (П.3) равен  $7,51 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup> при 1400 К и  $1,04 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup> при 1800 К, что значительно превосходит значения (П.1). Поэтому можно приближенно положить  $B_2 = 0$ , откуда

$$B = -(4/n_1) N_1. \quad (\text{П.4})$$

Более точное определение  $B$  не имеет смысла, поскольку последний член в правой части (1) является поправочным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals/Ed. R. W. Ohse. Oxford: The Alden Press, 1984. Chap. 6.6.4.
2. Рева Т. Д., Семенов А. М. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 4. С. 692.
3. Жуховицкий Д. И. // ТВТ. 1989. Т. 27. № 1. С. 15.
4. Rademann K., Kaiser B., Even U., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. № 20. P. 2319.
5. Сутугин А. Г. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 1. С. 166.
6. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals/Ed. R. W. Ohse. Oxford: The Alden Press, 1984. Chap. 6.3.3.
7. Ibid. Chap. 6.8.
8. Ibid. Chap. 6.2.
9. Ibid. Chap. 6.6.2.
10. Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ. 1960. 485 С.
11. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат. 1980. 240 С.
12. Gaydon A. G. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules. London: Chapman and Hall, 1968.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
12.06.89