

03

Расчет параметров кластеризации неона, аргона, криптона и ксенона по P–V диаграммам

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет

Поступило в Редакцию 13 июля 2000 г.

Проводится расчет параметров кластеризации неона, аргона, криптона и ксенона на основе термодинамического анализа экспериментальных P–V диаграмм. Полученные параметры кластеризации хорошо согласуются с экспериментальными значениями теплоты испарения.

1. Введение. Последнее время исследователи проявляют большой интерес к процессу образования кластеров [1,2]. Основной задачей здесь является определение энергии атома в кластере, при этом в большинстве работ используется метод молекулярной динамики [3].

В статье [4] авторам удалось получить уравнение состояния реального газа с учетом процесса кластеризации. Полученное уравнение состояния делает возможным расчет параметров кластеризации в газах, исходя из анализа экспериментальных кривых состояния.

В данной работе проводится расчет параметров кластеризации для неона, аргона, криптона и ксенона на основе анализа экспериментальных изотермических P–V зависимостей, при этом в отличие от [4] учитываются энтропийный фактор и связь поверхностной энергии кластера с энергией взаимодействия между частицами, установленной в [5].

2. Основные расчетные формулы. Рассмотрим решеточную модель газовой среды, в которой происходит образование кластеров. Представим объем системы в виде решетки с большим числом ячеек, каждая из которых может вмещать только одну частицу.

Свободная энергия такой системы, согласно [4], может быть записана в виде:

$$F = \sum_i g_i N_i - kT \ln \left[\frac{N!}{(N - N')! \prod_i N_i! (i!)^{N_i}} \prod_i P_i^{N_i} \right], \quad (1)$$

где N_i — число кластеров из i частиц, g_i — энергия кластера из i частиц, N — количество ячеек в решетке и N' — полное число частиц в системе. Не все перестановки частиц по решетке приводят к образованию кластеров, поэтому в (1) фигурируют вероятности образования кластеров P_i . Если предположить, что $N \gg N'$, то вероятность образования кластера из i частиц можно принять равной $P_i = 1/N^{i-1}$, при этом считается, что кластер может находиться в любом месте системы.

Минимизация свободной энергии (1) с учетом сохранения числа частиц

$$N' = \sum_{i=1}^{N'} iN_i \quad (2)$$

позволяет получить выражение для количества кластеров из i частиц [4]:

$$N_i = \frac{1}{i! N^{i-1}} \exp \left\{ -\frac{g_i + \lambda i}{kT} \right\}, \quad N_1 = \exp \left\{ -\frac{\lambda i}{kT} \right\}, \quad (3)$$

где множитель Лагранжа λ зависит от температуры и объема системы и определяется при решении уравнения (2).

Построенная в [4] свободная энергия при условии $N \gg N'$ позволяет получить уравнение состояния реального газа с учетом кластеризации:

$$p = kT \frac{\sum_i N_i}{V}, \quad (4)$$

где V — объем системы.

Будем полагать, что образующиеся кластеры являются плотноупакованными, тогда при нулевой температуре энергия кластера из i частиц может быть представлена в виде [5]:

$$g_i = -hi + \sigma i^{2/3}, \quad (5)$$

где h — энергия атома в кластере, не зависящая от температуры и обусловленная наличием химических связей с соседними атомами, а второе слагаемое связано с наличием оборванных связей на поверхности кластера. В работе [5] показано, что для плотноупакованных кластеров инертных газов параметр $\sigma = 1.33h$.

Поскольку исследуемые P – V диаграммы соответствуют достаточно высоким температурам, то в выражение (5) следует добавить энтропийный член, связанный с колебаниями атомов в кластере. Если

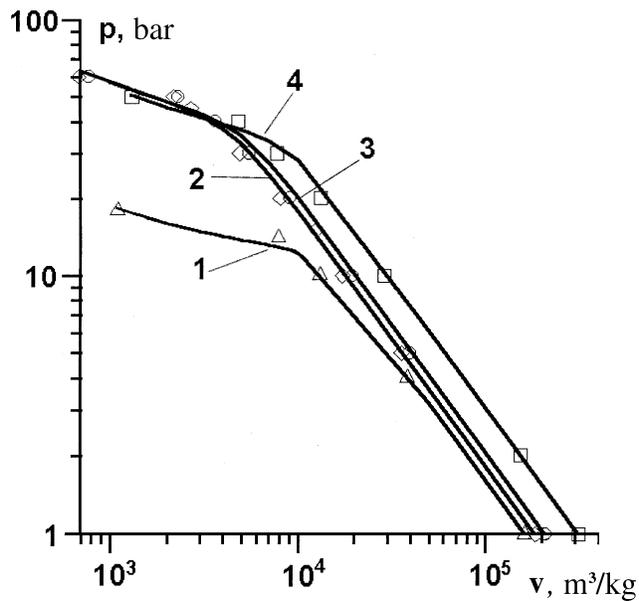


Рис. 1. Изотермы состояния инертных газов: 1 — Ne ($T = 40\text{ K}$), 2 — Ar ($T = 150\text{ K}$), 3 — Kr ($T = 210\text{ K}$), 4 — Xe ($T = 290\text{ K}$) (точки — эксперимент [6], сплошные линии — расчет).

предположить, что поверхностные атомы имеют ту же колебательную энтропию s , что и атомы, находящиеся в объеме кластера, то формула для энергии кластера примет вид:

$$g_i = -(h - sT)i + 1.33hi^{2/3}, \quad i \gg 1. \quad (6)$$

Количество ячеек в системе будем оценивать по соотношению между удельными объемами жидкой и газообразной фазы [4]:

$$N = \frac{v_{gas}}{v_{liq}} N', \quad (7)$$

где v_{gas} и v_{liq} — удельные объемы газовой и жидкой фаз соответственно.

3. Расчет параметров кластеризации Ne, Ar, Kr и Xe. Моделирование проводилось с использованием уравнений (2), (3), (4) и (6).

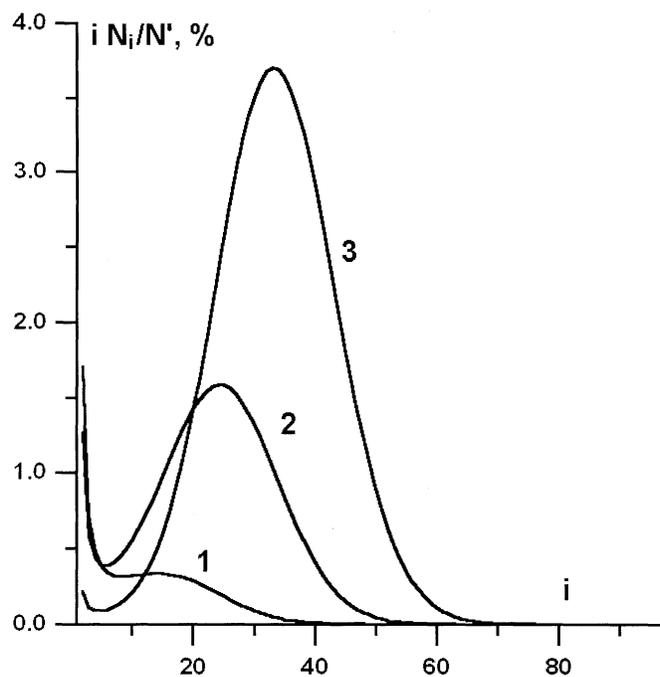


Рис. 2. Относительная доля частиц, входящих в кластеры в зависимости от размера кластера для Ne при различных значениях удельного объема (1 — $v = 38330 \text{ м}^3/\text{кг}$, 2 — $v = 13110 \text{ м}^3/\text{кг}$, 3 — $v = 7876 \text{ м}^3/\text{кг}$).

При этом подбор параметров h и s проводился так, чтобы наилучшим образом удовлетворить экспериментальным данным [6].

Результаты моделирования изотерм состояния рассматриваемых газов приведены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, теоретические кривые хорошо описывают наблюдаемые в эксперименте зависимости.

В таблице приведены полученные значения параметров кластеризации h и s , а также теплоты испарения ε_{ev} в расчете на одну частицу по данным [3]. Как видно из таблицы, между энтальпией h и теплотой испарения наблюдается хорошее соответствие.

На рис. 2 приведены зависимости доли частиц, входящих в кластеры в зависимости от их размера для неона при различных значениях

Параметры кластеризации инертных газов

Газ	h , meV	s , k	ε_{ev} , meV
Ne	23	-15.0	18
Ar	76	-15.3	68
Kr	100	-20.1	94
Xe	135	-15.5	131

удельного объема. Распределения кластеров по размерам, построенные для остальных исследованных газов, также имели максимум в области тяжелых фракций. При этом, очевидно, выполняется условие $i \gg 1$, что свидетельствует о применимости выражения для свободной энергии кластера (6).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 00-01-00209 и № 00-01-00283.

Список литературы

- [1] Смирнов Б.М. // УФН. 1997. Т. 167. № 10. С. 1169–1200.
- [2] Лазовик Ю.Б., Ракош Е.А. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. № 6. С. 1903–1912.
- [3] Смирнов Б.М. // УФН. 1992. Т. 162. № 1. С. 119–138.
- [4] Львов П.Е., Светухин В.В. // Хим. физика. 1999. Т. 13. № 2. С. 93–96.
- [5] Смирнов Б.М. // УФН. 1992. Т. 162. № 12. С. 97–148.
- [6] Теплофизические свойства Ne, Ar, Kr, Xe. М., 1976.