

УДК 539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ В ГАЗАХ ЧЕРЕЗ ВЕРОЯТНОСТИ ИХ РАСПАДА И ЗАХВАТА МОНОМЕРОВ

Павлов А.М.

РГП на ПХВ «Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова Министерства науки и образования Республики Казахстан», Усть-Каменогорск, e-mail: ampavlov@mail.ru

Обычно концентрация кластеров определяется по закону действующих масс. В статье доказывается некорректность использования этого закона применительно к одному и тому же веществу, хотя и состоящему не только из мономеров, но и комплексов двух, трёх и более частиц. Классическим путем выводится выражение для сечения и вероятности захвата кластером мономеров. Далее в предположении, что ударяющая о кластер частица образует кратковременное объединение и что энергия этой частицы распределяется между всеми молекулами кластера, выводится вероятность распада кластера. Приравняв вероятности захвата и распада, автор получает уравнение, связывающее концентрации кластеров размерностей n , $n - 1$ и мономеров. Цепочка уравнений получается бесконечной. Чтобы её оборвать, необходимо определить максимальный размер кластера при данных условиях. Приравняв указанные выше вероятности, записанные для одного и того же кластера, получаем уравнение, из которого находится максимальный размер кластера при данных давлении и температуре. Оказалось, что при приближении к критической температуре максимальный размер кластера уменьшается.

Ключевые слова: концентрация, кластер, энергия, вероятность, сечение захвата

DETERMINATION OF CONCENTRATION OF SMALL CLUSTERS IN GASES THROUGH THE POSSIBILITY OF DECAY AND CAPTURE MONOMERS

Pavlov A.M.

S. Amanzholov East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, e-mail: ampavlov@mail.ru

Typically, the concentration of clusters is determined by the law of mass action. The article does not prove the correctness of the use of the law in relation to the same matter, though consisting not only of monomers and complexes but two, three or more particles. Classically derived an expression for the cross section and the probability of capture of a cluster of monomers. Next, assuming that the particle hits the cluster forms a short-term integration and the energy of the particle is distributed among all the molecules of the cluster displays the decay of the cluster. Equating the probability of capture and decay, the author gets the equation relating the concentration of clusters of dimension n , $n - 1$ and monomers. The chain of equations turns out to be infinite. To tear off her, you must define the maximum cluster size under these conditions. Equating the above probability recorded for the same cluster, we obtain the equation that is the maximum cluster size for the given pressure and temperature. Found that at temperatures approaching the critical maximum cluster size decreases.

Keywords: concentration, cluster, energy, probability, the capture cross section

Обычно для определения концентрации кластеров используется закон действующих масс. На наш взгляд, это не совсем корректно. В химии при реакции $A + B \rightarrow C$ получается новое вещество C . Причем, если идет цепочка реакций



то из E не получится A или B , а только D или C . В процессах кластеризации участвует одно и то же вещество, и из тетрамера, например, могут получиться при распаде как тримеры и мономеры, так и димеры. Кроме того, использование закона действующих масс – достаточно сложная процедура, связанная с подсчетом интеграла состояний, а для этого требуется знать геометрию кластера и его строение (подсчёт момента инерции, количество колебательных степеней свободы и частоты колебаний). По этой причине в данной статье предлагается другой способ расчёта концентрации кластеров через вероятности их распада и роста.

Определение сечения и вероятности захвата

Сечение захвата подсчитано по законам классической механики с использованием потенциала Леннарда–Джонса, к которому добавлен потенциал центробежной силы [1, 2]. В связи с тем, что прицельное расстояние $\rho > \sigma$, составляющая полной потенциальной энергии, соответствующая отталкиванию не учитывалась. В этом случае, взяв производную от

$$U_{\phi} = -4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{\mu \rho^2 v_{\infty}^2}{2r^2}, \quad (1)$$

по r и приравняв её нулю, получим

$$\frac{\sigma}{r} = \left(\frac{\mu v_{\infty}^2 \rho^2}{24\epsilon \sigma^2} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (2)$$

где ϵ и σ – параметры потенциала взаимодействия кластера с мономером; μ – приведенная

масса $\left(\mu = \frac{M_{\text{кл}} \cdot M_1}{M_{\text{кл}} + M_1}\right)$, v_∞ – скорость моно-

мера на бесконечности. Захват возможен, если энергия налетающей частицы в точности равна $U_{\text{эфф}}$ при $r = \rho_{\text{max}}$. Отсюда находим ρ_{max} :

$$\rho_{\text{max}} = \sigma\sqrt{3} \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{\frac{1}{6}}, \quad (3)$$

$$\Delta N_1 = n_{01} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{v_{\text{max}}} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = n_{01} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right),$$

где n_{01} – концентрация мономеров.

Тогда вероятность захвата будет

$$\omega_3 = 0,5\pi\sigma_{n-1}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right) n_{01} \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Усредним эту вероятность по энергиям

$$\omega_3 = 2\sqrt{\pi}\sigma_{n-1}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} n_{01} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right) \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{E}{kT}} d\left(\frac{E}{k}\right)$$

или

$$\omega_3 = 2\sqrt{\pi}\sigma_{n-1}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} n_{01} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right) \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{3}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{3}} e^{-x} dx.$$

Интеграл равен

$$\int_0^\infty x^{\frac{1}{3}} e^{-x} dx = \Gamma\left(\frac{7}{6}\right) = \frac{1}{6} \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) = \frac{5,564}{6}.$$

Тогда

$$\omega_3 = \pi\sigma_{n-1}^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} n_{01} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right) \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5)$$

Расчёт вероятности распада кластера

Определим вероятность распада кластера размерности n . Хотя распад кластера происходит под действием ударов внешних молекул, однако будем считать, что ударяющаяся частица образует вместе с кластером составную частицу. В этом кратковременном образовании скорости молекул распределены по Максвеллу. Энергия ударяющей частицы распределяется между всеми молекулами кластера и вылететь из него может только та, энергия которой больше энергии связи.

где $E = \frac{\mu v_\infty^2}{2}$ – энергия налетающей частицы. Тогда сечение захвата будет

$$S_3 = 3\pi\sigma^2 \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4)$$

Если сечение захвата умножить на поток падающих частиц, то получим вероятность захвата. Однако могут быть захвачены только те частицы, энергия которых меньше или равна $U_{\text{эфф}}$ или определенного предела. Определим число таких частиц:

Число таких частиц, скорость которых больше предельно допустимой и направлена наружу, находится снова по распределению Максвелла [3,4]:

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Функция $f(v_x)$ определяет число частиц, проекции скорости которых на ось x лежат в интервале $(v_x, v_x + dv_x)$: $f(v_x)dv_x$. Если это число умножить на $n_0 v_x$, то получим число частиц, проходящих через единицу поверхности за единицу времени и имеющих v_x , лежащую в указанном интервале. Общее число частиц, проходящих через единицу поверхности за 1 секунду и имеющих скорости больше минимальной v_{min} , равно

$$\Delta N_t = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} n_0 \int_{v_{\text{min}}}^\infty v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x,$$

где n_0 – число частиц в единице объёма кластера.

Взяв интеграл, получаем

$$\Delta N_x = n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\frac{U_{кл}}{kT}}, \quad (6)$$

где U_0 – потенциальный барьер, который должна преодолеть вылетающая частица $\left(\frac{mv_{\min}^2}{2} = U_0\right)$. То есть

$$\Delta N_x = n_0 \bar{v}_x \cdot e^{-\frac{U_{кл}}{kT}}.$$

Это есть число частиц, прошедших через единицу поверхности кластера наружу за 1 секунду. Тогда через всю поверхность кластера пройдет число частиц

$$\Delta N = \sqrt{3} n_0 \bar{v}_x e^{-\frac{U_0}{kT}} \pi \sigma_n^2. \quad (7)$$

Множитель $\sqrt{3}$ появляется вследствие замены v_x на $v_r = \sqrt{3}v_x$.

$$\pi \sigma_{n-1}^2 \cdot n_{01} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}}\right) \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot N_{n-1} = \sqrt{3} n_{0кл} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \pi \sigma_n^2 \cdot N_n. \quad (9)$$

Теперь можно найти связь между концентрациями кластеров размерности $n - 1$ и n . Под концентрацией кластеров понимается отношение

$$C_n = \frac{N_n}{N},$$

где N – число структурных единиц. Прежде чем вводить эту концентрацию, преобразуем n_{01} :

$$C_n = \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\sigma_n}\right)^2 \frac{n_0}{n_{0кл} X \sqrt{3}} \left(\frac{\epsilon_{n-1}}{kT}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(e^{\frac{U_n}{kT}} - 1\right) \cdot C_1 \cdot C_{n-1}. \quad (10)$$

Отношение $n_0/n_{0кл}$ есть отношение плотностей газа и «жидкости», если считать кластер капельной жидкости. Кроме

того, отношение $\left(\frac{\sigma_{n-1}}{\sigma_n}\right)^2$ равно отношению

их размерностей в степени $2/3$. В самом деле, так как

$$C_n = \left(\frac{n-1}{n}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\rho_r}{\rho_{ж} X \sqrt{3}} \left(\frac{\epsilon_{n-1}}{kT}\right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{U_n}{kT}} - 1\right) C_1 \cdot C_{n-1}. \quad (11)$$

Остается определиться с ϵ_{n-1} и U_n . Первое число – это есть глубина потенциальной ямы с обратным знаком в энергии взаимо-

Столько раз в секунду кластер может распаться. Следовательно, это выражение можно считать вероятностью распада кластера за единицу времени:

$$\Delta N_1 = \omega_p = \frac{\Delta N_p}{N_n},$$

где ΔN_p – число распавшихся в секунду кластеров размерности n . Поэтому

$$\Delta N_p = \sqrt{3} n_0 \bar{v}_x e^{-\frac{U_0}{kT}} \pi \sigma_n^2 \cdot N_n. \quad (8)$$

Получение рекуррентной формулы для концентраций кластеров.

При равновесии число вновь образованных кластеров размерности n равно числу распавшихся кластеров этой же размерности, т.е.

$$\Delta N_3 = \Delta N_p \quad \text{или} \quad \omega_3 N_{n-1} = \omega_p N_n.$$

Значит

$$n_{01} = \frac{N_1}{V} = \frac{N_1}{N} \cdot \frac{N}{N_0} \cdot \frac{N_0}{V} = C_1 \frac{N_0}{VX},$$

где $X = \frac{N_0}{N}$ – есть средний размер кластера.

Учитывая это представление, (9) можно записать в виде:

$$\sigma_n = 2r_w \cdot n^{\frac{1}{3}},$$

где $r_w = \left(\frac{3m_0}{4\pi\rho_{ж}}\right)^{\frac{1}{3}}$ – радиус Вигнера-Зейт-

ца; m_0 – масса одного атома или молекулы; $\rho_{ж}$ – плотность материала кластера в жидком состоянии. Таким образом, равенство (10) принимает вид:

по всем направлениям ориентации димера, например, дает минимальную энергию взаимодействия – $0,5\varepsilon$. Если комплекс состоит из $n - 1$ частиц, то $\varepsilon_{n-1} = 0,5(n-1)\varepsilon$, где ε – параметр потенциала Леннарда–Джонса парного взаимодействия, который можно взять в [1] или [5]. При отрыве мономера из комплекса размерности n он взаимодействует с $n - 1$ частицами и, казалось бы, должно быть $U_n = 0,5(n-1)\varepsilon$. Однако, согласно Б.М. Смирнову [3] и нашим модельным

расчётам, кластер в газах имеет фрактальную структуру, а не плотно упакованную. Следовательно, число соседей у мономера может быть либо один, либо два. Даже если число соседей равно двум, то $U_n \leq 2\varepsilon$. Следовательно, можно считать, что для всех кластеров $U_n \approx \varepsilon$ (в первую очередь будут отрываться крайние частицы).

Учитывая зависимость ε_{n-1} и U_n от n , формулу (11) можно представить следующим образом:

$$C_n = \frac{(n-1)}{n^{\frac{2}{3}}} \frac{\rho_r}{\rho_{жX}} \left(\frac{1}{2T^*} \right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{1}{T^*}} - 1 \right) C_1 \cdot C_{n-1}, \quad (12)$$

где T^* – приведённая температура, равная $\frac{Tk}{\varepsilon}$,

k – постоянная Больцмана.

В системе уравнений (12) неизвестным является средний размер кластера X . В случае малых кластеров $X < 2$. В первом приближении можно положить $X = 1$. Если требуется большая точность, что можно, найдя C_n при $X = 1$, определить $X = \sum n C_n$, подставить в (12) и повторить вычисления.

Определение максимального размера кластера

В газах даже в состоянии насыщения слишком большие комплексы – редкость. При данном давлении и температуре должен быть максимальный размер кластера. Этот размер можно посчитать, если равенство $\Delta N_3 = \Delta N_p$ применить к одному и тому же кластеру. Равенство (5) можно трактовать как скорость роста кластера, а (8) – скорость распада кластера. Если эти соотношения записать для одного и того же n , приравнять их, то получим уравнение, определяющее n максимальное:

$$\pi \sigma_n^2 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} n_{01} \left(1 - e^{-\frac{U_0}{kT}} \right) \left(\frac{\varepsilon_n}{kT} \right)^{\frac{1}{3}} = n_0 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\frac{U_0}{kT}} \pi \sigma_n^2. \quad (13)$$

Если считать, что n_{01} равно числу молекул в единице объёма, то отношение $\frac{n_{01}}{n_1}$ равно отношению плотностей газа и жидкости. Тогда (13) переписывается в виде:

$$\left(\frac{0,5(n-1)\varepsilon}{kT} \right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{U_0}{kT}} - 1 \right) \frac{\rho_r}{\rho_{ж}} = 1. \quad (14)$$

Использование формулы (14) при $U_0 = \varepsilon$ дает максимальный размер кластера аргона в состоянии насыщения ($P = 40$ бар, $T = 146^\circ\text{K}$) около 5000. Если же считать, что $U_0 = \varepsilon_n = 0,5(n-1)\varepsilon$, то максимальный размер кластера при тех же условиях равен 6. Отсюда следует, что приближение $U_0 = \varepsilon_n = 0,5(n-1)\varepsilon$ относится к малым кластерам, а $U_0 = \varepsilon$ или $4\varepsilon \div 6\varepsilon$ относится к большим кластерам. Большой кластер можно считать капелькой жидкости и поэ-

тому у него U_0 зависит лишь от числа соседних молекул, которое не зависит от n . При $P = 40$ бар и $T = 146^\circ\text{K}$ (состояние, близкое к критическому), оказывается, оба варианта значений U_0 дают максимальный размер кластера близкий к двум. Получается, что в критическом состоянии комплексы молекул отсутствуют.

Выводы

Итак, из сказанного следует, что концентрацию комплексов в газах, которые не являются насыщенным паром, можно определять по формулам (12), ограничившись пятью уравнениями:

$$C_2 = \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \cdot \frac{\rho_r}{\sqrt{3}\rho_{жX}} \cdot \left(\frac{1}{2T^*} \right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{\varepsilon}{2kT}} - 1 \right) C_1^2;$$

$$C_3 = \frac{2}{\sqrt[3]{9}} \cdot \frac{\rho_r}{\sqrt{3}\rho_{жX}} \cdot \left(\frac{1}{2T^*} \right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{1}{T^*}} - 1 \right) C_1 C_2; \quad (15)$$

$$C_4 = \frac{3}{\sqrt[3]{16}} \cdot \frac{\rho_r}{\sqrt{3}\rho_{ж} X} \cdot \left(\frac{1}{2T^*}\right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{1.5\varepsilon}{kT}} - 1\right) C_1 C_3;$$

$$C_5 = \frac{4}{\sqrt[3]{25}} \cdot \frac{\rho_r}{\sqrt{3}\rho_{ж} X} \cdot \left(\frac{1}{2T^*}\right)^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{2\varepsilon}{kT}} - 1\right) C_1 C_4;$$

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 = 1. \quad (16)$$

Как выше уже говорилось, можно положить $X=1$. Чтобы компенсировать ошибку в расчётах при $X=1$, можно показатель экспоненты в скобках везде считать равным $\frac{1}{T^*}$.

Список литературы

1. Гиршфельдер Дж., Картисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: Ин.Л., 1961. – С. 930.
2. Павлов А.М. Комплексы молекул и их влияние на свойства газов. – Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ им. С. Аманжолова, 2010. – С. 282.
3. Смирнов Б.М. Генерация кластерных пучков // УФН. – 2003. – Т. 173, № 6.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – С. 592.
5. Цянь Сюэ-Сэнь. Физическая механика. – М.: Мир, 1965. – С. 544.

References

1. Girshfelder J., Kartiss H., Berd R. Molekulyarnay teoriya gazov i zhidkostey., M.:In.L., 1961, pp. 930.
2. Pavlov A.M. Kompleksy molekul i ih vliyaniye na svoystva gazov. Ust-Kamenogorsk: Izd-vo VKGU im. S. Amanzholova, 2010, pp. 282.
3. Smirnov B.M. Generaciya klasternyh puchkov., UFN, 2003, T.173, no. 6.
4. Frenkel Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey., L.: Nauka, 1975, pp. 592.
5. Tsian Syue-Sen. Fizicheskaya mehanika. M.: Mir, 1965, pp. 544.

Рецензенты:

Плотников С.В., д.ф.-м.н., профессор кафедры «Техническая физика», РГП на ПХВ Восточно-Казахстанский государственный технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск;

Скаков М.К., д.ф.-м.н., заведующий кафедрой «Техническая физика», РГП на ПХВ Восточно-Казахстанский государственный технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск;

Кульбачинский В.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости, физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 24.06.2013.