

Г. А. Мельников, Ю. Ф. Мелихов,
В. Н. Вервейко, М. В. Вервейко

КЛАСТЕРЫ В ПРОСТЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Исследование свойств различных математических распределений позволило выделить из их множества распределение Эрланга m -го порядка для описания распределения кластеров в простых и органических жидкостях по числу содержащихся в них частиц на линии насыщения. Проведены расчеты среднего (\bar{Z}) и наиболее вероятного (\hat{Z}) значения числа частиц в кластере и сравнение их значений с экспериментальными данными для числа ближайших соседей Z_1 , полученными на основе анализа радиальной функции распределения $g(r)$. Предложенная методика расчета числа Z частиц в кластере позволяет установить зависимость этой величины от параметров состояния вещества (температуры T и давления P). Предложено соотношение для оценки средней энергии образования ядра кластера — димера в первой координационной сфере.

Современные теории конденсированного состояния предполагают наличие в жидкостях устойчивых молекулярных комплексов — кластеров с определенным временем жизни и характерной внутренней структурой.

Особенностью конденсированных сред с топологическим беспорядком является присутствие в них ближнего порядка, проявляющегося в существовании предпочтительных значений среди расстояний между ближайшими соседями и координационных чисел [1, 2]. Расшифровка пиков радиальной функции распределения $g(r)$ указывает на присутствие тонкой структуры в строении первой координационной сферы. Теоретической расшифровки тонкой структуры пиков $g(r)$ в настоящее время не существует, однако само ее наличие указывает на то, что в конденсированных средах есть области упорядочения не только геометрического типа. Тонкую структуру координационных сфер функции $g(r)$ можно связать с релаксационными процессами при поглощении ультразвуковых волн в веществе, когда возникает зависящая от частоты добавка Δc к скорости звука. При известных значениях скорости звука c и коэффициента его поглощения α независимо от механизма релаксационного процесса можно оценить время релаксации [2]:

$$\tau = \frac{\alpha c}{\omega^2 \frac{\Delta c}{c}}. \quad (1)$$

Целесообразно провести измерения c и α в широком температурном интервале и убедиться в отсутствии температурного гистерезиса скорости звука.

В качестве универсального механизма взаимодействия упругой волны с топологически не упорядоченной средой может выступать модуляция концентрации дефектов при деформации среды акустической волной. Под воздействием упругой волны растет концентрация энергетически более выгодно организованных дефектов. Диффузия собственных дефектов вещества (в жидкостях дырок) из областей сжатия в области разрежения определяет релаксацию Горского [3].

Интерпретация релаксационных процессов определяется возможностью атомов, молекул или структурных единиц принимать участие в трансляционном движении под действием деформации в упругой волне. Для этого необходимо наличие областей, имеющих отличный от окружения потенциал межчастичного взаимодействия либо пространственную симметрию, отличную от среднестатистической по объему среды.

Различают два фактора выделения кластера в конденсированной среде: геометрический (топологический), связанный с существованием ближнего порядка в жидкостях и свойствами радиальной функции распределения $g(r)$, и энергетический, определяемый высотой потенциальных барьеров, отделяющих кластер от молекулярного окружения.

В жидкостях существует распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц. Функция распределения кластеров по их составу должна учитывать особенности строения кластера и возможности выделения его в конденсированной среде. Исследование свойств различных математических распределений позволило выделить из их множества распределение Эрланга m -го порядка, плотность вероятности которого определяется формулой [4]

$$f(x) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} x^{m-1} e^{-\lambda x}, \quad x \geq 0, \quad (2)$$

где $m \geq 1$ — порядок распределения или формы; $\lambda > 0$ — параметр масштаба.

Распределение Эрланга m -го порядка на основе известных процедур позволяет определить среднее значение случайной величины x (математическое ожидание)

$$\bar{x} = m/\lambda \quad (3)$$

и значение величины x , соответствующее максимуму функции распределения (моде), т.е. наиболее вероятное значение

$$\hat{x} = \frac{m-1}{\lambda}. \quad (4)$$

Стандартное отклонение (среднее квадратическое отклонение случайной величины x)

$$\sigma_x = \frac{\sqrt{m}}{\lambda}. \quad (5)$$

Предположив, что кластер в жидкости формируется случайным образом из частиц первой и второй координационных сфер, за случайную величину x можно принять число частиц Z в образовавшемся кластере, т.е. $x = Z$.

Распределение Эрланга обладает замечательным свойством, позволяющим выбрать порядок распределения: при $m = 1$ величина Z обладает “сильной случайностью” (абсолютно хаотичное движение частиц); при $m \rightarrow \infty$ имеет место “полное отсутствие случайности” (абсолютно упорядоченное движение частиц). В проведенных исследованиях принято $m = 4$.

Параметр масштаба λ должен выбираться на основе закона соответственных состояний и содержать информацию о физических свойствах жидкости и ее структурных особенностях. Известно, что в первом приближении первое координационное число Z_1 пропорционально плотности вещества, поэтому принято

$$\lambda = \frac{\rho_{кр}}{\rho}, \quad (6)$$

где $\rho_{кр}$ — плотность жидкости в критической точке; ρ — плотность жидкости при исследуемых параметрах состояния.

Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц представлено соотношением

$$f(Z) = \frac{\lambda^4}{6} Z^3 e^{-\lambda Z}, \quad Z \geq 0. \quad (7)$$

Среднее число частиц в кластере

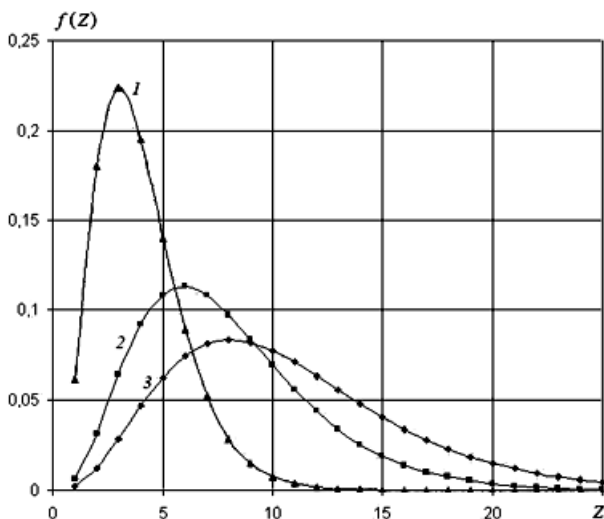
$$\bar{Z} = \frac{m}{\lambda} = \frac{4}{\lambda} = 4(\rho/\rho_{кр}); \quad (8)$$

наиболее вероятное число частиц в кластере

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = 3(\rho/\rho_{кр}) \quad (9)$$

со стандартным отклонением, определяемым формулой (5).

Из предположения, что кластер формируется в основном из частиц первой координационной сферы с включением частиц из второй координационной сферы, следует, что среднее число частиц в кластере вблизи температуры плавления не превышает 14. При этом среднее число частиц в кластере \bar{Z} должно коррелировать с первым координационным числом Z_1 , определяемым из нейтроно- и рентгенографических экспериментов.



Распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц для криптона на линии насыщения:

1 – $\lambda = 0,373$, $T = 117$ К; 2 – $\lambda = 0,505$, $T = 183$ К; 3 – $\lambda = 1$, $T = T_c$

На рисунке приведен общий вид функций распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц $f(Z)$ при различных значениях параметра масштаба λ для жидкого криптона. В простых жидкостях λ меняется от 0,3 (кристалл вблизи точки плавления) до 1 (в критической точке). Причем каждое значение λ соответствует определенным параметрам состояния вещества. Наиболее вероятное значение числа частиц в кластере соответствует максимуму функции $f(Z)$ и может быть определено для любых значений плотности и температуры. Более того, можно оценить максимальное число частиц в кластере, если связать его с некоторым предельным значением функции $f(Z) = 0,01$. Вблизи точки плавления возможно существование кластеров с числом частиц 20...22, в критической области максимальное число частиц в кластере не превышает 10.

В табл. 1 приведены результаты расчетов среднего (\bar{Z}) и наиболее вероятного (\hat{Z}) значения числа частиц в кластере и их сравнение с экспериментальными данными для числа Z_1 ближайших соседей, полученными на основе анализа радиальной функции распределения $g(r)$. Наблюдается качественное согласие между результатами расчетов по распределению Эрланга (7) и определением значений \bar{Z} , \hat{Z} , Z_1 рентгеноструктурными методами. Более того, значения первого координационного числа Z_1 лежат между значениями среднего числа частиц в кластере \bar{Z} и наиболее вероятного – \hat{Z} ($\hat{Z} \leq Z_1 \leq \bar{Z}$). Необходимо отметить, что погрешность экспериментального определения величины Z_1 может достигать 20%. Однако различие между \bar{Z} и \hat{Z} для

распределения Эрланга превышает 30 % (так как $\bar{Z} = 1,33\hat{Z}$), поэтому отмеченная закономерность имеет место.

Таблица 1

Среднее (\bar{Z}) и наиболее вероятное (\hat{Z}) число частиц в кластере для простых и органических жидкостей

Жидкость	T, K	$\rho_{кр}, \text{кг/м}^3$	$\rho, \text{кг/м}^3$	λ	\bar{Z}	\hat{Z}	Z_1 (рентген) [1, 6]
Неон	25	483,0	1240	0,3895	10,3	7,7	8,5
Аргон	85	536,0	1407	0,3809	10,5	7,9	8,9; 10 ± 2
Криптон	117	911,0	2442	0,3730	10,7	8,1	8,5
Ксенон	165	1110	2956	0,3755	10,6	8,0	10,0
Азот	77,35	304,0	807,1	0,3770	10,6	8,0	11,8; 9,0
Кислород	90	406,0	1137	0,3571	11,2	8,4	10,4
Толуол	293	290,0	866,9	0,3350	11,9	9,0	11,4
Гексан (нормальный)	293	234,0	659,4	0,3551	11,3	8,5	6...8

Предложенная методика оценки числа частиц в кластере Z позволяет установить зависимость этой величины от параметров состояния вещества (температуры T и давления P), так как параметр масштаба λ в распределении Эрланга зависит от плотности вещества $\rho = \rho(T, P)$ согласно соотношению (6). Наиболее надежны данные нейтронографических исследований зависимости первого координационного числа от температуры $Z_1 = Z_1(T)$ для жидкого криптона вдоль линии насыщения [1, 6].

В табл. 2 приведены результаты исследования зависимости среднего (\bar{Z}) и наиболее вероятного (\hat{Z}) числа частиц в кластере в функции температуры для криптона вдоль линии равновесия жидкость–пар и сравнение с экспериментальными данными для первого координационного числа Z_1 [1, 6]. В пределах погрешностей эксперимента наиболее вероятное число частиц в кластере \hat{Z} совпадает с первым координационным числом Z_1 для сжиженного криптона.

Эволюция кластера, которая заключается в изменении конфигурации составляющих его частиц (атомов или молекул), теоретически может быть описана как перемещение точки вдоль поверхности потенциальной энергии кластера в многомерном пространстве координат атомов [5, 8].

В рамках наших предположений ядро кластера — димер, вокруг которого формируется первая координационная сфера с числом частиц

$$\bar{Z}_1 = \bar{Z} - 2. \quad (10)$$

Поверхность координационной сферы можно считать поверхностью потенциальной энергии кластера, значение которой определяется

Зависимость среднего (\bar{Z}) и наиболее вероятного (\hat{Z}) числа частиц в кластере от температуры для жидкого криптона ($\rho_{кр} = 911 \text{ кг/м}^3$)

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\lambda = \rho_{кр}/\rho$	\bar{Z}	\hat{Z}	$Z_{1 \text{ эксп}}$	$\Delta Z = 2/\lambda$
Кристалл						
115	2721	0,335	11,94	9,0	12,0	6,0
Жидкость						
115,76	2452	0,371	10,78	8,09	–	5,40
117	2442	0,373	10,72	8,04	8,5	5,36
133	2313	0,394	10,15	7,61	8,0	5,07
153	2140	0,426	9,39	7,04	7,0	4,70
183	1805	0,505	7,92	5,94	6,5	3,96
208	1209	0,754	5,31	4,00	4,0	2,65

выражением

$$\varphi_{\text{ППЭ}} = \frac{\bar{Z}_1}{2} \varepsilon = \frac{\bar{Z} - 2}{2} \varepsilon, \quad (11)$$

где ε — энергия, приходящаяся на частицу в случае парного взаимодействия частиц.

В критической точке при $\rho = \rho_{кр}$ согласно формуле (8) среднее число частиц в кластере $\bar{Z} = 4$, поэтому на поверхности первой координационной сферы находится две частицы ($\bar{Z}_1 = 2$). Энергию разрыва связи этих частиц можно трактовать как среднюю энергию образования димера $\Delta \bar{H}_{dim}$. С другой стороны, частица может покинуть поверхность потенциальной энергии, если ее энергия теплового движения

$$\varphi_{\text{ППЭ}} = \frac{i-1}{2} T_c = \frac{i'}{2} T_c, \quad (12)$$

где i' — число степеней свободы поступательного движения частицы на поверхности первой координационной сферы, отличное от числа степеней свободы частицы в пространстве ($i = 3$) на единицу; T_c — критическая температура.

Согласно такой модели в критической точке должно выполняться условие

$$\frac{\bar{Z}_c - 2}{2} \Delta \bar{H}_{dim} = \frac{i-1}{2} T_c, \quad (13)$$

где \bar{Z}_c — среднее число частиц в кластере в критической точке; i — число степеней свободы частицы вещества.

Средняя энергия образования димера в первой координационной сфере согласно формуле (13) может быть определена из соотношения

$$\Delta \bar{H}_{dim} = \frac{(i-1) T_c}{\bar{Z}_c - 2}. \quad (14)$$

Для сжиженных благородных газов ($\bar{Z}_c = 4$, $i = 3$) формула (14) дает значение средней энергии димеризации

$$\Delta \bar{H}_{dim} = \frac{i-1}{2} T_c = T_c. \quad (15)$$

Средняя энергия образования или распада димера в точности совпадает с критической температурой. В критической точке происходит интенсивный распад димеров и ликвидируется ядро кластера вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С к р ы ш е в с к и й А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
2. Г и т т и с М. Б. Беспорядок и порядок в длинноволновой высокотемпературной акустике (II): Многоатомные жидкости // УФН. – 1992. – Т. 162. – № 11. – С. 111–181.
3. Н о в и к А., Б е р и Б. Релаксационные явления в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1975.
4. В а д з и н с к и й Р. Н. Справочник по вероятностным распределениям. – СПб: Наука, 2001. – 296 с.
5. С м и р н о в Б. М. Кластеры и фазовые переходы // УФН. – 2007. – Т. 177. – № 4. – С. 269–373.
6. G l a y t o n G l e n T., H e a t o n L e R o y. Neutron diffraction study of krypton in the liquid state // Phys. Rev. – 1965. – V. 121, – No. 3. – P. 649–653.
7. В о р о б ь е в В. С. К термодинамике Леннард-Джонсовских систем // Теплофизика высоких температур. – 2004. – Т. 42. – № 3. – С. 383–395.
8. Г а л а ш е в А. Е., Р а х м а н о в а О. Р., Ч у к а н о в В. Н. Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды // ЖФХ. – 2005. – Т. 79, – № 9. – С. 1644–1648.
9. T h o m p s o n S. M., G u b b i n s K. E. // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 530.
10. С а н д и т о в Д. С., Ц ы д ы п о в Ш. Б., П а р ф е н о в А. Н. Исследование стеклования аргона методом молекулярной динамики // ЖФХ. – 2005. – Т. 79. – № 9. – С. 1653–1657.

Статья поступила в редакцию 22.11.2007



Геннадий Александрович Мельников родился в 1951 г., окончил Волгоградский государственный педагогический институт им. А.С.Серафимовича в 1974 г., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Курского государственного университета. Автор 60 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, теплофизики и теоретической теплотехники.

G.A. Mel'nikov (b. 1951) graduated from the Volgograd State Pedagogical Institute n. a. A.S. Serafimovich in 1974. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general physics of the Kursk State University. Author of 60 publications in the

field of molecular acoustics, physics of condensed state, thermal physics and theoretical heat engineering.

Юрий Филиппович Мелихов родился в 1946 г., окончил Курский государственный педагогический ин-т в 1970 г., канд. физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой общетехнических дисциплин Курского государственного университета, член-кор. Российской академии естественных наук. Автор 74 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, теплофизики и теоретической теплотехники.



Yu.F. Melikhov (b. 1946) graduated from the Kursk State Pedagogical Institute in 1970. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor, head of department for general technical disciplines of the Kursk State University, corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences. Author of 74 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, thermal physics and theoretical heat engineering.

Вячеслав Николаевич Вервейко родился в 1959 г., окончил Белгородский государственный педагогический ин-т им. М.С. Ольминского в 1983 г., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин, начальник научно-исследовательского сектора Курского государственного университета. Автор 42 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, теплофизики и теоретической теплотехники.



V.N. Vereiko (b. 1959) graduated from the Belgorod State Pedagogical Institute n. a. M.S. Ol'minskii in 1983. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general technical disciplines, head of research sector of the Kursk State University. Author of 42 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, thermal physics and theoretical heat engineering.

Вервейко Марина Валентиновна Вервейко родилась в 1967 г., окончила Курский государственный педагогический институт в 1989 г., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики Курского государственного университета. Автор 26 научных работ в области молекулярной акустики, физики конденсированного состояния, теплофизики и теоретической теплотехники.



M.V. Vereiko (b. 1967) graduated from the Kursk State Pedagogical Institute in 1989. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of department for general physics of the Kursk State University. Author of 26 publications in the field of molecular acoustics, physics of condensed state, thermal physics and theoretical heat engineering.