УДК 621.43

Л.И. Гречихин, д-р физ.-мат. наук, **Н.Г. Куць,** канд. техн. наук, доц.
Минский государственный высший авиационный колледж, Беларусь
Луцкий национальный технический университет, Украина
Тел. 0660821228

КЛАСТЕРЫ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

Рассмотрен общий принцип формирования кластеров. Обоснованы границы возникновения разных агрегатных состояний. Для воды произведен расчет энергий бинарной связи и на этой основе показано, каким образом возникает пересыщенный пар и перегретая жидкость.
***Ключевые слова**: кластер, жидкость, перегретая жидкость, пересыщенный пар*

Введение

Жидкое состояние вещества занимает промежуточное состояние между газом и твердым (кристаллическим) телом. Вблизи температуры кипения жидкость обладает свойствами газа, а вблизи температуры плавления - свойствами твердого тела. В интервале этих температур свойства газового состояния постепенно нивелируются, а сама жидкость начинает приобретать свойства твердого тела. Это объясняется спецификой возникающего взаимодействия между частицами (атомами, молекулами) внутри жидкости. Экспериментально были установлены следующие основные свойства жидкого состояния: текучесть, сохранение объема, вязкость, образование свободной поверхности и поверхностного натяжения, испарение и конденсация, кипение, смачивание, смешиваемость, перегрев и переохлаждение, волны плотности, волны на поверхности, сосуществование с другими фазами.

Для объяснения такого огромного количества свойств жидкого состояния предлагались разные теоретические теории. Основные из них – гидромеханическая, молекулярно-кинетическая, статистическая и кластерная. Гидромеханическая теория подразделяется на гидростатику и гидродинамику. Гидростатика основана на применении закона Паскаля, а гидродинамика – на применении уравнений Эйлера и Навье-Стокса. В основе молекулярно-кинетической теории используется предположение, что средняя кинетическая энергия движения молекул внутри жидкости примерно равна средней энергии взаимодействия между молекулами. В статистической теории применяется модель твердых шаров, которые не взаимодействуют между собой с применением уравнения Перкуса-Йевика. Наиболее важной теорией жидкого состояния является кластерная модель строения жидкости. Эта теория позволила достаточно полно понять специфику жидкого состояния как сочетание газа и твердого тела. При этом полагали, что кластеры в виде твердой фазы пребывают во взвешенном состоянии в газовой среде. Такая бинарная система находится в состоянии динамического равновесия и удовлетворяет принципу ле Шателье-Брауна. Подобная модель не соответствует реальной жидкости, так как нельзя полагать, что кластеры пребывают в газе. Газ – это такое состояние, в котором полностью отсутствует взаимодействие между частицами вещества, тогда как в жидком состоянии взаимодействие между частицами достаточно эффективное.

Каждая из этих теорий правильно описывала только некоторую совокупность физических свойств жидкого состояния и не позволяла получать всех свойств такого состояния с единых позиций, а в ряде случаях позволяла чисто качественно пояснять возникновение того или иного свойства жидкости.

Поэтому возникает **цель**: разработать кластерную теорию жидкости, как состояние, в котором находятся кластеры не в газе, а в конденсированной среде, а сама среда полностью экранирует взаимодействие между кластерами и при этом кластеры совершают в конденсированной среде трансляционное хаотическое движение, так называемое броуновское движение. Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- рассмотреть общий принцип формирования кластеров;
- обосновать границы возникновения разных агрегатных состояний;
- установить условия, когда образуется конденсированное состояние;
- выяснить условия, в которых возникает существенная связь между кластерами;
- получить полную картину всех физико-механических свойств жидкого состояния.

Основное содержание и результаты рвботы

1. Общий принцип формирования кластеров. Под термином кластер следует понимать сложную систему, состоящую из однородных или разнородных независимых составных частей, которые объединены общими функциональными связями для получения каких-то новых свойств или результатов. Что касается разных агрегатных состояний вещества, то в этом случае кластеры формируются вследствие взаимодействия атомов или молекул между собой, когда энергия такого взаимодействия заметно превышает внутреннюю энергию теплового движения. При тепловом движении частицы сталкиваются друг с другом, приходят во взаимодействие, и могут образовывать новые частицы с новыми свойствами, теряя свою индивидуальность, свои, присущие ей, свойства.

Так при столкновении двух атомов, образуется двухатомная молекула с общей электронной оболочкой, которая создается валентными электронами обоих атомов. Вследствие этого атомы внутри молекулы присутствуют не в виде отдельных атомов, а в виде положительно заряженных ионов, образуя ионный остов молекулы.

При хаотическом тепловом движении частиц наибольшей вероятностью обладает бинарное взаимодействие, а тройные, четвертные и более высокие столкновения менее вероятны, и их можно не учитывать. Поэтому в природе осуществляются в основном бинарные столкновения, и, соответственно, взаимодействия. Например, в атомарном газе вначале формируются двухатомные молекулы, а затем при бинарном столкновении двухатомной молекулы со свободным атомом образуется трехатомная молекула. Трехатомная молекула, сталкиваясь со свободным атомом, превращается в четырехатомную молекулу и т.д. Когда все атомы в газе образовали двухатомные молекулы, то происходит бинарное взаимодействие двухатомных молекул с образованием сложной структуры, которая вновь сталкивается с двухатомной молекулой с образованием еще более сложной структуры. Постепенное наращивание отдельных атомов или молекул друг относительно друга происходит не хаотически, а с образованием вполне упорядоченных структур. Такая упорядоченная структура является плотноупакованным кластером. В зависимости от вида электронных оболочек атомов или молекул, формирующих кластер, при их совокупном взаимодействии возникают кристаллические структуры простой кубической, объемоцентрированной, гранецентрированной и др. конфигураций. Когда кластеры образуются из трехатомных и более молекул, то в зависимости от внешних условий возникают фазовые переходы второго рода, т.е., аллотропия конденсированной среды.

Если кластеры образуют простую кубическую структуру, то внутри вокруг центрального атома (молекулы) располагается шесть частиц, которые образуют первый координационный слой, а совместно с центральной частицей формируется основной кластер с 7-ю атомами. Основной кластер в объемоцентрированной структуре содержит 9-ть атомов, а в гранецентрированной структуре – 13-ть атомов [1].

После сформирования основного кластера происходит бинарное взаимодействие основного кластера со свободными частицами и начинает формироваться второй координационный слой. Во втором координационном слое кластер в простой кубической структуре содержит 8-мь атомов, которые одновременно взаимодействуют с основным кластером как с отдельной частицей и с тремя ионами основного кластера. Кластер в объёмоцентрированной структуре во втором координационном слое содержит 6-ь атомов и одновременно каждый из них взаимодействует с основным кластером и с четырьмя ионами основного кластера. В гранецентрированной структуре кластер содержит 12-ь атомов, а каждый из них взаимодействует с основным кластером и с тремя ионами основного кластера. При определении энергии связи атомов (молекул) второго координационного слоя следует учитывать сложную комбинацию расположения взаимодействующих частиц и их взаимную экранировку [1,2].

После сформировавшегося основного кластера с полностью заполненным вторым координационным слоем начинает заполняться третий координационный слой. Методом молекулярной динамики с применением рентгеноструктурного анализа было показано, что в жидком состоянии вокруг центрального атома группируются только три координационных слоя, а далее возникает хаос с равномерным распределением [3].

Количество частиц в кластере определяется следующим образом:

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^{4} W_i N_i \ , \tag{1}$$

где N_i – число частиц в i – той координационной сфере и W_i – вероятность того, что частица вещества связана с кластером и не находится в свободном пространстве, совершая трансляционное движение. Эта вероятность определяется путем применения функции распределения Максвелла-Больцмана, т.е.,

$$W_i = \int_0^{E_{св.,i}} f(E,T)dE \ . \tag{2}$$

Здесь энергия связи с учетом закона Дюлонга и Пти для i-ой координационной сферы определяется следующим образом

$$E_{св.,i} = E_{0,i} - 3k_Б T \ , \tag{3}$$

где $E_{0,i}$ - энергия связи в i-ой координационной сфере обусловленная возникновением между взаимодействующими частицами ковалентной, ионной, деформационной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связями.

Конкретно определим, как формируются перечисленные типы связей.

2. Определение разных типов бинарных связей.

Ковалентная связь возникает вследствие обменного взаимодействия валентными электронами взаимодействующих частиц. Это типичная квантово-механическая связь и описывается уравнением Шредингера. Путем решения уравнения Шредингера с учетом уширения уровней энергий взаимодействующих электронов определяется энергия ковалентной связи

$$E_{св.рез}=\begin{cases}-\dfrac{2E_{св,0}R_0^6}{r^6}+\dfrac{E_{св,0}R_0^{12}}{r^{12}}, & при \quad r\le R_0;\\ \sum\limits_{i=1}^{3}N_i\kappa_i^2\left[\sum\limits_{k=0}^{3}\sum\limits_{l=0}^{3}Z_{a,k}^{*}Z_{b,l}^{*}\int\limits_{(a)}\int\limits_{(b)}\rho_{e,a}(\varepsilon_k)\rho_{e,l}(\varepsilon_l)\left(\dfrac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S}\right)d\varepsilon_k d\varepsilon_l\right] & при\, r>R_0,\end{cases} \quad (4)$$

где R_0 – равновесное расстояние между взаимодействующими частицами; $E_{св,0}$ – результирующая энергия связи на равновесном расстоянии; N_i – число частиц в i-й координационной сфере; κ_i – коэффициент видности [1]; $Z_{a,k}^{*}, Z_{b,l}^{*}$ - эффективные заряды взаимодействующих частиц; $\rho_{e,a}(\varepsilon_k)$, $\rho_{e,b}(\varepsilon_l)$- распределение электронной плотности вокруг силовых центров взаимодействующих частиц в k-м и l-м энергосостояниях; $H_{1,1}$, $H_{1,2}$ и S -соответственно интегралы кулоновский, обменный и перекрытия [4].

Ионная связь определяется по времени пребывания валентных электронов одновременно вблизи одной или другой взаимодействующих частиц за вычетом расталкивания ионного остова

$$E_{ион}=-\left[(1-P_1)P_2+(1-P_2)P_1\right]S(1-S)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}, \quad (5)$$

где P_1 и P_2 – вероятность пребывания валентного электрона вблизи первой частицы и соответственно вблизи второй частицы.

Наведенная энергия связи. В процессе обмена валентными электронами между взаимодействующими частицами возникает увеличенная плотность электронного облака. Это облако отстоит от первой и второй взаимодействующих частиц на величину ковалентного радиуса, уменьшенного на величину толщины электронного облака перекрытия. Тогда

$$E_{нав.}=P_1P_2(1-S)^2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{Z_{2,1}^{*}}{r_1}+\frac{Z_{2,2}^{*}}{r_2}\right]. \quad (6)$$

Здесь r_1 и r_2 – радиусы удаления первой и второй частицы от эффективного центра образовавшейся частицы.

Энергия связи точечного заряда – диполь

$$E_{e-d}=2P_1(1-P_2)(1-S)S\frac{ep_{э,2}}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}-(1-P_1)P_2(1-S)S\frac{e(p_{Э,1}-p_{Э,2})}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}, \quad (7)$$

где $p_{э,1}$ и $p_{э,2}$ – встроенные дипольные электрические моменты ионов взаимодействующих частиц. Появление члена (1 – S) в (5) обусловлено тем обстоятельством, что взаимодействие точечного заряда с диполем не реализуется при нахождении обоих валентных электронов вблизи одного из атомов. В этом случае возникает доля ионной связи и полностью исключается взаимодействие точечный заряд-диполь.

Диполь-дипольное взаимодействие. В общем случае диполь-дипольное взаимодействие определяется по формуле [2]:

$$E_{дип-дип}=\frac{p_{э,1}p_{э,2}\phi(\alpha_i,N_i)}{4\pi\varepsilon_0 R_0^3}. \quad (8)$$

здесь R_0 – равновесное расстояние в конденсированной фазе, определяемое из плотности вещества; $\varphi(\alpha_i, N_i)$ - функциональная связь от взаимного расположения электрических диполей в структуре конденсированной среды.

Таким образом, сложное по своей конфигурации электрическое поле, формируемое диполями, приводит к тому, что следует учитывать взаимное расположение диполей друг относительно друга, которое формируется строением кристалла.

В жидком состоянии диполь-дипольное взаимодействие в первом ближайшем слое ослабляется крутильными колебаниями электрических диполей в плоскостях *XZ* и *YZ*. Это две степени свободы. При взаимодействии со вторым и третьим слоями добавляются еще одна степень свободы, обусловленная колебаниями частиц вещества вдоль радиуса взаимодействующих частиц. Тогда

$$E_{дип,\,рез}(2,3) = E_{дип,0} + 1,5k_Б T\,. \qquad (9)$$

Эффективная энергия ионизации образовавшейся частицы находится по формуле:

$$\theta_{эфф} = \frac{1}{2}\left[(1 - P_1 S + P_2 S)\theta_1 + (1 + P_1 S - P_2 S)\theta_2 - P_1 P_2 (1-S)^2 \frac{e}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{p_{э,1}}{r_2^2} + \frac{p_{э,2}}{r_1^2}\right)\right], \qquad (10)$$

где θ_1 и θ_2- значение энергии ионизации соответственно первой и второй взаимодействующих частиц.

В качестве примера рассмотрим конкретно, какой энергией связи обладают молекулы воды в кластерах и в жидком состоянии.

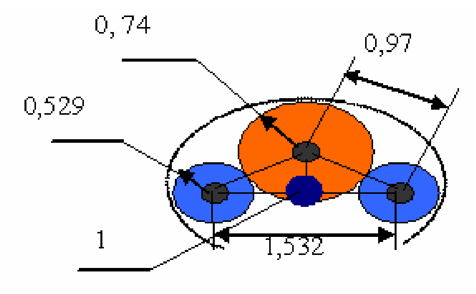

Рис. 1. Молекула воды с указанием размеров в Å: 1 – центр молекулы

Молекула воды показана на рис.1. Центр молекулы отмен цифрой 1. На основании приведенных значений радиусов взаимодействующих частиц и межъядерного расстояния в молекуле ОН для эффективного радиуса молекулы H_2O получаем значение ~ 1,13 Å. Плотность воды при температуре 295 К 998 кг/м^3. Такой плотности соответствует расстояние между центрами молекул воды в жидком конденсированном состоянии 3,106 Å. Другие основные параметры воды приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные параметры молекулы воды

Моле-кула	Энергия ионизации, эВ			Радиусы электронов, Å			Эффективные заряды		
	θ_1	θ_2	θ_3	r_1	r_2	r_3	Z_1^*	Z_2^*	Z_3^*
H_2O	12,61	37,25	73,84	1,13	0,77	0,59	0,988	1,988	2,988

На основании этих данных был произведен расчет бинарного взаимодействия молекул воды внутри основного кластера, который формирует простую кубическую структуру кристаллического состояния вдоль расположения дипольных электрических моментов и параллельного их расположения, а также в жидком состоянии, когда дипольные электрические моменты расположены друг относительно друга хаотически. Результаты сведены в табл. 2. Полученная энергия связи для жидкости соответствует энергии теплового движения в критическом состоянии, которая для воды равна 0,08367 эВ [5]. Теоретический расчет убедительно совпадает с экспериментом в пределах 0,4%.

Таблица 2. Энергия бинарного взаимодействия молекул воды внутри кластера и в жидком состоянии, эВ

Вещество	Виды бинарного взаимодействия				
	Ков.	Ион.	Навед.	Дип.-дип.	Рез.
Кластер	0,934	0,095	0,141	0,374	1,54
Кластер ⇧⇩	0,934	0,095	0,141	0,187	1,36
Жидкость	0,067	0,007	0,010	-	0,084

Как изменяется энергия бинарной связи молекул воды в жидком состоянии от температуры показано в табл. 3.

Таблица 3. Изменение энергии бинарной связи молекул воды в жидком состоянии от температуры

T, К	273	293	313	333	353	373
$E_{св.}$(Т), эВ	0,493	0,467	0,442	0,416	0,390	0,364
$E_{св.,пар.}$,эВ	0,469	0,460	0,452	0,442	0,432	0,423

Для сравнения в нижней строчке табл. 3 приведены значения теплоты парообразования, полученных из экспериментальных данных по давлению насыщенных паров. В области нормальных условий энергия связи бинарного взаимодействия полностью совпадает с величиной теплоты парообразования [6]. С уменьшением и ростом температуры отличие возникает достаточно заметное. Такое отличие обусловлено тем, что часть молекул пара при упругом столкновении с поверхностью жидкости отражается и поэтому в условиях динамического равновесия поток насыщенных паров на поверхность жидкости не соответствует потоку испарения [7].

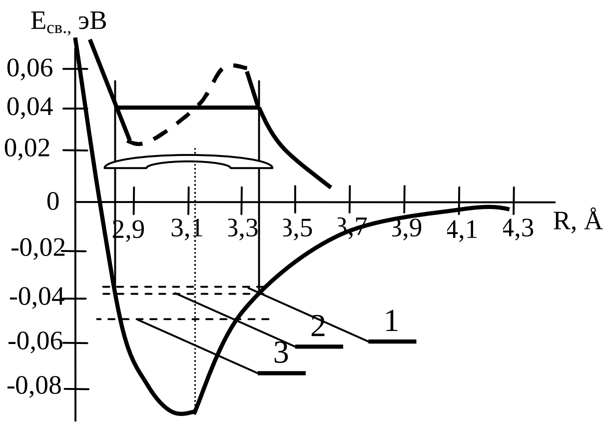

Рис. 2. Потенциал бинарного взаимодей-ствия молекул воды в жидком состоянии: 1 – нуль отсчета при температуре 273 К; 2 – нуль отсчета при температуре 293 К; 3 – нуль отсчета при температуре 373 К

Важно также выяснить, как изменяется потенциал взаимодействия в зависимости от температуры. На рис. 2 приведен расчетный потенциал взаимодействия для воды при нулевой температуре и как трансформируется потенциал взаимодействия при различных температурах. На рис. 2 под чертой 1 изображен потенциал бинарного взаимодействия молекул воды в жидком состоянии при температуре 273 К, под чертой 2 – при нормальной температуре 293 К и под чертой 3 – при температуре кипения 373 К. Вертикальная линия соответствует равновесному расстоянию между молекулами воды в жидком состоянии, равном

$R_0 = \left(\frac{M_a}{\rho}\right)^{1/3}$, где M_a – масса молекулы воды и ρ – плотность воды при в зависимости от температуры.

Один моль газа в нормальных условиях занимает объем 22,4 л или 0,0224 м^3. Концентрация молекул газа в нормальных условиях составляет

$$n = \frac{P}{k_Б T} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{k_Б 293} = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}, \quad (8)$$

а общее количество частиц в одном моле газа является числом Авогадро, т.е, N_A = 6,02·10^{23} с расстоянием между ними ~ 33,4 Å.

В нормальных условиях сжатие водяного пара до расстояния между молекулами воды ~3,35 Å составляет ~ 1000. В этих пределах водяной пар можно полагать, что он представляет собой идеальный газ, состояние которого описывается уравнением Клапейрона

$$PV = RT = const. \quad (9)$$

Отсюда следует: во сколько раз уменьшается объем, то во столько раз увеличивается давление, и при этом затрачивается работа. Для одного моля паров воды это

$$A_{сж.,1} = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \sim 1,68 \cdot 10^4 \text{ Дж}. \quad (10)$$

При такой затраченной работе пары воды должны разогреться почти до критической температуры. Чтобы этого не происходило, и пар находился бы при постоянной температуре, необходимо осуществлять конвективный теплообмен с окружающей средой. При дальнейшем сжатии паров воды при нормальной температуре до расстояния между молекулами воды менее 3,35 Å включается энергия связи между молекулами, которая превышает энергию теплового движения. В таких условиях начинают формироваться кластеры. По мере формирования кластеров возникнет двухфазное состояние. Кластеры, обладая малой скоростью поступательного движения, не создают давления на стенки сосуда. Давление создают только свободные молекулы водяного пара, совершающие тепловое поступательное движение.

Образование кластеров приводит к уменьшению концентрации свободных молекул пара и соответственно к уменьшению давления на стенки сосуда. Поэтому в первом грубом приближении давление в процессе сжатия можно считать примерно постоянное, а сам процесс сжатия можно рассматривать, как изобарический. Работа, затраченная на сжатие, при изобарическом процессе составит

$$A_{сж.} = 1000 P_0 (3,35^2 - 2,8^2) 10^{-30} N_0 \sim 192 \text{ Дж}, \quad (11)$$

а работа, затраченная на формирование полной кластерной структуры на границе перехода в твердую фазу, равна

$$A_{кл.} = \frac{1}{12} E_{св.}(T) N_0 \sim 3,5 \cdot 10^3 \text{ Дж}, \quad (12)$$

где число 12 отражает максимально возможное количество молекул воды вокруг центральной молекулы в основном кластере.

Следовательно, тепловыделение в среде, где происходит формирование двухфазной системы, происходит только вследствие изобарического сжатия, а уменьшение концентрации свободных молекул пара определяется образованием кластерных структур. Первый процесс приводит к росту давления в газе, а второй процесс – к уменьшению давления. При формировании кластерных структур возникает лучистый теплообмен, который поглощается стенками сосуда, и при этом давления не оказывает. В результате для давления газа на стенки сосуда получаем следующую формулу

$$P = \frac{1}{\bar{r}^3}\left(N_A - \frac{1}{E_{св.}}\int_{r_1}^{r_2}\left(\nabla E_{св.}\cdot d\vec{r}\right)\right)k_Б\left(T + \frac{\Delta A_{сж.}}{1,5k_Б}\right). \quad (13)$$

здесь $\bar{r} = (r_1 + r_2)/2$; $\nabla E_{св.}$ – градиент энергии связи бинарного взаимодействия; $\Delta A_{сж.}$ - работа при сжатии от начального расстояния между молекулами газа r_1 до конечного r_2.

Из уравнения (13) следует, что пересыщенный пар возникает за счет повышения температуры газа при его сжатии в момент, когда начинают формироваться кластеры, а перегретая жидкость возникает, когда полностью сформировалась кластерная структура и давление взрастает обратно пропорционально кубу расстояния между частицами внутри жидкого состояния при незначительном сжатии.

Заключение. Все эмпирические формулы Бертло, Клаузиуса, Ван-дер-Ваальса, Камерлинга-Онесса и Дитеричи позволяют чисто качественно понять поведение реальных газов с формированием жидкого состояния. Современный взгляд на жидкое состояние, как промежуточное состояние между газом и твердым телом, основан на формировании кластерных структур и позволяет четко обосновывать все свойства жидкого состояния и особенно причину возникновения перегретой жидкости и пересыщенного пара.

Список литературы:

1. Гречихин Л.И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Мн.: УП «Технопринт», 2004, - 399 с.
2. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. – Мн.: ООО «Право и экономика», 2008. – 406 с.
3. Еланский Г. Н. Строение и свойства металлических расплавов. – М.: Металлургия, 1991. – 160 с.
4. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. (Теория и методы решения). – М.: ИЛ, 1952. – 279 с.
5. Физические величины: Справочник /А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, - 1232 с.
6. Справочник химика в 6 томах. Т. 1. Общие сведения: Строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. М. – Л.: Химия, 1971. – 1072 с.
7. Гречихин Л.И. Двигатели внутреннего сгорания. Физические основы технической диагностики и оптимального управления. – Мн.: Навука і тэхніка, 1995. – 270 с.

L. Grechikhin, N. Kutz

CLUSTERS IN THE LIQUID STATE OF MATTER

Consider the general principle of the formation of clusters. Were substantiated the boundaries of occurrence of the different aggregate states. For the water were calculated the energies of binary relations and on this basis shows how is saturate steam and superheated liquid.

Key words: *cluster, liquid, superheated liquid, saturated steam.*

Л.И. Гречихин, Н.Г. Куць

КЛАСТЕРИ У РІДКОМУ СТАНІ РЕЧОВИНИ

Розглянуто загальний принцип формування кластерів. Обгрунтовано кордони виникнення різних агрегатних станів. Для води проведений розрахунок енергій бінарного зв'язку і на цій основі показано, яким чином виникає пересичений пар і перегріта рідина.

Ключові слова: *кластер, рідина, перегріта рідина, пересичений пар.*

Надійшла до редколегії 25.06.2013 р.