

Метод измерения размера критического кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям

А. Г. Черевко, Е. М. Ильин

Исходя из анализа флуктуаций энергии критических кластеров при фазовом переходе первого рода, определён размер кластера, индифферентного к температурным флуктуациям, и предложен метод измерения этого размера.

Ключевые слова: фазовый переход, флуктуации энергии, температурные флуктуации, кластер, поверхностное натяжение, теплоёмкость.

1. Введение

Внутренняя энергия кластеров испытывает флуктуации [1]. Эти флуктуации становятся заметными для малых кластеров, например, критических кластеров при фазовых переходах первого рода. Величина этих флуктуаций зависит от теплофизических характеристик вещества кластера. При определённых условиях такие флуктуации могут оказывать влияние на процесс зародышеобразования при фазовом переходе первого рода [2], что определяется не только теплофизическими, но и капиллярными характеристиками вещества, т.е. величиной его поверхностного натяжения. В настоящей работе рассматриваются флуктуации энергии критических кластеров, т.е. таких кластеров, которые должны продолжать рост при фазовом переходе первого рода. В качестве модели для рассмотрения взяты простые вещества при высоких температурах, где флуктуации энергии возрастают. К таким веществам, прежде всего, относятся металлы в жидком состоянии. Поверхностное натяжение и теплофизические характеристики металлов при высоких температурах исследуется систематически [3 – 9] в связи с важными технологическими приложениями, в которых используются жидкие металлы [3], и значением этой величины для изучения кинетики фазовых переходов. Экспериментальные исследования теплофизических и капиллярных характеристик, особенно поверхностного натяжения при высоких температурах, являются очень трудоёмким и дорогим процессом [9], поскольку, во-первых, вещества становятся химически активными, во-вторых, для измерения требуется высокотемпературное оборудование и материалы. Поэтому изучаются возможные корреляции между теплофизическими и капиллярными характеристиками как теоретическим [10], так и полуэмпирическим путём [11 – 13]. В работе [10] рассмотрена модель системы атомов с короткодействующим взаимодействием и установлена корреляция поверхностного натяжения с теплотой сублимации и плотностью простых веществ. Полученные в этой работе результаты справедливы вблизи температуры плавления, но погрешность определения поверхностного натяжения по полученному соотношению, как отмечает автор, порядка 50 %.

В работах [11 – 13] указано на корреляцию поверхностного натяжения вблизи температуры плавления с теплотой плавления, испарения и молярным объёмом. Для оценки поверхностного натяжения при высоких температурах привлекаются и численные методы, например [6, 7]. Однако известные теоретические и полуэмпирические соотношения не позволяют рассчитывать поверхностное натяжение вблизи температуры кипения в широком диапазоне значений температур кипения.

Представленная работа позволяет преодолеть эти трудности. В ней получено новое соотношение, связывающее капиллярные и теплофизические характеристики простых веществ вблизи температуры кипения и формула для расчёта их поверхностного натяжения вблизи температуры кипения. Предложена экспериментальная методика измерения размера критического кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям, который лежит в основе полученного соотношения.

2. Размер кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям

Среднеквадратическое значение флуктуаций энергии малой термодинамической подсистемы, которой является кластер новой фазы, равно [14]

$$\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle} = T \sqrt{kmgc_V}, \quad (1)$$

где T – средняя температура термодинамической системы, k – постоянная Больцмана, m – масса молекулы, c_V – удельная изохорная теплоёмкость жидкой фазы, g – число молекул кластера. В процессе фазового перехода пар – жидкость спонтанно образуются зародыши (кластеры) жидкой фазы. Кластер, у которого вероятности присоединения и отрыва молекулы равны, называется критическим. Кластеры, достигшие критического размера, могут продолжить рост. Размер околоскритических кластеров новой фазы может быть относительно малым, $g^* \sim 100$. Поэтому, согласно (1), флуктуации их энергии могут быть относительно велики. Размер критического кластера (число молекул в нём) определяется из условия максимума свободной энергии образования кластера: $\frac{d(\Delta G)}{dg} = 0$. В результате легко получить,

что размер критического кластера равен [15]

$$g^* = \left[\frac{2\alpha}{3(\mu_v - \mu_L)} \right]^3, \quad (2)$$

где $\mu_v; \mu_L$ – химические потенциалы пара и жидкости, приходящиеся на одну молекулу; величина α пропорциональна поверхностной энергии кластера, приходящейся на одну молекулу его поверхностного слоя. Для сферического кластера с поверхностным натяжением σ , площадью поверхности S и объёмом, равным сумме объёмов его сферических молекул, $\alpha = \sigma S / g^{2/3}$ (капельная модель) [15], $S / g^{2/3} = s$, где s – площадь поверхности сферической молекулы кластера жидкой фазы, т.е. $\alpha = \sigma s$. Рассмотрим процесс нуклеации при нормальном давлении. В этом случае температура фазового перехода равна температуре кипения T_B , а переохлаждение равно $\Delta T = T_B - T$. При малом переохлаждении разность химических потенциалов $\mu_v - \mu_L = \lambda \Delta T / T_B$, здесь λ – теплота фазового перехода, приходящаяся на одну молекулу кластера. Тогда из (2) следует

$$g^* = \left(\frac{2\sigma s T_B}{3\lambda \Delta T} \right)^3. \quad (3)$$

Изменение внутренней энергии кластера при его переохлаждении равно $\Delta E = mg^* c_V \Delta T$, подставляя в (3), получаем

$$g^* = \left(\frac{2\sigma s}{3\lambda} \frac{T_B}{\Delta E} mg^* c_V \right)^3. \quad (4)$$

Термодинамические флуктуации энергии являются нормальным случайным процессом [16]. Поэтому доля импульсов этого процесса, амплитуда которых меньше изменения внутренней энергии при $\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle} \leq \Delta E$, будет порядка 40 % или выше [16]. В этом случае флуктуации энергии можно не учитывать.

Примем за граничный критерий равенство

$$\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle} = \Delta E. \quad (5)$$

Обозначим g_T^{**} размер критического кластера, удовлетворяющего условию (5). Учитывая (5) и подставляя в (4) среднеквадратическое значение флуктуаций энергии из (1), получаем

$$g_T^{**} = \left(\frac{2\sigma s}{3\lambda} \frac{T_B}{T} \sqrt{\frac{mc_V}{k}} \sqrt{g_T^{**}} \right)^3.$$

Отсюда определяем размер критического кластера, удовлетворяющий условию (5)

$$g_T^{**} = \left(\frac{3\lambda}{2\sigma s} \frac{T}{T_B} \right)^6 \left(\frac{k}{mc_V} \right)^3. \quad (6)$$

Критерию (5) соответствует равенство среднеквадратического значения температурных флуктуаций кластера $\sqrt{\langle (\delta T)^2 \rangle}$ и его переохлаждения: $\sqrt{\langle (\delta T)^2 \rangle} = \Delta T$, поскольку $\sqrt{\langle (\delta T)^2 \rangle} = T \sqrt{\frac{k}{mgc_V}}$ [17]. Можно также показать, что оно соответствует равенству $\sqrt{\langle (\delta \psi)^2 \rangle} = \Delta \psi \sqrt{c_V / c_P}$, здесь ψ – энтропия, а c_P – изобарная теплоёмкость. Таким образом, для кластера, размер которого определяется равенством (6), можно пренебречь как флуктуациями энергии и температуры, так и флуктуациями энтропии, поэтому кластер такого размера назовем *кластером, индифферентным к термодинамическим флуктуациям (КИТФ)*.

3. Метод измерения размера кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям

Из (3) следует $\left(\frac{2\sigma s}{3\lambda} T_B \right)^6 = g^{*2} (\Delta T)^6$. Подставляя в (6), получаем

$$g_T^{**} = g^{*-2} \left(\frac{k}{mc_V} \right)^3 \left(\frac{T}{\Delta T} \right)^6. \quad (7)$$

Соотношение (7) служит основой для экспериментального определения размера КИТФ. Размер критического кластера может быть определён с помощью «нуклеационной теоремы», предложенной авторами [18, 19], из данных по скорости нуклеации. Среди методик измерения скорости нуклеации следует отметить методику измерения среднего времени жизни перегретой жидкости [20], методику пузырьковой камеры, методику измерения скорости нуклеации в ламинарном потоке [19].

4. Практическое значение разработанного флуктуационного подхода к оценке размера КИТФ. Поверхностное натяжение простых веществ вблизи их температуры кипения

Полученное соотношение (6) для размера КИТФ связывает теплофизические и капиллярные характеристики простых веществ. Следовательно, можно ожидать, что оно позволит получить новое соотношение для расчёта поверхностного натяжения вблизи температуры кипения. Это важно, поскольку именно измерение высокотемпературного поверхностного натяжения является наиболее сложной экспериментальной задачей, а теоретические основы его расчёта не разработаны. Перейдём в (6) к мольным величинам $\Lambda = \lambda N$, $R = kN$, $C_V = mc_V N$, $S = sN^{2/3}$, где N_A – число Авогадро, в результате размер КИТФ при $T = T_B$

$$g^{**} = \frac{1}{N_A^2} \left(\frac{R}{C_V} \right)^3 \left(\frac{3\Lambda}{2\sigma S_m} \right)^6.$$

Чтобы найти расчётное соотношение, запишем размер КИТФ через теплофизические характеристики вещества, информация о которых сравнительно легко доступна из справочных и литературных данных. Мольную теплоту испарения в первом приближении примем равной разности мольной теплоты сублимации Λ_S и плавления Λ_M , которые определены для температуры 298 К и легко доступны [21], т.е. $\Lambda = \Lambda_S - \Lambda_M$. Площадь поверхности в первом приближении оценим через мольный объём твёрдой фазы $V = M/\rho$, где M – атомный вес вещества, а ρ – его плотность. При этом учтём пористость $-\varepsilon$, поскольку в капельной модели объём кластера принят равным сумме объёмов сферических молекул, то $S = (36\pi)^{1/3} (V(1-\varepsilon))^{2/3}$. Отметим, что для случайной упаковки монодисперсных сферических частиц $\varepsilon = 0.4$ [22]. Отношение изобарной и изохорной теплоёмкостей C_P/C_V в первом приближении полагаем равным $4/3$, что соответствует экспериментальным данным, например, расчёт C_P/C_V из данных по скорости звука, изотермическому коэффициенту расширения и плотности [3] калия даёт значение $C_P/C_V = 1.35 \pm 4.5\%$. В результате размер кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям, при $T = T_B$ будет определяться соотношением

$$g^{**} = \frac{R^3}{48\pi^2 N_A^2} \left(\frac{\Lambda_S - \Lambda_M}{\sigma V^{2/3} (1-\varepsilon)^{2/3} C_P^{1/2}} \right)^6. \quad (8)$$

4.1. Независимый масштаб для размера критических кластеров

Проанализируем возможную связь размера КИТФ с температурами кипения, T_B , и плавления, T_M , вещества. Такой анализ целесообразен, поскольку, согласно правилу Тройтона, чис-

литель отношения в скобке формулы (8) зависит от T_B , а знаменатель – от T_M [23]. Для анализа использованы экспериментальные значения теплофизических характеристик жидких фаз щелочных металлов [3] вблизи их точки кипения, поскольку эти металлы хорошо изучены. Диапазон изменения аргумента в соотношении $\ln(g^{**}) = f(T_B / T_M)$ у щелочных металлов узок. Для расширения диапазона значений отношения T_B / T_M привлечены данные ещё для 7 металлов [4, 21, 23, 24]. В результате диапазон изменений этого отношения лежит в пределах от 1.533 (марганец) до 3.563 (литий) (табл. 1, рис. 1). Как видно из рис. 1, при учёте сделанных оценок, размер кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям, для металлов является универсальной функцией отношения их температуры кипения и плавления и описывается соотношением

$$\ln(g^{**}) = 2.34 \frac{T_B}{T_M}. \quad (9)$$

Таблица 1. Размер кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям (КИТФ)

№ п/п	Эл-г	T_M , К [3, 24]	T_B , К [4, 21, 24]	$\frac{T_B}{T_M}$	$\lambda_s - \lambda_m$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ [21]	C_p , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ К [3, 24]	V , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ [21]	$\ln(g^{**})$	δ , %
1	^{25}Mn	1517	2326	1.533	263180	48	7.36	3.602	0.4
2	^{21}Sc	1814	3110	1.714	362522	44	15.06	4.083	1.7
9	^{47}Ag	1235.1	2455	1.988	273598	33.4	10.27	4.881	4.7
4	^{56}Ba	1000	2120.2	2.120	166820	36.12	38.21	4.728	-4.9
5	^{79}Au	1337.6	3150	2.355	356138	29.29	10.2	6.464	14.7
6	^{60}Nd	1294	3365	2.600	316736	33.7	20.58	5.410	-12.5
7	^{13}Al	933.52	2775	2.973	318494	31.75	10	6.870	-1.3
8	^{19}K	336.76	1030.4	3.060	87305	31.01	43.5	7.541	5.1
9	^{37}Rb	312.46	960.4	3.074	77155	31.29	55.48	6.820	-5.5
10	^{11}Na	371.02	1156.3	3.117	105850	29.25	23.8	7.126	-2.3
11	^{55}Cs	301.63	942.3	3.124	76192	29.57	67.84	7.659	4.6
12	^{58}Ce	1072	3650	3.405	457741	39.46	17.02	7.972	0.1
13	^3Li	453.67	1616.2	3.563	158398	29.66	12.94	8.448	1.3

Примечание 1. В таблицах 1 и 2 для щелочных и щёлочноземельных металлов приводятся данные из монографии сотрудников ИВТАН РАН [3], посвящённой свойствам этих металлов в широком температурном диапазоне. Для других металлов используются данные из справочников и обзоров [4, 21, 23, 24], температура кипения этих металлов определялась как среднее из данных работ [4, 21, 24].

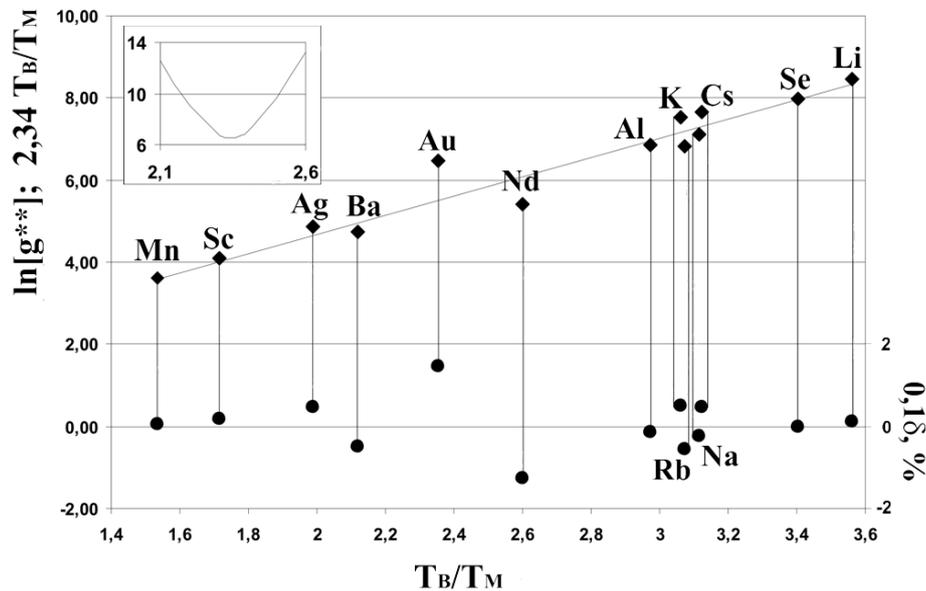


Рисунок 1. Аппроксимация размера кластера, индифферентного к термодинамическим флуктуациям. На вставке: $\sum (\delta, \%)^2$ – сумма квадратов отклонений от аппроксимирующей линейной зависимости, значение коэффициента аппроксимации равно 2.34. «—» – $2.34 T_B / T_M$; \blacklozenge – $\ln(g^{**})$ расчёт по формуле (8), \bullet – погрешность аппроксимации, $\delta, \% = 100 \left(1 - \frac{2.34 T_B / T_M}{\ln(g^{**})} \right)$, на рисунке для сохранения единой шкалы по оси ординат отложено значение $0,1 \delta, \%$.

Для 11 из 13 элементов (табл. 1) погрешность аппроксимации значения $\ln(g^{**})$ линейной функцией $y = 2.34 \frac{T_B}{T_M}$ не превышает 5.5 %, а для золота и неодима превышает 10 %. Средне-квадратическое отклонение от аппроксимирующей функции, которая представлена сплошной линией на рис. 1, составляет 6.5 %. Проверка достоверности аппроксимации по критерию Стьюдента показывает, что аппроксимация достоверна с вероятностью 0.8.

Согласно соотношению (9), размер КИТФ зависит только от отношения температуры кипения к температуре плавления и, следовательно, является величиной, характеризующей простое вещество. Он может служить независимым масштабом для величины критических кластеров. В частности, кластер, размер которого превышает размер КИТФ $g^* \geq g^{**}$, можно считать большим, т.к. в этом случае его термодинамическими флуктуациями можно пренебречь. В противном случае размер кластера можно считать малым. Возможно, этот масштаб применим и к наночастицам.

4.2. Расчётная формула для поверхностного натяжения вблизи температуры кипения простых веществ

Из соотношений (5) и (4) с учётом того, что $\varepsilon = 0.4$, для поверхностного натяжения получаем полуэмпирическую зависимость

$$\ln \sigma = \ln \left[0,5 \frac{R^{1/2}}{N^{1/3}} \cdot \frac{\Lambda_S - \Lambda_M}{V^{2/3} C_P^{1/2}} \right] - 0,39 \frac{T_B}{T_M} \quad (10)$$

Назовем погрешность расчётов по формуле (10), связанную с погрешностями значений экспериментальных данных, входящих в эту формулу, *инструментальной погрешностью формулы (10)* и оценим её, считая погрешности экспериментальных данных независимыми. Для относительной погрешности, согласно [25], получаем

$$\delta\sigma, \% = \left[(\delta\Lambda, \%)^2 + \left(\frac{2}{3} \delta V, \% \right)^2 + \left(\frac{1}{2} \delta C_P, \% \right)^2 + \left(0,39 \frac{T_B}{T_M} \delta T_B, \% \right)^2 + \left(0,39 \frac{T_B}{T_M} \delta T_M, \% \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Погрешность измерения разности теплот $\Lambda = \Lambda_S - \Lambda_M$: 0.5- 2 %; теплоемкости: 0.1 – 8 %, погрешность измерения молярного объема порядка 0.01- 0.5 % [3, 4, 26]. Наибольшая инструментальная погрешность будет у лития и церия, поскольку эти элементы обладают высокой температурой кипения и наиболее высокими отношениями температур кипения и плавления среди элементов, приведённых в табл. 2. Согласно [3], для лития: $\delta\Lambda \sim 0.5$ %; $\delta C_P \sim 2$ % (расчетные до 8 %); $T_B / T_M = 3.563$; $\delta T_M = 0.007$ %; $\delta T_B = 0.1$ %. Отсюда, полагая $\delta C_P = 8$ % и пренебрегая погрешностью измерения молярного объема, получаем, что инструментальная погрешность формулы (10) не превышает 5 %, что на уровне погрешности экспериментальных данных для поверхностного натяжения лития [4]. У церия $\delta\Lambda = 2$ %; $\delta C_P = 8$ %; $T_B / T_M = 3.405$; $\delta T_B = 2.2$ %; $\delta T_M = 0.93$ % получаем, что для церия $\delta\sigma \leq 6$ %, что вполне удовлетворительно. Таким образом, инструментальная погрешность расчётов поверхностного натяжения по формуле (10) достаточно низка, и оценки, даваемые этой формулой, могут приниматься во внимание.

Погрешность формулы (10). Погрешностью формулы (10) будем называть отклонение результата расчёта от экспериментального значения при температуре кипения или от экстраполированных к этой температуре экспериментальных данных.

Полуэмпирическое соотношение (10) удовлетворительно выполняется в широком интервале температур кипения и плавления: для щелочных и щёлочноземельных элементов погрешность менее 10 %; для лантаноидов и ряда других металлов погрешность менее 20 %. Это соотношение справедливо для большинства элементов первой и третьей групп таблицы Менделеева (табл. 2, рис. 2). Среднеквадратическое отклонение экспериментальных данных по поверхностному натяжению 34 элементов, представленных в табл. 2 и на рис. 2, от расчётных (σ_C) значений составляет 10.2 %.

Оценка правильности аппроксимации экспериментальных данных расчётными по критерию Стьюдента показала, что аппроксимация верна, поскольку значимость отклонения экспериментальных данных от расчётных значений, даваемых осью абсцисс рисунка 2, находится на уровне 5 %.

Для прометия и тулия экспериментальных данных по поверхностному натяжению автором не было найдено. Расчёт по формуле (10) дал значения для ^{61}Pm $\sigma = 349.3$ мН/м, для ^{69}Tm $\sigma = 553.9$ мН/м, что представляется вполне разумным (табл. 2). Отметим, что в таблицу 2 и рисунок 2 включены металлы, у которых отличие расчетных и литературных данных не превы-

шает 20 %. Исключением является празеодим, который включен, чтобы учесть все лантаноиды. Для висмута $\beta_1 = 21.4\%$, но $\beta_2 = 17.9\%$, поэтому он находится в таблице и на рисунке.

Таблица 2. Поверхностное натяжение металлов вблизи их температуры кипения

№ п/п	Эл-т	Tm, К [3,24]	Tв, К [4,21, 24]	Лс – лм, Дж моль [21]	V, см ³ моль [21]	Ср, Дж мольК [3, 24]	σ_c мН м	σ_{01} мН м [3, 24]	σ_{02} мН м [23]	β_1 , %	β_2 , %
1	⁵⁵ Cs	301.63	942.3	76193	67.84	29.57	42.43	40.4	39.3	-5.0	-7.8
2	³⁷ Rb	312.46	960.4	77155	55.48	31.29	48.71	52.3	53.3	6.9	8.6
3	¹⁹ K	336.76	1030.4	87305	43.5	31.01	65.47	62	61.5	-5.7	-6.5
4	¹¹ Na	371.02	1156.3	106850	23.8	29.25	119.5	124.1	126	3.7	5.4
5	⁵⁶ Ba	1000	2120.2	166820	38.21	36.12	182.3	191.3	189	4.7	3.6
6	³⁸ Sr	1041	1659.3	141841	33.35	36.64	206.9	253.4	243	18.3	14.8
7	⁸³ Bi	544.5	1829	209623	21.31	33.5	216.6	276.2	264	21.6	18.1
8	³ Li	453.67	1616.2	158398	12.94	29.66	224.0	221.9	225	-0.9	0.6
9	⁶³ Eu	1095	1821	165690	28.97	38.1	253.4	227.5	228	-11.4	-11.2
10	⁷⁰ Yb	1097	1472	142678	24.86	41.4	262.8	280.5	282	6.3	6.7
11	²⁰ Ca	1114	1768.4	167490	26.2	30.75	314.0	292.2	292	-7.5	-7.6
12	⁵¹ Sb	903.89	1904	185439	18.19	33.5	347.0	310	326	-11.9	-6.5
13	⁶¹ Pm	1315	3100	251046	19.97	44	349.3				
14	⁶² Sm	1350	2069	195607	19.95	50	352.4	379.8	378	7.2	6.8
15	⁵⁹ Pr	1204	3665	362762	20.82	41.59	386.3	509.1	517	24.1	25.3
16	¹² Mg	923	1366.4	138326	14	28.98	423.0	507.7	462	16.7	8.4
17	⁶⁰ Nd	1294	3365	316736	20.58	33.7	448.9	504.8	503	11.1	10.8
18	⁵⁷ La	1194	3725	419665	22.54	32.8	463.3	491.6	481	5.7	3.6
19	⁵⁸ Ce	1072	3650	457741	17.02	39.46	497.2	505.6	506	1.7	1.8
20	⁶⁸ Er	1802	3305	260669	18.46	38.7	499.7	455.2	457	-9.8	-9.4
21	⁶⁶ Dy	1685	2768	281590	18.98	50	502.4	506	519	0.7	3.1
22	⁶⁷ Ho	1747	2939	275732	18.74	44	520.7	503.4	507	-3.4	-2.8
23	⁶⁹ Tu	1818	2147	228870	18.13	41.4	553.9				
24	⁶⁵ Tb	1629	3403	372803	19.25	46.5	574.1	570.1	570	-0.7	-0.8
25	⁶⁴ Gd	1586	3563	384937	19.94	37.2	608.8	549.7	552	-10.7	-10.4
26	¹³ Al	933.52	2775	318494	10	31.75	650.7	661.1	652	1.6	0.2
27	³⁹ Y	1795	3583	405439	19.88	39.7	685.7	718.3	718	4.5	4.5
28	⁷¹ Lu	1936	3647	408368	17.76	41.4	761.8	815.4	818	6.6	6.8
29	²¹ Sc	1814	3110	362552	15.06	44	782.3	779.9	778	-0.3	-0.5
30	⁴⁷ Ag	1235.08	2455	273598	10.27	33.4	786.2	767.4	739	-2.5	-6.5
31	²⁵ Mn	1517	2326	263180	7.36	48	940.4	928.6	936	-1.3	-0.4
32	⁷⁹ Au	1337.58	3150	356138	10.2	29.29	951.3	794.3	836	-19.8	-13.8
33	²⁹ Cu	1356.6	2824	324519	7.11	32.8	1159	997.9	993	-16.2	-16.7
34	⁴⁶ Pd	1827	3170	355565	8.84	34.75	1222	1099	1107	-11.2	-10.4
35	²⁶ Fe	1808	3104	403264	7.09	46	1405	1558	1496	9.8	6.1
36	²⁷ Co	1768	3201	412050	6.7	40.5	1532	1343	1300	-14.1	-17.8

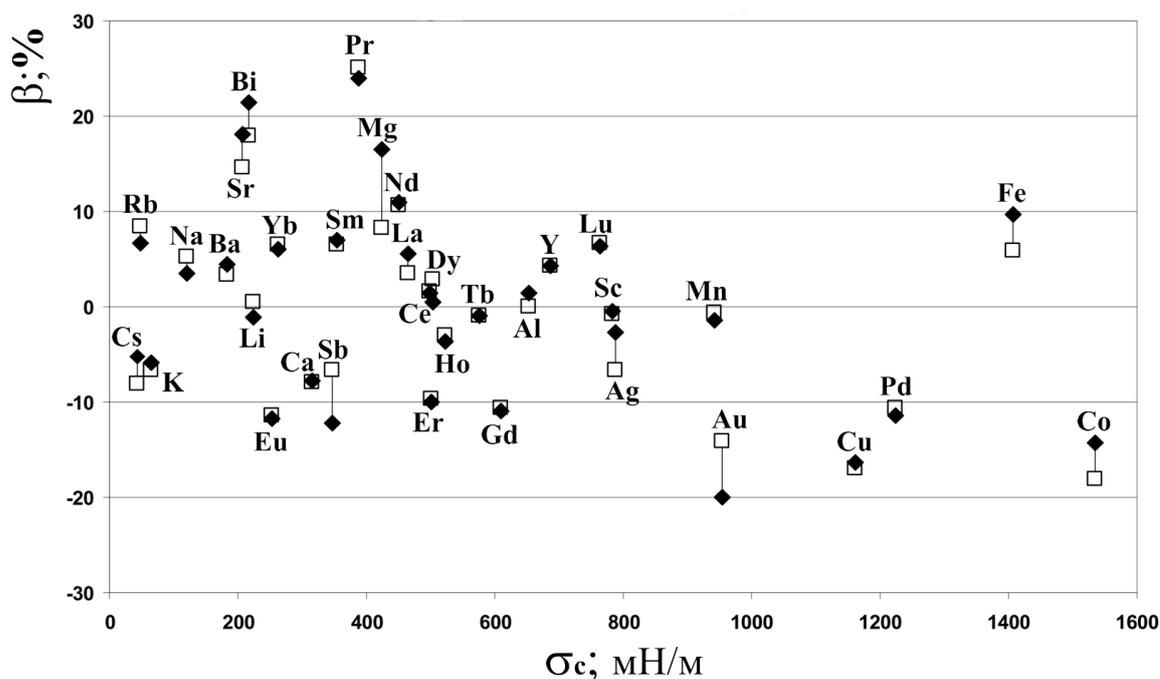


Рисунок 2. Погрешность формулы (10).

Ось абсцисс – расчетное σ_c значение поверхностного натяжения (формула (10));

$$\blacklozenge -\beta_1, \% = 100 \left(\frac{\sigma_c - \sigma_{01}}{\sigma_{01}} \right) (\sigma_{01} - [3, 24]); \square - \beta_2, \% = 100 \left(\frac{\sigma_c - \sigma_{02}}{\sigma_{02}} \right) (\sigma_{02} - [23]).$$

Погрешность формулы (10) в ряде случаев можно объяснить погрешностью экспериментальных данных и их экстраполяции в область высоких температур. Для некоторых металлов автором не найдены экспериментальные данные для проверки формулы (10), а для *Zn, Cd, Hg, In, Si, Ge, Sn, Ti, V, Cr, Te, Os, Ni, Pt, Pb* погрешность превышает 20 %. Полученное соотношение устанавливает корреляции между теплофизическими и капиллярными свойствами простых веществ. При этом корреляции между теплотой сублимации и плотностью вещества соответствуют корреляциям, полученным для систем атомов с короткодействующим взаимодействием [10]. Оно не противоречит формуле Стефана [11, 13], но эта формула не пригодна для оценки поверхностного натяжения вблизи температуры кипения. Полученная формула подтверждает корреляцию поверхностного натяжения с теплотой испарения, например [12].

Соотношение (10) устанавливает полуэмпирическую корреляцию между поверхностным натяжением и теплоёмкостью.

5. Заключение

Учёт характеристик флуктуаций энергии критических кластеров при фазовом переходе первого рода позволил получить соотношение для размера критических кластеров, индифферентных к термодинамическим флуктуациям. Предложен метод экспериментального определения размера таких кластеров из данных по скорости нуклеации и «нуклеационной теореме».

Предложена расчётная формула для определения поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения. Она связывает теплофизические и капиллярные свойства жидких металлов. Это формула подтверждает корреляции теплофизических и капилляр-

ных свойств, отмеченные ранее рядом авторов, и указывает на новую корреляцию. Соотношение выполняется в широком интервале температур кипения для большинства металлов.

Предложен независимый масштаб для размера критических кластеров.

Автор благодарен чл. корр. РАН В. Ф. Балакиреву и участникам научного семинара Института металлургии УрО РАН за всестороннее обсуждение работы.

Литература

1. McGraw R. Fluctuations, temperature, and detailed balance in classical nucleation theory. // *J. of Chem. Phys.* – 1995. V. 102, № 22. – P. 8983 – 8994.
2. Kuni F.M., Grinin A.P., Shchekin A.K. The microphysical effects in nonisothermal nucleation // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* 1998. V. 252. № (1-2). P. 67 – 75.
3. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические носители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, 1988. – 263 с.
4. Термические константы веществ. / Ред. В.П. Глушко. Вып. III, V, VI, VIII, М.: АН СССР, ИВТАН. 1968 – 1978.
5. Webb Edmund B.(III), Grest Gary S. Liquid/vapor surface tension of metals: Embedded atom method with charge gradient corrections // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – Vol. 86, № 10. – P. 2066-2069.
6. Байдаков В.Г., Черных Г.Г., Проценко С.П. Равновесие жидкость–пар и поверхностное натяжение в леннард-джонсовских системах // *Ж. физ. химии.* – 2000. – Т. 74, № 8. – С. 1382-138.
7. Харлашин П.С., Левицкая Т.А. Применение численных методов расчёта на ЭВМ плотности и поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов при высоких температурах // *Изв. вузов. Чер. металлургия.* – 2006, № 2. – С. 3-6.
8. Digilov R.M. The law of corresponding states and surface tension of liquid metals // *Int. J. Thermophys.* – 2002. – Vol. 23, № 5. – P. 1381-1390.
9. Saravanan R.A., Molina J.M., Narciso J., Garcia-Cordovilla C., Louis E. Surface tension of pure aluminum in argon/hydrogen and nitrogen/hydrogen atmospheres at high temperatures // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – Vol. 21, № 4. – P. 309-311.
10. Смирнов Б.М. Система атомов с короткодействующим взаимодействием // *Успехи физических наук.* 1992. Т. 162. № 12. С. 97 – 150.
11. Семенченко В.К. Поверхностные свойства металлов и сплавов. – М., 1957. – 491 с.
12. Keeney M, Heicklen J. Surface tension and the heat of vaporization: a simple empirical correlation // *J. inorg. nucl. Chem.* 1979. V. 41. P. 1755 – 1758.
13. Сумм Б.Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объёмными свойствами жидкостей // *Вестн. Мок. Ун-та. Сер.2. Химия.* 1999. Т. 40. № 6. С. 400 – 405.
14. Stephenson J. Energy and temperature fluctuations // *Physica.* 1983. V. 117A. P. 593 – 602.
15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
16. Анисимов М.П. Черевко А.Г. Флуктуационные явления в физико-химическом эксперименте. – Новосибирск Наука, 1986. – 156 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 567 с.
18. Анисимов М.П., Черевко А.Г. Экспериментальное определение размера критического зародыша при фазовом переходе первого рода и энтропии перехода вещества из метастабильного в стабильное состояние // *Изв. СО АН СССР.* 1982. № 4. Вып. 2. С. 15 – 19.
19. Anisimov M. P., Cherevko A.G. Gas-Flow Diffusion Chamber for Vapor Nucleation Studies Relations between Nucleation Rate, Critical Nucleus Size and Entropy of Transition from Metastable into a Stable State // *J. Aerosol. Sci.* 1985. V. 16, № 1. P. 97 – 105.
20. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука. 1972. 310 с.

21. Свойства элементов. Ч.1. Физические свойства. / Ред. Г.В. Самсонов. М.: Металлургия. 1976. 599 с.
22. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2002. – 413 с.
23. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // Int. Mat. Rev. 1993. V. 38. № 4. P 157 – 192.
24. Scientific Data Base of phys. & chem. properties of metals & alloys. / The Chelyabinsk Sci. Center Southern Ural State Univ. /www.itp.nsc.ru.
25. Черевко А.Г. Расчёт неопределённости результата измерений в физическом эксперименте. Новосибирск; СибГУТИ. 2008. 71 с.
26. Государственные эталоны России. Каталог. М. Госстандарт России. 2000. 183 с.

Статья поступила в редакцию 08.06.2009

Черевко Александр Григорьевич

к.ф.-м.н., доцент кафедры физики СибГУТИ (630102, г. Новосибирск, ул. Кирова, 86)
тел.: 8(383)3305121, e-mail: cherevko@mail.ru

Ильин Евгений Михайлович

д.ф.-м.н., проф. гл.инж. УПМИ и СП Минобороны РФ (119160, г. Москва, Москворецкая наб., 9а)
тел.: 8(495)6969047, e-mail: evgil@mail.ru

The method of measurement of a critical clusters size, indifferent to temperature fluctuations

A. Cherevko, E. Ilyn

On the basis of the analysis of energy fluctuations of liquid critical clusters during a phase transition the relationship for size of clusters indifferent to temperature fluctuations is deduced and the method of measurement of this size is offered.

Keywords: phase transition, energy fluctuations, temperature fluctuations, cluster, surface tension, heat capacity.