

<sup>1</sup> Институт химической кинетики и горения СО РАН

<sup>2</sup> Институт минералогии и петрографии СО РАН

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

<sup>4</sup> Научно-образовательный центр НГУ  
«Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии»

<sup>5</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

<sup>6</sup> Институт теоретической и прикладной механики СО РАН  
E-mail: purtov@ns.kinetics.nsc.ru

## УЧЕТ ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША В ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ \*

Предложена аналитическая формула для поправочного множителя в выражении для скорости нуклеации, учитывающая вклад от поступательных и вращательных степеней свободы в свободную энергию критического зародыша. Данная формула может применяться для широкого набора систем. Вывод формулы проводился на основании поправочного множителя Рейсса (1998) (в котором учитывались только поступательные степени свободы) с дополнительным учетом вклада вращательных степеней свободы в свободную энергию критического зародыша.

*Ключевые слова:* скорость нуклеации, критический зародыш, поверхностное натяжение, толменовская длина, уравнение Рейсса, вращательная степень свободы.

### Введение

Образование и эволюция наночастиц играют огромную роль в природных и технологических процессах включая атмосферную нуклеацию, кавитацию и др. В последнее десятилетие актуальными стали технологические процессы, приводящие к образованию наноматериалов, такие как золь-гель технологии, пламенный синтез, пиролиз химических соединений. Полное понимание механизма этих процессов невозможно без знания термодинамических свойств малых частиц. Одной из фундаментальных характеристик поверхности частицы является поверхностное натяжение  $\sigma$ . К настоящему времени опубликовано большое количество работ, в которых показано, что для малых частиц поверхностное натяжение зависит от их радиуса [1–8], поэтому одной из важнейших задач является определение функции  $\sigma(R)$  для реальных систем, представляющих практический интерес.

Впервые описание влияния кривизны на термодинамические свойства поверхности раздела было сделано Гиббсом в теории поверхностного натяжения [9]. Эта теория рассматривает  $i$ -компонентную материнскую фазу  $\alpha$  и другую фазу  $\beta$ , находящуюся в равновесии с материнской и содержащую те же  $i$  компонентов. Данная система в теории Гиббса заменена на гипотетическую систему, состоящую из двух объемных фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , однородных вплоть до воображаемой геометрической поверхности раздела. В случае сферической симметрии положение поверхности раздела определяется ее радиусом  $R_S$ . Поверхностное натяжение зависит от выбора поверхности раздела. Гиббс определил поверхность раздела таким образом, что

$$\left[ \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right]_{R_S} = 0. \quad (1)$$

В уравнении (1) производная заключена в квадратные скобки. Это означает, что из-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00643а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (№ 78).

менение поверхностного натяжения связано с изменением положения поверхности раздела и не соответствует какому-либо физическому изменению. Гиббсовская поверхность раздела называется поверхностью натяжения, и  $R_s$  обозначает радиус поверхности натяжения. Критический зародыш, т. е. частица, находящаяся в неустойчивом равновесии с материнской фазой, часто бывает настолько мал, что не обладает свойствами объемной фазы даже в центре, однако, несмотря на это, Гиббсовская поверхностная термодинамика остается верной. Химический потенциал объемной фазы  $\beta$  равен химическому потенциалу зародыша и разница в составе и давлении зародыша и фазы  $\beta$  учтена в величине поверхностного натяжения. Зависимость поверхностного натяжения от кривизны описывается уравнением Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа [1; 12]:

$$\frac{d[\ln\sigma(R_s)]}{d[\ln R_s]} = \frac{\frac{2\delta(R_s)}{R_s} \left[ 1 + \frac{\delta(R_s)}{R_s} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta(R_s)}{R_s} \right)^2 \right]}{1 + \frac{2\delta}{R_s} \left[ 1 + \frac{\delta(R_s)}{R_s} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta(R_s)}{R_s} \right)^2 \right]},$$

где  $\delta(R_s)$  – так называемая Толменовская длина, которая в случае однокомпонентной системы определяется следующим образом:

$$\delta(R_s) = R_e - R_s,$$

$R_e$  – радиус эквимолярной поверхности. Толмен предположил, что величину  $\delta$  можно считать константой [1], но впоследствии появилось много публикаций, в которых установлено, что  $\delta$  является функцией радиуса частицы [5; 6; 10–12]. В последние два десятилетия было сделано много попыток численно рассчитать функции  $\sigma(R_s)$  и  $\delta(R_s)$  [6; 10], как правило, для простых систем типа Леннард-Джонсовских. Вместе с тем имеется насущная потребность в аналитическом выражении, позволяющем определить поверхностное натяжение и Толменовскую длину как функцию радиуса для реальных систем (не описывающихся простыми парными потенциалами).

Значения поверхностного натяжения и Толменовской длины можно определить из экспериментально измеренной скорости гомогенной нуклеации из пересыщенного пара. Скорость нуклеации связана с поверхностным натяжением критического зародыша выражением [13]

$$J \approx Kn_1^2 \sqrt{\frac{2m\sigma(R_s)}{\pi}} \frac{1}{\rho R_s} \frac{R_e}{R_s} \exp\left(-\frac{W_{\text{crit}}}{k_B T}\right),$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $S$  – пересыщение;  $W_{\text{crit}}$  – работа образования критического зародыша;  $n_1$  – концентрация молекул пара,  $m$  – масса молекул;  $\rho$  – плотность фазы  $\beta$ ;  $K$  – так называемый поправочный множитель, учитывающий вклад броуновского движения в свободную энергию. Согласно теории Гиббса [9]

$$W_{\text{crit}} = \frac{4\pi R_s^2 \sigma(R_s)}{3}.$$

Роль поправочного множителя  $K$  широко обсуждалась в течение последних четырех десятилетий. Большой вклад в развитие представлений об этом факторе внесли Лоте, Паунд и их коллеги [14]. Эта группа исследователей предложила рассчитывать поправочный множитель по формуле

$$K_{\text{LP}} = \left\{ \frac{q_t q_r}{N_1 q_t' q_r'} \right\},$$

где  $N_1$  – число молекул в системе;  $q_t$  – поступательная статсумма центра масс частицы;  $q_r$  – вращательная статсумма зародыша;  $q_t'$  и  $q_r'$  – статсуммы, относящиеся к трем поступательным степеням свободы и трем торсионным колебаниям такой же частицы, мысленно выделенной в фазе сравнения  $\beta$ , имеющей тот же химический потенциал и ту же температуру, что и критический зародыш. Оценка Лоте и Паунда для воды дала значение  $K_{\text{LP}} \approx 10^{17}$ . Позднее Рейсс с соавторами предложил модель, учитывающую только поступательные степени свободы. Согласно модели Рейсса поправочный фактор определяется выражением [15]

$$K_R \approx \frac{1}{n_1^{\text{sat}} \sqrt{k_B T \kappa v_d}}, \tag{2}$$

где  $\kappa$  – коэффициент изотермической сжимаемости;  $v_d = 4\pi R_e^3 / 3$  – объем капли. Фактор Рейсса для воды составляет  $10^4$ . В 2006 г. Кусака [16] для Леннард-Джонсовских систем в рамках подхода Лоте и Паунда численно рассчитал поправочный фактор, он оказался равным  $10^9$ – $10^{13}$ , что существенно превосходит фактор Рейсса, но значительно меньше грубой оценки Лоте и Паунда. Ввиду того что численный расчет поправочного множителя возможен лишь

для простых модельных систем, остается потребность в аналитическом выражении, позволяющем оценить поправочный фактор для широкого набора реальных систем.

В данной работе на основе уравнения Рейсса (2) с учетом дополнительного вклада в свободную энергию от вращательных степеней свободы предложена аналитическая формула, позволяющая получить поправочный множитель для широкого набора веществ.

### Поправочный множитель в зависимости от радиуса

Как уже было сказано, Рейсс получил выражение для поправочного множителя, учитывая только поступательные степени свободы критического зародыша [15]. Позднее для аргона Кусака [16] рассчитал численно поправочный множитель, (учитывающий поступательные и вращательные степени свободы), который составил  $10^9-10^{13}$ , что на 6–8 порядков превышает фактор Рейсса. Повидимому, основная причина в заниженных значениях фактора Рейсса заключается в том, что в нем не учтен вклад вращательных степеней свободы. Таким образом, можно предложить выражение для поправочного множителя:

$$K = \frac{K_R q_r}{q^3}, \quad (3)$$

где

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 I k_B T)^{3/2}}{h^3}. \quad (4)$$

Здесь  $I$  – момент инерции сферической аморфной частицы;  $h$  – постоянная Планка;  $q^3$  – статсумма, соответствующая трем внутренним степеням свободы частицы, которые нужно дезактивировать после того, как мы активировали три вращательные (поскольку общее число степеней свободы должно сохраняться) [17]. Для внутренних (колебательных) степеней свободы малой частицы можно использовать выражение, соответствующее эйнштейновской модели колебательного движения атомов твердого тела [18]:

$$q \approx \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_m}{k_B T}\right)}, \quad (5)$$

где  $\nu_m$  – средняя частота межмолекулярных колебаний. Спектр межмолекулярных коле-

баний ограничен сверху дебаевской частотой ( $\nu_{\max}$ ), ввиду того что длина волны не может быть меньше расстояния между молекулами [18]:

$$\nu_{\max} \approx \frac{u}{2r}, \quad (6)$$

где  $u$  – скорость звука;  $r$  – радиус молекул, который в случае Леннард-Джонсовских систем может быть оценен как  $r = \frac{\sigma_{LJ}}{2}$

( $\sigma_{LJ}$  – параметр Леннарда-Джонса). С другой стороны, длина волны не может быть больше диаметра капли  $2R_e$  (или, более точно,  $2(R_e - r)$ ), поэтому минимальная частота

$$\nu_{\min} \approx \frac{u}{2(R_e - r)}. \quad (7)$$

Для оценки средней частоты межмолекулярных колебаний можно использовать среднюю арифметическую частоту:

$$\nu_m \approx \frac{\nu_{\max} + \nu_{\min}}{2}. \quad (8)$$

В рассматриваемом случае очень малых частиц  $R_e - r \approx r$ , т. е.  $\nu_{\min} \approx \nu_{\max} \approx \nu_m$ , что как раз и позволяет написать формулу (5). Для справедливости формулы (5) необходимо также, чтобы выполнялось условие  $\nu_{\min} \tau_m \gg 1$ , где  $\tau_m$  – максвелловское время релаксации жидкости [17]. Но поскольку обычно  $\nu_{\max} \approx \nu_{\min} \approx 10^{12} - 10^{13}$  Гц, а  $\tau_m$  при комнатной температуре порядка  $10^{-9}$  с [17], это условие тоже должно выполняться.

Итак, принимая во внимание  $u = \frac{1}{\sqrt{\rho k}}$  и,

в случае сферической формы,  $I = \frac{8}{15} \pi R_e^5 \rho$ ,

из уравнений (2)–(8) получим

$$K \approx 7,6 \frac{k_B T (R_s + \delta)^6 \pi^{9/2} u \rho^2}{n_1^{\text{sat}} h^3} \times \left( 1 - \exp\left(-\frac{hu}{4k_B T} \left[ \frac{1}{r} + \frac{1}{R_s + \delta - r} \right] \right) \right)^3. \quad (9)$$

Представляется важным сравнить значения, полученные с помощью выражения (9), с данными достаточно строгих численных расчетов Кусаки для аргона. Для сопоставления значений поправочного множителя необходимо знать толменовскую длину  $\delta$ . Принимая во внимание тот факт, что  $\delta$  является слабой функцией температуры, можно воспользоваться выражением Бартелла [5],

которое является разложением по  $1/R_s$  в ряд Тейлора до члена первого порядка:

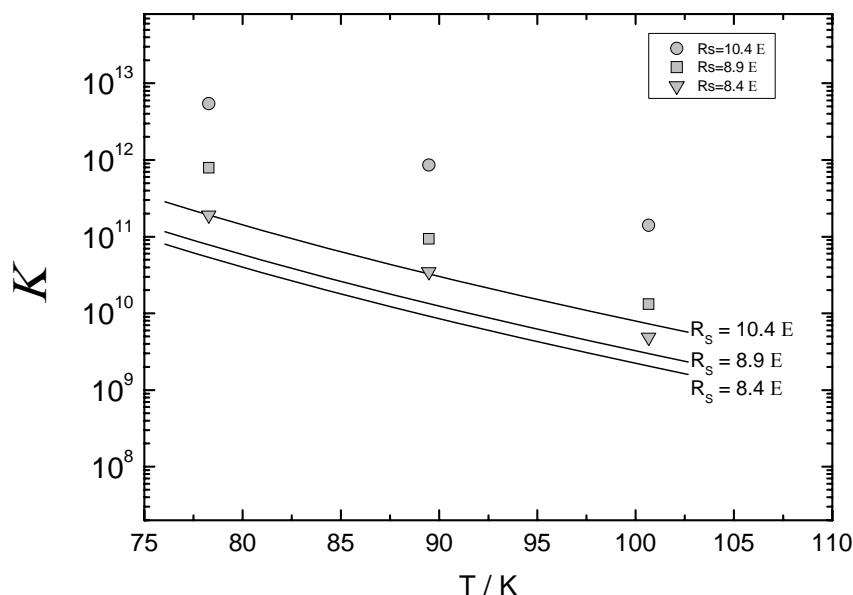
$$\delta \approx \frac{k}{R_s} + \delta_\infty,$$

где  $k$  – коэффициент, и  $\delta_\infty$  является толмевской длиной для плоской поверхности.

Для температуры  $T = 90$  К Бартелл показал, что  $k = 13,1 \text{ \AA}^2$ ,

$$\delta_\infty \approx -0,1 \text{ \AA}.$$

Сравнение значений поправочного множителя, полученного по формуле (9), с результатами численного моделирования для аргона [16] представлено на приведенном ниже рисунке:



Зависимость поправочного множителя от температуры. Точки – данные [16], линии – оценка по формуле (9).

Учитывая, что при вычислении использовалась модель с рядом упрощающих предположений, можно сказать, что выражение (9) хорошо согласуется с численными расчетами Кусаки.

### Заключение

Получена аналитическая формула для поправочного множителя в выражении для скорости нуклеации, которое может применяться для широкого набора систем. Вывод формулы проводился на основании уравнения Рейсса (2) с дополнительным учетом вклада вращательных степеней свободы в свободную энергию критического зародыша. На примере аргона проведено сравнение полученных значений поправочного фактора с результатами численного расчета Кусаки. Аналитическая формула согласуется с численным моделированием с точностью 1,5 порядка, что гораздо лучше, чем в слу-

чае сравнения данных Кусаки с формулой Рейсса.

### Список литературы

1. Tolman R. C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. P. 333–337.
2. Nishioka K., Tomino H., Kusaka I., Takai T. Curvature dependence of the interfacial tension in binary nucleation // Physical Review A. 1989. Vol. 39. P. 772–782.
3. Falls A. H., Scriven L. E., Davis H. T. Structure and stress in spherical microstructures // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 3986–3994.
4. Koga K., Zeng X. C., Shchekin A. K. Validity of Tolman's equation: How large should a droplet be? // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. No. 10. P. 4063–4070.
5. Bartell L. S. Tolman's  $\delta$ , Surface Curvature, Compressibility Effects, and the Free En-

ergy of Drops // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 11615–11618.

6. *Talanquer V., Oxtoby D. W.* Density functional analysis of Phenomenological theories of gas-liquid nucleation // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 2865–2874.

7. *Guermeur R., Biquard F., Jacolin C.* Density profiles and surface tension of spherical interfaces. Numerical results for nitrogen drops and bubbles // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 2040–2047.

8. *Tomino H., Kusaka I., Nishioka K.* Interfacial tension for small nuclei in binary nucleation // J. Cryst. Growth. 1991. Vol. 113. P. 633–636.

9. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика и статистическая механика. М.: Наука, 1982.

10. *Wolde P. R. ten, Frenkel D.* Computer simulation study of gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109 (22). P. 9901–9918.

11. *Laaksonen A., McGraw R.* Thermodynamics, gas-liquid nucleation, and size-dependent surface tension R // Europhys. Lett. 1996. Vol. 35.

12. *McGraw R., Laaksonen A.* Interfacial curvature free energy, the Kelvin relation, and vapor-liquid nucleation rate // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. P. 5284–5287.

13. *Onischuk A. A., Purtov P. A., Baklanov A. M., Karasev V. V., Vosel S. V.* Evalua-

tion of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 014506-014613.

14. *Lothe J., Pound G. M.* Reconsiderations of Nucleation Theory // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36 (8). P. 2080–2085.

15. *Reiss H., Kegel W. K., Katz J. L.* Role of the Model Dependent Translational Volume Scale in the Classical Theory of Nucleation // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. P. 8548–8555.

16. *Kusaka I.* Statistical mechanics of nucleation: Incorporating translational and rotational free energy into thermodynamics of a microdroplet // Physical Review. 2006. Vol. E 73. P. 031607-1–031607-10.

17. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.

18. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976.

19. *Iland K., Wölk J., Strey R., Kashchiev D.* Argon nucleation in a cryogenic nucleation pulse chamber // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 127. P. 154506-1–154506-11.

20. Физические величины: Справ. / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

Материал поступил в редколлегию 02.10.2008

**A. A. Onishuk, S. V. Vosel, P. A. Purtov, V. V. Boldyrev, M. V. Fomin**

#### **Account of Translational and Rotational Degrees of Freedom of Critical Cluster in the Theory of Homogeneous Nucleation**

Analytical formula for correction factor in the expression for nucleation rate taking account of the contribution from translational and rotational degrees of freedom to critical nucleation center free energy is proposed. This formula may be applied to a wide variety of systems. It has been derived on the basis of Reiss correction formula (1998) (with allowance for translational degrees of freedom only) with the contribution from rotational degrees of freedom to the critical nucleation center free energy taken into consideration.

*Keywords:* nucleation rate, critical cluster, surface tension, Tolman length, Reiss equation, rotational degrees of freedom.

Приложение

#### **Физико-химические свойства аргона**

$$\sigma_{\infty} = 37,78 \left( 1 - \frac{T}{150,6633} \right)^{1,277} \frac{\text{мН}}{\text{м}} [19],$$

$$\rho = 1,4 \text{ г/см}^3 [31],$$

$$\log_{10}(P/\text{Torr}) = 7,758 - 420,617/T [19; 20],$$

$$u = 1,474 \times 10^5 - 729,1 \times T [19; 20] \text{ см/с.}$$