

## Кластерная модель как универсальный метод для изучения физических свойств жидкостей

В. Н. Вервейко<sup>1</sup>, М. В. Вервейко<sup>1</sup>, Г. А. Мельников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет, 305000, Россия, г. Курск, ул. Радищева, д. 33,  
e-mail: verveykovn@mail.ru

<sup>2</sup>Юго-Западный государственный университет, 305040, Россия, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94,  
e-mail: melnikovga@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-08-01203).

### Аннотация

В жидкостях периодически образуются и распадаются кластеры. Эти процессы обусловлены перестройкой структуры и флуктуациями. Кластеры имеют определенный состав, характерную структуру и время жизни. В равновесном состоянии устанавливается распределение кластеров по числу содержащихся в них частиц.

Предложенная авторами кластерная модель жидкости и функция распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц представляют собой универсальный метод для изучения физических (структурных, теплофизических, акустических и др.) свойств жидкостей, позволяют получить изотермическое уравнение состояния и обосновать физический смысл параметров уравнения состояния Тэйта.

**Ключевые слова:** жидкость, кластерная модель, функция распределения, физические свойства.

## Cluster Model as a Universal Method for Studying Physical Properties of Liquids

I. N. Verveyko<sup>1</sup>, M. V. Verveyko<sup>1</sup>, G. A. Melnikov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics and Nanotechnologies, Kursk State University,  
Radishchev Str., 33, Kursk 305000, Russia, e-mail: verveykovn@mail.ru

<sup>2</sup>Department of General and Applied Physics, Southwest State University,  
50 Let Oktyabrya Str., 94, Kursk 305040, Russia, e-mail: melnikovga@mail.ru

### Abstract

Clusters are periodically formed and disintegrate in liquids. These processes are caused by restructuring and fluctuations. The clusters have a specific composition, structure and characteristic lifetime. In the equilibrium state the distribution of clusters is set according to the number of particles contained therein.

The authors have proposed the cluster model for liquid and the distribution function of clusters in the number of particles contained therein are a universal method for the study of physical (structural, thermal, acoustic, etc.) properties of liquids. This allows obtaining the isothermal equation of state and justifying the physical meaning of the parameters of the Tate equation of state.

**Keywords:** liquid, cluster model, distribution function, physical properties.

### Введение

В жидкостях в результате процессов структурной перестройки в первой координационной сфере и флуктуаций плотности, температуры и давления периодически образуются и распадаются молекулярные комплексы – кластеры, имеющие определенный состав, характерную структуру и время жизни. Кластер образуется вокруг атомного или молекулярного димера (ядра кластера) и может иметь структуру последовательных оболочек.

В жидкостях со слабым межмолекулярным взаимодействием (простые и органические жидкости) малые кластеры имеют одну устойчивую оболочку вокруг ядра. Число частиц в кластере 8-9.

В жидкостях с многоатомными молекулами формируются средние кластеры из двух оболочек, включающих частицы первой и второй координационных сфер соответственно. Внутренняя оболочка имеет 8-9 частиц, внешняя – 10-12 частиц.

В жидких металлах с сильным межмолекулярным взаимодействием формируются мощные кластерные системы из сотен и даже сотен тысяч частиц с числом оболочек до десяти.

Свойства кластеров определяют все физические свойства жидкостей и релаксационные процессы, происходящие в них.

### 1. Кластерная модель жидкости

В работах [1, 2] авторами предложена функция распределения кластеров по числу содержащихся в них частиц, плотность вероятностей которой

$$f(Z) = \frac{\lambda^m}{(m-1)!} Z^{m-1} e^{-\lambda Z}, \quad (1)$$

где  $Z$  – число частиц в кластере,  $\lambda$  ( $\lambda > 0$ ) – параметр масштаба,  $m$  ( $m > 0$ ) – порядок распределения.

Максимальное значение функции  $f(Z)$  соответствует наиболее вероятному числу частиц в кластере

$$\hat{Z} = \frac{m-1}{\lambda} = (m-1)\theta \quad (2)$$

Среднее число частиц в кластере

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Z f(Z) dZ = \frac{m!}{(m-1)! \lambda} \frac{1}{\lambda} = \frac{m}{\lambda} = m\theta \quad (3)$$

Среднее квадратичное число частиц в кластере

$$\bar{\bar{Z}} = \sqrt{\bar{Z}^2} = \frac{\sqrt{m(m+1)}}{\lambda} = \sqrt{m(m+1)}\theta \quad (4)$$

Параметр  $\lambda$  зависит от характерных свойств ближнего порядка и особенностей образования кластеров. Параметр  $m=4$  с учетом граничных условий.

## 2. Теплоемкость в рамках кластерной модели

Используя определение энтропии

$$S = - \int_0^{\infty} f(Z) \ln f(Z) dZ \quad (5)$$

и предложенную функцию распределения, авторы оценили конфигурационную составляющую энтропии жидкости и кластерный вклад в изобарную и изохорную теплоемкости [1, 2]. Молярная теплоемкость среднего кластера [3]

$$c_{\mu clust} = \frac{1}{2} R \bar{Z} \alpha_p T \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\alpha_p$  – изобарный коэффициент теплового расширения.

Авторы [3], с учетом процессов кластерообразования и кластерной составляющей теплоемкости, получили уточненное уравнение Майера

$$c_{\mu p} - c_{\mu V} = R \left[ 1 + \frac{15}{4} \eta (2\eta + 1) \alpha_p T + \Omega_{res} \right] \quad (7)$$

где  $\eta$  – коэффициент молекулярной упаковки,  $\Omega_{res}$  – эмпирическая величина для исследуемой жидкости, связанная с наличием остаточной энтропии кристаллической структуры. Для простых одноатомных жидкостей  $\Omega_{res} \rightarrow 0$ .

Параметр  $\lambda$  и коэффициент  $\eta$  связаны соотношением [4]

$$\lambda^{-1} = \theta = \frac{\pi^2}{4} \eta (1 + \eta + \dots) = \frac{\pi^2}{4} \eta \exp(\eta) \quad , \quad \eta = 0,22 \rho^* \quad (8)$$

где  $\rho^* = \rho/\rho_c$  – относительная приведенная плотность,  $\rho_c$  – критическая плотность.

Полученные по формуле (7) значения  $c_{\mu V}$  подтвердили известные экспериментальные факты об аномалиях зависимостей  $c_{\mu V} = f(T)$  и  $c_{\mu V} = f(\rho)$  на линии насыщения для сжиженных благородных газов и жидких  $O_2$  и  $N_2$  [5, 6], воспроизводя эти зависимости с погрешностью не более  $\varepsilon = \pm 10\%$ .

Формула (7) описывает значения  $c_{\mu p} - c_{\mu V}$  как для «нормальных» ( $\alpha_p > 0$ ,  $c_{\mu clust} > 0$  и  $(c_{\mu p} - c_{\mu V}) > R$ ), так и для «аномальных» ( $\alpha_p < 0$ ,  $c_{\mu clust} < 0$  и  $(c_{\mu p} - c_{\mu V}) < R$ ) многоатомных жидкостей.

## 3. Уравнение состояния в рамках кластерной модели

Авторы работы [7] получили дифференциальное уравнение состояния идеальной конденсированной системы в виде

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B \rho^3 + \frac{N}{N_0} \frac{RT}{M} \rho \quad (9)$$

где  $M$  – молярная масса,  $B$  – интегральная константа дисперсионных сил, множитель  $N/N_0$  учитывает возможную ассоциацию частиц в жидкости,  $N$  – количество мономеров и димеров,  $N_0$  – количество молекул.

В предкритической области значение  $N/N_0 \rightarrow 1/2$  [7], что указывает на наличие ассоциатов в виде димеров. Вблизи критической точки  $N/N_0 \rightarrow 1$ , что указывает на развал димеров.

Уравнение (9) можно обобщить [8], если вместо  $N/N_0$  ввести коэффициент  $\xi = \bar{Z}/\bar{Z}_c$ , характеризующий степень ассоциации молекул и учесть известные термодинамические соотношения

$$\beta_T = \alpha_p T \left( C \rho^3 + \frac{\bar{Z}}{\bar{Z}_c} \cdot \frac{RT}{M} \rho \right)^{-1}, \quad (10)$$

где  $\beta_T$  – изотермическая сжимаемость,  $C$  – эмпирическая константа,  $\bar{Z}_c$  – среднее число частиц в критической точке.

Используя экспериментальные данные о плотности  $\rho$  и скорости ультразвука  $u$  и известные термодинамические соотношения:

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \quad \beta_S = \frac{1}{\rho u^2}, \quad \alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p, \quad (11)$$

где  $\beta_S$  – адиабатическая сжимаемость, авторы провели проверку уравнения (10) [9]. Результаты расчетов по формулам (10) и (11) коррелируют между собой.

#### 4. Уравнение Тэйта в рамках кластерной модели

Эмпирическое уравнение состояния Тэйта в модификации Таммана [10]

$$-\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{A}{B+p}, \quad (12)$$

где  $A$  и  $B$  – не зависящие от давления, но, в общем случае, зависящие от температуры параметры,  $V_0$  – объем при атмосферном давлении.

Уравнение (12) можно привести к виду

$$\beta_T = \frac{V_0}{V} \frac{A}{B+p}. \quad (13)$$

Сравнивая уравнения (10) и (13), получим систему уравнений [9, 11], позволяющую судить о физическом смысле коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения Тэйта:

$$\begin{aligned} A &= r \frac{V}{V_0} \alpha_p T \\ p &= r \frac{\bar{Z}}{\bar{Z}_c} \frac{RT}{M} \rho \\ B &= r C \rho^3 \end{aligned}, \quad (14)$$

где  $r$  – постоянная разделения, в простейшем случае равная 1.

Согласно дырочной теории Френкеля [12]

$$\beta_T = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{V_h}{NkT}, \quad \alpha_p = \frac{V - V_0}{V_0} \frac{\Delta H}{NkT}, \quad (15)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия активации образования объема «дырки»  $V_h$ ,  $N$  – число частиц,  $k$  – постоянная Больцмана.

Энтальпия активации может быть представлена формулой [4]

$$\Delta H = \frac{\bar{Z}}{2} \varepsilon_{eff}, \quad (16)$$

где  $\varepsilon_{eff}$  – глубина потенциальной ямы эффективного потенциала взаимодействия.

Объединяя формулы (15) и (16), получаем следующее соотношение

$$\beta_T = \frac{V_h}{V} \alpha_p T \left( \frac{\bar{Z}}{2V} \varepsilon_{eff} \right)^{-1}. \quad (17)$$

Сравнивая уравнение (17) с уравнением Тэйта в форме (13) для коэффициентов  $A$  и  $B$  получаем следующие выражения:

$$A = \frac{V_h}{V_0} \alpha_p T = (1 - \chi_0) \alpha_p T, \quad (18)$$

где  $\chi_0$  – коэффициент, учитывающий относительную долю объема «дырок» по сравнению с первоначальным объемом,

$$B = \frac{\bar{Z}}{2V} \varepsilon_{eff} - p. \quad (19)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + \Delta \varepsilon, \quad (20)$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы парного потенциала взаимодействия,  $\Delta\varepsilon$  – эффективная добавка к нему. Для величины  $\Delta\varepsilon$  получено соотношение [13]

$$\Delta\varepsilon = \left( \frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 kT, \quad (21)$$

где  $\bar{Z}$  – среднее число частиц в кластере при температуре  $T$ .

С учетом выражения (21) формулу (20) можно представить в виде

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + \left( \frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 kT = \varepsilon \left[ 1 + \left( \frac{\bar{Z}-1}{\bar{Z}+1} \right)^2 \frac{kT}{\varepsilon} \right]. \quad (22)$$

Величина  $\varepsilon$  определяется критической температурой вещества и зависит от вида выбранного потенциала [13,14].

Авторы рассчитали значения плотности по уравнению Тэйта в форме [15]

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - A \ln \left( \frac{B + \rho}{B + \rho_0} \right)}, \quad (23)$$

где  $\rho_0$  – плотность при атмосферном давлении  $p_0$  и температуре  $T$ ,  $\rho$  – плотность при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Результаты расчетов коррелируют с экспериментальными значениями плотности для всех исследованных жидкостей в пределах 0,5%.

### 5. Акустические свойства в рамках кластерной модели

Авторами получены выражения [16], позволяющие рассчитать избыточное поглощение, связанное с процессами образования и распада кластеров, релаксационную силу  $b_{clust}$  и время кластерной релаксации  $\tau_{clust}$ . Для кластерной составляющей полного поглощения ультразвука получено выражение [17]

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{clust} = \frac{2\pi^2}{u_0} \left[ A(J) \frac{1}{2} R \frac{(\gamma-1)}{c_{\mu p}} \beta_T \frac{\sqrt{m_0 k T}}{\pi \sigma_0^2} \bar{Z} \right], \quad (24)$$

где  $\gamma = c_p/c_V$  – отношение изобарной и изохорной теплоемкостей вещества,  $A(J)$  – константа, зависящая от момента инерции молекул,  $m_0$  – масса молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $u_0$  – скорость ультразвука при условии  $\omega\tau \ll 1$ .

Релаксационные процессы, происходящие в ядре кластера, вызваны либрационными колебаниями димера. Эти процессы определяются энтальпией образования димера  $\Delta H_{dim}$  и его моментом инерции  $J_{dim}$ .

Поглощение ультразвука, связанное с релаксационными процессами в димере

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{dim} = \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{clust} e^{\frac{\Delta H_{dim}}{kT}}. \quad (25)$$

Поглощение ультразвука, обусловленное структурными изменениями в кластерных системах, состоит из кластерного и димерного поглощений

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{str} = \frac{2\pi^2}{u_0} \left\{ A(J) \frac{1}{2} R \frac{(\gamma-1)}{c_{\mu p}} \beta_T \frac{\sqrt{m_0 k T}}{\pi \sigma_0^2} \bar{Z} \left[ 1 + e^{\frac{\Delta H_{dim}}{kT}} \right] \right\}. \quad (26)$$

Полное поглощение складывается из классического и структурного

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{\Sigma} = \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{class} + \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{str}. \quad (27)$$

Классическое поглощение определяется формулой Стокса–Кирхгофа

$$\left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{class} = \frac{2\pi^2}{u_0} \left[ \frac{4}{3} \eta_S + \frac{(\gamma-1)}{c_{\mu p}} \lambda \right] \beta_S, \quad (28)$$

где  $\eta_S$  – динамическая вязкость,  $\lambda$  – теплопроводность.

Погрешность расчетов поглощения ультразвука в исследованных жидкостях по предложенной методике не превышает 15%.

### Выводы

Предложенный универсальный метод на базе кластерной модели позволяет описывать и рассчитывать физические свойства жидкостей с единых позиций.

Проведенные расчеты физических свойств для сжиженных инертных газов и ряда органических жидкостей показали принципиальную возможность применения кластерной модели для прогнозирования физических свойств жидкостей в широком интервале изменения параметров состояния.

Предложенный метод является одним из возможных для прогнозирования физических свойств жидкостей в широкой области параметров состояния.

#### Литература

1. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Ларионов А.Н., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Прогнозирование ИК-спектров кластерных систем // Вестник ВГУ / Серия: Физика, Математика. – Воронеж: ВГУ. 2008. № 1. С. 52–58.
2. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Кластеры в простых и органических жидкостях // Вестник МГТУ / Серия: Естественные науки. – М.: МГТУ. 2008. № 2. С. 16–23.
3. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф., Вервейко М.В., Полянский А.В. Теплоемкость и упругие характеристики одноатомных и органических жидкостей с учетом образования кластера // ТВТ. 2012. Т. 50, № 2. С. 233–239.
4. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Мелихов Ю.Ф., Вервейко М.В., Полянский А.В. Кластерная модель и ИК-спектры жидкостей // Вестник МГТУ / Серия: Естественные науки. – М.: МГТУ. 2011. № 3(42). С. 108–123.
5. Thoen J. Vangeel E., Van Dael W. Sound velocity measurements in liquid argon as a function of Pressure and temperature // Physics. 1969. Vol. 45, № 3. P. 339–356.
6. Gladun C. The specific heat of liquid argon // Cryogenics. 1971. Vol. 11, № 3. P. 205–209.
7. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф. Кроссоверные соотношения для «простых» систем в критической области // ТВТ. 2008. Т. 46, № 1. С. 45–58.
8. Вервейко В.Н., Мельников Г.А., Вервейко М.В., Конорев М.В. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей в рамках кластерной модели // Ультразвук и термодинамические свойства вещества / Материалы II международной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики». – Курск: КГУ. 2010. Т. 37. С. 8–15.
9. Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мельников Г.А., Рыбакова Е.С., Чебров Н.С. Термодинамические свойства углеводородов в рамках кластерной модели // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 20. С. 101–105.
10. Hayward A.T.J. Compressibility equations for liquids: A comparative study // British J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18. P. 965–977.
11. Вервейко В.Н., Мельников Г.А., Вервейко М.В., Игнатенко Н.М. Перспективы построения уравнения состояния жидкости в рамках кластерной модели // Известия Юго-Западного государственного университета / Серия Техника и технологии. – Курск: ЮЗГУ. 2014. № 3. С. 86 – 90.
12. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592 с.
13. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Исследование кластерных систем методами термодинамики // Теплофизические свойства веществ и материалов / Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – М. 2009. С. 174–178.
14. Гиршфельдер Дж., Кертис С., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ., 1961. – 929 с.
15. Махно М.Г. Изучение уравнения состояния и равновесных свойств молекулярных жидкостей. Дис. ... канд. физ. - мат. наук. – Киев: КГУ, 1982. – 186 с.
16. Вервейко В.Н., Мельников Г.А., Вервейко М.В., Рыбакова Е.С. Поглощение ультразвуковых волн в ароматических углеводородах и их галогенозамещенных в рамках кластерной модели // Ультразвук и термодинамические свойства вещества / Материалы IV международной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики». – Курск: КГУ. 2014. Т. 39. С. 13–19.
17. Melnikov G.A., Verveyko V.N., Polyansky A.V.. Thermophysical and Acoustic Liquid Properties in the Framework of the Cluster Theory // Int. J. Thermophys. 2011. № 32. P. 901-911.

#### Сведения об авторах

Вервейко Вячеслав Николаевич. Кандидат физико-математических наук, доцент. Начальник управления научно-исследовательских работ, исполняющий обязанности заведующего кафедрой физики и нанотехнологий. Курский государственный университет. Россия. 305000. г. Курск, Радищева, 33. +7(4712)703642, +7(4712)512352. E-mail: verveykovn@mail.ru.

Вервейко Марина Валентиновна. Кандидат физико-математических наук, доцент. Доцент кафедры физики и нанотехнологий. Курский государственный университет. Россия. 305000. г. Курск, Радищева, 33. +7(4712)703642, +7(4712)512352. E-mail: verveykomv@mail.ru.

Мельников Геннадий Александрович. Кандидат физико-математических наук, доцент. Доцент кафедры общей и прикладной физики, старший научный сотрудник. Юго-Западный государственный университет. Россия. 305040. г. Курск, 50 лет Октября, 94. +7(4712) 504795. E-mail: melnikovga@mail.ru.