

01.1;02.3

Работа образования кластера новой фазы, который находится в однородном внешнем электрическом поле и поле иона вне кластера

© В.А. Власов

Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, Тюмень, Россия
E-mail: vlasov.ikz@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 декабря 2021 г.
В окончательной редакции 28 декабря 2021 г.
Принято к публикации 13 января 2022 г.

В рамках классического термодинамического подхода получено выражение для совместного вклада в работу образования сферического кластера новой фазы со стороны однородного внешнего электрического поля и поля иона, который находится вне кластера. Проведен анализ полученного выражения в случае фазового перехода пар—жидкость.

Ключевые слова: нуклеация, работа образования кластера, электрическое поле, ионы, скорость нуклеации.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.06.52213.19100

Наличие электрического поля является фактором, влияющим на устойчивость метастабильных фаз и скорость нуклеации [1,2]. Поэтому контролируемая нуклеация в электрических полях находит применение в различных технологиях, например в технологии получения наноразмерных частиц [3].

При вычислении работы образования кластера новой фазы в электрическом поле, как правило, рассматривают только два случая. В первом из них считается, что кластер образуется в поле иона [4,5]. Во втором случае считается, что кластер образуется в однородном внешнем поле [6,7]. Однако в природе и технике часто встречаются ситуации, когда при образовании кластера новой фазы ионы и однородное внешнее электрическое поле присутствуют одновременно. В [8] получено выражение для работы образования кластера новой фазы в случае, когда кластер образуется на ионе при наличии однородного внешнего поля. В настоящей работе рассмотрен случай образования кластера новой фазы, который одновременно находится в однородном внешнем поле и поле иона вне кластера. Данный случай важен, поскольку в процессе образования кластера может происходить вытеснение иона на периферию этого кластера [9,10].

Основная задача при вычислении работы образования кластера новой фазы в электрическом поле состоит в вычислении вклада в эту работу со стороны электрического поля. Можно показать [11,12], что общее выражение для вклада в работу образования кластера новой фазы со стороны электрического поля имеет следующий вид:

$$W_{el} = \frac{\epsilon_0}{2} (\epsilon_{old} - \epsilon_{new}) \int_{V_{cl}} \nabla \varphi \cdot \nabla \tilde{\varphi} dV, \quad (1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ_{old} и ϵ_{new} — статическая диэлектрическая проницаемость старой и

новой фазы соответственно, φ и $\tilde{\varphi}$ — электростатический потенциал в отсутствие и в присутствии кластера соответственно. В выражении (1) объемное интегрирование ведется по объему кластера V_{cl} . Далее определим величину W_{el} для рассматриваемого в настоящей работе случая, предполагая для простоты, что кластер новой фазы имеет сферическую форму.

Будем использовать сферическую систему координат, выбрав ее начало в центре сферического кластера (рис. 1). При этом ось z , от которой отчитывается полярный угол θ , направим вдоль напряженности однородного электрического поля в старой фазе E .

В силу принципа суперпозиции потенциал φ можно представить в виде

$$\varphi = \varphi_{field} + \varphi_{ion}, \quad (2)$$

где φ_{field} — электростатический потенциал однородного поля в отсутствие кластера, φ_{ion} — электростатический потенциал поля иона в отсутствие кластера. Потенциал φ_{field} в выбранной системе координат задается как

$$\varphi_{field} = -Er \cos \theta, \quad (3)$$

а потенциал φ_{ion} вне иона задается как

$$\varphi_{ion} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{old}r_p} = \frac{q}{\epsilon_0\epsilon_{old}r_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r}{r_0}\right)^l \times Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega), \quad r < r_0. \quad (4)$$

Здесь r — расстояние от центра кластера до точки наблюдения P ; q — электрический заряд иона; r_p — расстояние от центра иона до точки наблюдения P ; r_0 — расстояние от центра кластера до центра иона; $Y_{lm}(\Omega)$ — сферические функции; $\Omega \equiv \{\theta, \psi\}$ — набор сферических углов радиус-вектора, проведенного от центра кластера

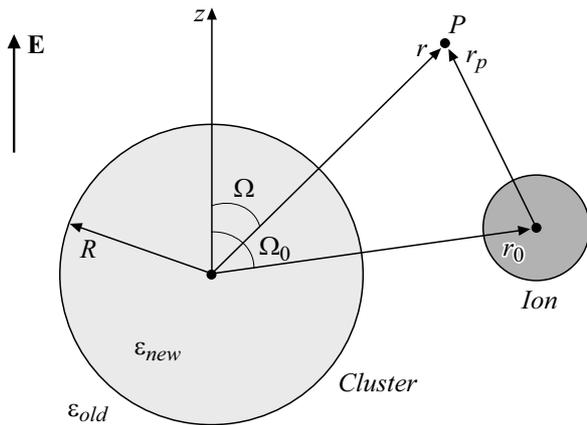


Рис. 1. Геометрия задачи.

до точки наблюдения P (ψ — азимутальный угол); $\Omega_0 \equiv \{\theta_0, \psi_0\}$ — набор сферических углов радиус-вектора, проведенного от центра кластера до центра иона. После подстановки выражений (3) и (4) в (2) получим окончательное выражение для потенциала φ .

Принцип суперпозиции позволяет представить потенциал $\tilde{\varphi}$ как

$$\tilde{\varphi} = \tilde{\varphi}_{field} + \tilde{\varphi}_{ion}, \quad (5)$$

где $\tilde{\varphi}_{field}$ — электростатический потенциал однородного поля в присутствии кластера, $\tilde{\varphi}_{ion}$ — электростатический потенциал иона в присутствии кластера. Можно показать [13], что

$$\tilde{\varphi}_{field} = -\frac{3\varepsilon_{old}}{2\varepsilon_{old} + \varepsilon_{new}} Er \cos \theta, \quad r \leq R, \quad (6)$$

где R — радиус кластера. Кроме того, можно показать [14], что

$$\tilde{\varphi}_{ion} = \frac{q}{\varepsilon_0 r_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{\varepsilon_{old}(l+1) + \varepsilon_{new}l} \left(\frac{r}{r_0}\right)^l \times Y_{lm}^*(\Omega_0) Y_{lm}(\Omega), \quad r \leq R. \quad (7)$$

После подстановки выражений (6) и (7) в (5) получим окончательное выражение для потенциала $\tilde{\varphi}$ внутри кластера.

Учитывая найденные потенциалы φ и $\tilde{\varphi}$, вычислим интеграл в выражении (1). При вычислении этого интеграла учтем, что [15]:

$$r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l Y_{lm}(\Omega) \delta_{l1} \delta_{m0},$$

$$\nabla r^l Y_{lm}(\Omega) = lr^{l-1} \mathbf{Y}_{lm}^{(-1)}(\Omega) + \sqrt{l(l+1)} r^{l-1} \mathbf{Y}_{lm}^{(1)}(\Omega),$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, $\mathbf{Y}_{lm}^{(-1)}(\Omega)$ и $\mathbf{Y}_{lm}^{(1)}(\Omega)$ — шаровые векторы. Кроме того, при вычислении этого

интеграла учтем свойства сферических функций и шаровых векторов [15]. В результате получим следующее выражение:

$$W_{el} = \frac{(\varepsilon_{old} - \varepsilon_{new})q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_{old}R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\varepsilon_{old}(l+1) + \varepsilon_{new}l} \left(\frac{R}{r_0}\right)^{2l+2} + \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{old}(\varepsilon_{old} - \varepsilon_{new})R^3E^2}{2\varepsilon_{old} + \varepsilon_{new}} - \frac{(\varepsilon_{old} - \varepsilon_{new})qR^3E \cos \theta_0}{(2\varepsilon_{old} + \varepsilon_{new})r_0^2}. \quad (8)$$

В отсутствие однородного внешнего электрического поля ($E = 0$) выражение (8) переходит в известное выражение для вклада в работу образования сферического кластера новой фазы со стороны поля иона, находящегося вне кластера [5]. В отсутствие иона ($q = 0$) выражение (8) переходит в известное выражение для вклада в работу образования сферического кластера новой фазы со стороны однородного внешнего электрического поля [6]. Одновременное наличие иона и однородного внешнего электрического поля проявляется в том, что в выражении (8) следует учитывать перекрестное слагаемое, которое зависит от угла θ_0 .

На рис. 2 в качестве примера приведены расчетные зависимости работы образования кластера новой фазы W от радиуса этого кластера R для полярного вещества метанола в случае фазового перехода пар–жидкость. Данные расчетные зависимости были получены с помощью выражения

$$W = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4\pi kT \ln S}{3v} R^3 + W_{el}, \quad (9)$$

где величина W_{el} задается выражением (8). Здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и паром, k — постоянная Больцмана, T — температура, S — пересыщение пара, v — объем, приходящийся на одну молекулу в жидкости.

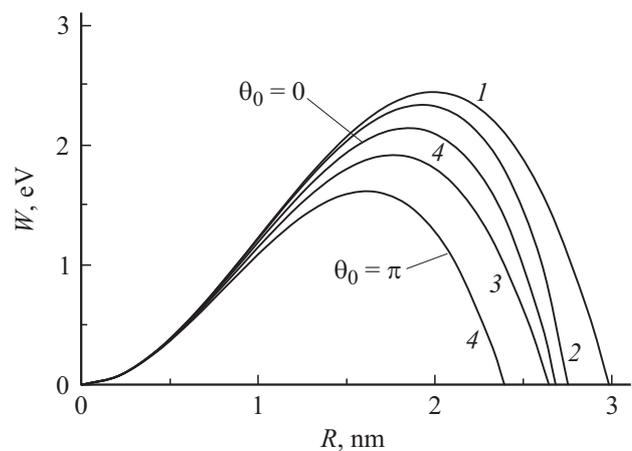


Рис. 2. Зависимости W от R для метанола в случае фазового перехода пар–жидкость при $T = 280$ К, $S = 1.5$ и $r_0 = 3$ нм. 1 — $q = 0$ и $E = 0$ (гомогенная нуклеация), 2 — $q = e$ (e — элементарный электрический заряд) и $E = 0$, 3 — $q = 0$ и $E = 500$ МВ/м, 4 — $q = e$ и $E = 500$ МВ/м.

Из рис. 2 видно, что в случае фазового перехода пар–жидкость наличие электрического поля приводит к уменьшению критического радиуса кластера новой фазы R^* , который определяется из условия $dW(R^*)/dR = 0$, и к уменьшению работы образования кластера новой фазы критического размера $W^* = W(R^*)$. Это в свою очередь приводит к увеличению вероятности появления такого кластера, а значит, и к увеличению скорости нуклеации $J \propto \exp(-W^*/kT)$.

Анализ выражения (9) показывает, что в случае фазового перехода пар–жидкость при наличии однородного внешнего электрического поля и иона, находящегося вне кластера, работа W^* существенным образом зависит от угла θ_0 при фиксированном расстоянии r_0 . Зависимость от угла θ_0 проявляется в том, что в однородном внешнем электрическом поле для положительно заряженного иона работа W^* будет максимальной при $\theta_0 = 0$ и минимальной при $\theta_0 = \pi$ (см. кривые 4 на рис. 2). При этом для отрицательно заряженного иона работа W^* будет максимальной при $\theta_0 = \pi$ и минимальной при $\theta_0 = 0$. Таким образом, в случае положительно заряженного иона вероятность образования кластера новой фазы критического размера будет максимальной при $\theta_0 = \pi$, а в случае отрицательно заряженного иона — при $\theta_0 = 0$.

Финансирование работы

Работа выполнена по госзаданиям № 121041600040-3 и 1021110317891-3-2.4.2 при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Тюменской области (проект № 20-43-720002).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.С. Воробьев, С.П. Малышенко, ТВТ, **48** (6), 1005 (2010). [V.S. Vorob'ev, S.P. Malysenko, High Temp., **48** (6), 957 (2010). DOI: 10.1134/S0018151X10060246].
- [2] L.F. Alexander, N. Radacsi, CrystEngComm, **21** (34), 5014 (2019). DOI: 10.1039/c9ce00755e
- [3] M. Adachi, M. Kusumi, M. Furuta, S. Tsukui, Adv. Powder Technol., **16** (5), 549 (2005). DOI: 10.1163/1568552054969924
- [4] М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы* (Наука, М., 1986), с. 137–143. [M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung* (Steinkopff, Dresden, 1939).].
- [5] Г.В. Аникин, С.Н. Плотников, ЖФХ, **79** (2), 363 (2005). [G.V. Anikin, S.N. Plotnikov, Russ. J. Phys. Chem., **79** (2), 294 (2005).].
- [6] J.O. Isard, Phil. Mag., **35** (3), 817 (1977). DOI: 10.1080/14786437708236010
- [7] V.B. Warshavsky, A.K. Shchekin, Coll. Surf. A, **148** (3), 283 (1999). DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00769-9
- [8] A.K. Shchekin, M.S. Kshevetskiy, V.B. Warshavsky, Coll. Surf. A, **223** (1-3), 277 (2003). DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00201-2
- [9] С.В. Шевкунов, ТВТ, **50** (2), 274 (2012). [S.V. Shevkunov, High Temp., **50** (2), 255 (2012). DOI: 10.1134/S0018151X12020149].
- [10] M. Zhang, F. Han, C. Li, P. Wang, Y. Yang, K. Yu, Chem. Phys., **539**, 110932 (2020). DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110932
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Наука, М., 1982), с. 75–79.
- [12] D. Kashchiev, *Nucleation: basic theory with applications* (Butterworth–Heinemann, Oxford, 2000), p. 315–316.
- [13] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский, *Уравнения математической физики* (Изд-во МГУ, М., 1999), с. 734–737.
- [14] Г.А. Гринберг, *Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений* (Изд-во АН СССР, Л., 1948), с. 188–192.
- [15] Д.А. Варшавович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента* (Наука, Л., 1975), с. 115–148, 183–199.