Тринадцатая Международная научно-техническая конференция
«Оптические методы исследования потоков»
Москва, 29 июня — 3 июля 2015 г.

УДК 536.423, 536.71

И.Х. Умирзаков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА КЛАСТЕРАХ

АННОТАЦИЯ

Показано, что давление в газе и доля конденсата (кластеров) в нем могут быть определены с помощью рэлеевского рассеяния света на кластерах в газе.

РЭЛЕЕЕВСКОЕ РАССЕЯНИЕ, НАНОЧАСТИЦА, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАСТЕРОВ ПО РАЗМЕРАМ, ЖИДКОКАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРА, ДОЛЯ КОНДЕНСАТА

1. ВВЕДЕНИЕ. Часто возникает необходимость измерения давления в недоступных местах, например в верхних слоях атмосферы. В лабораторных условиях использование традиционных методов измерения давления газа может привести к изменению изучаемого процесса, что недопустимо. Поэтому есть необходимость в поиске новых бесконтактных методов определения давления, мало искажающих изучаемые процессы. В настоящей работе предложено использовать для этой цели рэлеевское рассеяние света на кластерах в газе.

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ. Изменение термодинамического потенциала газа при образовании жидкого кластера, имеющего форму сферы и состоящего из n частиц (атомов или молекул) в газе, находящемся в термодинамическом равновесии при постоянных давлении и температуре, равно [1, с.30]

$$\Delta\Phi_L(n,T,p) = -(n-1)\cdot kT\cdot\ln\frac{p}{p_{eL}(T)} + (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L(T)\cdot v_{eL}^{2/3}(T)\cdot(36\pi)^{1/3}, \qquad (1)$$

где σ_L - поверхностное натяжение жидкости, v_{eL} - объем, приходящийся на один атом или молекулу в жидкой фазе, p_{eL} - давление насыщенных паров, k - постоянная Больцмана, p - давление газа, T - абсолютная температура. $\Delta\Phi_L(n,T,p)$ равно работе образования кластера. Выше мы использовали известное жидкокапельное приближение, согласно чего плотность и поверхностное натяжение в жидком кластере не меняются от середины кластера до его края, они равны плотности и поверхностному натяжению макроскопической жидкости.

Согласно принципа Больцмана [1,2] вероятность образования кластера из n частиц пропорциональна

$$\exp(-\Delta\Phi_L(n,T,p)/kT). \qquad (2)$$

Функция распределения кластеров по размерам (по числу атомов или молекул в нем) $f(n,T,p)$, равная числу кластеров данного размера в единице объема, пропорциональна этой вероятности [1]

$$f(n,T,p) = a(T,p)\cdot\exp(-\Delta\Phi_L(n,T,p)/kT), \qquad (3)$$

где $a(T,p)$ - коэффициент пропорциональности.

Среднее значение величины A, зависящей от n, определяется из

$$<A> = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\max}} A\cdot\exp[(n-1)\cdot\ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L v_{eL}^{2/3}(36\pi)^{1/3}/kT]}{\sum_{n=1}^{n_{\max}} \exp[(n-1)\cdot\ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L v_{eL}^{2/3}(36\pi)^{1/3}/kT]}, \qquad (4)$$

где $n_{\max} = \infty$ для пара (газа): а) на линии насыщения; б) на горизонтальной линии сосуществования жидкости и пара в плоскости (давление, плотность); и в) для ненасыщенного пара при $T < T_c$, т.е. для устойчивого газа при температурах ниже критической. Для метастабильного (перегретого) пара $n_{\max}$ должно быть конечным, в противном случае все суммы расходятся, поскольку пересыщение p/p_{eL} больше единицы: $p/p_{eL} > 1$. Должно выполняться неравенство $n_{\max} \le n_c$, где критический размер кластера определяется из

$$n_c = \left(2\cdot\sigma_L\cdot v_{eL}^{2/3}\cdot(36\pi)^{1/3}/3kT\ln(p/p_e)\right)^3, \qquad (5)$$

так как при появлении сверхкритических кластеров с $n > n_c$, метастабильный пар не может существовать, поскольку эти кластеры могут быстро вырастать, уменьшая давление в паре до его равновесного значения, и пар станет насыщенным (или ненасыщенным) и устойчивым [1,2].

Доля (массовая) конденсата – вещества, находящегося в кластерах, состоящих из двух и более атомов и молекул, равна

$$\frac{\sum_{n=2}^{n_{\max}} n\cdot\exp[(n-1)\cdot\ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L v_{eL}^{2/3}(36\pi)^{1/3}/kT]}{\sum_{n=1}^{n_{\max}} n\cdot\exp[(n-1)\cdot\ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L v_{eL}^{2/3}(36\pi)^{1/3}/kT]}, \qquad (6)$$

соответственно доля мономеров (n=1) – атомов или молекул, не находящихся в связанном состоянии в кластерах, равна

$$\left[\sum_{n=1}^{n_{\max}} n\cdot\exp[(n-1)\cdot\ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot\sigma_L v_{eL}^{2/3}(36\pi)^{1/3}/kT]\right]^{-1}. \qquad (7)$$

Для анализа уравнений, содержащих суммы, в них удобно от сумм перейти к интегралам, и после проведения анализа обратно перейти к суммам. Например, после перехода от сумм к интегралам уравнение (4) приобретает вид

$$< A > = \frac{\int_1^{n_{\max}} A \cdot \exp[(x-1)\cdot \ln(p/p_{eL}) - (x^{2/3}-1)\cdot \sigma_L v_{eL}^{2/3} (36\pi)^{1/3}/kT] dx}{\int_1^{n_{\max}} \exp[(x-1)\cdot \ln(p/p_{eL}) - (x^{2/3}-1)\cdot \sigma_L v_{eL}^{2/3} (36\pi)^{1/3}/kT] dx}. \tag{8}$$

Для конкретных вычислений можно использовать интегралы, но надо учесть, что при этом теряется точность, так как интегралы приближенно равны соответствующим суммам.

При рэлеевском рассеянии интенсивность $I_{1\lambda}$ рассеянного на угол θ света (с начальной интенсивностью $I_{0\lambda}$ и длиной волны λ) на сферической частице радиуса r при $\lambda >> r$ равна

$$I_{1\lambda} = I_{0\lambda} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2R^2} \cdot \left(\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2}\right)^2 \cdot r^6,$$

где R - расстояние от частицы до регистратора рассеянного излучения, η - показатель преломления вещества, из чего состоит частица (кластер) [3-6]. Интенсивность I_λ рассеянного света от всех сферических кластеров, находящихся в малом объеме δV на расстоянии R от регистратора излучения, равна

$$I_\lambda = \delta V \cdot I_{0\lambda} \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2R^2} \cdot \left(\frac{\eta^2-1}{\eta^2+2}\right)^2 \left(\frac{3v_{eL}}{4\pi}\right)^2 \sum_{n=1}^{n_{\max}} n^2 \cdot f(n,T,p), \tag{9}$$

поскольку радиус r сферического жидкого кластера размера n равен $r = (3v_{eL}/4\pi)^{1/3} \cdot n^{1/3}$.

Общее число мономеров (атомов или молекул) в единице объема равно $\sum_{n=1}^{n_{\max}} n \cdot f(n,T,p)$. Оно, очевидно, равно обратной величине $1/v$ объема v, приходящегося на один мономер, $v = V/N$, где N - общее число мономеров, V - объем сосуда, где находится газ, если газ находится в термодинамическом равновесии в этом объеме. Очевидно, что общее число мономеров в единице объема равно числовой плотности, равной отношению массовой плотности ρ к массе мономера m: $1/v = \rho/m$. Эта плотность в общем случае может зависеть от координат точки, где изучается состояние газа. Имеем

$$\rho/m = \sum_{n=1}^{n_{\max}} n \cdot f(n,T,p). \tag{10}$$

Из (9) и (10) с учетом (1) и (3) имеем

$$\frac{m \cdot I_\lambda}{\rho \cdot I_{0\lambda}} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{1+\cos^2\theta}{2R^2} \cdot \left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\right)^2 (3v_{eL}/4\pi)^2 \times$$
$$\times \frac{\sum_{n=1}^{n_{\max}} n^2 \cdot \exp[(n-1)\cdot \ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot \sigma_L v_{eL}^{2/3} (36\pi)^{1/3}/kT]}{\sum_{n=1}^{n_{\max}} n \cdot \exp[(n-1)\cdot \ln(p/p_{eL}) - (n^{2/3}-1)\cdot \sigma_L v_{eL}^{2/3} (36\pi)^{1/3}/kT]}. \tag{11}$$

С помощью соотношения (11) можно определить давление газа через полученное из эксперимента отношение $I_\lambda/\rho I_{0\lambda}$, если известны температура T и величины σ_L, v_{eL}, p_{eL} при этой температуре.

Определив из (11) давление, можно вычислить среднее по распределению кластеров в газе от любой величины A, зависящей от числа частиц в кластере, по формуле (4) или (8).

Для сферических наночастиц - кластеров, находящихся в твердом состоянии, все вышеизложенное остается в силе, только во всех формулах надо заменить σ_L, v_{eL} и p_{eL}, соответственно на поверхностное натяжение твердого тела (кристалла) σ_S, объем, приходящийся на один атом или молекулу в твердом теле, находящемся в равновесии с газом над ним, v_{eS}, и равновесное давление сублимации p_{eS} газа над твердой горизонтальной поверхностью.

Очевидно, что предложенный в настоящей работе метод применим только в тех случаях, когда в газе имеется достаточное количество кластеров с $n \geq 2$, чтобы можно было измерить интенсивность света, рассеянного на них.

Полученные результаты могут быть использованы для определения локального давления в газе в случаях, когда: а) плотность газа меняется в пространстве, но не меняется со временем, например в стационарных струях; б) плотность газа медленно меняется во времени, оставаясь однородным в пространстве; в) плотность меняется в пространстве и медленно зависит от времени (например, импульсные струи), если в газе установлено локальное термодинамическое равновесие и равновесие по распределению кластеров в случае а) и эти равновесия успевают установиться в случаях б) и в).

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Показано, что давление в газе и доля конденсата в нем могут быть определены с помощью рэлеевского рассеяния света на кластерах в газе. Получены формулы для определения давления газа и доли конденсата из данных по рэлеевскому рассеянию света на кластерах в газе.

4. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Фольмер М**. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 201с.

2. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. М.: Наука. 1976. Том 5. Часть 1. 583 с.

3. **Seinfeld J. H., Pandis S. N.** Atmospheric Chemistry and Physics. 2nd edition. New Jersey, John Wiley and Sons. Chapter 15.1.1. 2006. 1232 p.

4.**Cox A.J**. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. // American Journal of physics, 2002. V. 60. P. 624-627.

5. **Хюлст Г.** Рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1961. 373 с.

6.**Chakraborti S.** Verification of the Rayleigh scattering cross section. // American Journal of physics, 2007. V. 75. Issue 9. P. 824-826.

I. H. Umirzakov

Institute of Thermophysics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia

DETERMINATION OF PRESSURE OF GAS USING RAYLEIGH SCATTERING BY CLUSTERS

It is shown that the pressure of gas and the fraction of condensate (clusters) in gas can be determined using Rayleigh scattering of light by clusters in gas.

RAYLEIGH SCATTERING, NANOPARTICLE, SIZE DISTRIBUTION FUNCTION OF CLUSTERS, LIQUID DROP MODEL OF CLUSTER, FRACTION OF CONDENSATE