Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Сравнение новой теории нуклеации с экспериментальными данными, *Матем. заметки*, 2008, том 84, выпуск 1, 149–152

DOI: <https://doi.org/10.4213/mzm5199>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 52.23.180.231

26 апреля 2023 г., 18:21:47

Сравнение новой теории нуклеации с экспериментальными данными

В. П. Маслов

В задаче термодинамики есть большой параметр – число частиц. Кроме того, имеется другой большой параметр объем V . Мы рассматриваем удельный объем $V_{уд} = V/N$. Объем V имеет 3-мерную размерность.

Термодинамическая наука также рассматривает 2-мерную поверхность с большим параметром – числом частиц $N^{2/3}$ и удельную поверхность $S/N^{2/3}$, где S – площадь поверхности. Очевидно, что между этими двумя целыми размерностями есть и другие нецелые размерности, которые получаются, когда удельный объем стремится к нулю.

Иначе говоря, когда объем V есть утолщенная поверхность, толщина которой $D \approx N^{\alpha-1/3}$ при $\alpha < 1/3$ стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, при $\alpha = 0$ получается поверхность S . Величина α определяет промежуточную размерность между размерностью 3 и 2. Если речь идет о газе, то реально она может быть определена нанопорами в веществе и их объемом.

Максимальное число частиц в перенасыщенном газе (паре) в 3-мерном объеме определяется из распределения типа Бозе–Эйнштейна. Для 2-мерного случая поверхности оно равно бесконечности.

Однако для промежуточной размерности, определенной нанопорами, оно конечно и стремится к бесконечности при размерности, стремящейся к 2. Если газ перенасыщенный при фиксированной достаточно низкой температуре, то его минимальная сжимаемость $Z = PV/kTN \cong 0.53$, P – давление, T – температура, k – константа Больцмана. Однако при этом может образовываться жидкость с нанопузырями, и размерность может резко упасть при увеличении давления, а следовательно, может упасть сжимаемость. (Сжимаемость 2-мерной задачи идеального газа с распределением типа Бозе–Эйнштейна равна нулю.)

Рассмотрим вначале графики на рис. 1 и 2 (для аргона; давление приведено в паскалях, температура в кельвинах).

Рис. 1

Если пар насыщенный, то при низкой температуре, как правило, число кластеров (димеров, тримеров) велико. Это уменьшает общее число частиц в объеме и увеличивает

Автор предоставил более развернутый вариант статьи для английского перевода.

Рис. 2

химпотенциал, а значит, увеличивается сжимаемость. При увеличении температуры число кластеров уменьшается, и при некоторой температуре димеров становится меньше 7% (критерий Кало). Тогда сжимаемость может упасть до 0.53.

Но в силу того, что насыщенный газ находится в равновесии с жидкостью, которая содержит нанопузырьки, размерность после этого может достаточно резко упасть и сжимаемость (для аргона, например) уменьшится до 0.25.

Таким образом, образование наноструктур в другой фазе (жидкости) играет существенную роль, как и образование кластеров в газе. Будем в дальнейшем называть такое образование наножидкостью размерности $2 < q < 3$, отвечающей величине сжимаемости.

Следовательно, изменение размерности, которое происходит почти скачкообразно (см. графики на рис. 1, 2 и 3), может вызвать возникновение ударной волны в жидкости. Это наблюдается, в частности, на атомных станциях, когда жидкость, протекая между твелями (тепловыделяющими элементами), превращается в пар, вращающий лопасти, размерность меняется периодически, и ударные волны разрушают конструкцию.

Теперь перейдем к случаю постоянной температуры (рис. 3; $T_r = T/T_c$, и $P_r = P/P_c$ – приведенные температура и давление соответственно [1]).

Рассмотрим предварительно 3-мерную задачу

$$\Delta U_n + \lambda_n U_n = 0 \quad (1)$$

в объеме V с условиями Дирихле на δV . В силу теоремы Куранта (правило Вейля) число собственных значений задачи при

$$\lambda_n \leq E,$$

где $E \rightarrow \infty$, с учетом кратностей асимптотически приближается к фазовому объему $\sqrt{E^3} V$. Можно однако фиксировать E , а V стремиться к бесконечности. Тогда можно считать, что вместо E к бесконечности стремится $V^{2/3}$. А значит, во всех формулах типа Бозе–Эйнштейна в [2], [3] полагать $b^{-1} \simeq V^{2/d}/kT$, где T – температура, k – константа Больцмана, d – размерность.

Чтобы число b в [2], [3] было безразмерно, введем еще a – эффективный радиус молекулы газа (см. ниже). Тогда

$$b = \left(\frac{V}{a^3} \right)^{-2/d} \frac{E_0}{kT}, \quad (2)$$

где E_0 определено в [2], [3].

Рис. 3

Предположим, что число частиц N задано. Тогда давление P в 3-мерном случае равно

$$P = \frac{1}{N} \int \frac{p^2/2m}{\exp\left\{\frac{a^2}{V^{2/3}} \frac{E_0}{kT} \frac{p^2}{2m} - \frac{\mu}{kT}\right\} - 1} dp_1 dp_2 dp_3, \quad (3)$$

$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$, μ – химпотенциал, $\mu \leq 0$. Если $N = N_0$ – число частиц перенасыщенного газа ($\mu = 0$), то $P = \text{const} \cdot V^{-5/3}$.

При увеличении объема отрицательный химпотенциал μ уменьшается (увеличивается по абсолютной величине). Значение химпотенциала определяется при фиксированной температуре и фиксированном числе частиц N из формулы

$$\int \frac{\sqrt{\xi} d\xi}{\exp\{\xi - \mu/kT\} - 1} = \text{Li}_{3/2} \exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} = \frac{Na^3 E_0^{3/2}}{V(kT)^{3/2}} \text{const}. \quad (4)$$

Однако если объем сильно уменьшается, то газ перестает быть идеальным, и нужно учесть одетый потенциал.

Для этого рассмотрим притяжение вида потенциала Ленард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right\}, \quad r \geq a, \quad \Phi(r) = 0, \quad r \leq a, \quad (5)$$

где ε и a – постоянные, имеющие размерность энергии и длины соответственно;

$$r^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2, \quad i \neq j,$$

x_i, y_i, z_i – координаты i -й частицы. Длина a есть эффективный поперечник частицы; при $r = a$ имеем $\Phi(a) = 0$. Величина ε определяет глубину потенциальной ямы $\Phi(r)$ и, следовательно, характеризует интенсивность межмолекулярных сил.

Напишем уравнение для одетого потенциала [3]

$$U(x) = \int \Phi(x - \xi) \text{Li}_{3/2}(e^{-bU(\xi)}) d\xi. \quad (6)$$

Здесь $\Phi(x - \xi)$ – потенциал (5), а $\text{Li}_{3/2}$ – полилогарифм. Его можно переписать, поставив вместо ядра интегрального оператора псевдодифференциальный оператор $\tilde{\Phi}(ia\partial/\partial x)$, где $\tilde{\Phi}$ – преобразование Фурье от потенциала взаимодействия.

В первом приближении при $a \rightarrow 0$ из соотношения

$$C = \tilde{\Phi}(0) \text{Li}_{3/2}(e^{-bC}), \quad \tilde{\Phi}(0) = \int_a^\infty \Phi(r) dx dy dz, \quad (7)$$

где $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, может быть определена константа C .

При $a^3/V \ll 1$ (V – объем) можно полагать, что интеграл (7) берется по отрицательной части потенциала (5). Если $a^3 N \ll V$ (где N – число частиц), то взаимодействием можно пренебречь.

Если его учесть, но считать достаточно малым, то в соотношении (3) возникает дополнительная добавка к химпотенциалу, равная $-C$.

Если положить

$$V(\lambda) = \int_{H(q,p) \leq \lambda} dq dp$$

в трехмерном пространстве, где $H(p, q)$ – гамильтониан, и $V'(\lambda)$ – достаточно гладкая функция, то средняя энергия перенасыщенного газа по-прежнему будет пропорциональна $1/b$.

Если же предположить, что взаимодействие включается лишь при энергии меньшей, чем глубина ε потенциальной ямы (5), мы можем воспользоваться приведенной выше формулой для давления с учетом этого “скачка”. При определенных соотношениях на C , $\mu(V, T)$, T и ε возникнут два горба типа зависимости давления от объема в формуле Ван-дер-Ваальса, которая в равновесном состоянии определяет грубый фазовый переход из газообразного состояния в жидкое.

Выражаю глубокую благодарность академику А. К. Реброву и профессору Б. В. Егорову за предоставление экспериментальных данных.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] *Compressibility factor (gases)*, http://en.citizendium.org/wiki/Compressibility_factor. [2] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:5 (2008), 787–791. [3] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83**:6 (2008), 864–879.

В. П. Маслов

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
E-mail: v.p.maslov@mail.ru

Поступило
01.06.2008