Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Учет взаимодействия частиц в новой концепции теории нуклеации, *ТМФ*, 2008, том 156, номер 2, 303–304

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6249>

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: 3.91.87.62

26 апреля 2023 г., 11:57:07

© 2008 г.

В. П. Маслов*

УЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ В НОВОЙ КОНЦЕПЦИИ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

Учет взаимодействия частиц в новой теории нуклеации приводит к фазовому переходу, возникающему в теории Ван-дер-Ваальса.

Ключевые слова: нуклеация, сжимаемость, идеальный газ, фрактальная размерность.

Рассмотрим притяжение, описываемое потенциалом Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\}, \quad r \geq a; \quad \Phi(r) = 0, \quad r \leq a, \quad (1)$$

где ε и a – постоянные, имеющие размерность энергии и длины соответственно; $r^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$, $i \neq j$, x_i, y_i, z_i – координаты i -й частицы. Длина a есть эффективный радиус частицы, при $r = a$ имеем $\Phi(a) = 0$. Величина ε определяет глубину потенциальной ямы $\Phi(r)$ и, следовательно, характеризует интенсивность межмолекулярных сил. Запишем уравнение для одетого потенциала [1]:

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

где $\Phi(x - \xi)$ – потенциал (1), а $\text{Li}_{3/2}$ – полилогарифм. Его можно переписать, подставив 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

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

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

При $a^3/V \ll 1$, где V – объем, можно полагать, что интеграл (3) берется по отрицательной части потенциала (1). Если $a^3 N \ll V$, где N – число частиц, то взаимодействием можно пренебречь. Если же его учитывать, то в выражении для химического потенциала возникает добавка, равная $-C$.

Если предположить, что взаимодействие включается лишь при энергии, меньшей, чем глубина ε потенциальной ямы (1), мы можем воспользоваться формулой для

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

давления с учетом этого “скачка”. При определенных соотношениях на C , $\mu(V, T)$, T и ε возникает формула, аналогичная формуле Ван-дер-Ваальса зависимости давления от объема, которая в равновесном состоянии определяет фазовый переход из газообразного состояния в жидкое.

Формула (6) из работы [2], хотя по виду совпадает с распределением Бозе–Эйнштейна, на деле имеет другой смысл. Явление, описанное в [2], похоже на бозе-конденсат: есть, как указывалось в [2], фазовый переход 1-го рода, но это переход, как правило, не в жидкость, поступательная энергия которой очень мала, а в димеры (склеенную пару [3]), и, значит, число частиц (димеров и одиночных частиц) становится меньше, что приводит к возрастанию химического потенциала. Это полностью объясняет известные графики для сжимаемости газов [4], [5]. Теория объясняет также тот факт, что вода в нанотрубке замерзает лишь при нескольких градусах Кельвина, причем температура замерзания зависит от толщины нанотрубки: чем уже трубка, тем ниже температура замерзания.

В задаче термодинамики есть большой параметр – число частиц. Кроме того, имеется другой большой параметр – объем V . Мы рассматриваем удельный объем $V_{\text{уд}} = V/N$. Объем V имеет размерность 3. Термодинамика также рассматривает двумерную 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 фрактальные 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 (фрактальную) размерность между 3 и 2. Если речь идет о газе, то реально она может быть определена наличием нанопор в веществе и их объемом.

Максимальное число частиц в перенасыщенном газе (паре) в трехмерном объеме определяется из распределения типа Бозе–Эйнштейна. Для случая двумерной поверхности оно равно бесконечности. Однако для промежуточной размерности, определенной наличием нанопор, оно конечно и стремится к бесконечности при размерности, стремящейся к 2. Если газ перенасыщенный при фиксированной достаточно низкой температуре, то может образовываться жидкость с нанопузырями, и размерность может резко упасть при увеличении давления, а следовательно, может упасть сжимаемость.

Список литературы

- [1] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **83:6** (2008), 864–879.
- [2] В. П. Маслов, *ТМФ*, **156:1** (2008), 159–160.
- [3] В. П. Маслов, *ТМФ*, **125:2** (2000), 297–314.
- [4] А. И. Бурштейн, *Молекулярная физика*, Наука, Новосибирск, 1986.
- [5] Citizendium, “Compressibility factor (gases)”,
[http://en.citizendium.org/wiki/Compressibility_factor_\(gases\)](http://en.citizendium.org/wiki/Compressibility_factor_(gases)).