САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Подгузова Татьяна Сергеевна

УЧЕТ ПЕРЕКРЫТИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ НА ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦАХ

Специальность 01.04.02 - теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

А.К. Щекин

Санкт-Петербург

Содержание

Введение
Глава 1. Термодинамика тонкой жидкой пленки вокруг равномерно заряженной частицы 20
§ 1.1. Условия механического и химического равновесия тонкой жидкой пленки в
центральном электрическом поле 20
§ 1.2. Различные аппроксимации расклинивающего давления
§ 1.3. Пороговые значения давления насыщенного пара для различных моделей изотерм
расклинивающего давления
§ 1.4. Активационный барьер нуклеации на равномерно заряженных частицах 52
Глава 2. Общие соотношения термодинамики тонкой жидкой пленки произвольной
осесимметричной формы на сферической частице с локализованным зарядом вблизи
поверхности
§ 2.1. Постановка задачи и вывод нелинейного дифференциального уравнения для
профиля пленки конденсата, формирующейся под действие нецентрального поля
электрического заряда частицы 54
§ 2.2. Химический потенциал конденсата молекул несферической капли и работа
образования такой капли 59
Глава 3. Соотношения термодинамики тонкой жидкой пленки на сферической частице с
адсорбированным или абсорбированным ионом при малых отклонениях формы пленки от
сферичности
§ 3.1. Решение линеаризованной задачи о распределении электрического потенциала 63
§ 3.2. Выражения для химического потенциала конденсата, профиля и работы образования
капли в условиях малого отклонения от сферичности формы капли 68
§ 3.3. Исследование влияния на профиль пленки, химический потенциал молекул
конденсата в пленке и активационный барьер нуклеации различных параметров системы74
Заключение
Список литературы

Введение

Формирование аэрозолей – жидких пленок конденсата на заряженных нерастворимых твердых частицах – широко распространенное в природе и технике явление. Данные аэрозоли оказывают существенное влияние на многие нуклеационные и конденсационные процессы, происходящие в атмосфере, на распространение и рассеяние электромагнитного излучения, что важно для радиационного баланса атмосферы Земли. Твердые частицы, на которых происходит конденсация пара при фазовом переходе первого рода (будем называть их также ядрами конденсации), различаются по своей нуклеационной активности, то есть по способности инициировать интенсивное образование зародышей новой фазы Термодинамически В виде капель. можно характеризовать нуклеационную активность ядер конденсации через величины критических значений химического потенциала и пересыщения вещества метастабильной фазы, при которых начинается интенсивный процесс гетерогенной нуклеации на таких ядрах. Чем ниже критические значения по сравнению с соответствующими значениями для гомогенной нуклеации, тем выше нуклеационная активность ядер конденсации. Критические значения пересыщения метастабильной фазы при гетерогенной нуклеации, как правило, близки К пороговому значению, определяющему начало безбарьерной нуклеации (т.е., определяющему порог неустойчивости системы относительно гетерогенной нуклеации). Таким образом, нахождение порогового значения пересыщения метастабильной фазы для нуклеации на ядрах конденсации

заданного типа дает ответ на вопрос и о нуклеационной активности этих ядер. Рассматривая ядра полностью или частично смачиваемые в отсутствие электрического заряда, будем иметь в виду ядра с однородной поверхностью. При электрического наличии заряда частично смачиваемые И даже гидрофобные конденсации становятся эффективными ядра центрами нуклеации, но их нуклеационная активность будет, конечно, ниже, чем для ядер со смачиваемой поверхностью.

Описание стадии образования и роста жидкой пленки на малых твердых частицах само по себе является фундаментальной проблемой физики фазовых переходов первого рода и межфазных явлений, и исследования в этой области продолжаются уже на протяжении многих лет. Обычно при описании явления формирования жидкой пленки на заряженном ядре конденсации предполагается, электрический заряд равномерно ЧТО распределен ПО поверхности или находится в центре ядра. Именно в рамках такого рассмотрения были получены классические результаты для нуклеации. Существует два основных подхода к термодинамике нуклеации заряженных частиц, имеющей более чем вековую историю. Первый был предложен Дж.Дж. Томсоном, второй – М. Фольмером и Н. Флетчером. Дж.Дж. Томсон [1,2] исследовал ион-индуцированную нуклеацию и, соответственно, рассматривал нуклеацию на заряженной частице как процесс формирования сферической жидкой капли в сферически-симметричном электрическом поле частицы, концентрической с каплей. Фольмер [3] и, позже, Флетчер [4] разработали

подход к теории нуклеации для частично-смачиваемой твердой поверхности (плоской или сферической), заключающийся в рассмотрении образования сидячей капли, имеющей контактный угол с поверхностью.

Известное уравнение Дж.Дж. Томсона для давления *р^в* пересыщенного пара заряженной сферической капли радиусом *R* может быть записано как [1,5]

$$k_{B}T\rho^{\alpha}\ln\frac{p^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{q^{2}}{8\pi R^{4}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right).$$
(0.1)

Здесь p_{∞}^{β} – давление пересыщенного пара при плоской границе раздела, индексы α и β относятся соответственно к жидкой и газовой фазе, $k_{\rm B}$ постоянная Больцмана, Т – абсолютная температура капли и пара, ρ – молекулярная плотность, $\sigma^{\alpha\beta}$ – поверхностное натяжение капли на границе жидкость-пар, q – заряд частицы, ε – диэлектрическая проницаемость. В рамках макроскопического подхода величины $\sigma^{\alpha\beta}$, ρ^{α} , ε^{α} и ε^{β} считаются не зависимыми от радиуса образовавшейся капли и заряда частицы, так же предполагается, что в капле достигаются свойства объемной фазы жидкости. формуле Дж.Дж. Томсона кривая зависимости химического Согласно потенциала молекул конденсата в сферической пленке от ее радиуса имеет максимум при некоторой толщине пленки. Эта толщина и значение самого максимума не зависят от пересыщения пара; значение максимума определяет пороговое значение химического потенциала или пересыщения пара, выше которого образование пленки из пара на ядре конденсации протекает безбарьерно. Растущая ветвь кривой химического потенциала (в области малых

значений радиуса) соответствует устойчивым пленкам, обволакивающим частицу. Такие пленки с течением времени сохраняют свой размер. Убывающая ветвь кривой химического потенциала (в области больших значений радиуса) соответствует неустойчивым пленкам при заданном значении пересыщения пара. При нарушении равновесия такие пленки неограниченно растут или утончаются до устойчивых толщин. Подход, основанный на уравнении (0.1), предсказывает уменьшение критического пересыщения пара в присутствии электрического заряда и возможность безбарьерной нуклеации при достижении порогового значения пересыщения, но не описывает зависимость критического пересыщения пара от знака заряда и характеристик ядра конденсации, таких как его размер и степень смачиваемости.

Дальнейшее развитие теории, описывающей влияние знака заряда в ион-индуцированной термодинамике нуклеации С ионом В центре зарождающейся капли, было представлено в серии работ [6-15]. В них в рамках метода разделяющих поверхностей Гиббса рассматривались поправки на кривизну и наличие центрального электрического заряда к величинам $\sigma^{\alpha\beta}$, ρ^{α} и ε^α. За счет нелинейности избыточной поверхностной поляризации (связанной со скачком электрического потенциала на поверхности капли) для малых капель в сильном поле иона, в уравнении, обобщающем уравнение Дж.Дж. Томсона (0.1), появилось дополнительное слагаемое. Оно было кубическим по заряду, и, соответственно, учитывало эффект знакового предпочтения для Аналогичное слагаемое позднее было получено заряда иона. методом

функционала плотности [16]. Однако модифицированная на случай немолекулярных ядер конденсации теория ион-индуцированной нуклеации попрежнему не могла описать зависимость критического пересыщения пара от размера и поверхностных свойств ядра конденсации.

Зарождение капли на незаряженной смачиваемой нерастворимой частице, размер которой значительно превышает молекулярный, начинается с формирования тонкой жидкой пленки, обволакивающей частицу. Эта пленка неоднородна даже в своей центральной части из-за перекрытия поверхностных слоев пленки с частицей и паром. На рис. 0.1 эта неоднородность показана для квазиплоского элемента пленки.



Рис. 0.1. Квазиплоский элемент жидкой пленки: поверхностные слои без перекрытия (a) с перекрытием (б).

Перекрытие поверхностных слоев приводит к возникновению расклинивающего давления П в тонкой жидкой пленке, которое может быть определено для сферической жидкой пленки с внутренним и внешним радиусами *R_n* и *R* как [17]

$$\Pi \equiv p_{\rm N}(R_n, h) - p^{\alpha} , \qquad (0.2)$$

где p_N – нормальная компонента тензора давления пленки, $h = R - R_n$ – толщина пленки, p^a – давление в объемной жидкой фазе при тех же значениях химического потенциала конденсата, что и в пленке. Подчеркнем, что для сферического случая расклинивающее давление, определенное нормальной компонентой тензора давления в пленке у поверхности ядра, берется равным расклинивающему давлению в равномерной по толщине плоской пленке, толщина которой равна локальной толщине пленки, покрывающей ядро, в данной точке. Конкретный вид изотермы расклинивающего давления определяется характеристиками границ пленки, веществом внутри нее и ее толщиной [18-20]. Соответствующее уравнение для давления насыщенного пара p^a над сферической жидкой каплей радиуса R (радиус нерастворимого ядра R_n) с учетом расклинивающего давления может быть записано как [21-23]

$$k_B T \rho^{\alpha} \ln \frac{p^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{R_n^2}{R^2} \Pi.$$
 (0.3)

Первая попытка объединить идеи ион-индуцированной и гетерогенной нуклеации на смачиваемых нерастворимых частицах в термодинамики нуклеации заряженных нерастворимых частицах была сделана в 1996 году [24]. Аналогичный подход был также развит Митровичем в 2006 году [25].

В последние несколько десятилетий в области исследований гетерогенной нуклеации широко применяются методы численного моделирования [26-31] и метод функционала плотности [16,32-34]. Так же следует отметить, что данная область исследований развивается и в плане

эксперимента. Очередной этап проявления интереса к задачам нуклеации на нерастворимых частицах был стимулирован появлением в начале 2000-х годов ряда независимых экспериментальных работ [35-45], представивших новые данные по нуклеации на наноразмерных заряженных и нейтральных ядрах конденсации с различными поверхностными характеристиками. Эти данные зависимости критических пересыщений свидетельствуют 0 пара при интенсивной нуклеации на наноразмерных заряженных и нейтральных ядрах конденсации от величины и знака заряда, размера и смачиваемости поверхности исследуемых частиц. Эксперименты проводились на различных частицах, таких как WO_x , SiO₂, Ag, NaCl, (NH₄)₂SO₄ и других, с диаметром от 1 до 24 нанометров. На рис. 0.2 и 0.3 представлены экспериментальные результаты из работ [43,44].

Из рис. 0.2 видно, что значения критического пересыщения на заряженных ядрах существенно ниже, чем на нейтральных, и при малых размерах (9-12 нанометров) ядер нуклеационная активность отрицательно заряженных ядер, при прочих равных условиях, выше, чем на положительных. На ядрах бо́льших размеров эффект знакового предпочтения становится несущественным.



Рис. 0.2. Критическое пересыщение водяного пара на частицах SiO₂ как функция радиуса частицы при разных знаках заряда ядра [43].



Рис. 0.3. Критическое пересыщение пара n-пропанола как функции радиуса частицы при разных знаках заряда ядра [44].

К аналогичным результатам можно прийти и при рассмотрении критических пересыщений при нуклеации п-пропанола на меньших ядрах конденсации, показанных на рис. 0.3. Видим, что эффект знакового предпочтения быстрее спадает с увеличением размера ядра конденсации на рис. 0.3, чем на рис. 0.2, однако, знак предпочтительного заряда тот же – отрицательный (заметим, что в случае воды он совпадает со знаковым предпочтением в теории и эксперименте для ион-индуцированной нуклеации, а в случае п-пропанола – противоположен ранее известным данным [12]).

На рис. 0.2 и 0.3 помимо экспериментальных точек представлены теоретические кривые. Авторы работы сравнили получившиеся экспериментальные зависимости с данными, которые даются классическим уравнением Дж.Дж. Томсона (на рис. 0.3 это уравнение Кельвина) и теорией Н.

Флетчера, а так же подходом, комбинирующий ион-индуцированную и гетерогенную нуклеацию.

Несколько лет назад в ряде экспериментальных и теоретических работ [43-46] были подняты вопросы о роли локального расположения заряда на поверхности частицы и связанного с этим отклонения формы образующейся жидкой ОТ сферической. Будучи примененной к равномерно пленки заряженным частицам, размер которых заметно больше размера иона, формула Дж.Дж. Томсона предсказывает, что радиус пленки, соответствующий максимуму на кривой химического потенциала, а также радиусы устойчивых пленок могут быть меньше радиуса самой заряженной частицы, даже наноразмерной. Это порождает сомнение в полном смачивании наночастицы конденсатом в данном случае. С другой стороны, при локализации иона на поверхности частицы, его осесимметричное электрическое поле искажает сферическую форму конденсирующейся пленки, вызывая 3a счет максвелловских натяжений притекание жидкости в пленке к иону. Наличие смачивания и существование расклинивающего давления в тонкой пленке может смягчить этот эффект.

Целью данной диссертационной работы является разработка детальной термодинамической модели формирования тонкой жидкой пленки на нерастворимом равномерно и неравномерно заряженном ядре конденсации, которая бы учитывала совместное влияние на этот процесс таких факторов, как электрическое поле, создаваемое зарядом ядра, капиллярное давление, степень

смачивания ядра и перекрытие поверхностных слоев пленки в ее центральной части.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения общим объемом 102 страницы и списка литературы из 64 наименований. Глава 1 данной работы посвящена рассмотрению случая формирования жидкой пленки вокруг ядра конденсации под действием центрального электрического поля при перекрытии поверхностных слоев пленки на границах с частицей и газовой фазой. Будет рассмотрена термодинамическая теория гетерогенной нуклеации на равномерно заряженных наноразмерных нерастворимых частицах, получены формулы для химического потенциала конденсата в капле и активационного барьера нуклеации. Будет обсуждено модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона для давления насыщенного пара над жидкой пленкой, образующейся на сферическом равномерно заряженном ядре конденсации, определяющее давление насыщенного пара как величины и знака функцию размера ядра, заряда, радиуса капли и характеристик расклинивающего давления тонкой жидкой пленки вокруг заряженного ядра конденсации. Будет исследовано совместное влияние расклинивающего давления, максвелловских натяжений В пленке под действием центрального электрического поля частицы, степени смачиваемости и размера ядра конденсации в определении пороговых значений давления насыщенного пара для безбарьерной нуклеации. Пороговое значение для давления насыщенного пара будет найдено для нескольких моделей изотерм

расклинивающего давления и разных отношений между размером и зарядом нерастворимой частицы.

В главе 2 будет рассмотрен подход, позволяющий явно найти профиль и химический молекул несферической потенциал для жидкой пленки, образованной из пара на твердой нерастворимой частице с адсорбированным или абсорбированным ионом, который моделируется заряженной сферой, расположенной над или под поверхностью частицы. Мы будем рассматривать ситуацию, когда частица изначально (в отсутствие заряда) смачивается конденсатом, в том числе, и с конечным краевым углом на плоской поверхности, и покажем, что наличие заряда не приводит к появлению краевого угла при образовании пленки на сферической частице. В главе 2 будет нелинейных получена замкнутая система уравнений, описывающих распределение электрического потенциала, форму жидкой пленки, а также зависимость химического потенциала молекул конденсата в пленке и работы образования капли от числа молекул в ней.

В главе 3 будет построено аналитическое решение линеаризованной задачи из главы 2 для несферического профиля поверхности пленки и электрического потенциала в пленке и вне ее в виде разложения по полиномам Лежандра. Линеаризация будет проведена при малом отклонении OT сферичности при формировании полностью смачивающей ядро конденсации тонкой под действием нецентрального пленки электрического поля И расклинивающего Будут получены давления. новые выражения

для химического потенциала молекул конденсата в пленке и активационного барьера нуклеации и исследованы их отклонения от задачи с равномерно заряженным ядром конденсации. Для модельных систем с различными характерными изотермами расклинивающего давления будет численно исследовано влияние на профиль пленки, химический потенциал молекул конденсата в пленке и активационный барьер нуклеации положения заряда относительно центра ядра конденсации, диэлектрических проницаемостей пленки и ядра, размера ядра.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона для давления насыщенного пара над жидкой пленкой, образующейся на сферическом равномерно заряженном ядре конденсации при перекрытии поверхностных слоев пленки на границах с ядром конденсации и парогазовой средой. Это уравнение определяет давление насыщенного пара как функцию размера и характеристик смачиваемости ядра, величины и знака заряда, радиуса капли. Пороговые значения для давления насыщенного пара для нескольких моделей изотерм расклинивающего давления и разных отношений между размером и зарядом нерастворимой частицы.

2. Замкнутая система нелинейных уравнений, описывающих распределение электрического потенциала, форму жидкой пленки, зависимость химического потенциала молекул конденсата в пленке и активационного барьера нуклеации ОТ параметров задачи при зарождении пленки

произвольной формы сферическом конденсации на ядре ионом, С локализованном вблизи поверхности частицы. В качестве параметров задачи выступают величина электрического заряда иона, его характерный размер и положение относительно центра твердой частицы, диэлектрические проницаемости жидкости пленки и частицы, размер частицы и характеристики изотермы расклинивающего давления.

3. Аналитическое решение линеаризованной задачи для несферического профиля поверхности пленки и электрического потенциала в тонкой жидкой пленке конденсата на ядре с адсорбированным или абсорбированном ионом, в виде разложения по полиномам Лежандра. Выражения для профиля пленки, химического потенциала молекул конденсата в пленке и активационного барьера нуклеации пленки как функции размера И характеристик смачиваемости ядра, величины И положения локализованного заряда, диэлектрической проницаемости вещества ядра и жидкости в капле и числа молекул конденсата в капле.

4. Результаты численного исследования, отражающего влияние параметров задачи на профиль пленки, химический потенциал молекул конденсата в пленке и активационный барьер нуклеации, для модельных систем с различными характерными изотермами расклинивающего давления.

Достоверность полученных результатов определяется использованием апробированных методов статистической физики. Результаты исследования, проведенного в диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых

журналах, докладывались на представительных российских и международных конференциях. Также расчеты проверялись на самосогласованность, а в предельных случаях на совпадение с классическими и ранее полученными результатами других авторов.

Апробация работы. Основные результаты работы подробно изложены в 3-x ведущих рецензируемых специализированных журналах, статьях в индексируемых Web of Science и Scopus, доложены на семинарах кафедры статистической физики СПбГУ. представительных российских И международных конференциях по тематике диссертации: "Физика и прогресс" (Санкт-Петербург, 2007), "Естественные и антропогенные аэрозоли VI" (Санкт-Петербург, 2008), "Nucleation and Atmospheric Aerosols" (Prague, Chech Republic, 2009), "5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kiev, Ukraine, 2010), XVII Research Workshop "Nucleation Theory and Applications" (Dubna, Russia, 2013), "XIX Международная конференция по химической термодинамике в России" (Москва, 2013), "IV Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике" (Москва, 2013), "27th Conference of European Colloid and Interface Society" (Sofia, Bulgaria, 2013).

Список публикаций по теме диссертации

1) В.Б. Варшавский, Т.С. Подгузова, Д.В. Татьяненко, А.К. Щёкин, Термодинамика жидкой смачивающей пленки на сферической частице с адсорбированным ионом // Коллоидный журнал, 2013. – Т. 75(5), стр. 557-566

2) V.B. Warshavsky, T.S. Podguzova, D.V. Tatyanenko, A.K. Shchekin, Vapor nucleation on a wettable nanoparticle carrying a non-central discrete electric charge // The Journal of Chemical Physics, 2013. – V. 138(19). P. 194708_1-12

3) A.K. Shchekin, T.S. Podguzova, The modified Thomson equation in the theory of heterogeneous nucleation on charged solid particles // Atmospheric Research, 2011. - V. 101(3). - P. 493-502

4) V.B. Warshavsky, T.S. Podguzova, D.V. Tatyanenko, A.K. Shchekin, Thermodynamics of liquid film nucleation on a solid dielectric particle with a charge localized not at the particle center // Abstracts of «27th Conference of European Colloid and Interface Society», 2013, Sofia, Bulgaria, T4.P3

5) V.B. Warshavsky, T.S. Podguzova, D.V. Tatyanenko, A.K. Shchekin, Vapor Nucleation on a Wettable Nanoparticle Carrying an Adsorbed Elementary Electric Charge // Abstracts of "IV International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics", 2013, Moscow, P. 174-176

6) *T.S. Podguzova, V.B. Warshavsky, A.K. Shchekin,* Thermodynamics of droplet formation on solid particle with electric charge located at the particle surface // Abstracts of "XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia" (RCCT-2013), 2013, Moscow, P. 360

7) A.K. Shchekin.and T.S. Podguzova, Role of the disjoining pressure in thermodynamics of nucleation on charged nanosized solid nuclei // Abstracts of "5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (PLMMP-2010) ed. L. Bulavin, Kiev, Ukraine, Kyiv National University, 4-22.P

8) *A.K. Shchekin, T.S. Podguzova,* Effects of Overlapping Surface Layers and Electric Field on Nucleation Activity of Nanosized Charged Solid Nuclei // Thesis of the conference "18th International Conference Nucleation and Atmospheric Aerosols" Eds. J. Smolik and C. O'Dowd, 2009, Prague, Chech Republic, N1.2, P. 452-453

9) A.K.Шекин. *T*.*C*. Подгузова, Нуклеационная активность наноразмерных аэрозольных частиц как функция размера, заряда И смачиваемостии частиц // Тезисы конференции "Натуральные и антропогенные аэрозоли VI", 2008, Санкт-Петербург, СПбГУ, физический факультет, стр. 77-78.

10) *Т.С. Подгузова*, Теория смачивания наноразмерных заряженных твердых центров конденсации // Сборник трудов конференции «Физика и прогресс», 2007, Санкт-Петербург, СПбГУ, физический факультет, стр. 317-322.

Глава 1. Термодинамика тонкой жидкой пленки вокруг равномерно заряженной частицы

§ 1.1. Условия механического и химического равновесия тонкой жидкой пленки в центральном электрическом поле

Сформулируем следующую задачу. Пусть в центре зарождающейся из пара капли радиуса R находится нерастворимое в конденсате, несжимаемое, заряженное сферическое ядро радиуса R_n , несущее электрический заряд q (см. рис. 1.1).



Рис. 1.1. Начальная стадия зарождения из пара капли радиуса R на смачиваемом, заряженном ядре радиуса R_n .

Будем рассматривать немолекулярные ядра, состоящие, по крайней мере, из сотен молекул, с радиусом заметно больше нанометра. В этой главе мы,

пренебрегая шероховатостями, предполагаем, что заряд распределен по поверхности ядра равномерно (он показан на рис. 1.1 маленькими кружочками, знак плюс выбран для определенности). Заряд может быть расположен и в центре ядра, что также обеспечивает центральный характер электрического поля, создаваемого им. Будут рассматриваться ядра конденсации с различной степенью смачивания в отсутствие электрического поля, т.е. в случае нейтрального ядра поверхность может быть смачиваемой или частично смачиваемой конденсатом. Считаем, что капля представляет собой тонкую жидкую пленку толщиной $h=R-R_n$, находящуюся в химическом равновесии внутри себя. Так как будет рассматриваться достаточно тонкая пленка, в которой имеет место перекрытие поверхностных слоев, то расклинивающее давление П пленки отлично от нуля, его действие оказывает существенное влияние на процесс формирования пленки, и, следовательно, для корректного описания будет учитываться при решении задачи.

Снаружи капля окружена парогазовой средой, в которой присутствует пар конденсата и неконденсирующийся пассивный газ, обеспечивающий изотермичность нуклеации капли на ядре. Предполагаем, что температура капли и среды поддерживается постоянной и равна *T*. Капля и среда находятся в механическом равновесии, однако, химическое равновесие между каплей и средой может и отсутствовать, т.е. химический потенциал молекул конденсата в капле может отличаться от химического потенциала молекул конденсата в паре.

Объёмные фазы жидкости, парогазовой среды и твердого ядра обозначим как α , β и γ . В дальнейшем верхними индексами α , β и γ будем помечать величины, относящие к соответствующим фазам. Для описания электрических вкладов будем использовать систему единиц СГСЭ.

Давление в системе представляет собой тензор с тангенциальной p_{T} и нормальной p_{N} компонентами, которые в произвольной точке *r* связаны локальным условием механического равновесия:

$$p_T(r) = d\left[p_N(r)r^2\right]/dr^2.$$
(1.1)

Даже в объемной фазе жидкости и пара давление под действием центрального электрического поля частицы становится диагональным тензором с компонентами [47]

$$p_{N}^{\alpha}(r) = p_{T}^{\alpha}(r) - \frac{E^{\alpha}D}{4\pi}, p_{N}^{\beta}(r) = p_{T}^{\beta}(r) - \frac{E^{\beta}D}{4\pi}.$$
 (1.2)

Здесь *Е* и *D* – радиальные компоненты напряженности и индукции электрического поля, которые можно определить как

$$E^{\beta} = D/\varepsilon^{\beta}, \ E^{\alpha} = D/\varepsilon^{\alpha}, \ D = q/r^{2}.$$
 (1.3)

Как отмечалось раньше, капля находится в механическом равновесии с окружающей парогазовой средой. Условие механического равновесия для тонкой сферической пленки с расклинивающим давлением, определенным уравнением (0.2), может быть записано [17] как

$$p_N^{\alpha}(R) - p_N^{\beta}(R) = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{R_n^2}{R^2} \Pi,$$
 (1.4)

где γ^{αβ} – механически определенное поверхностное натяжение капли на границе жидкость-пар в присутствии центрального электрического поля. Как было показано [9,10], эта величина при постоянной температуре *T* удовлетворяет обобщенному уравнению Гиббса

$$d\gamma^{\alpha\beta} = -\Gamma d\mu + \frac{D}{4\pi} d\Delta \varphi^{\alpha\beta}, \qquad (1.5)$$

где Г – адсорбция конденсата, μ – химический потенциал конденсата в пленке, $\Delta \phi^{\alpha\beta}$ – скачок электрического потенциала на внешней поверхности пленки. Следует отметить, что нормальные компоненты p_N^{α} и p_N^{β} давления в объемной фазе удовлетворяют соотношению Гиббса-Дюгема в центральном электрическом поле [9,10,48] при фиксированной температуре

$$dp_{N}^{\alpha} = \rho^{\alpha} d\mu - \frac{E^{\alpha}}{4\pi} dD, dp_{N}^{\beta} = \rho^{\beta} d\mu - \frac{E^{\beta}}{4\pi} dD \quad .$$
 (1.6)

Интегрирование уравнений (1.5) и (1.6) по переменной *D* при фиксированном химическом потенциале *µ* дает [13]

$$\gamma^{\alpha\beta}(\mu,D) = \gamma_0^{\alpha\beta}(\mu) + \frac{D\Delta\varphi^{\alpha\beta}}{4\pi} - \frac{1}{4\pi} \int_0^D dD' \Delta\varphi^{\alpha\beta}(\mu,D'), \qquad (1.7)$$

$$p_{N}^{\alpha}(\mu, D) = p_{0}^{\alpha}(\mu) - \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{D} dD' E^{\alpha}(\mu, D'),$$

$$p_{N}^{\beta}(\mu, D) = p_{0}^{\beta}(\mu) - \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{D} dD' E^{\beta}(\mu, D'),$$
(1.8)

где индекс 0 относится к величинам в отсутствии электрического поля, но при том же значении химического потенциала.

Далее мы будем пренебрегать нелинейными электрическими эффектами для объемных фаз и влиянием сжимаемости жидкости. Другими словами, мы полагаем проницаемости ε^{α} , ε^{β} и плотность ρ^{α} постоянными величина. Однако эффекты нелинейные электрические могут быть существенны для поверхностного натяжения $\gamma^{\alpha\beta}$ и скачка потенциала $\Delta \phi^{\alpha\beta}$, так как граница паржидкость не плотная, и диполи молекул в слое могут быть заметно ориентированы под действием поля. Как показано теории В иониндуцированной нуклеации [13], можно определить $\Delta \phi^{\alpha\beta}$ следующим образом

$$\frac{\Delta\varphi^{\alpha\beta}}{4\pi} = \frac{\Delta\varphi_0^{\alpha\beta}(\mu)}{4\pi} + k_1 D + k_2 D^2, \qquad (1.9)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты при линейном и квадратичном вкладах индукции в избыточную поляризацию $P^{\alpha\beta} \equiv \Delta \varphi^{\alpha\beta}/4\pi$ на границе $\alpha\beta$. Подставляя уравнения (1.3) и (1.9) в правую часть (1.8) и (1.7) соответственно, получаем

$$p_{N}^{\alpha}(\mu, D) = p_{0}^{\alpha}(\mu) - \frac{DE^{\alpha}}{8\pi}, \ p_{N}^{\beta}(\mu, D) = p_{0}^{\beta}(\mu) - \frac{DE^{\beta}}{8\pi},$$
(1.10)

$$\gamma^{\alpha\beta}(\mu, D) = \gamma_0^{\alpha\beta}(\mu) + \frac{1}{2}k_1D^2 + \frac{2}{3}k_2D^3.$$
 (1.11)

Учитывая малую сжимаемость жидкости вдали от критической точки, мы можем заменить разность скалярных давлений выражением

$$p_{0}^{\alpha}(\mu) - p_{0}^{\beta}(\mu) \simeq \rho_{0}^{\alpha}(\mu - \mu_{\infty}), \qquad (1.12)$$

где μ_{∞} – химический потенциал, соответствующий равновесию жидкость-пар при плоской границе раздела. При радиусе частицы много больше одного нанометра мы можем пренебречь зависимостью поверхностного натяжения $\gamma_0^{\alpha\beta}$ от μ (толменовскими поправками) и заменить $\gamma_0^{\alpha\beta}$ в уравнении (1.11) на макроскопическую величину $\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}$.

Подставляя (1.10) и (1.11) в правую и левую часть (1.4) и используя (1.3) и (1.12), получаем выражение

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R\rho_0^{\alpha}} - \frac{1}{8\pi\rho_0^{\alpha}R^4} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) q^2 + \frac{k_1}{R^5\rho_0^{\alpha}} q^2 + \frac{4k_2}{3R^7\rho_0^{\alpha}} q^3 - \frac{R_n^2}{R^2\rho_0^{\alpha}} \Pi .$$
(1.13)

Соотношение (1.13) является одним из новых результатов данной работы. Оно полностью определяет зависимость химического потенциала конденсата в сферической пленки от толщины пленки, радиуса ядра конденсации, величины и знака заряда ядра. Выражение (1.13) для химического потенциала может быть преобразовано в модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона. Учитывая, что капля находится в химическом равновесии с паром, мы можем заменить в выражении (1.13) химический потенциал конденсата в капле μ на химический потенциал пара μ_{κ}^{β} . Используя аппроксимацию для химического потенциала

$$\mu_R^\beta - \mu_\infty = k_B T \ln \frac{p_R^\beta}{p_\infty^\beta}, \qquad (1.14)$$

мы получаем уравнение

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}\ln\frac{p_{R}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R} - \frac{1}{8\pi R^{4}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) q^{2} + \frac{k_{1}}{R^{5}}q^{2} + \frac{4k_{2}}{3R^{7}}q^{3} - \frac{R_{n}^{2}}{R^{2}}\Pi.$$
(1.15)

Выражение (1.15) есть модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона для давления насыщенного пара над жидкой пленкой, образующейся на

сферическом равномерно заряженном ядре конденсации. Заметим, что зависимость от знака заряда в выражении (1.15) представлена слагаемым, которое пропорционально кубу заряда, возникает оно из-за учета нелинейного вклада в избыточную поверхностную поляризацию в уравнение (1.9). Хотя этот член быстро убывает с ростом радиуса капли (или радиуса ядра конденсации), он может быть существенен для наноразмерных капель. С учетом выражений (0.2) и (1.2), расклинивающее давление П под действием электрического поля зависит от заряда ядра конденсации, однако, зависимость эта вряд ли сильна, так как определение (0.2) относится к внутренней части пленки. Следует отметить, что формула (1.15) не требует, чтобы знак расклинивающего давления был положителен (т.е., не требует, чтобы пленка была устойчива в отсутствие электрического поля). Это позволит в дальнейшем применить эту формулу в термодинамике нуклеации не только на смачиваемых ядрах, но и на частично смачиваемых, и даже на гидрофобных ядрах, если заряд ядра велик. Это уравнение достаточно можно использовать ДЛЯ анализа экспериментальных данных. Без последних трех слагаемых уравнение (1.15) совпадает с классическим уравнением Дж.Дж. Томсона, так что интересно сравнить значения, даваемые классическим и модифицированным уравнением Дж.Дж. Томсона. Для дальнейших расчетов необходимо знать конкретный вид изотермы расклинивающего давления, об этом речь пойдет в следующем параграфе.

§ 1.2. Различные аппроксимации расклинивающего давления

Величина расклинивающего давления обусловлена факторами различной природы, и, соответственно, включает различные составляющие, такие как молекулярная, структурная, ионно-электростатическая. Конкретный вид изотермы расклинивающего давления определяется характеристиками границ пленки, веществом внутри нее и ее толщиной [18-20].

Типичная изотерма расклинивающего давления $\Pi(h)$ для случая полного и частичного смачивания подложки плоской пленкой в отсутствие электрического поля представлена на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Зависимость расклинивающего давления Π от толщины пленки h: (1) при полном смачивании; (2) при частичном смачивании.

Различные экспериментальные и теоретические расчеты по измерению расклинивающего давления привели к введению следующих аппроксимаций, рассматриваемых ниже.

Экспоненциальная аппроксимация изотермы расклинивающего давления. В случае тонких нанометровых смачивающих пленок, для структурной составляющей расклинивающего давления можно ввести экспоненциальную аппроксимацию [18,49]:

$$\Pi(h) = K e^{-\frac{h}{\lambda}}, \qquad (1.16)$$

где λ – параметр, имеющий смысл корреляционной длины в образующейся вокруг ядра жидкой пленке; *К* – положительный параметр структурного отталкивания, определяемый как [50]

$$K \simeq s/\lambda \,. \tag{1.17}$$

s – коэффициент растекания, который характеризует растекание конденсата жидкости по плоской поверхности ядра конденсации. Следует отметить, что при положительном значении коэффициента *К* модельная изотерма в отсутствии заряда будет демонстрировать полное смачивание.

Неравновесный коэффициент растекания *s* удовлетворяет общему соотношению [49,50]

$$s = \int_{0}^{\infty} dh \Pi(h) = \tilde{\gamma}_{\infty}^{\gamma\beta} - \gamma_{\infty}^{\alpha\gamma} - \gamma_{\infty}^{\alpha\beta}, \qquad (1.18)$$

где $\tilde{\gamma}_{\infty}^{\alpha\beta}$, $\gamma_{\infty}^{\alpha\gamma}$ и $\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}$ – поверхностные натяжения на соответствующих плоских границах. Поверхностное натяжение $\tilde{\gamma}_{\infty}^{\eta\beta}$ определяется в (1.18) для случая нулевой адсорбции пара на поверхности частицы. Таким образом, $\tilde{\gamma}_{\infty}^{\eta\beta}$ больше, чем поверхностное натяжение для той же поверхности при ненулевой адсорбции. При полном смачивании имеет место s > 0, при частичном

смачивании – *s* < 0. С учетом соотношения (1.17) можно сказать, что параметр *К* характеризует смачиваемость нерастворимой частицы: чем больше *К*, тем выше смачиваемость.

Применение аппроксимации (1.16) для искривленной поверхности ядра радиуса *R_n* справедливо при

$$R_n / \lambda \gg 1. \tag{1.19}$$

Это сильное неравенство может быть выполнено при радиусах ядер конденсации в десятки нанометров, что позволяет нам отбросить третье и четвертое слагаемые в (1.15), связанные с избыточной поляризацией, так как эти вклады быстро убывают с ростом *R*. Неравенство (1.17) мы также используем позже для упрощения некоторых выражений.

1.3), Нетрудно увидеть (см. рис. ЧТО применение модельной изотермы (1.16) для расклинивающего давления ограничено сверху в области малых толщин пленки. Если при расчетах искомый максимум химического потенциала будет приходиться на значения $R < R_n$, это будет означать ограничение именно применимости изотермы (1.16) для очень тонких пленок, т.к. в реальных изотермах $\Pi(h) \rightarrow \infty$ при $h \rightarrow 0$. Вообще, область применимости экспоненциальной аппроксимации в описании реальных систем лежит в области толщин, больших λ . Это же соображение отчасти диктует выбор параметров модельной изотермы, для которых искомый эффект электрического поля был бы заметным. Корреляционная длина λ в показателе экспоненты для

применимости подхода должна быть такой, чтобы для пленок, расклинивающее давление в которых мы учитываем, пользуясь формулами, полученными для плоскопараллельной пленки, поверхность частицы оставалась квазиплоской; в данном случае это означает $\lambda \ll R_n$.



Рис. 1.3. Схематичное изображение аппроксимации расклинивающего давления в случае полного смачивания экспоненциальной моделью (h_p – точка сшивания с логарифмической аппроксимацией, \tilde{h} – точка сшивания со степенной аппроксимацией).

Для меньших толщин пленок, когда приближение (1.16) перестаёт работать, следует применять другое приближение, подходящее для очень тонких адсорбционных пленок, при необходимости проводя, например, процедуру сшивания адсорбционной и экспоненциальной аппроксимаций [51,52].

Степенная изотерма расклинивающего давления. В предыдущем подразделе были рассмотрены условия зарождения капли и, соответственно, начальный участок изотермы расклинивающего давления. Теперь обратимся к значительно большим толщинам h пленки. На больших расстояниях для сил взаимодействий характерно степенное поведение (определяемое, например, силами Ван-дер-Ваальса). Поэтому наряду с экспоненциальной аппроксимацией (1.16) для структурной составляющей расклинивающего давления, использующейся при $h > h_p$, следует представить также и степенную аппроксимацию Π_s для молекулярной составляющей расклинивающего давления, имеющую вид [18,21]:

$$\Pi(h) = A/h^3 \quad (1.20)$$

где *А* – положительный параметр, пропорциональный константе Гамакера, коэффициент пропорциональности зависит от типа конденсата и поверхности ядра [21].

Следуя [21], будем считать, что существует толщина \tilde{h} , такая, что при $h_p < h < \tilde{h}$ применима экспоненциальная аппроксимация (1.16), а при $h > \tilde{h}$ – степенная асимптотика (1.20). Тогда расклинивающее давление можно представить кусочной функцией

$$\Pi(h) = \begin{cases} \Pi_e(h), & h_p \le h \le \tilde{h} \\ \Pi_s(h), & h \ge \tilde{h} \end{cases}$$
(1.21)



Рис. 1.4. Схематичное изображение аппроксимации расклинивающего давления в случае полного смачивания степенной моделью (h_p – точка сшивания с логарифмической аппроксимацией, \tilde{h} – точка сшивания со степенной аппроксимацией)

Расклинивающее давление всюду положительно (рис. 1.4), поэтому такая изотерма соответствует полному смачиванию в отсутствие заряда. Реальная область применимости такой изотермы для плоских пленок соответствует достаточно большим толщинам в единицы и десятки нанометров, что заведомо превышает интересные нам размеры R_n наночастиц. Кроме того, на таких толщинах дисперсионные силы для взаимодействия молекулы со сферической наночастицей должны уже иначе зависеть от разности $R-R_n$. Поэтому использование нами изотермы (1.20) следует рассматривать скорее как

формальный прием для исследования случая медленно убывающих поверхностных сил.

Адсорбционная аппроксимация для изотермы расклинивающего давления. При обсуждении условий зарождения капель в виде равномерных по толщине жидких пленок при s > 0 знание всей изотермы расклинивающего давления в теории гетерогенной нуклеации не требуется. Важно знать лишь начальный по оси h участок изотермы $\Pi(h)$ расклинивающего давления. Адсорбционная аппроксимация расклинивающего давления Π_a имеет вид [51,52]:

$$\Pi_a = -\omega k_B T \rho_0^{\alpha} \ln\left(\frac{h}{l_A}\right), \qquad (1.22)$$

где l_A – характерная толщина адсорбционной пленки, параметр ω равен 1 для энергетически однородной адсорбционной поверхности, а для энергетически неоднородной обычно не превышает 5. Несмотря на минус в правой части (1.22), $\Pi_a > 0$, поскольку аппроксимация (1.22) верна при $h < l_A$, где логарифм отрицателен.

Адсорбционная аппроксимация Π_a справедлива в области очень тонких пленок толщиной в несколько ангстрем (рис. 1.5), в то время как для более толстых пленок (толщиной в десятки ангстрем и более) справедлива экспоненциальная аппроксимация расклинивающего давления. Следуя [51,52], считаем, что существует толщина h_p , такая, что при $h < h_p$ применима

адсорбционная аппроксимация (1.22), а при $h > h_p$ – экспоненциальная аппроксимация (1.16). Тогда расклинивающее давление можно представить кусочной функцией

$$\Pi(h) = \begin{cases} \Pi_a(h), & 0 \le h \le h_p \\ \Pi_e(h), & h \ge h_p \end{cases},$$
(1.23)

где П_{*a*}(*h*) определяется адсорбционной аппроксимацией (1.22), П_{*e*}(*h*) – экспоненциальной аппроксимацией (1.16).



Рис. 1.5. Схематичное изображение аппроксимации расклинивающего давления в случае полного смачивания логарифмической моделью.

Изотерма расклинивающего давления в случае частичного смачивания. Для случая частично смачиваемых пленок аппроксимации (1.16), (1.20) или (1.22) не пригодны. Как видно из рис. 1.3 – 1.5, соответствующие

кривые не описывают поведение расклинивающего давления в области П < 0. Изотерма расклинивающего давления в случае частичного смачивания имеет более сложный характер, и описать ее поведение с помощью одной экспоненты не удается.

При частичном смачивании изотерму расклинивающего давления, соответствующую частичному смачиванию для плоской поверхности в отсутствие электрического заряда, можно аппроксимировать разностью двух экспонент[18-20]

$$\Pi(h) = K_1 e^{-h/\lambda_1} + K_2 e^{-h/\lambda_2}$$
(1.24)

с противоположными знаками коэффициентов K_1 и K_2 . Соображения и комментарии, касающиеся экспоненциальной изотермы (1.16) и выбора значения длины λ , остаются справедливыми и в этом случае. Параметры K_2 и λ_2 – константы структурного притяжения, характеризующие гидрофобное взаимодействие с корреляционной длинной λ_2 .

§ 1.3. Пороговые значения давления насыщенного пара для различных моделей изотерм расклинивающего давления

Теперь, зная возможные апроксимации для расклинивающего давления, можно продолжить детальное рассмотрение модифицированного уравнения Дж.Дж. Томсона. Исследуем правую часть уравнения (1.15) как функцию радиуса капли *R*. Продифференцируем правую часть (1.15) по *R* и приравняем получившееся выражение к нулю

$$-\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R^{2}} + \frac{1}{2\pi R^{5}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) q^{2} - \frac{5k_{1}}{R^{6}} q^{2} - \frac{28k_{2}}{3R^{8}} q^{3} - R_{n}^{2} \frac{d}{dR} \left(\frac{\Pi}{R^{2}}\right) = 0.$$
(1.25)

Без последних трех слагаемых, уравнение (1.25) имеет один корень

$$R_{q} \equiv \left[\frac{q^{2}}{4\pi\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right)\right]^{\frac{1}{3}}, \qquad (1.26)$$

который соответствует максимуму правой части классического уравнения Дж.Дж. Томсона (0.1). Очевидно, этот максимум обусловлен конкуренцией вкладов капиллярного давления и максвелловских натяжений в присутствии электрического поля. Однако при $R_n > R_q$ этот максимум формально окажется внутри ядра и, таким образом, не будет иметь физического смысла.

Применим формулу для экспоненциальной аппроксимации, подставим выражение (1.16) в (1.25) при $R = R_{th}$. Получившееся выражение с учетом (1.26) можно записать как

$$K = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}\lambda}{R_n^2} \frac{1 - R_q^3 / R_{th}^3}{1 + 2\lambda / R_{th}} \exp\left[\frac{R_{th} - R_n}{\lambda}\right].$$
 (1.27)

При фиксированных значениях $\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}$, λ , R_n и R_q в (1.26) параметр *K* в (1.27) можно рассматривать как функцию R_{th} . Из предположения о смачиваемости ядра имеем $K \ge 0$, при этом из (1.27) следует

$$R_q < R_{th} \,. \tag{1.28}$$

Продифференцируем обе части (1.27) по R_{th} при фиксированных значениях $\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}$, λ , R_n и R_q . Получаем
$$\frac{\partial K}{\partial R_{th}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R_n^2} \frac{\exp\left[\frac{R_{th} - R_n}{\lambda}\right]}{1 + 2\lambda/R} \left[1 - \frac{R_q^3}{R_{th}^3} + 3\frac{\lambda R_q^3}{R_{th}^4} + 2\frac{\lambda^2}{R_{th}^2}\frac{1 - R_q^3/R_{th}^3}{1 + 2\lambda/R_{th}}\right].$$
(1.29)

Учитывая (1.28), заключаем из (1.29), что

$$\frac{\partial K}{\partial R_{th}} > 0, \qquad (1.30)$$

то есть радиус R_{th} монотонно растет с ростом параметра K (т.е. с ростом смачиваемости ядра конденсации). Знакоопределенность правой части (1.29) доказывает существование только одного экстремума у давления насыщенного пара p_R^{β} , как функции радиуса капли R при $K \ge 0$.

Чтобы определить тип экстремума в точке $R = R_{th}$, найдем вторую производную по R от правой части уравнения (1.15). Пренебрегая опять вкладами от поверхностной поляризации и используя (1.16), (1.26) и (1.27), получаем при $R = R_{th}$

$$k_B T \rho_0^{\alpha} \left. \frac{d^2 \ln p_R^{\beta}}{dR^2} \right|_{R=R_{th}} \simeq -\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{\lambda R_{th}^2} \left(1 - \frac{R_q^3}{R_{th}^3} + 3\frac{\lambda R_q^3}{R_{th}^4} \right).$$
(1.31)

В формуле (1.31) некоторые слагаемые были отброшены с учетом сильного неравенства (1.19), однако, последнее слагаемое в скобках было оставлено, так как при достаточно больших значениях заряда разность $1 - (R_q/R_{th})^3$ может быть

порядка З $\frac{\lambda R_q^3}{R_{th}^4}$.

Из (1.31) с учетом (1.28) находим

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha} \left. \frac{d^{2} \ln p_{R}^{\beta}}{dR^{2}} \right|_{R=R_{\mu}} < 0.$$
 (1.32)

Таким образом, мы показали, что единственный экстремум давления насыщенного пара p_R^{β} , как функции радиуса капли *R* при $K \ge 0$, является максимумом. Стоит отметить, что подобный вывод можно сделать, исходя лишь из качественных предположений.

С учетом выражений (1.15), (1.25) и зависимости, изображенной на рис. 1.2, конкуренция вкладов от капиллярного давления, максвелловских натяжений и расклинивающего давления в выражении для химического потенциала конденсата в капле должна всегда приводить к появлению реального максимума при $R > R_n$ на кривой зависимости $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ от R, соответствующего равновесным толщинам пленок на смачиваемых заряженных ядрах.

В согласии с формулами (0.1) и (1.15) поведение кривой $\ln(p_R^\beta/p_\infty^\beta)$, как функции от радиуса капли *R* в случае, когда $R_n < R_q$ и $R_n > R_q$, показано соответственно на рис. 1.6 и 1.7. Положение максимума $\ln(p_R^\beta/p_\infty^\beta)$ достигается при R_{th} .



Рис. 1.6. $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ как функция радиуса капли *R* при $R_n < R_q$: (1) согласно уравнению (0.1); (2) согласно уравнению (1.15).



Рис. 1.7. $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ как функция радиуса капли *R* при $R_n > R_q$: (1) согласно уравнению (0.1); (2) согласно уравнению (1.15).

Как видно из рис. 1.6 и 1.7, влияние поверхностных сил в нуклеации на наноразмерных заряженных ядрах конденсации наблюдается в области максимума давления p_R^{β} насыщенного пара (который определяет пороговое значение p_{th}^{β} давления пара для безбарьерной нуклеации). Ниже мы остановимся на определении характеристик этого максимума для различных аналитических моделей расклинивающего давления.

Пороговое значение p_{th}^{β} давления пара для безбарьерной нуклеации на смачиваемых заряженных ядрах может быть записано с помощью уравнений (1.15), (1.16) и (1.27) как

$$p_{th}^{\beta} = p_{\infty}^{\beta} \exp\left[\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}R_{th}}\left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{4R_{th}^{3}} - \frac{\lambda}{R_{th}}\frac{1 - R_{q}^{3}/R_{th}^{3}}{1 + 2\lambda/R_{th}}\right)\right].$$
 (1.33)

Это формула показывает сочетание эффектов от перекрытия поверхностных слоев в пленке и электрического поля заряда ядра в гетерогенной нуклеации. Как следует из уравнений (1.33) и (1.28), второе и третье слагаемые в скобках снижают пороговое значение p_{th}^{β} по сравнению с конденсацией на незаряженных смачиваемых ядрах. В случае толстых пленок и $R_n < R_q$, вклад от расклинивающего давления исчезает, мы получаем классический результат

$$R_{th} = R_q, \ p_{th}^{\beta} = p_{\infty}^{\beta} \exp\left(\frac{3\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{2k_B T \rho_0^{\alpha} R_q}\right).$$
(1.34)

Уравнения (1.27) – (1.33) справедливы для малых и больших зарядов смачиваемых ядер конденсации. С учетом (1.26), это означает, что как случай $R_n > R_q$, так и $R_n < R_q$ может быть описан такими уравнениями.

С учетом неравенства (1.19) соотношение (1.27) можно переписать в виде

$$\frac{KR_n^2}{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}\lambda\left(1-R_q^3/R_{th}^3\right)} \simeq \exp\left[\frac{R_{th}-R_n}{\lambda}\right].$$
(1.35)

Прологарифмировав обе части в уравнении (1.35), получаем

$$R_{th} \simeq R_n + \lambda \ln \frac{KR_n^2}{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}\lambda(1-R_q^3/R_{th}^3)}.$$
 (1.36)

Как следует из (1.36) и (1.19), корень R_{th} должен лежать близко к R_n при $R_n > R_q$, и мы можем заменить R_{th} в правой части (1.36) на R_n . Таким образом, мы в первом приближении для R_{th} получаем формулу

$$R_{th} \simeq R_n + \lambda \ln \frac{KR_n^2}{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}\lambda(1 - R_q^3 / R_n^3)}, \ R_n > R_q.$$
(1.37)

Подстановка (1.37) в (1.33) при соблюдении той же точности дает

$$p_{th}^{\beta} = p_{\infty}^{\beta} \exp\left\{\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \left(1 - R_{q}^{3} / 4R_{n}^{3}\right)}{k_{B}T \rho_{0}^{\alpha} \left[R_{n} + \lambda \ln\left(KR_{n}^{2} / 2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \lambda (1 - R_{q}^{3} / R_{n}^{3})\right)\right]}\right\}, \quad R_{n} > R_{q}.$$
(1.38)

Сделаем некоторые численные оценки. В данной главе для количественных оценок будем использовать следующие численные значения параметров, характерные для нуклеации паров воды на частицах кварца

$$\rho_0^{\alpha} = 3 \cdot 10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}, \qquad T = 300 K, \qquad \gamma_{\infty}^{\alpha\beta} = 70 \,\mathrm{диH/cM},$$

 $R_n = 5 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{cm}, \qquad \lambda = 10^{-7} \,\mathrm{cm}, \qquad K = 10^8 \,\mathrm{диH/cM}^2.$
(1.39)

Поскольку в работе были использованы формулы электростатики, записанные в системе СГСЭ, будем использовать её также для значений параметров модельной системы. Если взять заряд ядра конденсации равным пяти элементарным зарядам, находим из (1.26), (1.37) и (1.38) с помощью (1.39) следующие значения

$$R_q = 0.374R_n = 0.332R_{th}, \ R_{th} = 1.13R_n \ , \ (1.40)$$

$$\frac{p_{th}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = 0,99 \frac{p_{th}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} \bigg|_{q=0} = 1,189.$$
(1.41)

Как видно из численных оценок, влияние электрического поля на отношение $p_{th}^{\beta}/p_{\infty}^{\beta}$ мало даже для ядра конденсации радиусом 5 нм. Но для меньших ядер этот эффект резко возрастает. Он увеличивается также при

уменьшении смачиваемости ядра конденсации (например, при уменьшении параметра *K*).

Перейдем к исследованию модифицированного уравнения Дж.Дж. Томсона с использованием логарифмической аппроксимации для расклинивающего давления. Подставляя аппроксимацию (1.22) в (1.15), (1.25), получаем выражения при *R* < *R*_p и *R*_q < *R*_n:

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}\ln\frac{p_{R}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{4R^{3}}\right) + \frac{k_{1}}{R^{5}}q^{2} + \frac{4k_{2}}{3R^{7}}q^{3} + \frac{R_{n}^{2}\omega k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}}{R^{2}}\ln\left(\frac{h}{l_{A}}\right),$$
(1.42)

$$-\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R^{2}}\left(1-\frac{R_{q}^{3}}{R^{3}}\right)-\frac{5k_{1}}{R^{6}}q^{2}-\frac{28k_{2}}{3R^{8}}q^{3}+\frac{R_{n}^{2}\omega k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}}{R^{2}}\left(\frac{1}{h}-\frac{2}{R}\ln(\frac{h}{l_{A}})\right)\Big|_{R=R_{h}}=0.$$
(1.43)

Для простоты будем пренебрегать вкладами от поверхностной поляризации с коэффициентами k_1 и k_2 . Находя вторую производную от правой части (1.42) по *R* при $R = R_{th}$ и используя (1.43), убеждаемся, что она отрицательна

$$-\frac{6\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}R_{q}^{3}}{R^{6}} - \frac{R_{n}^{2}\omega k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}}{R^{3}} \left(\frac{2h+R}{h^{2}} - \frac{2}{R}\ln(\frac{h}{l_{A}})\right)\Big|_{R=R_{th}} < 0.$$
(1.44)

Таким образом, экстремум правой части (1.42) при *R* = *R*_{th} является максимумом, так же как и в случае экспоненциальной аппроксимации.

Корень уравнения (1.43) R_{th} лежит близко к R_n , поэтому $h/R_{th} <<1$, и мы можем приближенно записать

$$\frac{1}{h}\Big|_{R=R_{th}} \simeq \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{\omega k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}R_{n}^{2}} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{R_{n}^{3}}\right), \qquad (1.45)$$

$$R_{th} = R_n \left[1 + R_n^4 \frac{\omega k_B T \rho_0^{\alpha}}{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \left(R_n^3 - R_q^3 \right)} \right].$$
(1.46)

Очевидно, рассматриваемый корень R_{th} существует лишь при $R_q < R_n$. На первый взгляд кажется странным, что в формуле (1.46) отклонение R_{th} от R_n увеличивается с ростом R_n . Логично предположить, что адсорбционные эффекты более существенны при меньших значениях радиуса капли. Заметим, однако, что решение (1.46) имеет смысл только в границах применимости адсорбционной аппроксимации расклинивающего давления, т.е. при $R_{th} < R_p$, а, следовательно, при ограниченных сверху радиусах R_n ядер конденсации.

Исследование модифицированного уравнения Дж.Дж. Томсона с использованием степенной аппроксимации дает следующие результаты. Подставляем аппроксимацию (1.20) при $h = R - R_n$, $R > \tilde{R}$ и $R_q < R_n$ в (1.15) и (1.25). В итоге получаем:

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}\ln\frac{p_{R}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{4R^{3}}\right) + \frac{k_{1}}{R^{5}}q^{2} + \frac{4k_{2}}{3R^{7}}q^{3} - \frac{R_{n}^{2}A}{R^{2}(R - R_{n})^{3}},$$
(1.47)

$$-\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R^{2}}\left(1-\frac{R_{q}^{3}}{R^{3}}\right)-\frac{5k_{1}}{R^{6}}q^{2}-\frac{28k_{2}}{3R^{8}}q^{3}+\frac{R_{n}^{2}A}{R^{3}}\left(\frac{5R-2R_{n}}{\left(R-R_{n}\right)^{4}}\right)\Big|_{R=R_{th}}=0.$$
(1.48)

Для простоты будем пренебрегать вкладами от поверхностной поляризации с коэффициентами k_1 и k_2 . Находя вторую производную от правой части (1.47) по *R* при $R = R_{th}$ и используя (1.48), убеждаемся, что она отрицательна

$$-\frac{6\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}R_{q}^{3}}{R^{6}}\left(1-\frac{5}{2R^{3}}\right)-\frac{2R_{n}^{2}A}{R^{4}}\left(\frac{10R^{2}-5R_{n}R+R_{n}^{2}}{\left(R-R_{n}\right)^{5}}\right)\Big|_{R=R_{th}}<0.$$
 (1.49)

Таким образом, экстремум правой части (1.47) при *R* = *R*_{th} по-прежнему является максимумом.

Корень уравнения (1.48) *R*_{th} лежит близко к *R*_n, поэтому *h*/*R*_{th} <<1, и мы можем приближенно записать

$$\frac{3A}{\left(R-R_{n}\right)^{4}}\bigg|_{R=R_{th}} \simeq \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R_{n}^{2}} \left(1-\frac{R_{q}^{3}}{R_{n}^{3}}\right), \qquad (1.50)$$

$$R_{th} = R_n + \left[\frac{3R_n^2 A}{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}} \left(1 - \frac{R_q^3}{R_n^3}\right)^{-1}\right]^{1/4}.$$
 (1.51)

Рассматриваемый корень R_{th} существует лишь при $R_q < R_n$. При $R_q = 0$ выражение (1.51) переходит в полученное в [21] выражение для радиуса капли, образовавшейся на нейтральном ядре, при котором достигается пороговое значение химического потенциала конденсата в капле. Так же аппроксимация (1.20) была использована в работе [25], для сравнения с результатами необходимо положить $R_a = 0$, так как хоть в работе и рассматривались заряженные частицы на стадии поиска радиуса капли, соответствующего пороговому значению, вкладом от электрического поля пренебрегли. Учитывая, что в работе [25], были рассмотрены растворимые ядра, если опустить соответствующее слагаемое, то формулы совпадут. Подставив значение R_{th}, определяемое (1.51), в правую часть уравнения (1.47), получаем пороговое значение насыщенного пара для безбарьерной давления нуклеации смачиваемых нерастворимых ядрах конденсации с использованием

модифицированного уравнения Дж.Дж. Томсона и степенной аппроксимации для расклинивающего давления.

Как уже говорилось ранее, модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона (1.15) не требует, чтобы знак расклинивающего давления был положителен. Это позволяет нам применять (1.15) и (1.25) даже в случае частично смачиваемых пленок. Подставим (1.24) в (1.15) и (1.25) с учетом (1.26). Получаем

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}\ln\frac{p_{R}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{4R^{3}}\right) + \frac{k_{1}}{R^{5}}q^{2} + \frac{4k_{2}}{3R^{7}}q^{3} - \frac{R_{n}^{2}K_{1}}{R^{2}}e^{-h/\lambda_{1}} + \frac{R_{n}^{2}K_{2}}{R^{2}}e^{-h/\lambda_{2}}.$$

$$\left. -\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R^{2}} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{R^{3}}\right) - \frac{5k_{1}}{R^{6}}q^{2} - \frac{28k_{2}}{3R^{8}}q^{3} + \frac{R_{n}^{2}K_{1}}{\lambda_{1}R^{2}} \left(1 + \frac{2\lambda_{1}}{R}\right)e^{-h/\lambda_{1}} \right|_{R=R_{h}} = 0.$$

$$\left. -\frac{R_{n}^{2}K_{2}}{\lambda_{2}R^{2}} \left(1 + \frac{2\lambda_{2}}{R}\right)e^{-h/\lambda_{2}} \right|_{R=R_{h}}$$

$$(1.52)$$

В случае смачивающих пленок аналогичное уравнение удалось решить аналитически, в данном случае это затруднительно. При разных соотношениях радиусов R_q , R_n и параметров K_1 , λ_1 , K_2 и λ_2 уравнение (1.53) может иметь либо один, либо три корня, которые соответствуют одному или трем экстремумам давления насыщенного пара p_R^{β} . Эти экстремумы либо максимум, либо два максимума и минимум. Наибольший из двух максимумов определяет пороговое значение p_m^{β} давления пара для безбарьерной нуклеации.

Подставив конкретные значения параметров R_q , R_n , K_1 , λ_1 , K_2 , и λ_2 , можно найти корни уравнения (1.53) и изучить модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона численно. Здесь мы представили качественные результаты

этих исследований с помощью графиков на рис. 1.8 и 1.9. На рис. 1.8 изображено, как график давления p_R^β насыщенного пара в случае одного максимума в правой части (1.52), отличается от подобного графика для классического уравнения Дж.Дж. Томсона. Рис. 1.9 иллюстрирует случай двух максимумов и минимума в правой части (1.52).



Рис. 1.8. $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ как функция радиуса капли *R* при частичном смачивании: (1) согласно уравнению (0.1), (2) согласно (1.52) с одним максимумом.



Рис. 1.9. $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ как функция радиуса капли *R* при частичном смачивании: (1) согласно уравнению (0.1), (2) согласно (1.52) с двумя максимумами.

Отметим, что можно ввести некоторую аналитическую аппроксимацию и в термодинамику нуклеации на частично смачиваемых заряженных частицах.



Рис. 1.10. Расклинивающее давление П(*h*) при частичном смачивании: (1) аппроксимация (1.24); (2) аналитическая аппроксимация (1.54).

На рис. 1.10 видно, что в области минимума $h = h_m$ расклинивающего давления его поведение похоже на параболу, поэтому приближенно для $\Pi(h)$ можно записать:

$$\Pi(h) = -\left|\Pi(h_m)\right| + \frac{1}{2}\Pi''(h_m)(h - h_m)^2, \qquad (1.54)$$

где учтено, что при частичном смачивании $\Pi(h_m) < 0$ и $\Pi''(h_m) > 0$. Подставим (1.54) в (1.15) и (1.25) с учетом (1.26), получим с той же точностью

$$k_{B}T\rho_{0}^{\alpha}\ln\frac{p_{R}^{\beta}}{p_{\infty}^{\beta}} = \frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{4R^{3}}\right) + \frac{R_{n}^{2}}{R^{2}} \left[\left|\Pi(h_{m})\right| - \frac{1}{2}\Pi''(h_{m})(h - h_{m})^{2}\right], \qquad (1.55)$$

$$-\frac{2\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}}{R^{2}}\left(1-\frac{R_{q}^{3}}{R^{3}}\right)-\frac{R_{n}^{2}}{R^{3}}\left[2\left|\Pi(h_{m})\right|-\Pi''(h_{m})(h-h_{m})^{2}+\Pi''(h_{m})(h-h_{m})R\right]\Big|_{R=R_{th}^{1}}=0.$$
 (1.56)

Для простоты были опущены слагаемые от поверхностной поляризации с коэффициентами k₁ и k₂.

Корень R_{th}^1 уравнения (1.56) лежит близко к значению $R_m = R_n + h_m$ при $R_q < R_n$ и $R_{th}^1 < R_m$. В этом случае, мы можем линеаризовать уравнение (1.56) относительно R_m . Принимая во внимание неравенство $(R_m - R_{th}^1)/R_m <<1$, мы окончательно получаем из (1.56)

$$R_{th}^{1} = R_{m} - \frac{2}{\Pi'(h_{m})R_{m}} \left[\left| \Pi(h_{m}) \right| + \frac{\gamma_{\infty}^{\alpha\beta}R_{m}}{R_{n}^{2}} \left(1 - \frac{R_{q}^{3}}{R_{m}^{3}} \right) \right]$$
(1.57)

Подставляя в (1.57) значение параметров из (1.39), а так же $\lambda_1 = 10^{-7}$ см, $K_1 = 9 \cdot 10^8$ дин/см², $\lambda_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ см, $K_2 = 5 \cdot 10^8$ дин/см², и принимая $R_q = 0.5R_n$, получаем $R_m = 1.05R_n$ и $R_{th}^1 = 0.99R_m$. Подстановка $R = R_{th}$ в (1.55) с учетом (1.57) завершает задачу по поиску порогового значения давления насыщенного пара для безбарьерной нуклеации на частично смачиваемых нерастворимых ядрах конденсации с использованием модифицированного уравнения Дж.Дж. Томсона.



Рис. 1.11. $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$ как функция радиуса капли *R* при частичном смачивании: (1) согласно уравнению (1.52) с одним максимумом; (2) согласно (1.55).

Интересно посмотреть насколько хорошо приближение (1.54) описывает околокритическую область $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})$. Используя выше перечисленные значения параметров, можно численно построить графики, изображенные на рис. 1.11. На них показано, как в окрестности R_m поведение давления p_R^{β} насыщенного пара в случае одного максимума в правой части (1.52), отличается от подобного графика при расчете с аппроксимацией (1.54). Отношение радиусов, при которых достигаются максимумы, равно $R_m^1/R_m = 0.99$, а отношение самих максимальных значений $\ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})|_{R=R_m} = 0.99 \cdot \ln(p_R^{\beta}/p_{\infty}^{\beta})|_{R=R_m^{\beta}}$. Таким образом, аналитическая аппроксимация (1.54) с высокой точностью применима для ядер конденсации размером больше 5 нанометров, при меньших радиусах ядер расхождение R_m^1 и R_m увеличивается.

§ 1.4. Активационный барьер нуклеации на равномерно заряженных частицах

Используя соотношение (1.13) для химического потенциала конденсата в капле, можно найти выражение для активационного барьера нуклеации на заряженных частицах. Он определяется как разность между максимумом и минимумом работы *W* гетерогенного образования капли. Максимум и минимум работы соответствуют большему и меньшему корням уравнения

$$\mu = \mu^{\beta}, \qquad (1.58)$$

где μ задается соотношением (1.13), а μ^{β} – химический потенциал молекул пара при той же температуре. При равновесии химический потенциал пара определяется плотностью пара вдали от капли, где влияние электрического поля сводится к нулю. Используя точное термодинамическое соотношение

$$\left. \frac{\partial W}{\partial \nu} \right|_{T,q,\mu^{\beta}} = \mu - \mu^{\beta}, \qquad (1.59)$$

где *v* – число молекул конденсата в капле, можно выразить активационный барьер *∆W* как

$$\Delta W \equiv W_c - W_e = \int_{V_c}^{V_c} d\nu \left(\mu - \mu^{\beta}\right) \tag{1.60}$$

(индексы *с* и *е* относятся к каплям, соответствующим максимуму и минимуму работы *W*). Пренебрегая толменовскими поправками и сжимаемостью жидкости, мы можем определить число молекул конденсата v в капле радиуса *R* с ядром конденсации радиуса R_n как

$$\nu = \frac{4\pi\rho_0^{\alpha}}{3} \left(R^3 - R_n^3 \right).$$
(1.61)

Подставляя уравнение (1.13) в интеграл (1.60) и используя (1.61), получаем

$$\Delta W = -\left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) \frac{4\pi\rho_{0}^{\alpha}}{3} \left(R_{c}^{3} - R_{e}^{3}\right) + 4\pi\gamma_{\infty}^{\alpha\beta} \left(R_{c}^{2} - R_{e}^{2}\right) - \frac{q^{2}}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right) \left(\frac{1}{R_{e}} - \frac{1}{R_{c}}\right) + 2\pi k_{1}q^{2} \left(\frac{1}{R_{e}^{2}} - \frac{1}{R_{c}^{2}}\right) + \frac{4\pi}{3} k_{2}q^{3} \left(\frac{1}{R_{e}^{4}} - \frac{1}{R_{c}^{4}}\right) - 4\pi R_{n}^{2} \int_{h_{e}}^{h_{c}} \Pi dh \,.$$

$$(1.62)$$

Соотношение (1.62) определяет активационный барьер ΔW как функцию толщины пленки, радиуса ядра конденсации, величины и знака заряда частицы. Первые три слагаемых в (1.62) являются классическими, в то время как следующие три отражают эффекты, связанные с поверхностной поляризацией и расклинивающим давлением. В случае q=0 соотношение (1.62) сводится к выражению для активационного барьера нуклеации на смачиваемых частицах, исследованному ранее в работах [21,22]. Как видно из (1.62) и (1.13), эффект знакового предпочтения в нуклеации на заряженных ядрах может быть связан только с нелинейным вкладом в избыточную поверхностную поляризацию, который пропорционален коэффициенту k_2 и кубу заряда ядра. Отношение знака и величины k_2 к знаку и значению скачка электрического потенциала на границе жидкость-пар для различных конденсирующихся жидкостей было рассмотрено ранее [9,11,12].

Глава 2. Общие соотношения термодинамики тонкой жидкой пленки произвольной осесимметричной формы на сферической частице с локализованным зарядом вблизи поверхности

§ 2.1. Постановка задачи и вывод нелинейного дифференциального уравнения для профиля пленки конденсата, формирующейся под действие нецентрального поля электрического заряда частицы

Рассмотрим пленку жидкости, сконденсировавшуюся из окружающего пара на смачиваемой сферической частице радиуса *R*_n с адсорбированным или абсорбированным на ней ионом (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Жидкая пленка, сконденсировавшаяся из окружающего пара на смачиваемой сферической частице радиуса *R*_n с адсорбированным на ней ионом.

Пленка обволакивает частицу, но при нецентральном поле заряда и частичном смачивании в отсутствие заряда может быть неравномерной по толщине, так что форма пленки отклоняется от сферической. Мы также, как и в первой главе предполагаем, что вещество частицы нерастворимо в конденсате, и пленка находится в термодинамическом равновесии с окружающим паром при заданных значениях температуры системы и химического потенциала молекул конденсата. Ион мы представляем как точечный электрический заряд величиной *q*, находящийся в центре сферы радиусом *R*_i, сидящий на поверхности частицы (адсорбированный ион) или полностью (или частично) под поверхностью (абсорбированный ион).

В предположении, что поверхностное натяжение $\gamma^{\alpha\beta}$ межфазной поверхности жидкость – пар можно считать изотропной скалярной величиной, равновесная форма поверхности пленки будет определяться обобщенным уравнением Лапласа для гидростатического равновесия [53-58]. Уравнение несферической гидростатического равновесия жидкой пленки на несферическом твердом ядре конденсации в общем случае может быть записано с разделением вкладов от капиллярного и расклинивающего давлений и максвелловских натяжений в электрическом поле, как обобщение результатов [59,60] в виде

$$2H\gamma^{\alpha\beta} - \Pi \frac{h_{\rm ln}h_{\rm 2n}}{h_{\rm l}h_{\rm 2}} = P_{\rm N}^{\alpha} - P_{\rm N}^{\beta} .$$
(2.1)

Здесь H – локальная средняя кривизна в произвольной точке поверхности пленки. Величины h_i и h_{in} (i=1,2) обозначают коэффициенты Ламе криволинейных систем координат на внешней и внутренней поверхностях пленки. P_N^{α} и P_N^{β} – нормальные компоненты тензора давления на границе между фазами α и β со стороны соответствующей фазы в выбранной точке поверхности при том же значении химического потенциала молекул конденсата, что и в пленке. Величины P_N^{α} и P_N^{β} можно выразить [8,53-58] как

$$P_{\rm N}^{\alpha,\beta} = P_0^{\alpha,\beta} - \frac{\varepsilon^{\alpha,\beta} \left(E_{\rm N}^{\alpha,\beta}\right)^2}{4\pi} + \frac{\varepsilon^{\alpha,\beta} \left(\vec{E}^{\alpha,\beta}\right)^2}{8\pi}.$$
(2.2)

Здесь $P_0^{(\alpha,\beta)}$ – скалярное давление в фазе α или β в отсутствие электрического поля, но при тех же значениях температуры системы и химического потенциала молекул конденсата, что и при наличии электрического поля. В правой части уравнения (2.2) вектор напряженности электрического поля $\vec{E}^{\alpha,\beta} = -\nabla \varphi^{\alpha,\beta}$ и его нормальная компонента $E_N^{(\alpha,\beta)} = -(\nabla \varphi^{(\alpha,\beta)}, \vec{n})$ относятся к той же точке поверхности пленки, что и средняя кривизна H (в этих формулах φ – потенциал электрического поля, \vec{n} – вектор внешней нормали к поверхности пленки).

Поместим начало системы координат в центр масс твердой частиц. Заряд q будем располагать на оси z в точке $\vec{a} = a\vec{e}_z$, полярный угол θ измеряем от оси z. При осевой симметрии системы равновесная форма пленки будет также осесимметричной; будем задавать её профилем $r = r(\theta)$ в полярной системе координат на плоскости. Ядро, как и ранее в главе 1 будем считать сферическим с радиусом R_p , соответственно $a - R_p > 0$ для адсорбированного иона и $a - R_n < 0$ для абсорбированного иона. Подставляя выражения (2.2) для фаз α и β в правую часть уравнения (2.1), а выражения для средней кривизны H[53-58] и коэффициентов Ламе в его левую часть (в рассматриваемой системе отсчета $h_1 = \left[r^2(\theta) + r_{\theta}^2\right]^{1/2}$, $h_2 = r(\theta)\sin\theta$, $h_{1n} = R_n$, $h_{2n} = R_n\sin\theta$), получим для профиля $r(\theta)$ нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{\gamma^{\alpha\beta}}{\left(r^{2}(\theta)+r_{\theta}^{2}\right)^{1/2}}\left(2+\frac{r_{\theta}^{2}-r(\theta)r_{\theta\theta}}{r^{2}(\theta)+r_{\theta}^{2}}-\frac{r_{\theta}}{r(\theta)}\operatorname{ctg}\theta\right)-\Pi(r(\theta)-R_{n})\frac{R_{n}^{2}}{r(\theta)(r^{2}(\theta)+r_{\theta}^{2})^{1/2}}=$$

$$=P_{0}^{\alpha}-P_{0}^{\beta}+\frac{\varepsilon^{\alpha}\left(\nabla\varphi^{\alpha}\right)^{2}\Big|_{r=r(\theta)}-\varepsilon^{\beta}\left(\nabla\varphi^{\beta}\right)^{2}\Big|_{r=r(\theta)}}{8\pi}+\frac{\varepsilon^{\beta}\left(\nabla\varphi^{\beta},\vec{n}\right)^{2}\Big|_{r=r(\theta)}-\varepsilon^{\alpha}\left(\nabla\varphi^{\alpha},\vec{n}\right)^{2}\Big|_{r=r(\theta)}}{4\pi},$$
(2.3)

где $r_{\theta} \equiv dr(\theta)/d\theta$, $r_{\theta\theta} \equiv d^2 r(\theta)/d\theta^2$, $\vec{n} = (\vec{e}_r - r_{\theta}\vec{e}_{\theta}/r(\theta))/(1 + r_{\theta}^2/r^2(\theta))^{1/2}$, \vec{e}_r и \vec{e}_{θ} – орты полярной системы координат в каждой точке поверхности пленки.

Это уравнение должно быть дополнено граничными условиями на функцию *r*(*θ*). В предположении полного смачивания в отсутствие и в присутствии электрического заряда выберем граничное условие на профиль пленки в виде

$$r_{\theta}\big|_{\theta=0} = r_{\theta}\big|_{\theta=\pi} = 0.$$
(2.4)

Очевидно, что это условие подходит для пленки, полностью обволакивающей твердую частицу [54-58].

Явный вид выражения в правой части уравнения (2.3) с заданными зависимостями вкладов электрического поля от $r(\theta)$ и θ может быть получен решением электростатического уравнения Лапласа

$$\Delta \varphi = 0 \tag{2.5}$$

в соответствующих фазах *α*, *β* и *γ*. Граничные условия для уравнения (2.5) зависят от места расположения заряда и записываются в этой точке и на бесконечности как

$$\varphi \to \frac{q}{\varepsilon r'} (r' \to 0), \quad \varphi \to 0 \quad (r \to \infty),$$
 (2.6)

где r' – расстояние от точки расположения заряда до точки наблюдения, $r' = |\vec{r}'| = |\vec{r} - \vec{a}|$. На границах раздела сред – поверхности частицы $r = R_n$ и поверхности пленки $r = r(\theta)$ – имеем дополнительные граничные условия для потенциала электрического поля в виде

$$\left. \varphi^{\gamma} \right|_{r=R_{n}} = \varphi^{\alpha} \left|_{r=R_{n}}, \ \varepsilon^{\gamma} \left. \frac{\partial \varphi^{\gamma}}{\partial r} \right|_{r=R_{n}} = \varepsilon^{\alpha} \left. \frac{\partial \varphi^{\alpha}}{\partial r} \right|_{r=R_{n}}, \tag{2.7}$$

$$\varphi^{\alpha}\Big|_{r=r(\theta)} = \varphi^{\beta}\Big|_{r=r(\theta)}, \ \varepsilon^{\alpha}(\vec{\nabla}\varphi^{\alpha},\vec{n})\Big|_{r=r(\theta)} = \varepsilon^{\beta}(\vec{\nabla}\varphi^{\beta},\vec{n})\Big|_{r=r(\theta)}.$$
(2.8)

Вычисляя профиль пленки $r(\theta)$ при заданном числе молекул v в ней, нужно связать этот профиль с числом молекул. С учетом несжимаемости жидкости достаточно задать объем пленки, при этом вместо v удобно ввести эффективный радиус пленки R, равный радиусу сферической пленки с тем же числом молекул конденсата, образованной на твердой частице радиуса R_n . Тогда $v = 4\pi/3(R^3 - R_n^3)\rho^{\alpha}$, и дополнительное условие на профиль $r(\theta)$ принимает вид [54-58]

$$\int_{0}^{\pi} \left[r(\theta) \right]^{3} \sin \theta d\theta = 2R^{3} .$$
(2.9)

§ 2.2. Химический потенциал конденсата молекул несферической капли и работа образования такой капли

Введем для удобства безразмерный химический потенциал молекул конденсата в жидкой пленке из *v* молекул конденсата:

$$b_{\nu} = (\mu - \mu_{\infty}) / k_{\rm B} T.$$
 (2.10)

Этот химический потенциал отсчитывается от значения μ_{∞} в состоянии термодинамического равновесия жидкости и пара конденсата с плоской межфазной поверхностью в отсутствие электрического поля и выражен в единицах $k_{\rm B}T$. Из уравнения Гиббса – Дюгема для объемных фаз в отсутствие электрического поля (но при тех же значениях μ и μ_{∞} химического потенциала конденсата) в предположении несжимаемости жидкой фазы, пренебрегая изменением давления пара с изменением химического потенциала находим $P_0^{\alpha}(\mu) - P_0^{\beta}(\mu_{\infty}) \approx P_0^{\alpha}(\mu) - P_0^{\beta}(\mu)$. Соответственно, можем тогда выразить безразмерный химический потенциал b_{ν} молекул конденсата через разность давлений $P_0^{\alpha} - P_0^{\beta}$:

$$b_{\nu} = \frac{1}{k_{\rm B}T\rho^{\alpha}} (P_0^{\alpha} - P_0^{\beta}) \,. \tag{2.11}$$

Очевидно, химический потенциал молекул конденсата в пленке не зависит явно от формы пленки. Согласно уравнениям (2.3) и (2.9) разность давлений $P_0^{\alpha} - P_0^{\beta}$ связана с эффективным радиусом *R*, определенным соотношением (2.9) как функционал профиля пленки. Зависимость $P_0^{\alpha} - P_0^{\beta}$ от *R* в общем случае можно найти из решения уравнения (2.3). Подставляя ее в (2.11), можно получить выражение для безразмерного химического потенциала b_v молекул конденсата как функции эффективного радиуса *R*. Поскольку эффективный радиус пленки *R* однозначно определяет число v молекул конденсата в пленке, то в итоге найдем зависимость химического потенциала молекул конденсата в несферической жидкой плёнке от числа v.

Еще одна важная характеристика зародившейся при нуклеации на заряженном ядре капли – это минимальная работа образования капли. В случае образования капли, содержащей v молекул конденсата, на заряженной нерастворимой смачиваемой твердой частице в паре с пересыщением *S*, работа образования в единицах $k_{\rm B}T$ может быть записана как обобщение результатов в [53-55,61] в виде

$$F_{\nu} = -\nu \ln S + \frac{\gamma^{\alpha\beta}A}{k_{\rm B}T} + \frac{\left(\gamma^{\gamma\alpha} - \gamma^{\gamma\beta}\right)4\pi R_{\rm n}^2}{k_{\rm B}T} + \frac{2\pi R_{\rm n}^2}{k_{\rm B}T} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_{r(\theta) - R_{\rm n}}^{\infty} dh \Pi(h) + \Delta F_{\rm el} . \qquad (2.12)$$

Первое слагаемое в правой части (2.12) учитывает отклонение давления пара в парогазовой среде на большом удалении от капли от давления насыщенного пара при плоской границе между жидкостью и паром в отсутствие электрического поля. Второе слагаемое в правой части (2.12) – это работа образования поверхности жидкость-пар площадью *A*. Третье слагаемое – это работа по переносу твердой частицы из газовой фазы в объемную жидкую фазу с поверхностным натяжением γ^{π} и γ^{π} для границ раздела частица-жидкость и частица-пар. Четвертое слагаемое учитывает отличие работы смачивания в

тонкой пленке от смачивания в объемной фазе и неравномерность по толщине тонкой жидкой пленки с локальным расклинивающим давлением, зависящим от толщины пленки при каждом значении угла θ . Последним слагаемым ΔF_{el} в (2.12) обозначен вклад в работу образования капли от электрического поля заряженного ядра.

Вклад ΔF_{el} от электрического поля в работу образования капли может быть представлен как разность между электрическим вкладом в безразмерную свободную энергию *F* в системе с образовавшейся из окружающего пара жидкой пленкой на твердой частице с локализованным электрическим зарядом и аналогичной величиной *F*⁽⁰⁾ в системе состоящей только лишь из твердой частице с локализованным электрическим зарядом и окружающего пара (величины, относящиеся к последней системе будем отмечать индексом "(0)"),

$$\Delta F_{\rm el} \equiv F - F^{(0)} = \frac{q(\varphi - \varphi^{(0)})}{2k_{\rm B}T} \bigg|_{\vec{r} = \vec{a}}, \qquad (2.13)$$

где $\varphi^{(0)}$ и φ – электрические потенциалы в точке расположения электрического заряда в отсутствии жидкой пленки и в ее присутствии, соответственно.

В случае, когда заряд расположен внутри частицы $R_n > a$, из уравнения (2.13) получаем

$$\Delta F_{\rm el} = \frac{q}{2k_{\rm B}T} \Big[\varphi^{\gamma} \left(r = a, \theta = 0 \right) - \varphi^{(0)\gamma} \left(r = a, \theta = 0 \right) \Big], \qquad (2.14)$$

где $\varphi^{(0)\gamma}$ – электрический потенциал в точке расположения заряда внутри фазы γ в отсутствии жидкой пленки. В ситуации, когда заряд расположен снаружи

 $R_{\rm n} < a$, выражение для электрического вклада $\Delta F_{\rm el}$ в работу образования записывается как

$$\Delta F_{\rm el} = \frac{q}{2k_{\rm B}T} \Big[\varphi^{\alpha} \left(r = a, \, \theta = 0 \right) - \varphi^{(0)\beta} \left(r = a, \, \theta = 0 \right) \Big], \qquad (2.15)$$

где $\varphi^{(0)\beta}$ – электрический потенциал в точке расположения заряда в фазе β в отсутствии жидкой пленки.

Чтобы проверить самосогласование термодинамических результатов для химического потенциала конденсата и работы образования капли при произвольных осесимметричных профиле капли, изотерме расклинивающего давления и потенциале электрического поля, можно использовать соотношение (1.59), записанное в главе 1 для случая капли в виде сферической пленки. Это соотношение не зависит от типа зародыша новой фазы, и его можно рассматривать как определение производной работы образования капли по числу молекул конденсата в ней. Для выраженных в единицах $k_{\rm B}T$ работы образования капли и химических потенциалов конденсата в капле и паре соотношение (1.59) переписывается в виде

$$\frac{\partial F_{\nu}}{\partial \nu} = b_{\nu} - b, \qquad (2.16)$$

где $b = (\mu^{\beta} - \mu_{\infty})/k_{\rm B}T$ – безразмерный химический потенциал молекул пара. В приближении идеального газа $b = \ln S$.

Глава 3. Соотношения термодинамики тонкой жидкой пленки на сферической частице с адсорбированным или абсорбированным ионом при малых отклонениях формы пленки от сферичности.

§ 3.1. Решение линеаризованной задачи о распределении электрического потенциала

В случае, когда форма пленки незначительно отклоняется от сферической, можно линеаризовать рассмотренную в предыдущей главе задачу как для профиля пленки, так и для электрического потенциала, и найти её аналитическое решение.



Рис. 3.1. Малое отклонение профиля пленки от сферического, линеаризация задачи.

Вводя малые отклонения от решений соответствующей задачи для сферической пленки эффективного радиуса *R*, образованной на той же твердой частице радиуса *R*_n из того же числа молекул, запишем

$$r(\theta) = R + f(\theta), \quad |f(\theta)| \ll R, \tag{3.1}$$

$$\varphi(r,\theta) = \varphi_0(r,\theta) + \delta\varphi(r,\theta), \quad |\delta\varphi(r,\theta)| \ll \varphi_0(r,\theta), \quad (3.2)$$

$$\Pi(r(\theta) - R_n) \simeq \Pi(R - R_n) + \frac{\partial \Pi}{\partial r}\Big|_{r=R} f(\theta).$$
(3.3)

Функция $f(\theta)$ описывает малые отклонения профиля пленки от сферического, соответствующего $r(\theta) = R$. Осесимметричный электрический потенциал $\varphi_0(r, \theta)$ удовлетворяет электростатическому уравнению Лапласа (2.5) для поля заряда, расположенного в жидкой сферической пленке $r(\theta) = R$ вблизи поверхности твердой частицы. Малая поправка $\delta \varphi(r, \theta)$ к потенциалу возникает вследствие малого отклонения формы пленки от сферической. Подчеркнем, что предполагаемая малость относится к величине $f(\theta)/R$, сама же локальная толщина пленки $R + f - R_n$ при этом может меняться довольно существенно от точки к точке поверхности частицы.

Поскольку несферичность поверхности пленки порождена отклонением первого порядка по малому параметру $f(\theta)/R$ в правой части уравнения (2.3) за счет зависящей от угла θ части потенциала $\varphi_0(r,\theta)$, то поправка $\delta\varphi(r,\theta)$ к самому потенциалу будет иметь уже второй порядок малости по $f(\theta)/R$. В линейном по $f(\theta)/R$ приближении, пренебрегая членами более высокого

порядка (с $\delta \varphi$, f^2 , а также произведениями f и производных зависящих от θ частей потенциала $\varphi_0(r, \theta)$), получаем

$$\left(\nabla \varphi^{\alpha,\beta} \right)^{2} \Big|_{r=r(\theta)} \simeq \left(\frac{\partial \varphi_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r} \Big|_{r=R} \right)^{2} + \frac{1}{R^{2}} \left(\frac{\partial \varphi_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial \theta} \Big|_{r=R} \right)^{2} + 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r} \Big|_{r=R} \frac{\partial^{2} \tilde{\varphi}_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r^{2}} \Big|_{r=R} f, \quad (3.4)$$

$$\left(\nabla \varphi^{\beta}, \vec{n} \right)^{2} \Big|_{r=r(\theta)} \simeq \left(\frac{\partial \varphi_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r} \Big|_{r=R} \right)^{2} + 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r} \Big|_{r=R} \frac{\partial^{2} \tilde{\varphi}_{0}^{\alpha,\beta}}{\partial r^{2}} \Big|_{r=R} f. \quad (3.5)$$

Тильдой помечены не зависящие от θ части производных $\partial \varphi_0^{\alpha,\beta} / \partial r \Big|_{r=R}$ и $\partial^2 \varphi_0^{\alpha,\beta} / \partial r^2 \Big|_{r=R}$, дающие вклады в последние члены правых частей выражений (3.4) и (3.5).

Решение электростатической задачи для потенциала $\varphi_0(r,\theta)$. В этом подразделе мы решим электростатическое уравнение Лапласа (2.5) для потенциала $\varphi_0(r,\theta)$ для двух состояний системы. В начальном состоянии капля еще не образовалась, и система содержит только твердую частицу с адсорбированным или абсорбированным электрическим зарядом q, окруженную паром, тогда как в конечном состоянии на частице уже образовалась жидкая пленка. В обоих случаях будет использоваться одна и та же полярная система координат с началом в центре частицы, а ось z вводится таким образом, что заряд располагается на ней в точке $\vec{r} = \vec{a} = a\vec{e}_z$.

Граничные условия для уравнения (2.5) в диэлектрической системе, состоящей из заряженного сферического ядра конденсации радиуса *R*_n, окруженного паром, записываются следующим образом

$$\varphi_0^{(0)\gamma}\Big|_{r=R_n} = \varphi_0^{(0)\beta}\Big|_{r=R_n}, \quad \varepsilon^{\gamma} \left. \frac{\partial \varphi_0^{(0)\gamma}}{\partial r} \right|_{r=R_n} = \varepsilon^{\beta} \left. \frac{\partial \varphi_0^{(0)\beta}}{\partial r} \right|_{r=R_n}.$$
(3.6)

Граничные условия для уравнения (2.5) в диэлектрической системе, состоящей из сферического ядра конденсации радиуса *R*_n, жидкой пленки на нем с внешним радиусом *R* и окружающего пара, можно записать как

$$\left. \varphi_0^{\gamma} \right|_{r=R_n} = \varphi_0^{\alpha} \left|_{r=R_n}, \ \varepsilon^{\gamma} \left. \frac{\partial \varphi_0^{\gamma}}{\partial r} \right|_{r=R_n} = \varepsilon^{\alpha} \left. \frac{\partial \varphi_0^{\alpha}}{\partial r} \right|_{r=R_n}, \tag{3.7}$$

$$\left. \varphi_0^{\alpha} \right|_{r=R} = \left. \varphi_0^{\beta} \right|_{r=R}, \ \varepsilon^{\alpha} \left. \frac{\partial \varphi_0^{\alpha}}{\partial r} \right|_{r=R} = \varepsilon^{\beta} \left. \frac{\partial \varphi_0^{\beta}}{\partial r} \right|_{r=R}.$$
(3.8)

Далее мы будем использовать для выражения $1/r' = 1/|\vec{r} - \vec{a}|$ разложение по полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta)$:

$$\frac{1}{r'} = \frac{1}{\left(r^2 - 2ra\cos\theta + a^2\right)^{1/2}} = \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta), & |a/r| < 1\\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{a^{n+1}} P_n(\cos\theta), & |r/a| < 1 \end{cases}$$
(3.9)

Заряд расположен внутри ядра конденсации (*a* < *R*_n). Решение уравнения (2.5) для диэлектрической системы в начальном состоянии при *a* < *R*_n и граничных условиях (3.6) можно представить следующим разложением по полиномам Лежандра:

$$\varphi_0^{(0)\gamma} = \frac{q}{\varepsilon^{\gamma} r'} + \sum_{l=0}^{\infty} E_l r^l P_l(\cos\theta), \quad \varphi_0^{(0)\beta} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{F_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta), \quad (3.10)$$

где коэффициенты E_l и F_l определены при l = 0, 1, 2... как

$$E_{l} = \frac{q(l+1)(\varepsilon^{\gamma} - \varepsilon^{\beta})}{\varepsilon^{\gamma} \left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\beta} \right]} \frac{a^{l}}{R_{n}^{2l+1}}, \quad F_{l} = \frac{qa^{l}(2l+1)}{l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\beta}}.$$
(3.11)

Аналогично, решение уравнения (2.5) для системы во втором состоянии при *a* < *R*_n и граничных условиях (3.7) и (3.8) находится в виде

$$\varphi_0^{\gamma} = \frac{q}{\varepsilon^{\gamma} r'} + \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta), \quad \varphi_0^{\beta} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{D_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta),$$
$$\varphi_0^{\alpha} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[B_l r^l + \frac{C_l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos\theta), \quad (3.12)$$

где коэффициенты A_l , B_l , C_l , и D_l определены при l = 0, 1, 2... как

$$A_{l} = \frac{(2l+1)\varepsilon^{\alpha}}{\left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right]} B_{l} + \frac{(l+1)(\varepsilon^{\gamma} - \varepsilon^{\alpha})}{\varepsilon^{\gamma} \left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right]} \frac{a^{l}}{R_{n}^{2l+1}} q,$$

$$B_{l} = \frac{q(2l+1)(l+1)(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})a^{l}}{\left[l\varepsilon^{\alpha} + (l+1)\varepsilon^{\beta}\right] \left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right] R^{2l+1} - l(l+1)(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\gamma})R_{n}^{2l+1}},$$

$$C_{l} = \frac{\left[l\varepsilon^{\alpha} + (l+1)\varepsilon^{\beta}\right] R^{2l+1}}{(l+1)(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})} B_{l}, \quad D_{l} = \frac{(2l+1)\varepsilon^{\alpha} R^{2l+1}}{(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})(l+1)} B_{l}.$$
(3.13)

Заряд расположен снаружи ядра конденсации (*a* > *R*_n). Решение уравнения (2.5) для диэлектрической системы в первом состоянии при *a* > *R*_n и граничных условиях (3.6) можно представить следующим разложением по полиномам Лежандра:

$$\varphi_0^{(0)\gamma} = \sum_{l=0}^{\infty} E_l r^l P_l(\cos\theta), \ \varphi_0^{(0)\beta} = \frac{q}{\varepsilon^{\beta} r'} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{F_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta),$$
(3.14)

где коэффициенты E_l и F_l определены при l = 0, 1, 2... как

$$E_{l} = \frac{q(2l+1)}{l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\beta}} \frac{1}{a^{l+1}}, \quad F_{l} = \frac{ql(\varepsilon^{\beta} - \varepsilon^{\gamma})}{\varepsilon^{\beta} \left(l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\beta}\right)} \frac{R_{n}^{2l+1}}{a^{l+1}}.$$
(3.15)

Аналогично, решение уравнения (2.5) для системы в конечном состоянии при *a* > *R*_n и граничных условиях (3.7) и (3.8) находится в виде

$$\varphi_0^{\gamma} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta), \quad \varphi_0^{\beta} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{D_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta),$$
$$\varphi_0^{\alpha} = \frac{q}{\varepsilon^{\alpha} r'} + \sum_{l=0}^{\infty} \left[B_l r^l + \frac{C_l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos\theta), \quad (3.16)$$

где коэффициенты A_l , B_l , C_l , и D_l определены при l = 0, 1, 2... как

$$A_{l} = \frac{(2l+1)\varepsilon^{\alpha}}{\left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right]} \left(B_{l} + \frac{q}{\varepsilon^{\alpha}a^{l+1}}\right),$$

$$B_{l} = \frac{q}{\varepsilon^{\alpha}} \frac{\left[1 + \frac{l(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\gamma})}{l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}} \frac{R_{n}^{2l+1}}{a^{2l+1}}\right](l+1)(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})\left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right]a^{l}}{\left[l\varepsilon^{\alpha} + (l+1)\varepsilon^{\beta}\right]\left[l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}\right]R^{2l+1} - l(l+1)(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\gamma})R_{n}^{2l+1}},$$

$$C_{l} = \frac{l(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\gamma})R_{n}^{2l+1}}{l\varepsilon^{\gamma} + (l+1)\varepsilon^{\alpha}}\left(B_{l} + \frac{q}{\varepsilon^{\alpha}a^{l+1}}\right), \quad D_{l} = \frac{(2l+1)\varepsilon^{\alpha}R^{2l+1}}{(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})(l+1)}B_{l}.$$
(3.17)

На этом решение электростатической задачи завершено.

§ 3.2. Выражения для химического потенциала конденсата, профиля и работы образования капли в условиях малого отклонения от сферичности формы капли

Вернемся к обобщенному уравнению Лапласа (2.3) для гидростатического равновесия пленки вокруг заряженного ядра конденсации. С учетом выражений (3.4) и (3.5) и граничных условий для потенциала φ_0^{α} и φ_0^{α} на $r(\theta) = R$ (3.8), его можно переписать в первом приближении по f/R как

$$\frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{\gamma^{\alpha\beta}}{R^2} \left[2f + \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{df}{d\theta} \right) \right] = P_0^{\alpha} - P_0^{\beta} + \Pi (R - R_n) \frac{R_n^2}{R^2} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln\Pi}{\partial r} \Big|_{r=R} - \frac{2}{R} \right) f \right] + \frac{(\varepsilon^{\alpha} - \varepsilon^{\beta})}{8\pi} \left[\frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial \varphi_0^{\beta}}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\varepsilon^{\beta}}{\varepsilon^{\alpha}} \left(\frac{\partial \varphi_0^{\beta}}{\partial r} \right)^2 \right]_{r=R} + \frac{\varepsilon^{\beta}}{4\pi} \frac{\partial \tilde{\varphi}_0^{\beta}}{\partial r} f \left[\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_0^{\beta}}{\partial r^2} - \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_0^{\alpha}}{\partial r^2} \right]_{r=R}.$$
(3.18)

Вид оператора в левой части уравнения (3.18) подсказывает, что решение линеаризованного неоднородного уравнения (3.18) также можно получить в виде разложения по полиномам Лежандра $P_{\mu}(\cos \theta)$:

$$f(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} G_n P_n(\cos \theta) \,. \tag{3.19}$$

Подставим разложения (3.19) в уравнение (3.18) с учетом выражений (3.12), (3.13), (3.16), (3.17) для потенциалов φ_0^{α} и φ_0^{β} и найдем значения скалярных произведений левых и правых частей уравнения с полиномом $P_0(\cos\theta)$. Используя два известных [62] интегральных соотношения для полиномов Лежандра:

$$\int_{-1}^{1} P_m(x) P_k(x) dx = \frac{2\delta_{mk}}{2m+1}, \quad \int_{-1}^{1} P'_m(x) P'_k(x) (1-x^2) dx = \frac{2m(m+1)}{2m+1} \delta_{mk}, \quad (3.20)$$

где $P'_m(x) \equiv dP_m(x)/dx$, получаем, что искомые скалярные произведения при $a < R_n$ и при $a > R_n$ сводят (3.18) к соотношению

$$G_{0}\left[\frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{R^{2}}-\frac{\varepsilon^{\beta}}{2\pi}\frac{D_{0}\left(D_{0}-C_{0}\right)}{R^{5}}\right]=\frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{R}-\left(P_{0}^{\alpha}-P_{0}^{\beta}\right)-\Pi\left(R-R_{n}\right)\frac{R_{n}^{2}}{R^{2}}-\frac{\left(\varepsilon^{\alpha}-\varepsilon^{\beta}\right)}{8\pi R^{4}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{D_{m}^{2}}{R^{2m}}\frac{m+1}{2m+1}\left[m+\frac{\varepsilon^{\beta}}{\varepsilon^{\alpha}}\left(m+1\right)\right].$$

$$(3.21)$$

Здесь коэффициенты D_m (m=0,1,2...) и C_0 определены уравнением (3.13) при $a < R_n$ и уравнением (3.17) для случая $a > R_n$.

Условие (2.9) при линеаризации согласно (3.1) сводится к виду

$$\int_{0}^{\pi} f(\theta) \sin \theta d\theta = 0.$$
 (3.22)

Подстановка в это условие разложения (3.19) дает

$$G_0 = 0$$
. (3.23)

При $G_0 = 0$ из (3.21) вытекает выражение для разности $P_0^{\alpha} - P_0^{\beta}$ как функции эффективного радиуса *R*. Подставляя его в (2.11), находим выражение для безразмерного химического потенциала b_{ν} в форме

$$b_{\nu} = \frac{2\gamma^{\alpha\beta}}{\rho^{\alpha}k_{\rm B}TR} - \frac{\Pi\left(R-R_{\rm n}\right)}{\rho^{\alpha}k_{\rm B}T}\frac{R_{\rm n}^2}{R^2} - \frac{\left(\varepsilon^{\alpha}-\varepsilon^{\beta}\right)}{8\pi\rho^{\alpha}k_{\rm B}T}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{D_m^2}{R^{2m+4}}\frac{m+1}{2m+1}\left[m+\frac{\varepsilon^{\beta}}{\varepsilon^{\alpha}}(m+1)\right].$$
 (3.24)

Заметим теперь, что согласно (3.13) или (3.17) первый член суммы в правой части (3.24), соответствующий *m*=0, равен классическому вкладу Дж.Дж. Томсона (0.1) в химический потенциал молекул конденсата в сферической пленке на частице с центральным зарядом:

$$-\frac{\left(\varepsilon^{\alpha}-\varepsilon^{\beta}\right)D_{0}^{2}}{8\pi\rho^{\alpha}k_{\mathrm{B}}TR^{4}}\frac{\varepsilon^{\beta}}{\varepsilon^{\alpha}}=-\frac{q^{2}}{8\pi\rho^{\alpha}k_{\mathrm{B}}TR^{4}}\left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}}-\frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right).$$
(3.25)

При этом сумма первого и второго членов с точностью до вкладов, связанных с избыточной поверхностной поляризуемостью, соответствует нашей формуле (1.13) из главы 1. Это вполне ожидаемый результат, указывающий на согласованность наших вычислений.

Эффекты нецентрального расположения заряда, таким образом, описываются последующими членами ряда в (3.24) с $m \ge 1$, и эти эффекты отличны для случаев расположения заряда внутри ядра $a < R_n$ и снаружи $a > R_n$.

Профиль капли. Теперь мы можем продолжить поиск профиля образовавщейся пленки. Подставляя разложение (3.19) в уравнение (3.18) с

учетом (3.12), (3.13), (3.16), (3.17), находим скалярные произведения левых и правых частей уравнения с полиномами $P_n(\cos\theta)$ и, используя равенства (3.20), получаем выражение для остальных коэффициентов (3.19) в виде

$$G_{n} = \frac{2n+1}{\left[n(n+1)-2-\frac{\Pi\left(R-R_{n}\right)R_{n}^{2}}{\gamma^{\alpha\beta}}\left(\frac{\partial\ln\Pi}{\partial r}\Big|_{r=R}-\frac{2}{R}\right)+\frac{\varepsilon^{\beta}}{2\pi\gamma^{\alpha\beta}}\frac{D_{0}\left(D_{0}-C_{0}\right)}{R^{3}}\right]}{16\pi\gamma^{\alpha\beta}}\times \times \sum_{k,m=0}^{\infty}\frac{D_{k}D_{m}}{R^{k+m+2}}\left\{\int_{-1}^{1}P_{m}'(x)P_{k}'(x)P_{n}(x)(1-x^{2})dx+\frac{\varepsilon^{\beta}}{\varepsilon^{\alpha}}(k+1)(m+1)\int_{-1}^{1}P_{m}(x)P_{k}(x)P_{n}(x)dx\right\}, \quad (n \ge 1).$$

$$(3.26)$$

Таким образом, соотношения (3.1), (3.19), (3.23) и (3.26) определяют профиль пленки. Первые члены суммы в правой части разложения (3.26) можно легко получить в аналитической форме. Однако в общем случае эта правая часть может быть найдена лишь численно.

Следует отметить, что при анализе результатов необходимо контролировать соблюдение допущения (3.1) о малости отклонения $f(\theta)$ по сравнению с эффективным радиусом R, а также применимость линейной аппроксимации (3.3) расклинивающего давления $\partial \ln \Pi / \partial r \Big|_{r=R} f \ll 1$ на диапазоне отклонений от сферичности, реализуемых для каждого из полученных профилей. Можно ожидать, что при выбранных значениях параметров системы эти критерии могут быть применимы в ограниченном диапазоне значений числа v молекул в пленке (или эквивалентного радиуса R). Чем тоньше пленки, тем уже диапазон применимости теории, и для самых тонких пленок он может не существовать. Заметим, однако, что при исследовании термодинамики

нуклеации основной интерес представляет окрестность максимума химического потенциала конденсата в пленке как определяющая пороговые и критические пересыщения пара [61]. В этой окрестности толщины пленки уже не слишком малы.

Работа образования капли. Следующим шагом будет найти выражение для безразмерной работы образования F_{ν} , используя выражение (2.12) совместно с (2.14) или (2.15). В силу равенства $A = 2\pi \int_{0}^{\pi} r^{2}(\theta) \sin \theta \, d\theta$ и условия (3.22), можно заметить, что при линеаризации площадь поверхности капли равна $A = 4\pi R^{2}$. Можно переписать электрический вклад ΔF_{el} в работу F_{ν} , используя выражения (2.14), (2.15) и (3.2), как

$$\Delta F_{\rm el} = \begin{cases} \frac{q}{2k_{\rm B}T} \Big(\varphi_0^{\gamma} \left(r = a, \theta = 0 \right) - \varphi_0^{(0)\gamma} \left(r = a, \theta = 0 \right) + \delta \varphi^{\gamma} \left(r = a, \theta = 0 \right) \Big), & a < R_{\rm n} \\ \frac{q}{2k_{\rm B}T} \Big(\varphi_0^{\alpha} \left(r = a, \theta = 0 \right) - \varphi_0^{(0)\beta} \left(r = a, \theta = 0 \right) + \delta \varphi^{\alpha} \left(r = a, \theta = 0 \right) \Big), & a > R_{\rm n} \end{cases}$$
(3.27)

Мы видим, что поправки $\delta \varphi$ к электрическому потенциалу на несферичность формы капли могут быть опущены в правой части выражения (3.27) при малости отношения f/R. Используя выражения (3.10)–(3.15) в (3.27) и заменяя 1/r' на $1/R_i$ в непосредственной близости от локазизованного заряда (здесь величина R_i имеет смысл радиуса иона), получаем

$$\Delta F_{\rm el} = \begin{cases} \frac{q}{2k_{\rm B}T} \sum_{m=0}^{\infty} (A_m - E_m) a^m, & a < R_{\rm n} \\ \frac{q}{2k_{\rm B}T} \left[\sum_{m=0}^{\infty} \left(B_m a^m + \frac{C_m - F_m}{a^{m+1}} \right) - \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}} \right) \frac{q}{R_{\rm i}} \right], & a > R_{\rm n} \end{cases}$$

$$(3.28)$$
Отметим, что в правой части выражения (3.28) первый член в сумме при *m*=0 и *a* < *R*_n с учетом (3.11) и (3.13) равен классическому вкладу Дж.Дж. Томсона в работу образования капли в центральном поле равномерно заряженного ядра

$$\frac{q}{2k_{\rm B}T}\left(A_{\rm 0}-E_{\rm 0}\right) = -\frac{q^2}{2k_{\rm B}T}\left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}}-\frac{1}{\varepsilon^{\alpha}}\right)\left(\frac{1}{R_{\rm n}}-\frac{1}{R}\right).$$
(3.29)

Расписывая дробь $1/R_i = 1/(a - R_n) = \sum_{m=0}^{\infty} R_n^m / a^{m+1}$, и с учетом выражений (3.15) и

(3.17), мы видим, что первое слагаемое в сумме в правой части уравнения (3.28) при m=0 и $a > R_n$ также дает классический вклад в работу образования капли в центральном поле равномерно заряженного ядра. При этом можно показать, что остальные вклады в работу (2.12) с точностью до вкладов, связанных с избыточной поверхностной поляризуемостью, соответствуют формуле (1.62) из главы 1. Этот результат показывает самосогласованность наших расчетов. Члены с $m \neq 0$ в сумме в (3.28) описывают эффект нецентральности электрического поля и различаются в случаях $a < R_n$ и $a > R_n$.

В силу вышесказанного и выражений (2.12), (1.61), (3.28) можно записать окончательное выражение для работы образования *F_v* в следующей форме

$$F_{\nu} = -\frac{4\pi}{3} \left(R^{3} - R_{n}^{3} \right) \rho^{\alpha} \ln S + \frac{\gamma^{\alpha\beta} 4\pi R^{2}}{k_{B}T} + \frac{\left(\gamma^{\gamma\alpha} - \gamma^{\gamma\beta} \right) 4\pi R_{n}^{2}}{k_{B}T} + \frac{4\pi R_{n}^{2}}{k_{B}T} \int_{R-R_{n}}^{\infty} dh \Pi(h) + \left\{ \frac{q}{2k_{B}T} \sum_{m=0}^{\infty} \left(A_{m} - E_{m} \right) a^{m}, \quad a < R_{n} + \left\{ \frac{q}{2k_{B}T} \left[\sum_{m=0}^{\infty} \left(B_{m} a^{m} + \frac{C_{m} - F_{m}}{a^{m+1}} \right) - \left(\frac{1}{\varepsilon^{\beta}} - \frac{1}{\varepsilon^{\alpha}} \right) \frac{q}{R_{i}} \right], \quad a > R_{n}, \end{cases}$$
(3.30)

которая полностью определяет работу *F_v* как функцию эффективного радиуса капли *R* (или, что эквивалентно, функцию числа молекул конденсата *v*).

Мы можем проверить наши результаты для химического потенциала молекул конденсата в капле и работы образования капли, используя выражение (2.16). Действительно, подставим выражения (3.24) и (3.30) в (2.16) с учетом (3.11), (3.13) при $a < R_n$ и (3.15), (3.17) при $a > R_n$. В результате после некоторых преобразований, мы получаем тождественное равенство между левой и правой частями в обоих случаях и при $a < R_n$ и при $a > R_n$. Это завершает доказательство термодинамической самосогласованности наших вычислений.

§ 3.3. Исследование влияния на профиль пленки, химический потенциал молекул конденсата в пленке и активационный барьер нуклеации различных параметров системы

Для иллюстрации эффекта поля нецентрального заряда мы произвели расчет профилей капель $r(\theta)$, работы образования $F_{\nu}(R)$ и зависимостей $b_{\nu}(R)$ при различных значениях параметров модельной системы. Для расчетов брались следующие значения параметров: $\rho^{\alpha} = 3 \cdot 10^{22}$ см⁻³, $\gamma^{\alpha\beta} = 70$ дин/см, $R_{\rm n} = 2,0 \cdot 10^{-7}$ см, $a - R_{\rm n} = 1,0 \cdot 10^{-8}$ см, $\varepsilon^{\alpha} = 80$, $\varepsilon^{\beta} = 1$, $\varepsilon^{\gamma} = 40$, $q = +e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ (где *e* — величина элементарного электрического заряда), *T* = 300 К.

В данной главе в расчетах мы использовали три изотермы расклинивающего давления (1.16), (1.20), (1.24). Для экспоненциальной

аппроксимации (1.16) были взяты следующие параметры: $K = 1,0.10^8$ дин/см², $\lambda = 2,0.10^{-8}$ см. Что касается выбора значений для параметра корреляционной длины λ , то в параграфе 1.2 уже обсуждалось, что $\lambda \ll R_n$. Однако из расчетов химического потенциала по формуле (3.24) видно, что радиус частицы R_n должен быть малым (до 4-5 нм), для заметного проявления эффекта электрического поля всего одного элементарного заряда. Это означает, что длину λ следует выбирать равной долям нанометра. Но применимость линейной аппроксимации (3.3) расклинивающего давления для экспоненциальной изотермы (1.16) не может быть обеспечена на диапазоне отклонений f, намного превышающем длину λ. Это не позволяет выбирать длину λ слишком малой при заметном искажении профиля от сферического. Для меньших толщин пленок, когда приближение (1.16) перестаёт работать, следует применять другое приближение, подходящее для очень тонких адсорбционных пленок, при необходимости проводя, например, процедуру сшивания логарифмической и экспоненциальной аппроксимаций [51, 52].

При использовании степенной аппроксимации (1.20) для параметра A было взято значение $A = 5 \cdot 10^{-16}$ дин·см. Это значение на 1–2 порядка меньше, чем типичные значения константы Гамакера для большинства реальных макроскопических систем. При значениях $A \sim 10^{-14} - 10^{-13}$ дин·см эффект электрического поля адсорбированного элементарного заряда оказывается исчезающе малым даже для очень малых наночастиц. Вместе с тем, можно привести и рациональные аргументы в пользу выбора заниженного значения A:

«макроскопическое» значение константы Гамакера соответствует плоской пленке на полупространстве, заполненном твердым веществом подложки, в то время как в нашей задаче имеется лишь наноразмерная частица твердого вещества. Будучи рассчитанной для такой конфигурации, константа *A* должна быть меньше, чем для макроскопической подложки.

Для расчетов в случае частичного смачивания с изотермой (1.24) брались $K_1 = 5,0.10^8 \,\text{дин/cm}^2, \ \lambda_1 = 1,0.10^{-8} \,\text{см}, \ K_2 = -1,0.10^8 \,\text{дин/cm}^2, \ \lambda_2 = 2,0.10^{-8} \,\text{см}.$

Численные расчеты для всех трех изотерм расклинивающего давления (1.16), (1.20), (1.24) продемонстрировали общие особенности алгоритма. Ряды в формуле (3.24) разработанного для безразмерного химического потенциала демонстрируют умеренно быструю сходимость в рамках численного счета на нисходящей ветви химического потенциала молекул конденсата в пленке, на которой расположены равновесные неустойчивые пленки. С приближением к значению *R*, при котором химический потенциал достигает своего максимума, сходимость становится медленной (так, для вычисления значения максимума b_{ν} с точностью до 10^{-3} требуется вычислять несколько десятков членов ряда). При меньших *R* – на восходящей ветви, где расположены устойчивые зародыши – сходимость становится чрезвычайно медленной (требует вычисления большого числа – нескольких сотен – членов ряда). Вместе с тем, физически эти расчеты занимают мало времени с использованием систем компьютерной алгебры.

Для сравнения на рис. 3.2(a, 6, 6) изображены зависимости безразмерного химического потенциала b_v от эквивалентного радиуса пленки R (сплошные линии) при различных радиусах R_n твердой частицы и фиксированном положении $a - R_n = 1,00 \cdot 10^{-8}$ см точечного заряда над поверхностью частицы. Кроме того, показаны зависимости b_v от эквивалентного радиуса пленки R для такого же заряда, расположенного в центре частицы (короткий штриховой пунктир), и без заряда (точечный пунктир).



a)

Рис. 3.2. Результаты расчетов безразмерного химического потенциала для (*a*) экспоненциальной изотермы расклинивающего давления, (*б*) степенной изотермы расклинивающего давления при частичном смачивании.









На рис. 3.2 длинный штриховой пунктир представляет капиллярный вклад в b_v от наличия кривизны поверхности (первое слагаемое в формуле (3.24)), характерный и для гомогенной нуклеации; он выступает в качестве огибающей всех изображенных кривых. Вертикальные штриховые линии характеризуют значения R_n , использованные в расчетах (восходящие ветви кривых b_v асимптотически стремятся к вертикальным линиям с соответствующими им значениями R_n при уменьшении значения b_v). Расчеты b_v проведены с учетом 500 членов разложения в формуле (3.24).

Расчеты показывают, что для всех рассмотренных изотерм расклинивающего давления наличие элементарного заряда перестает влиять на величину порогового значения химического потенциала молекул конденсата уже для частиц радиусом 3,0–3,5 нм. Отличие эффектов центрального и адсорбированного элементарного заряда исчезает ещё раньше – на радиусах 2,0-2,5 нм. Для меньших частиц эффекты адсорбированного заряда уже отличны от эффектов центрального заряда; они состоят в снижении порогового значение химического потенциала и пересыщения пара для безбарьерной нуклеации, а также в увеличении толщины конденсирующейся жидкой пленки. Последний эффект особенно выражен для экспоненциальной изотермы расклинивающего давления (1.16), при которой для частиц радиусом менее 15 нм максимум химического потенциала b_v, рассчитанный для центрального заряда, а также без учета заряда, оказывается не только заметно выше, но и формально соответствующим отрицательной толщине пленки. Это говорит о

неприменимости экспоненциальной аппроксимации (1.16) для расклинивающего давления в этих приближениях, в то время как при расчете по формуле (3.24) максимумы b_v стабильно соответствуют пленкам толщины 0,20-0,25 нм, что всё ещё находится на пределе применимости изотермы (3.24) значении $\lambda = 0,20$ нм. Как видно рис. 3.2(в), при выбранном ИЗ ДЛЯ изотермы (1.24) аналогичный результат должен был бы проявляться лишь для очень малых наночастиц (вероятно, радиусом менее 10 нм). Однако для таких частиц в расчетах не удалось получить равновесных профилей капель, удовлетворяющих условию полного покрытия (обволакивания) частицы пленкой конденсата. Как видно из рис. 3.2(б), для степенной изотермы (1.20) включение в рассмотрение адсорбированного заряда приводит к снижению порогового значения химического потенциала, но не к заметному увеличению толщины конденсирующейся жидкой пленки. Это объясняется тем, что изотерме (1.20) соответствует неограниченно И сильно растущее расклинивающее давление при уменьшении толщины пленки. Это приводит к тому, что и в отсутствие электрических сил равновесная пленка существует при любом значении химического потенциала ниже порогового, причем оказывается не слишком тонкой.

Применимость линейной аппроксимации (3.3) расклинивающего давления, используемой в формуле (3.26) проверялась для диапазона отклонений *f*, реализуемого профилем (3.1) при различных значениях *R* для разных задаваемых радиусов частицы *R*_n. Существенные отклонения от

линейной аппроксимации (3.3) наблюдались лишь при малых или, напротив, очень больших значениях *R* вдали от максимума (порогового значения) химического потенциала молекул конденсата в пленке. Таким образом, в области, наиболее интересной для термодинамики нуклеации, приближение (3.3) оказывается применимым.

Для вычисления профиля жидкой пленки необходимо найти коэффициенты G_n , используя разложение (3.26), а затем, суммируя ряд (3.19), получить функцию $f(\theta)$. Взяв значения параметров, приведённые выше, а также $R = 2,235 \cdot 10^{-7}$ см, мы произвели вычисления для различного числа членов рядов в формулах (3.26) и (3.19). При достижении верхним пределом в двойной сумме в формуле (3.26) значений 100–110 мы получили уже слабо меняющиеся значения коэффициентов G_n . При этом в ряде (3.19) для функции $f(\theta)$ достаточно взять 10–20 членов.

Полученные профили для изотерм (1.16), (1.20), (1.24) изображены на рис. 3.3. Здесь длинный штриховой пунктир — экспоненциальная изотерма, короткий штриховой пунктир — степенная изотерма, штрих-пунктирная линия — изотерма, состоящая из суммы двух экспоненциальных вкладов. Пленки обволакивают сферическую частицу (сплошная линия) радиуса $R_n = 2,00 \cdot 10^{-7}$ см; сфера эквивалентного радиуса пленки $R = 2,235 \cdot 10^{-7}$ см, объем которой равен объему пленки, изображена точечным пунктиром. Адсорбированный ион (кружок со знаком «+») рассматривается как точечный заряд, расположенный на расстоянии $a = 2,10 \cdot 10^{-7}$ см от центра частицы, т. е. на

расстоянии $1,00\cdot 10^{-8}$ см над поверхностью сферы. Видно, что для данных профилей условие малости (3.1) отношения $f(\theta)/R$ соблюдается.



Рис. 3.3. Профили жидкой пленки, вычисленные для различных изотерм расклинивающего давления.

Из-за медленной сходимости двойной суммы в формуле (3.26) вычисление коэффициентов *G_n* требует большого времени (в наших вычислениях на современном персональном компьютере с использованием систем компьютерной алгебры требовалось до десяти минут для вычисления одного коэффициента). Поскольку интегралы в формуле (3.26) не содержат

переменных и параметров задачи, они могут быть вычислены однократно для каждого значения тройки индексов (*m*, *k*, *n*), причём вычисления могут быть проведены аналитически (например, с использованием систем компьютерной алгебры). Это позволяет оптимизировать расчёты.

Медленная сходимость рядов (необходимость учитывать большое число членов ряда) определяется тем, что безразмерными параметрами разложений выступают такие близкие к 1 величины как R_n/a , a/R и их комбинации. Быстрое стремление $a/R \rightarrow 1$ при уменьшении R, в частности, объясняет крайне медленную сходимость рядов для устойчивых капель, соответствующих восходящей ветви химического потенциала молекул конденсата в пленке. Наибольший интерес при изучении гетерогенной нуклеации представляет окрестность максимума химического потенциала b_v молекул конденсата в пленке как функции числа молекул v (или эквивалентного радиуса R), где сходимость ещё не такая медленная.

В которых будут приведены была расчетах, результаты ниже. аппроксимация (1.16)И наблюдались использована экспоненциальная зависимость основных характеристик нуклеации от других параметров системы. В частности, на рис. 3.4 (а) и (б) показана зависимость химического потенциала конденсата b, от эффективного радиуса капли R. Она была посчитана для нескольких значений положения заряда а внутри и снаружи ядра конденсации, используя уравнения (3.24). Пересечения линий $b = \ln S = 0,475$ (на рис. 3.4(*a*)) и $b = \ln S = 0,455$ (на рис. 3.4(б)) с кривой b_{ν} показывают размеры

капель, находящихся в состоянии устойчивого (меньше R) и неустойчивого (больше R) равновесия с паром при заданном значении химического потенциала пара. С увеличением расстояния a на рис. 3.4 (a) и (b), максимум кривой b_c растет и сдвигается в область более толстых пленок. Так как максимум химического потенциала конденсата в капле определяет пароговое значение химического потенциала пара (пересыщение пара) для безбарьерной нуклеации на заряженных частицах, то его смещение непосредственно демонстрирует эффект нецентрального расположения электрического заряда на процесс гетерогенной нуклеации, и это можно экспериментально наблюдать. Это эффект более сильный в случае адсорбированного иона на поверхности частицы, чем для абсорбированного.



a)



Рис. 3.4. Зависимость безразмерного химеческого потенциала конденсата b_{ν} (3.24) от эффективного радиуса капли *R* для нескольких значений положения заряда *a* внутри (*a*) и снаружи (б) ядра конденсации.

На рис. 3.5(*a*) и (*б*) изображены профили жидкой пленки, сформировавшейся на твердом ядре конденсации радиуса $R_n = 2 \cdot 10^{-7}$ см. Кривые были получены с использованием выражений (3.1), (3.19), (3.26). Рис. 3.5(*a*) иллюстрирует ситуацию, когда заряд расположен внутри ядра конденсации на расстоянии $a = 1,9 \cdot 10^{-7}$ см ($a < R_n$) от центра частицы, и эффективный радиус капли $R = 2,15 \cdot 10^{-7}$ см (при этом значении достигается максимум химического потенциала для $a = 1,9 \cdot 10^{-7}$ см, что можно наблюдать на рис. 3.4(*a*)).



Рис. 3.5. Профиль жидкой капли, изображенный в декартовой системе координат $x = r(\theta) \sin \theta$ и $z = r(\theta) \cos \theta$, для случая заряда внутри ядра(а) и снаружи(б).

На рис. 3.5(б) изображен профиль капли в случае адсорбированного на поверхности твердой частице иона, расположенного на расстоянии $a = 2,1\cdot10^{-7}$ см ($a > R_n$) и имеющую эффективные радиус $R = 2,235\cdot10^{-7}$ см (что соответствует максимому кривой химического потенциала для $a = 2,1\cdot10^{-7}$ см на рис. 3.4(б)). Для наглядности на этих же графиках мы изобразили поверхность частицы $r = R_n$ и невозмущенный профиль капли r = R при расположении заряда в центре ядра a = 0 см. Видно, что эффект нецентральности проявляется сильнее в случае расположения заряда снаружи ядра.

Мы проверили применимость линейных апроксимаций (3.1) и (3.3). Вблизи наиболее интересной области максимума химического потенциала b,, а так же при больших значениях R, апроксимация (3.1) остается достаточно точной. Применимость линейной аппроксимации (3.3) расклинивающего используемой в формуле (3.26) проверялась давления, ДЛЯ диапазона отклонений f, реализуемого профилем (3.1) при различных значениях R для разных задаваемых радиусов частицы R_n. Существенные отклонения от линейной аппроксимации (3.3) наблюдались лишь при малых или, напротив, очень больших значениях *R* вдали от максимума (порогового значения) химического потенциала молекул конденсата в пленке. Таким образом, в интересной области, наиболее ДЛЯ термодинамики нуклеации, приближение (3.3) оказывается применимым.

На рис. 3.6(*a*) и (*б*) изображены кривые работы образования капли *F_v*, построенные для нескольких значений *а* положения заряда относительно

центра частицы по формуле (3.30) при значениях химического потенциала пара b = 0,475 и b = 0,455, соответсвенно рисункам. Каждая кривая работы F_v имеет минимум (он достигается для капли в устойчивом равновесия) и максимум (он достигается для капли в неустойчивом равновесии), которые соответствуют на рис. 3.4(a) и (δ) точкам пересечения линий b = 0,475 и b = 0,455 с кривой b_v . С увеличением расстояния a размер устойчивых капель увеличивается, а размер критических уменьшается, но не очень существенно, так как это в основном определяется первым и вторым слагаемым в (3.30). Как видно из рис. 3.6(a) и (δ) активационный барьер нуклеации (он равен разнице между максимальным и минимальным значениями работы F_v) уменьшается с ростом a. И опять эффект более заметен в случае адсорбированного иона на поверхности твердой частицы.





Рис. 3.6. Безразмерная работа образования капли F_{ν} как функция эффективного радиуса R для случая заряда внутри ядра (*a*) и снаружи(δ).

На рис. 3.7 показано, как зависит от диэлектрической проницаемости ε^{γ} ядра конденсации химический потенциал конденсата в капли. Мы выбрали следующие значения $\varepsilon^{\gamma} = 20$, $\varepsilon^{\gamma} = 40$, $\varepsilon^{\gamma} = 60$, $\varepsilon^{\gamma} = 80$, $\varepsilon^{\gamma} = 100$ и $\varepsilon^{\gamma} = 200$, при $a = 1,9 \cdot 10^{-7}$ см ($a < R_n$). Остальные параметры такие же как и ранее в расчетах этой главы. На рисунке видно, что с ростом диэлектрической проницаемости ε^{γ} увеличивается значение максимума b_{γ} и его положение сдвигается в область меньших размеров, приближаясь к кривой, соответсвующей центральному положению заряда. В случае, когда заряд адсорбирован на поверхности частицы, заметной зависимости от диэлектрической проницаемости не наблюдается.



Рис. 3.7. Безразмерный химеческий потенциал конденсата b_{ν} как функция эффективного радиуса капли *R* для нескольких значений диэлектрической проницаемости ε^{γ} в случае расположения заряда внутри ядра.

Таким образом, из расчетов, проведенных для модельной системы, мы увидели, что учет расклинивающего давления в образующихся на частице тонких пленках существенно влияет на положение и высоту максимума зависимости химического потенциала молекул конденсата в пленке от числа молекул в ней.

Заключение

Построена термодинамическая модель гетерогенной нуклеации на заряженных наноразмерных нерастворимых частицах, получены формулы для химического потенциала конденсата в капле и активационного барьера нуклеации. Предложено модифицированное уравнение Дж.Дж. Томсона для жидкой пленкой, образующейся давления насыщенного пара над на сферическом равномерно заряженном ядре конденсации. Это уравнение определяет давление насыщенного пара как функцию радиуса капли, величины и знака заряда, размера и характеристик смачиваемости ядра. Показано взаимодействие расклинивающего давления, максвелловского натяжения пленки под действием центрального электрического поля частицы, степени смачиваемости и размера ядра конденсации в определении пороговых значений давления насыщенного пара для безбарьерной нуклеации. Пороговые значения для давления насыщенного пара были найдены для нескольких модельных изотерм расклинивающего давления и разных отношений между размером и зарядом нерастворимой частицы.

Построено термодинамическое описание смачивающей жидкой пленки вокруг твердой диэлектрической частицы сферической формы с локализованным вблизи поверхности частицы ионом. В основу описания положены дифференциальные уравнения для равновесного несферического профиля пленки и для электрического потенциала в частице, пленке и

парогазовой среде. Совместное решение ЭТИХ уравнений С учетом расклинивающего давления пленки позволило определить форму пленки в нецентральном электрическом поле и найти выражение для химического потенциала молекул конденсата в пленке, активационного барьера нуклеации как функции эффективного радиуса пленки, определяемого числом молекул конденсата в пленке. В качестве параметров задачи выступали величина электрического заряда иона, его характерный размер И положение относительно центра твердой частицы, диэлектрические проницаемости жидкости пленки и частицы, размер частицы и характеристики изотермы расклинивающего давления. Были рассмотрены различные характерные изотермы расклинивающего давления, отвечающие смачивающим и частично смачивающим в отсутствие электрического заряда пленкам. Показано, что нецентральное положение иона при малых размерах частицы сильно влияет на профиль тонкой пленки и химический потенциал молекул в ней.

Построенная термодинамическая модель для нуклеации на твердых заряженных ядрах конденсации дает последовательное количественное описание основных закономерностей данного процесса. Важной новой особенностью данной теории является совместный учет эффекта перекрытия поверхностных слоёв в тонких плёнках через рассмотрение расклинивающего давления в сферических и несферических пленках конденсата и учет влияния величины и расположения заряда ядра, размера ядра. Теория позволяет найти пороговые значения для давления насыщенного пара над пленкой при разных

изотермах расклинивающего давления и разных отношениях между размером и зарядом нерастворимой частицы. На основании построенной термодинамической модели возможно аналитическое исследование влияния на основные характеристики нуклеации параметров системы.

Чсленные расчеты, проведенные для модельной системы, показали, что приближенный метод, основанный на линеаризации исходной задачи, может быть полезен для вычисления термодинамических характеристик капель, зарождающихся на наноразмерных смачиваемых частицах с локализованным вблизи поверхности ионом. Сам эффект присутствия заряда будет существенным лишь для очень малых частиц размером в единицы нанометров, что согласуется с наблюдениями в [44]. При этом для таких частиц может быть существенным то, что заряд расположен не в её центре, а на поверхности.

Актуальность предложенной модели отмечена в работах [63,64]. Теоретические результаты работы могут найти широкое применение при исследовании естественных аэрозолей в атмосфере Земли и искусственных аэрозолей в различных технологических условиях и экспериментальных установках типа камеры Вильсона, поточной и стационарной диффузионной камеры. Эти результаты имеют значение для теории межфазных границ и процессов в гетерогенных системах.

Список литературы

- Thomson, J.J., Thomson, G.P., Conduction of electricity through gases // 3 ed. Cambridge Univ., Cambridge. 1928
- 2. D. Kashchiev, Nucleation: Basic theory with applications. Butterworth-Heinemann, Oxford. 2000. pp. 1–529
- 3. Volmer M., *Kinelik der Phasenbildung*. Leipzig, Steinkopff, 1939. (перевод Фольмер М. *Кинетика образования новой фазы*. М., Наука, 1986. 206 с.)
- Fletcher N.H., Size effect in heterogeneous nucleation // Journal of Chemical Physics. 1958. V. 29, 572–576.
- Toshev B.V., Condensation on ions // Electron. J. Math. Phys. Sci. 2002. V. 1(7).
 P. 120-126.
- K. F. Kelton and A. L. Greer, Nucleation in condensed matter: application in material and biology. Pergamon material series. Elsevier. Amsterdam. 2010. pp. 1–726
- Русанов А.И., Куни Ф.М. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах.1. Общетермодинамические соотношения.// Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 5. С. 934-941.
- Rusanov A.I., Kuni F.M. Reformulation of the thermodynamic theory of nucleation on charged particles.// J. Colloid and Interface Sci.. 1984. V.100. P. 264-277.

- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. З. Разложение по параметру кривизны капли в сильном поле заряженного ядра. //Коллоид. журн. 1983. Т.45. №.4. С.682-688.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 4. Вычисление работы образования в сильном поле заряженного ядра.// Коллоид. журн. 1983. Т.45. №.5. С.901-907.
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах.5. Химический потенциал пара на пороге безбарьерной нуклеации и его асимметрия к знаку заряда ядра. // Коллоид. журн. 1983.Т.45. №6. С.1083-1089.
- Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах.6. Безбарьерное зародышеобразование в парах органических жидкостей. // Коллоид. журн. 1984. Т.46. №3. С.535-543.
- Шекин А.К., Сасим Т.В. Нелинейность электрических свойств жидкости в термодинамике капли образованной на заряженном ядре.// Коллоид. журн. 1988. Т.50. №4. С.782-789.
- 14. Noppel M., Vehkamaki H., Winkler P.M., Kulmala M., Wagner P.E., Heterogeneous nucleation in multi-component vapor on a partially wettable charged conducting particle. I. Formulation of general equations: Electrical surface and line excess quantities // J. Chem. Phys. 2013.V. 139, 134107-1-17.
- 15. Noppel M., Vehkamaki H., Winkler P.M., Kulmala M., Wagner P.E., Heterogeneous nucleation in multi-component vapor on a partially wettable

charged conducting particle. II. The generalized Laplace, Gibbs-Kelvin, and Young equations and application to nucleation // J. Chem. Phys. 2013. V. 139, 134108-1-17.

- Kusaka I., Z.G. Wang and J.H. Seinfeld, Ion-Induced Nucleation: A Density Functional Approach // J. Chem. Phys. 1995. V. 102, 913-924.
- 17.Rusanov A.I., Shchekin A.K. Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape// Mol. Phys. 2005. V. 103. №21-23. P. 2911 – 2922.
- Дерягин Б.В., Чураев В.М., Муллер В.М. Поверхностные силы. М., Наука.1985.
- Чураев Н.М. Краевые углы и поверхностные силы.// Коллоид. журн. 1995.
 Т.58. С.87-118.
- 20. *Churaev*, *N.V.*,. Derjaguin's disjoining pressure in the colloid science and surface phenomena // Adv. in Colloid and Interface Science. 2003.V. 104, P. 15–20.
- 21. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusonov A.I. Widom B. Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei // Advances in Colloid and Interface Science. 1996. V. 65. P. 71-124
- 22. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // УФН.
 2001. Т. 171. №4. С. 345-385

- 23. *Shchekin, A. K., Rusanov, A. I.*, Generalization of the Gibbs–Kelvin–Köhler and Ostwald–Freundlich equations for a liquid film on a soluble nanoparticle // J. Chem. Phys. 2008. V. 129, 154116.
- 24. Shchekin, A.K., Kuni, F.M., Rusanov, A.I., Long-range surface forces in heterogeneous nucleation on charged nuclei // Proceedings of 11 International Conference Surface Forces. 1996. Moscow, P. 124.
- 25. Mitrovic, J., Phase equilibrium of a liquid droplet formed on a solid particle // Chemical Engineering Science. 2006. V. 61, 5925–5933.
- 26. K. J. Oh, G. T. Gao, and X. C. Zeng, Nucleation of water and methanol droplets on cations and anions: The sign preference // Phys. Rev. Lett.2001. V. 86(22), P. 5080-5083.
- 27. *E. Brodskaya, A. P. Lyubartsev, and A. Laaksonen*, Investigation of water clusters containing OH⁻ and H₃O⁺ ions in atmospheric conditions. A molecular dynamics simulation study // J. Phys. Chem B.2002. V. 106(25), P. 6479-6487.
- 28. E. Brodskaya, A. P. Lyubartsev, and A. Laaksonen, Molecular dynamics simulations of water clusters with ions at atmospheric conditions // J. Chem. Phys.2002. V. 116(18), 7879-7892.
- 29. S. M. Kathmann, G. K. Schenter, and B. C. Garett, Ion-indused nucleation: the importance of cheistry // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94(11), 116104.
- 30. S. J. Keasler, H. Kim, and B. Chen, Ion-induced nucleation: The importance of ionic polarizability // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114(13), P. 4595-4600.
- 31. S. J. Keasler, H. Kim, and B. Chen, Sign preference in ion-induced nucleation:

Contributions to the free energy barrier // J. Chem. Phys A. 2012. V. 137(17), 174308.

- 32. *I. Kusaka, Z. G. Wang, J. H. Seinfeld*, Ion-induced nucleation: A density functional approach // J. Chem. Phys. 1995.V. 102(2), 913-924.
- 33.*V. B. Warshavsky, X. C. Zeng*, Effect of an electric field on the surface tension of a dipolar-quadrupolar fluid and its implication for sign preference in droplet nucleation // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89(24), 246104-1-4.
- 34. *H. Kitamura, A. Onuki*, Ion-induced nucleation in polar one-component fluids //J. Chem. Phys. 2005, V. 123, 124513.
- 35. A. W. Castleman, Jr., Nucleation and molecular clustering about ions // Adv. in Colloid Interface Sci. 1979. V. 10(1), P. 73-128.
- 36. P. M. Holland, A. W. Castleman, Jr., Thomson equation revisited in light of ionclustering experiments // J. Phys. Chem. 1982. V. 86(21), 4181-4188.
- 37.*H. Rabeony, P. Mirabel*, Experemental study of vapor nucleation on ions //J. Phys. Chem.1987. V. 91(7), 1815-1818.
- 38. M. Adachi, K. Okumura, J.H. Seinfeld, Experemental studies of ion-induced nucleation // J. Aerosol Sci.1992. V. 23(4), 327-337.
- F. He, P. K. Hopke, Experemental study of ion-induced nucleation by radon decay // J. Chem. Phys. 1993. V. 99(12), 9972-9978.
- 40. J. L. Katz, J. A. Fisk, and V. M. Chakarov, Condensation of a supersaturated vapor IX. Nucleation on ions // J. Chem. Phys. 1994. V. 101(3), 2309-2318.
- 41. D. Kane, G. M. Daly, and M. S. El-Shall, Condensation of supersaturated vapors

on benzene ions generated by resonant two-photon ionization: A new technique for ion nucleation // J. Phys. Chem. 1995. V. 99(20), 7867-7870.

- 42. *M. Gamero-Castao and J.F. de la Mora*, Ion-induced nucleation: Measurement of the effect of embryo's size and charge state on the critical supersaturation //
 J. Chem. Phys. 2002. V. 117(7), 3345-3353.
- 43. *Chen C.-C., Cheng H.-C.*, Effects of charge and size on condensation of supersaturated water vapor on nanoparticles of SiO2 // J. Chem. Phys. 2007. V. 126, P. 034701-1-11.
- 44. Winkler P.M., Steiner G.W., Vrtala A., Vehkamaki H., Noppel M., Lehtinen K.E.J., Reischl G.P., Wagner P.E., Kulmala M. Heterogeneous nucleation experiments bridging the scale from molecular ion clusters to nanoparticles // Science. 2008. V. 319, P. 1374-1377.
- 45. P. M. Winkler, A. Vrtala, G. W. Steiner, D. Wimmer, H. Wehkamaki,
 K. E. Lehtinen, G.P. Reischl, M. Kulmala, and P. E. Wagner, Heterogeneous nucleation experiments bridging the scale from molecular ion clusters to nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108(8), 085701.
- 46. B. Skinner, M. S. Loth, and B. I. Shklovskii, Ionic conductivity on a wetting surface // Phys. Rev. E.2009. V. 80, 041925.
- 47. Landau, L.D., and Lifshitz, E.M., *Electrodynamics of Continuous Media*. 2ed., Pergamon Press, Oxford, 1984.

- 48. *Shchekin, A.K., Shabaev, I.V., and Rusanov, A.I.,* Thermodynamics of droplet formation around a soluble condensation nucleus in the atmosphere of a solvent vapor // J. Chem. Phys.2008. V. 129, 214111
- 49. Marcelja, S., Radic, N., Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem.Phys. Lett. 1976. V 42(1), P. 129–130.
- 50. Rusanov, A. I., Kuni, F. M., Shchekin, A. K., On the thermodynamics of thin wetting films // Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences. 1994. V. 56(2), P. 172–173.
- 51. Shchekin, A.K., Tatyanenko, D.V., Kuni, F.M., Towards thermodynamics of uniform film formation on solid insoluble particles // In "Nucleation Theory and Applications", edited by J.W.P. Schmelzer, G.Röpke and V.B. Priezzhev. 1999. JINR, Dubna, P. 320-340.
- 52. Tatyanenko, D.V., Shchekin, A.K., Kuni, F.M., On the conditions imposed on the spreading coefficient and the nucleus size in the theory of nucleation on wettable insoluble nuclei // Colloid Journal. 2000. V. 62, P. 479-486.
- 53. *A.K. Shchekin, V.B. Varshavskii*, The equilibrium shape, chemical potential, and work of formation for a dielectric drop in the electric field induced by the dipole of a condensation center // Colloid. J. 1996. V. 58(4), 538-546.
- 54. V. B. Varshavskii, A. K. Shchekin, Thermodynamics of a dielectric droplet with charged nucleus in an external electric field // Colloid. J. 1999. V. 61(5), 579-593.
- 55. V. B. Warshavsky, A. K. Shchekin, The effects of external electric field in thermodynamics of formation of dielectric droplet // Colloid Surf. A. 1999. V.

148(3), 283-290.

- 56. A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskii, and V. B. Varshavskii, Analytical and numerical study of equilibrium characteristics of a droplet with charged condensation nucleus in the external electric field // Colloid J. 2002. V. 64(4), 488-498.
- 57. A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskiy, and V. B. Warshavsky, The macroscopic effects of internal and external electric fields on profile and thermodynamics of a dielectric droplet // Aerosol Sci. and Tech. 2002. 36(3) ,318-328.
- 58. A. K. Shchekin, M. S. Kshevetskiy, and V. B. Warshavsky, The work of droplet formation on a charged condensation nucleus exposed to an external electric field // Colloid Surf. A. 2003.V. 223(1-3), 277-285.
- 59. *A. I. Rusanov and A. K. Shchekin*, The condition of mechanical equilibrium on the surface of a nonuniform thin film // Colloid J. 2005. V. 67(2), 205-212.
- 60. A. I. Rusanov and A. K. Shchekin, Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape // Mol. Phys. 2005. V. 103(21-23), 2911-2922.
- F. M. Kuni, A. K. Shchekin, and A. P. Grinin, Theory of heterogeneous nucleation for vapor undergoing a gradual metastable state formation // Phys. Usp.2001. 44(4), 331-370.
- E. T. Whittaker and G. N. Watson, A Course of Modern Analysis. 4th ed.
 Cambridge University Press, Cambridge. 1996.

- 63. Winkler P.M., Vrtala A., Steiner G.W., Wimmer D., Vehkamaki H., Lehtinen K.E.J., Reischl G.P., Kulmala M., Wagner P.E., Quantitative characterization of critical nanoclusters nucleated on large single molecules // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108(8), 1374-1377.
- 64. Warshavsky V.B., Zeng X.C. Fundamental measure density functional theory study of liquid-vapor interface of dipolar and quadrupolar fluids // The Journal of Chemical Physics, 2013. – Vol. 139(13), P. 134502_1-12