## САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Шабаев Илья Владимирович

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ ПАРА ПРИ РАСТВОРЕНИИ И ОБРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ

Специальность 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор Щёкин А.К.

Санкт-Петербург 2013

## оглавление

Введение
ГЛАВА 1. Общие положения термодинамики нуклеации пара н растворимых ядрах конденсации 1
§1. Работа образования капли на растворимом ядре конденсации 1
§2. Производящие свойства работы образования капли. Выво обобщенных уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальд Фрейндлиха
§3. Экспоненциальная аппроксимация расклинивающего давлени Поверхность работы образования капли
§4. Равновесные решения уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера Оствальда-Фрейндлиха. Влияние растворимости вещества яд
конденсации и его размера на химический потенциал молеку конденсата
ГЛАВА 2. Активационные барьеры при нуклеации капель н растворимых ядрах конденсации и при обратной кристаллизации ядер каплях 5
§5. Экстремумы и седловая точка работы образования капли н растворимом ядре конденсации
§6. Барьеры прямого и обратного переходов капли при растворении зарождении хорошо растворимого твердого ядра в капле в недосышение
паре

§7. Барьеры перехода растворения и фазового перехода пар – жидкость при нуклеации на слаборастворимых ядрах в пересыщенном паре и барьер обратного перехода кристаллизации в недосыщенном паре .... 60

ГЛАВА 3. Кинетика растворения и кристаллизации ядер конденсации в ансамбле капель 72

§11. Разделение устойчивой и неустойчивой переменных и выход на равновесное и стационарное распределения капель в окрестности седловой точки работы образования капли на стадии растворения ..... 80

§12. Разделение устойчивой и неустойчивой переменных и выход на равновесное и стационарное распределения капель в окрестности седловой точки работы образования капли при кристаллизации ядра . . 87

Заключение

92

Литература

#### введение

Интерес к гетерогенной нуклеации на растворимых микронных и субмикронных ядрах конденсации в недосыщенных и пересыщенных парах с одной стороны связан с тем, что исследования последних десятилетий по физике облаков и аэрозолей показали, что аэрозоли, формирующиеся на таких ядрах, широко распространены в атмосфере и являются долгоживущими. Данные аэрозоли оказывают влияние на многие нуклеационные и конденсационные атмосфере [1,2], процессы, происходящие В прохождение через них электромагнитного излучения существенно, в частности, при формировании радиационного баланса атмосферы Земли. С другой стороны, термодинамическое и кинетическое описание образования и эволюции капелек на малых растворимых ядрах является необходимой частью статистической теории поверхностных явлений и фазовых переходов первого рода, требует решения ряда задач теоретической физики.

Процесс нуклеации на растворимых твердых частицах (обычно, частицах солей неорганических кислот) в атмосфере пара растворителя начинается с появления жидкой пленки раствора вокруг этих частиц. В англоязычной научной литературе эта стадия называется «deliquescence stage», что может быть дословно переведено как «стадия увлажнения с растворением», ниже мы будем её называть просто стадией растворения. В недосыщенном паре эта стадия является единственной, и нуклеационный процесс заканчивается с установлением агрегативного равновесия между каплями разных размеров, состоящих из раствора вещества либо полностью либо частично растворившихся ядер конденсации. В пересыщенном паре эта стадия является процессе нуклеации и последующем росте капель и может наблюдаться только при рассмотрении слаборастворимых частиц соли, причем служащие ядрами конденсации растворимые твердые частицы полностью растворяются с течением времени в закритических растущих каплях.



РИС.1 Схема прямых и обратных переходов капли между различными состояниями при образовании капли на растворимых ядрах конденсации.

На рис.1 изображена общая схема прямых и обратных переходов капли между различными ее состояниями. В атмосфере пара растворителя (фаза  $\beta$ ) твердое «сухое» ядро конденсации (фаза  $\gamma$ ) частично растворяется вследствие конденсации пара – даже при недосыщении пара, то есть даже тогда, когда значение относительной влажности пара растворителя меньше 1. В процессе растворения происходит формирование жидкой пленки (фаза  $\alpha$ ) вокруг остатка ядра конденсации (фаза  $\gamma$ ). Если растворимость вещества ядра конденсации велика, то стадия растворения может регистрироваться только в недосыщенном паре, т.к. в пересыщенном паре при высокой растворимости вещества ядра эта стадия протекает практически мгновенно, и ее наблюдение не представляется Толщина пленки раствора вокруг остатка ядра зависит от возможным. относительной влажности окружающего пара. При увеличении относительной влажности пара происходит полное растворение остатка ядра конденсации, и капля переходит В состояние молекулярного раствора. При понижении относительной влажности пара в системе возможно наблюдение обратного процесса, процесса гомогенной кристаллизации одного или нескольких кристалликов растворенного вещества ядра конденсации. Возникновение кристалликов наблюдается значительном при понижении относительной влажности окружающего каплю пара. Стадия зарождения твердой фазы в

молекулярном растворе в англоязычной литературе обычно называется стадией «efflorescence». Мы будем ее называть стадией кристаллизации.

Исследования описанных явлений продолжаются уже на протяжении длительного периода времени. В частности, они были представлены в работах [3–5], в которых проводилось экспериментальное изучение стадий растворения и кристаллизации на частицах неорганических солей NaCl,  $(NH_4)_2 SO_4$  микронного размера.



РИС.2 График изменения равновесного размера капли как функции относительной влажности окружающего пара для частиц соли  $(NH_4)_2 SO_4$  при  $t = 25^{\circ} C$  [3].

На рис.2 изображен график зависимости относительного равновесного размера капли (отношения текущего диаметра капли к начальному диаметру твердой «сухой» частицы соли) от относительной влажности окружающего пара растворителя, который приводился в [5] в качестве одного из результатов эксперимента. Этот график был построен при исследовании стадий растворения и кристаллизации на частицах соли  $(NH_4)_2 SO_4$  при температуре  $t = 25^{\circ}C$ .

Начальный диаметр твердой «сухой» частицы соли брался в диапазоне значений 0.4-0.9 мкм. Темные «кружки» на рис.2 отображают рост размера капли при увеличении относительной влажности пара растворителя. При повышении значения относительной влажности до значения ≈80% происходит переход капли в состояние с полностью растворившимся ядром. Таким образом, это значение относительной влажности можно назвать пороговым значением влажности для перехода растворения. При дальнейшем возрастании относительной влажности размера представляющей собой пара продолжается рост капли, уже молекулярный раствор. Светлые «кружки» на рис.2 соответствуют уменьшению размера капли, которое происходит вследствие понижения относительной влажности пара. При сильном понижении относительной влажности пара (до значения ≈ 30%) происходит переход кристаллизации – образование твердой частицы начального размера. Как видно из рис.2, кривые изменения размера капли между переходом растворения и обратным переходом кристаллизации не совпадают. Это эффект гистерезиса при фазовых переходах первого рода.

Одна из первых последовательных попыток построить термодинамическое описание нуклеации пара на растворимых твердых ядрах конденсации на стадии образования жидкой пленки раствора вокруг микронного ядра была сделана в работе [6]. В ней проводилось исследование химического потенциала молекул конденсата как функции размера образовавшейся капли на достаточно больших ядрах конденсации, для которых эффекты кривизны поверхности ядра были относительно малы. Аналитически находился максимум химического потенциала молекул конденсата в образующейся пленке раствора. Этот максимум играет большую роль в теории нуклеации, так как совпадает с пороговым значением химического потенциала молекул пара, при котором происходит переход растворения, и позволяет установить границы барьерного и безбарьерного переходов капли от состояния с частично растворившимся ядром конденсации к растворившимся Было состоянию С полностью ядром. показано, что принципиальную роль в существовании этого максимума играет эффект

перекрытия в тонкой пленке раствора, образующейся на растворяющемся ядре конденсации, поверхностных слоев ядро – пленка и пленка – пар. Было продемонстрировано, что этот эффект может быть описан с помощью понятия о расклинивающем давлении в тонкой пленке. Область неустойчивых критических размеров капель, соответствующая значениям химического потенциала молекул конденсата ниже его максимального значения, играющая важную роль в кинетике перехода растворения, как и сама кинетика, в [6] не исследовалась, т.к. на тот момент не представлялось возможным экспериментально отслеживать поведение таких капель.

Важным этапом в изучении стадий растворения и кристаллизации на субмикронных растворимых твердых частицах размеров послужили экспериментальные работы группы Хамери, Лааксонена, Вакевы и др. [7–11], исследованию гигроскопических свойств посвященные растворимых монодисперсных твердых частиц (в частности частиц солей NaCl и  $(NH_4)_2 SO_4$ ) в специально созданных для этого новых установках. Впервые, благодаря развитию экспериментальной техники, оказалось возможным фиксировать отдельные состояния капель на наноразмерных твердых растворимых частицах при последовательном повышении и понижении давления недосыщенного пара в окрестностях переходов растворения и кристаллизации. В [7–11] были найдены зависимости равновесного размера капли ОТ относительной влажности окружающей ее парогазовой смеси для различных начальных диаметров растворимых твердых частиц в диапазоне от 10 нм до 50 нм. На рис.3 изображена зависимость относительного равновесного размера капли (growth factor – отношение радиуса капли к начальному радиусу ядра конденсации), образующейся на частицах соли  $(NH_4)_2 SO_4$ , от относительной влажности недосыщенного окружающего пара растворителя капли. Начальный диаметр твердой «сухой» частицы 10 нм. По аналогии с рис.2, здесь темными «квадратиками» изображены состояния капли при растворении ядра и переходе

растворения, светлыми молекулярном растворе переходе а при И \_ кристаллизации. Кривые, изображенные непрерывной, пунктирной линиями, а линией экспериментальной также точка-тире, лежащие над ветвью, соответствующей молекулярному раствору переходу кристаллизации, И соответствуют различным теоретическим предсказаниям для капель молекулярного раствора. На рис.3 отчетливо виден эффект гистерезиса.



РИС.3 График изменения равновесного размера капли как функции относительной влажности окружающего пара для частиц соли  $(NH_4)_2 SO_4$  при начальном диаметре твердой «сухой» частицы 10 *нм* [7].

Из рис.3 видно, экспериментально наблюдаемому порогу что относительной влажности, при достижении которого твердая растворимая растворяется в образующейся частица соли полностью на ней капле, соответствуют не отдельные значения (как на рис.2), а интервал значений относительной влажности. В данном интервале происходит быстрый рост размера капли. Выше интервала для порога растворения, переход растворения протекает практически мгновенно, как это наблюдалось для частиц микронного размера. Внутри интервала переход должен иметь активационный характер и происходить за конечное время. Та же картина наблюдалась и при исследовании обратной стадии кристаллизации. Ниже интервала для порога кристаллизации переход кристаллизации протекает практически мгновенно, а внутри интервала должен носить активационный характер. Близкие результаты для стадий растворения и кристаллизации на частицах неорганической соли  $(NH_4)_2 SO_4$  также были получены другими методами Онашем, Макгроу, Отисом и др. [12–14].

Новые экспериментальные результаты [7–14] вызвали большой интерес. В связи с тем, что предложенные ранее термодинамические модели, как в том числе видно из теоретических кривых на рис.3, не давали полного описания наблюдаемых для наноразмерных растворимых частиц особенностей, возникла необходимость построить качественное и количественное теоретическое описание экспериментально наблюдаемых особенностей стадий растворения И кристаллизации ядер конденсации в конденсирующихся каплях. В работах Джикаева, Баулеса и Риса [15,16] была разработана термодинамическая модель для описания особенностей данного явления, расширяющая подход [6] в отношении учета эффекта перекрытия поверхностных слоев в тонкой пленке с помощью расклинивающего давления. В основу этой модели закладывалось выражение работы образования капли. Термодинамическая для модель, предложенная в [15,16] давала качественное описание предпороговой области значений относительной влажности при растворении ядер конденсации. Однако, в [15,16] не исследовалась неустойчивость в области размеров капель, следующей размером, отвечающим максимуму химического потенциала, за И не рассматривалась стадия обратной кристаллизации.

В [17,18] были предложены другие способы теоретического описания термодинамики стадий растворения и кристаллизации ядер конденсации в конденсирующихся каплях. В работе Таланкера и Окстоби [17] рассматривалось

образование капли вследствие конденсации пара растворителя на жидких растворимых частицах. Основой термодинамического исследования являлся метод функционала плотности. Однако, в связи с тем, что центрами образования капель служили растворимые быстро перемешивающиеся жидкости, авторы состояние молекулярного раствора учитывали описывали только И не расклинивающее давление в тонких пленках. В работе Макгроу и Льюиса [18] также не учитывался эффект перекрытия поверхностных слоев в тонкой пленке. В связи с этим, теоретическая термодинамическая модель не позволяла найти локальный максимум относительной влажности окружающего пара как функции размера капли и, как следствие, не позволяла установить минимум свободной энергии образования капли при частично растворившемся ядре конденсации и величину активационного барьера определить перехода растворения И закономерности его кинетического преодоления.

Таким образом, предложенные термодинамические модели не давали количественного описания наблюдаемых в [7–14] особенностей стадий растворения и обратной кристаллизации на растворимых субмикронных твердых частицах. В частности, не представлялось возможным описать состояние неустойчивости системы при завершении растворения твердой наноразмерной частицы в капле, в полной мере учесть условия химического и механического равновесия для капли с частично растворившимся ядром, дать описание стадии обратной кристаллизации.

Помимо моделей термодинамического стадий различных описания растворения И кристаллизации растворимых конденсации, были ядер предприняты попытки построить кинетику данных стадий. В работах Куни, Мелихова и др. [19–21] была предложена общая кинетическая теория бинарной нуклеации, в которой оба рассматриваемых компонента поступали в каплю из парогазовой среды. Предложенные в [19-21] методы были позднее применены для описания кинетики стадии растворения в [22,23]. В [22,23] эти методы применялись для решения кинетического уравнения в окрестности седловой

точки работы образования капли на растворимом ядре конденсации. Однако, в [22,23] не исследовалась окрестность минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, т.е. та область, где формируется начальное равновесное распределения капель по размерам, с помощью которого могут быть поставлены граничные условия для перехода растворения. В работах [23,24] было также предложено исследование кинетики с помощью «анализа времени первого прохождения», предложенного недавно в качестве альтернативы классической теории стационарной нуклеации. В [13] было предложено кинетическое описание обратной кристаллизации как стационарной теории гомогенной нуклеации кристаллика. Следует отметить, что в большинстве из предложенных способов написания кинетики стадий растворения и обратной кристаллизации авторы не уделяли должного внимания термодинамическому выражению для работы образования капли, которое играет значительную роль для написания начального равновесного распределения, а также при решении кинетических уравнений в окрестности седловой точки при процессе растворения и при процессе кристаллизации.

Новые экспериментальные результаты [7–14], актуальность и значимость данной области исследований, а также многочисленные неразрешенные вопросы, касающиеся характерных особенностей стадий растворения и кристаллизации на наноразмерных ядрах конденсации, послужили основными причинами для написания данной научной работы. Была поставлена задача построить последовательную термодинамическую модель для описания стадий растворения и кристаллизации ядер в каплях и использовать ее для анализа неодномерной кинетики переходов растворения и кристаллизации.

Основой нашего термодинамического описания является выражение для работы образования капли на твердых растворимых ядрах конденсации в атмосфере пара растворителя [25,26] как функции двух независимых переменных, характеризующих размер капли и размер остатка ядра конденсации в капле. Получение этого выражения обсуждается в главе 1. Исследование выражения для

работы образования капли позволяет количественно проанализировать такие важные термодинамические характеристики системы как химический потенциал молекул пара растворителя, сконденсировавшихся в каплю, и химический потенциал молекул растворенного вещества ядра конденсации [25,26], определить роль растворимости вещества ядра и его размера при нуклеации на растворимых ядрах, обратной кристаллизации и фазовом переходе пар – жидкость, провести исследование барьерного и безбарьерного роста капли на хорошо растворимых ядрах конденсации [27,28] и слаборастворимых ядрах конденсации [29], численно найти и исследовать активационные барьеры прямого перехода растворения и обратного перехода кристаллизации для хорошо растворимых ядер конденсации [27,28] и барьер фазового перехода пар – жидкость для слаборастворимых ядер конденсации [29]. Эти задачи решаются в главах 1 и 2. На основании предложенной двумерной термодинамической модели стал возможен анализ и двумерных кинетических особенностей стадий растворения и кристаллизации на ядрах конденсации [29]. Этот анализ проведен в главе 3, где построена нестационарная кинетическая теория, описывающая релаксацию к двумерному равновесному распределению на дне потенциальной ямы работы образования формирование равновесного и стационарного распределений капли И В окрестности седловой точки работы на стадиях растворения и кристаллизации ядра.

### ГЛАВА 1

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НУКЛЕАЦИИ ПАРА НА РАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ КОНДЕНСАЦИИ

В рамках этой главы мы рассмотрим соотношения для основных термодинамических характеристик процесса нуклеации капель на растворимых ядрах конденсации в недосыщенных и пересыщенных парах. К числу таких характеристик относятся минимальная работа образования капли и химические потенциалы молекул конденсата и растворенного вещества в капле. Основные результаты по главе опубликованы в [25,26].

#### §1. Работа образования капли на растворимом ядре конденсации

Нашей первой задачей будет получение термодинамического выражения для минимальной работы, требуемой для гетерогенного образования капли в виде тонкой пленки раствора на сферическом твердом растворимом в конденсате ядре. Рассмотрим замкнутую систему, которая в начальном состоянии состоит из твердого сферического ядра конденсации однокомпонентного вещества и пара второго компонента внутри заданного фиксированного объема V при абсолютной Пар. температуре Τ. конденсируясь поверхности образует на ядра. обволакивающую ядро конденсации жидкую пленку, в которой вещество ядра растворимо. Вещество ядра является нелетучим, т.е. в газовую фазу оно переходить не может. В конечном состоянии рассматриваемая система (при тех же значениях объема V и температуры T) состоит из капли, представляющей собой сферическую жидкую пленку раствора, окружающую частично конденсации, растворившийся остаток ядра пара растворителя. И

Соответствующая система в конечном состоянии изображена на рис.4. В системе также может присутствовать неконденсирующийся газ-носитель.



РИС.4 Капля радиуса R с остатком растворимого ядра конденсации радиуса  $R'_n$  в атмосфере пара растворителя.  $\Pi(h)$  – расклинивающее давление в сферической пленке раствора толщины h,  $\sigma^{\gamma\alpha}$  и  $\sigma^{\alpha\beta}$  – поверхностные натяжения поверхностей раздела фаз, соответствующих верхним индексам.

В связи с тем, что объем V, температура T и числа молекул каждого компонента фиксированы в обоих состояниях системы, минимальная работа W образования капли на растворимых ядрах конденсации может быть определена как разность свободных энергий  $\Phi_2$  и  $\Phi_1$  системы в ее конечном и начальном состояниях:

$$W = \Phi_2 - \Phi_1. \tag{1.1}$$

Свободная энергия  $\Phi_1$  системы в начальном состоянии может быть определена следующим образом:

$$\Phi_1 = \mu^\beta N + \mu_n \nu_n + \Omega_1, \qquad (1.2)$$

где  $\mu^{\beta}$  – химический потенциал молекул пара растворителя, N – полное число молекул пара растворителя в системе,  $\mu_n$  – химический потенциал молекул вещества ядра в твердом «сухом» ядре конденсации в начальном состоянии системы,  $v_n$  – полное число молекул вещества ядра,  $\Omega_1$  – большой термодинамический потенциал всей системы в ее начальном состоянии.

Свободная энергия  $\Phi_2$  системы в конечном состоянии может быть определена аналогичным образом:

$$\Phi_{2} = \mu^{\beta} \left( N - \nu \right) + \mu_{\nu} \nu + \mu_{n}' \nu_{n}' + \mu_{n}^{\alpha} \left( \nu_{n} - \nu_{n}' \right) + \Omega_{2}, \qquad (1.3)$$

где  $\nu$  – число молекул конденсата, сконденсировавшихся в каплю из пара,  $\mu_{\nu}$  – химический потенциал молекул конденсата в жидкой пленке раствора,  $\mu'_n$  – химический потенциал молекул вещества ядра внутри остатка ядра конденсации в конечном состоянии системы,  $\nu'_n$  – число молекул вещества ядра внутри остатка ядра конденсации,  $\mu_n^{\alpha}$  – химический потенциал молекул растворенного вещества ядра в жидкой пленке раствора,  $\Omega_2$  – большой термодинамический потенциал всей системы в ее конечном состоянии. В соотношении (1.3) для свободной энергии  $\Phi_2$  системы в ее конечном состоянии используется допущение, что образование капли пренебрежительно слабо влияет на химический потенциал  $\mu^{\beta}$  молекул пара растворителя. Это выполняется для достаточно большой системы.

Предполагая, что твердое «сухое» (т.е., при полном отсутствии молекул растворителя) ядро конденсации, его остаток и капля, образующаяся на ядре, имеют сферическую форму, мы можем, используя метод разделяющих поверхностей Гиббса для границы раздела двух фаз, написать выражения для больших термодинамических потенциалов  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  системы в ее начальном и конечном состояниях в следующем виде:

$$\Omega_{1} = f^{\gamma} V_{R_{n}} - P^{\beta} \left( V - V_{R_{n}} \right) + 4\pi R_{n}^{2} \sigma^{\gamma\beta} - \mu_{n} v_{n}, \qquad (1.4)$$

$$\Omega_{2} = f^{\gamma} V_{R'_{n}} - P^{\beta} \left( V - V_{R} \right) - P^{\alpha} \left( V_{R} - V_{R'_{n}} \right) - \mu_{n}' v_{n}' + 4\pi R_{n}'^{2} \sigma^{\gamma \alpha} + 4\pi R^{2} \sigma^{\alpha \beta} + \Omega_{\Pi}.$$
(1.5)

Здесь  $f^{\gamma}$  – плотность свободной энергии растворяемого вещества ядра в его твердом состоянии (эта величина не изменяется при растворении твердого ядра  $V_{R_n}$ ,  $V_{R'_n}$  – объемы твердого «сухого» ядра конденсации в конденсации), начальном состоянии системы и его остатка в капле в конечном состоянии системы, соответственно,  $V_R = V_{R'_n} + V_h$  – текущий объем капли,  $V_h$  – объем жидкой пленки раствора толщины h. Индексами " $\alpha$ ", " $\beta$ " и " $\gamma$ " обозначены характеризующие жидкую, газообразную величины, и твердую фазы, соответственно, в то время как двойными индексами " $\gamma\beta$ ", " $\gamma\alpha$ " и " $\alpha\beta$ " маркированы величины, характеризующие межфазные поверхности между соответствующими фазами. В рамках задачи мы рассматриваем давление  $P^{\beta}$  пара растворителя (также как и химический потенциал  $\mu^{\beta}$  молекул пара растворителя) одинаковым в начальном и в конечном состояниях системы. Величины  $\sigma^{\gamma\beta}$ ,  $\sigma^{\gamma\alpha}$ и  $\sigma^{\alpha\beta}$  – поверхностные натяжения поверхностей раздела фаз, соответствующих верхним индексам;  $4\pi R_n^2$ ,  $4\pi R_n'^2$  и  $4\pi R^2$  – площади соответствующих сферических поверхностей с радиусами  $R_n = R^{\gamma\beta}$ ,  $R'_n = R^{\gamma\alpha}$  и  $R = R^{\alpha\beta}$ ;  $P^{\alpha}$  – давление в объеме жидкого раствора при тех же значениях химических потенциалов  $\mu_{\nu}$  и  $\mu_{n}^{\alpha}$  молекул конденсата и молекул растворенного вещества ядра в жидкой пленке раствора, как и в пленке раствора вокруг остатка ядра конденсации. Если пленка раствора тонкая, и поверхностные слои ее противоположных сторон перекрываются [30–33], то давление  $P^{\alpha}$  не совпадает с давлением в неоднородной пленке, которое будет тензорной величиной. Эффект перекрытия поверхностных слоев также учитывается последним слагаемым  $\Omega_D$  в выражении (1.5), о котором будет сказано подробнее позже.

Определим относительную концентрацию раствора в капле соотношением

$$x = \frac{v_n - v'_n}{v} \,. \tag{1.6}$$

Обычно в условиях земной атмосферы в роли ядер конденсации рассматриваются частицы солей неорганических кислот (например, соли *NaCl* или морской соли), которые являются поверхностно-инактивными веществами, поэтому мы можем пренебречь адсорбцией вещества ядра вблизи поверхностей раздела фаз. При пренебрежении адсорбцией вещества ядра на противоположных сторонах пленки величина *х* совпадает с относительной концентрацией в объеме раствора при тех же значениях химических потенциалов  $\mu_{\nu}$  и  $\mu_{n}^{\alpha}$  молекул конденсата и молекул растворенного вещества ядра в жидкой пленке раствора, как и в пленке вокруг адсорбцией Пренебрежение конденсации. также остатка ядра означает независимость поверхностных натяжений  $\sigma^{\gamma\alpha}$  и  $\sigma^{\alpha\beta}$  от концентрации раствора. Заметим, что это требование самосогласованности теории часто забывалось.

Парциальные объемы  $v^{\alpha}$  растворителя и  $v_n^{\alpha}$  растворенного вещества ядра конденсации в растворе определяются следующими соотношениями:

$$\left(\frac{\partial\mu_{\nu}}{\partial P^{\alpha}}\right) = \nu^{\alpha}, \qquad \left(\frac{\partial\mu_{n}^{\alpha}}{\partial P^{\alpha}}\right) = \nu_{n}^{\alpha}.$$
(1.7)

Предполагая, что жидкая фаза несжимаема, мы можем пренебречь зависимостью парциальных объемом  $v^{\alpha}$  и  $v_n^{\alpha}$  от концентрации x и давления  $P^{\alpha}$ . Для электрически нейтрального вещества ядра конденсации и при пренебрежении адсорбцией на границах жидкой пленки раствора число v молекул конденсата в капле с частично растворившимся ядром конденсации может быть связано с объемом  $V_R$  капли, объемом  $V_{R'_n}$  остатка ядра конденсации, парциальными

объемами  $\upsilon^{\alpha}$  и  $\upsilon^{\alpha}_{n}$ , числом  $\nu_{n}$  молекул вещества ядра в твердом «сухом» ядре конденсации и числом  $\nu'_{n}$  молекул вещества ядра в его остатке, соответственно, следующим соотношением:

$$\nu = \left[ V_R - V_{R'_n} - \upsilon_n^{\alpha} \left( \nu_n - \nu'_n \right) \right] / \upsilon^{\alpha} .$$
(1.8)

Полагая, что капля, твердое «сухое» ядро и остаток ядра конденсации имеют сферическую форму, можем записать:

$$V_R = \frac{4\pi}{3}R^3, \quad V_{R_n} = \frac{4\pi}{3}R_n^3, \quad V_{R'_n} = \frac{4\pi}{3}R'^3_n, \quad (1.9)$$

$$v_n = \frac{4\pi R_n^3}{3\nu_n}, \qquad v'_n = \frac{4\pi R_n'^3}{3\nu_n}.$$
 (1.10)

Используя соотношения (1.9) и (1.10) совместно с соотношениями (1.6) и (1.8) мы можем определить связь между v,  $v_n$ ,  $v'_n$ , x и радиусами R,  $R_n$ ,  $R'_n$ .

Для несжимаемых жидкостей химический потенциал  $\mu_{v}$  молекул конденсата и химический потенциал  $\mu_{n}^{\alpha}$  молекул растворенного вещества ядра в жидкой пленке раствора могут быть представлены как функции давления  $P^{\alpha}$  и концентрации *x* в следующем виде

$$\mu_{\nu}\left(P^{\alpha},x\right) = \mu_{\infty} + k_{B}T\ln a\left(x\right) + \upsilon^{\alpha}\left(P^{\alpha} - P_{\infty}\right), \qquad (1.11a)$$

$$\mu_n^{\alpha} \left( P^{\alpha}, x \right) = \mu_{n\infty}^{\alpha} + k_B T \ln \frac{a_n(x)}{a_{n\infty}} + \upsilon_n^{\alpha} \left( P^{\alpha} - P_{\infty} \right), \qquad (1.12a)$$

где  $\mu_{\infty}$  – значение химического потенциала молекул чистого растворителя при равновесии жидкость-пар с плоской границей раздела,  $P_{\infty}$  – давление насыщенного пара растворителя над плоской поверхностью его жидкости, a(x) и  $a_n(x)$  – соответственно активности растворителя и растворенного вещества,  $\mu_{n\infty}^{\alpha}$ и  $a_{n\infty}$  – химический потенциал молекул растворенного вещества ядра конденсации и равновесная активность вещества ядра в растворе, насыщенном над плоской поверхностью твердой фазы безпримесного растворяемого вещества при том же давлении  $P_{\infty}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана. В приближении разбавленного раствора a(x)=1-x,  $a_n(x)=x$ . Учитывая неравенство  $x \ll 1$ , имеем

$$\mu_{\nu}\left(P^{\alpha},x\right) = \mu_{\infty} - k_{B}Tx + \upsilon^{\alpha}\left(P^{\alpha} - P_{\infty}\right),\tag{1.11}$$

$$\mu_n^{\alpha} \left( P^{\alpha}, x \right) = \mu_{n\infty}^{\alpha} + k_B T \ln \frac{x}{x_{\infty}} + \upsilon_n^{\alpha} \left( P^{\alpha} - P_{\infty} \right).$$
(1.12)

Здесь  $x_{\infty}$  – равновесная концентрация (растворимость) вещества ядра конденсации в растворе, насыщенном над плоской поверхностью твердой фазы безпримесного растворяемого вещества при том же давлении  $P_{\infty}$ . Значение  $\mu_{n\infty}^{\alpha}$  совпадает со значением  $\mu_{n\infty}$  химического потенциала растворимого вещества в твердой фазе [34,35] и связано с плотностью  $f^{\gamma}$  свободной энергии твердого вещества соотношением:

$$\mu_{n\infty}^{\alpha} = \mu_{n\infty} = \upsilon_n \Big( f^{\gamma} + P_{\infty} \Big). \tag{1.13}$$

Подставляя выражения (1.11а) – (1.13) в выражения (1.2) – (1.5) и учитывая выражения (1.1), (1.9) и (1.10), приходим к следующему выражению для работы образования капли вокруг частично растворившегося ядра конденсации [25,26]:

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + k_{B}T\nu \ln a(x) + \left(V_{R} - V_{R_{n}}\right)\left(P^{\beta} - P_{\infty}\right) + k_{B}T\left(\nu_{n} - \nu_{n}'\right)\ln\frac{a_{n}(x)}{a_{n\infty}} + 4\pi R_{n}'^{2}\sigma^{\gamma\alpha} + 4\pi R^{2}\sigma^{\alpha\beta} - 4\pi R_{n}^{2}\sigma^{\gamma\beta} + \Omega_{\Pi}.$$
(1.14)

Слагаемое Ω<sub>П</sub> в уравнении (1.14) учитывает вклад в работу образования капли от расклинивающего давления в тонкой пленке раствора, в которой происходит перекрытие поверхностных слоев [31]. Расклинивающее давление П

для сферической жидкой пленки с внутренним  $R'_n$  и внешним R радиусами может быть определено как [32,33]

$$\Pi \equiv P_N \left( R'_n, h \right) - P^{\alpha} , \qquad (1.15)$$

где  $P_N$  – нормальная компонента тензора давлений внутри сферической жидкой пленки раствора толщины  $h = R - R'_n$ , взятого на сферической поверхности твердого остатка ядра. Используя аналогию со случаем сферической пленки на смачиваемой подложке и пренебрегая зависимостью расклинивающего давления от концентрации слабого раствора, слагаемое  $\Omega_{\Pi}$  может быть записано в виде [36,37]:

$$\Omega_{\Pi} = 4\pi R_n^{\prime 2} \int_{R-R_n^{\prime}}^{\infty} \Pi dh \,. \tag{1.16}$$

В соотношении (1.16) учитывается, что поверхности подложки и капли являются концентрическими сферами с радиусами  $R'_n$  и R, соответственно.

Подставляя выражение (1.16) в выражение (1.14) и пренебрегая слагаемым  $(V_R - V_{R_n})(P^{\beta} - P_{\infty})$ , т.к. оно мало по сравнению с остальными вкладами в выражении (1.14), мы получаем итоговое выражение для работы *W* образования капли

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + k_{B}T\nu \ln a(x) + k_{B}T\left(\nu_{n} - \nu_{n}'\right)\ln\frac{a_{n}(x)}{a_{n\infty}} + 4\pi R_{n}'^{2}\sigma^{\gamma\alpha} + 4\pi R_{n}^{2}\sigma^{\gamma\beta} + 4\pi R_{n}'^{2}\int_{R-R_{n}'}^{\infty}\Pi dh.$$
(1.17a)

В приближении разбавленного раствора это выражение переходит [25,26] в

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + k_{B}T \left(\nu_{n} - \nu_{n}'\right) \left(\ln \frac{x}{x_{\infty}} - 1\right) + 4\pi R_{n}'^{2} \sigma^{\gamma \alpha}$$

$$+ 4\pi R^{2} \sigma^{\alpha \beta} - 4\pi R_{n}^{2} \sigma^{\gamma \beta} + 4\pi R_{n}'^{2} \int_{R-R_{n}'}^{\infty} \Pi dh.$$
(1.17)

В случае полностью растворившегося ядра конденсации, очевидно, что  $R'_n = 0$ ,  $v'_n = 0$  и, как следует из выражения (1.16),  $\Omega_{\Pi} = 0$ . В этом случае можем переписать выражение (1.17) для работы W образования капли в следующем виде

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + k_B T \nu_n \left(\ln \frac{x}{x_{\infty}} - 1\right) + 4\pi R^2 \sigma^{\alpha\beta} - 4\pi R_n^2 \sigma^{\gamma\beta}, \qquad (1.18)$$

которое известно из теории двухкомпонентной нуклеации на полностью растворимых ядрах конденсации.

Другая предельная ситуация реализуется в случае нерастворимого ядра конденсации. В этом случае  $v'_n = v_n$ ,  $R'_n = R_n$ , и из выражения (1.6) следует, что x = 0. Тогда выражение (1.17) принимает вид [36,37]

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + 4\pi R^2 \sigma^{\alpha\beta} + 4\pi R_n^2 \left(\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta}\right) + 4\pi R_n^2 \int_{R-R_n}^{\infty} \Pi dh \,. \quad (1.19)$$

## §2. Производящие свойства работы образования капли. Вывод обобщенных уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха

В связи с тем, что работа образования капли может быть представлена как разность термодинамических потенциалов, описывающих состояние системы в ее конечном и начальном состояниях, она обладает производящими свойствами в термодинамике нуклеации. Так, частные производные работы W образования капли по числу v молекул конденсата (при фиксированном числе  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации) и по числу  $v'_n$  молекул вещества ядра

в остатке ядра конденсации (при фиксированном числе  $\nu$  молекул конденсата) равны разности химических потенциалов  $\mu_{\nu} - \mu^{\beta}$  и  $\mu'_n - \mu^{\alpha}_n$ , соответственно:

$$\frac{\partial W}{\partial v}\Big|_{v'_n} = \mu_v - \mu^\beta, \qquad \qquad \frac{\partial W}{\partial v'_n}\Big|_v = \mu'_n - \mu_n^\alpha. \tag{2.1}$$

Как уже говорилось ранее, мы предполагаем, что парциальные объемы  $v^{\alpha}$  и  $v_n^{\alpha}$ , поверхностные натяжения  $\sigma^{\gamma\alpha}$  и  $\sigma^{\alpha\beta}$ , и расклинивающее давление П, не зависят от относительной концентрации раствора. Также, мы пренебрегаем зависимостью  $\sigma^{\gamma\alpha}$  от радиуса  $R'_n$  остатка ядра конденсации и зависимостью  $\sigma^{\alpha\beta}$  от радиуса R капли. Дифференцируя работу W образования капли, определяемую соотношением (1.17), по числу v молекул конденсата и учитывая соотношения (1.6), (1.8) – (1.10) и вытекающее из (1.11а) и (1.12а) соотношение Гиббса-Дюгема

$$k_B T v d \ln a(x) + k_B T (v_n - v'_n) d \ln a_n(x) = 0,$$

получаем:

$$\mu_{\nu} = \mu_{\infty} + k_B T \ln a(x) + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\upsilon^{\alpha}}{R} - \frac{{R'_n}^2}{R^2}\Pi\upsilon^{\alpha}.$$
 (2.2a)

В приближении разбавленного раствора это соотношение записывается как

$$\mu_{\nu} = \mu_{\infty} - k_B T x + \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \upsilon^{\alpha}}{R} - \frac{{R'_n}^2}{R^2} \Pi \upsilon^{\alpha}.$$
(2.2)

Аналогично, используя выражение для работы образования капли (1.17) во втором из уравнений (2.1), т.е. в уравнении для частной производной работы W образования капли по числу  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации, учитывая соотношения (1.6), (1.8) – (1.10) и вытекающее из (1.11а) и (1.12а) соотношение Гиббса-Дюгема, получаем:

$$\mu_n' - \mu_n^{\alpha} = \frac{2\sigma^{\gamma\alpha}\upsilon_n}{R_n'} + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\left(\upsilon_n - \upsilon_n^{\alpha}\right)}{R} - k_B T \ln \frac{a_n\left(x\right)}{a_{n\infty}} + \frac{2\upsilon_n}{R_n'} \int_{R-R_n'}^{\infty} \Pi dh + \Pi \left[\upsilon_n - \frac{R_n'^2}{R^2} \left(\upsilon_n - \upsilon_n^{\alpha}\right)\right].$$
(2.3a)

В приближении разбавленного раствора это соотношение записывается как

$$\mu_n' - \mu_n^{\alpha} = \frac{2\sigma^{\gamma\alpha}\upsilon_n}{R_n'} + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\left(\upsilon_n - \upsilon_n^{\alpha}\right)}{R} - k_B T \ln \frac{x}{x_{\infty}} + \frac{2\upsilon_n}{R_n'} \int_{R-R_n'}^{\infty} \Pi dh + \Pi \left[\upsilon_n - \frac{R_n'^2}{R^2} \left(\upsilon_n - \upsilon_n^{\alpha}\right)\right].$$
(2.3)

Если достигается диффузионное равновесие для молекул растворенного вещества ядра в жидкой пленке и на твердой поверхности остатка ядра, а также для молекул растворителя в капле и в паре, то имеют место равенства  $\mu'_n = \mu_n^{\alpha}$  и  $\mu_v = \mu^{\beta}$ . В соответствии с соотношениями (2.1), условия на экстремумы работы образования капли имеют вид:

$$\frac{\partial W}{\partial v} = 0, \qquad \frac{\partial W}{\partial v'_n} = 0.$$
(2.4)

Эти условия на экстремумы работы образования капли являются условиями химического равновесия капли в переменных описания состояния капли v и  $v'_n$ . С учетом уравнений (2.1) – (2.3), условия (2.4) могут быть переписаны в виде уравнений:

$$-\mu^{\beta} + \mu_{\infty} - k_B T x + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\upsilon^{\alpha}}{R} - \frac{{R'}_n^2}{R^2}\Pi\upsilon^{\alpha} = 0, \qquad (2.5)$$

$$\frac{2\nu_n}{R'_n} \left( \sigma^{\gamma\alpha} + \int_{R-R'_n}^{\infty} \Pi dh \right) - \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \left( \nu_n^{\alpha} - \nu_n \right)}{R} - k_B T \ln \frac{x}{x_{\infty}} + \prod \left[ \nu_n - \frac{{R'_n}^2}{R^2} \left( \nu_n - \nu_n^{\alpha} \right) \right] = 0$$
(2.6)

С учетом равенства

$$\mu^{\beta} - \mu_{\infty} = k_B T \ln \frac{P^{\beta}}{P_{\infty}}, \qquad (2.7)$$

уравнение (2.5) преобразуется в обобщенное уравнение Гиббса-Кельвина-Кёлера теории нуклеации на растворимых частицах [26]. Уравнение (2.6) является обобщенным уравнением Оствальда-Фрейндлиха теории растворов и дает зависимость растворимости остатка ядра от его размера и размера капли [26]. С учетом соотношения (1.6) для концентрации x как функции числа v молекул конденсата и числа  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации, уравнение (2.6) устанавливает связь между числом v молекул конденсата в жидкой пленке и числом  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации (или между радиусом R капли и радиусом  $R'_n$  остатка ядра конденсации).

Обобщенные уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха также устанавливают связь между химическим потенциалом  $\mu^{\beta}$  молекул пара и радиусом *R* капли и радиусом  $R'_n$  остатка ядра конденсации (или с числом  $\nu$  молекул конденсата и числом  $\nu'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации) при устойчивом и неустойчивом равновесии в жидкой пленке.

Обобщенные уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха можно получить и прямым рассмотрением химических потенциалов растворителя и растворенного вещества и тем самым показать самосогласованность развиваемого термодинамического подхода. Покажем это, опираясь на результаты [30].

Влияние растворения внешнего вещества, помещенного в растворитель, на химический потенциал  $\mu^{\alpha}$  растворителя в растворе может быть описано в терминах осмотического давления  $\pi(x)$ . В приближении несжимаемости жидкой фазы  $\alpha$  имеем

$$\mu^{\alpha}\left(P^{\alpha},x\right) = \mu_{0}^{\alpha}\left(P^{\alpha}\right) - \upsilon^{\alpha}\pi\left(x\right).$$
(2.8)

Здесь  $\mu_0^{\alpha}(P^{\alpha})$  – химический потенциал молекул в чистом жидком растворителе при тех же значениях давления и температуры. Если давление в жидкой фазе отличается от давления газовой фазы на величину  $\Delta P = P^{\alpha} - P^{\beta}$ , то можем с той же точностью переписать уравнение (2.8) в следующем виде:

$$\mu_0^{\alpha} \left( P^{\beta} + \Delta P, x \right) = \mu_0^{\alpha} \left( P^{\beta} \right) + \upsilon^{\alpha} \left( \Delta P - \pi \left( x \right) \right).$$
(2.9)

В работах [33,38] условие механического равновесия тонкой сферической пленки с внутренним радиусом  $R_n$  и внешним радиусом R было записано в виде

$$P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{R_n^{\prime 2}}{R^2} \Big[ P_N \left( R_n^{\prime}, h \right) - P^{\alpha} \Big].$$
(2.10a)

Учитывая определение (1.15) расклинивающего давления П в тонкой пленке раствора, можем записать выражение, определяющее на какую величину  $\Delta P$  отличаются давления  $P^{\alpha}$  и  $P^{\beta}$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$ , находящихся в контакте с пленкой при заданных значениях химических потенциалов растворителя и растворенного вещества,

$$\Delta P \equiv P^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{R_n^{\prime 2}}{R^2} \Pi \,. \tag{2.10}$$

В случае толстой пленки расклинивающее давление равно нулю, и формула (2.10) сводится к формуле Лапласа.

Когда фаза  $\alpha$  находится в равновесии со сферической тонкой пленкой,  $\mu^{\alpha}(P^{\alpha}, x) = \mu_{\nu}$ . Используя соотношения (2.9) и (2.10), можем записать следующее выражение для химического потенциала  $\mu_{\nu}$  конденсата в жидкой пленке:

$$\mu_{\nu} = \mu_0^{\alpha} \left( P^{\beta} \right) + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} \upsilon^{\alpha} - \upsilon^{\alpha} \left( \frac{R_n^{\prime 2}}{R^2} \Pi + \pi \left( x \right) \right).$$
(2.11)

Ввиду приближенного равенства  $\mu_0^{\alpha} (P^{\beta}) \simeq \mu_{\infty}$  (разница  $P^{\beta} - P_{\infty}$  полагается значительно меньшей чем  $\Delta P$  или  $\pi(x)$  для наноразмерных капель), соотношение (2.11) обобщает формулу Гиббса на случай сферической пленки раствора на твердом растворимом ядре конденсации. Учитывая равенство  $k_B T \ln a(x) = -\upsilon^{\alpha} \pi(x)$ , приходим от формулы (2.11) к формуле (2.2a).

Аналогичным образом, используя условие равенства химического потенциала растворенного вещества в фазе  $\alpha$  и в пленке раствора, находим с помощью выражения (2.10) следующее соотношение для химического потенциала растворенного вещества ядра:

$$\mu_n^{\alpha} = \mu_n^{\alpha} \left( P^{\beta} + \Delta P, x \right) = \mu_n^{\alpha} \left( P^{\beta}, x \right) + \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \upsilon_n^{\alpha}}{R} - \upsilon_n^{\alpha} \frac{R_n^{\prime 2}}{R^2} \Pi, \qquad (2.13)$$

которое с помощью (1.12а) можно переписать как

$$\mu_n^{\alpha} = \mu_{n\infty}^{\alpha} + k_B T \ln \frac{a_n(x)}{a_{n\infty}} + \upsilon_n^{\alpha} \left( P^{\beta} - P_{\infty} \right) + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\upsilon_n^{\alpha}}{R} - \upsilon_n^{\alpha} \frac{R_n^{\prime 2}}{R^2} \Pi, \qquad (2.13a)$$

С другой стороны, химический потенциал  $\mu_n^{\alpha}$  должен быть равен химическому потенциалу  $\mu_n'$  вещества ядра на поверхности ядра [35]. Как известно [34,39,40], равенство химических потенциалов вещества ядра внутри сферической твердой частицы и в растворе нарушается из-за недостаточной подвижности молекул в твердом теле. Тем не менее, зная значение химического

потенциала растворенного вещества ядра в растворе, мы знаем значение химического потенциала твердого вещества ядра на поверхности ядра. Используя соотношение (12) из [30] и полагая, что ядро конденсации несжимаемо, можем написать следующее соотношение для химического потенциала  $\mu'_n$  вещества ядра на поверхности остатка ядра конденсации при внешнем давлении  $P_{\infty}$ :

$$\mu_n'(P_\infty) = \mu_{n\infty} + \upsilon_n \frac{2\sigma_{R_n'}^{\gamma\alpha}}{R_n'} + \upsilon_n \frac{d\sigma_{R_n'}^{\gamma\alpha}}{dR_n'}.$$
(2.14)

Здесь  $\sigma_{R'_n}^{\gamma\alpha}$  – термодинамическое поверхностное натяжение на границе ядро – раствор.

Учитывая соотношение (1.13), связывающее значение  $\mu_{n\infty}$  химического потенциала растворимого вещества в твердой фазе с плотностью  $f^{\gamma}$  свободной энергии твердого вещества, и принимая во внимание, что нормальная компонента тензора давлений на границе подложка – пленка величиной равна не  $P_{\infty}$ , а  $P_N$ , из (2.14) получим следующее соотношение

$$\mu_n'(P_N) = \mu_{n\infty}^{\alpha} + \upsilon_n \left( P_N - P^{\beta} + \frac{2\sigma_h^{\gamma\alpha}}{R_n} + \frac{\partial\sigma_h^{\gamma\alpha}}{\partial R_n'} \Big|_{h=R-R_n'} \right) + \upsilon_n \left( P^{\beta} - P_{\infty} \right).$$
(2.15)

Здесь в пренебрежении эффектами адсорбции поверхностное натяжение  $\sigma_{R'_n}^{\gamma \alpha}$  на границе ядро – подложка переходит в поверхностное натяжение  $\sigma_h^{\gamma \alpha}$  на внутренней границе пленки, а производная  $d\sigma_{R'_n}^{\gamma \alpha}/dR'_n$  при фиксированном состоянии объема раствора в производную  $\left(d\sigma_h^{\gamma \alpha}/dR'_n\right)\Big|_{h=R-R'_n}$  при фиксированной толщине пленки  $h = R - R'_n$ . В дальнейшем в приближении квазиплоской пленки будем вообще пренебрегать производной  $\left(d\sigma_h^{\gamma \alpha}/dR'_n\right)\Big|_{h=R-R'_n}$ .

Используя вытекающее из (1.15) и (2.10) равенство  $P_N - P^{\beta} = \Pi + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{{R'_n}^2}{R^2} \Pi$ , можем переписать выражение (2.15) как

$$\mu_n'(P_N) = \mu_{n\infty}^{\alpha} + \upsilon_n \left( \Pi + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R} - \frac{{R_n'}^2}{R^2} \Pi + \frac{2\sigma_h^{\gamma\alpha}}{R_n} \right) + \upsilon_n \left( P^{\beta} - P_{\infty} \right).$$
(2.16)

Заметим теперь, что поверхностное натяжение  $\sigma_h^{\gamma\alpha}$  связано с расклинивающим давлением П. Как показано в [30], в квазиплоском приближении эта связь имеет вид

$$\sigma_h^{\gamma\alpha} \simeq \sigma^{\gamma\alpha} + \int_{R-R_n}^{\infty} \Pi(h) dh. \qquad (2.17)$$

Подставляя (2.17) в (2.16), вычитая (2.13а) из (2.16), пренебрегая разностью  $P^{\beta} - P_{\infty}$  по сравнению с капиллярным и расклинивающим давлениями, получаем формулу (2.3а).

Обобщенные уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха уже легко получаются как следствия соотношений (2.2a) и (2.3a). Учитывая достаточно сложный характер зависимости химических потенциалов от расклинивающего давления, то, что эти зависимости подтверждаются, показывает самосогласованность развиваемого термодинамического подхода.

# §3. Экспоненциальная аппроксимация расклинивающего давления. Поверхность работы образования капли

Для дальнейшего исследования стадий растворения и обратной кристаллизации ядер конденсации используем предложенную Дерягиным и Зориным экспоненциальную аппроксимацию [32,36,37,41] для структурной компоненты расклинивающего давления в качестве аналитического

представления для расклинивающего давления  $\Pi$  как функции толщины  $h = R - R'_n$  пленки:

$$\Pi = K \exp\left(-\frac{R - R'_n}{l}\right). \tag{3.1}$$

Здесь l – корреляционная длина в пленке раствора вокруг остатка ядра конденсации, а предэкспоненциальный множитель *K* связан с поверхностными натяжениями  $\sigma^{\gamma\beta}$ ,  $\sigma^{\gamma\alpha}$ ,  $\sigma^{\alpha\beta}$  и корреляционной длиной *l* соотношением [41]

$$K = \frac{\sigma^{\gamma\beta} - \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\alpha\beta}}{l}.$$
(3.2)

В связи с тем, что мы рассматриваем приближение, когда расклинивающее давление не зависит от концентрации раствора, мы полагаем, что параметры l и K также не зависят от концентрации раствора.

Данный выбор аппроксимации для структурной компоненты обусловлен расклинивающего тем, что давления экспоненциальная аппроксимация наиболее близко соответствует поведению расклинивающего давления в тонких пленках на полностью смачиваемых твердых поверхностях. На рис.5 изображена изотерма расклинивающего давления, ее общий вид для случая полностью смачиваемых твердых ядер, окруженных тонкой жидкой пленкой.



РИС.5 Изотерма расклинивающего давления в тонкой пленке как функция толщины жидкой пленки в случае полностью смачиваемой твердой частицы.

Как видно из кривой изотермы расклинивающего давления на рис.5, экспоненциальная аппроксимация (3.1) достаточно хорошо подходит для учета особенностей поведения расклинивающего давления в тонкой пленке раствора при полностью смачиваемом ядре конденсации. Также из рис.5 видно, что при начале формирования тонкой пленки вклад расклинивающего давления наиболее существенен.

Следует заметить, что в [42] при анализе экспериментальных данных отмечалось, что используемая в [25,26] экспоненциальная аппроксимация для структурной компоненты расклинивающего давления представляется наиболее подходящей при рассмотрении термодинамики стадий растворения и кристаллизации на наноразмерных ядрах конденсации.

Используя аппроксимацию (3.1) для расклинивающего давления, мы можем переписать выражение (1.17) для работы образования капли на растворимом ядре

конденсации в приближении разбавленного раствора в капле, которое мы будем в дальнейшем использовать как рабочую модель, в следующем виде

$$W = -\nu \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) + k_{B}T \left(\nu_{n} - \nu_{n}'\right) \left(\ln \frac{x}{x_{\infty}} - 1\right) + 4\pi R_{n}^{\prime 2} \sigma^{\gamma \alpha} + 4\pi R^{2} \sigma^{\alpha \beta} - 4\pi R_{n}^{2} \sigma^{\gamma \beta} + 4\pi R_{n}^{\prime 2} lK \exp\left(-\frac{R - R_{n}'}{l}\right)$$

$$(3.3)$$

Также, учитывая экспоненциальную аппроксимацию для расклинивающего давления, мы можем переписать обобщенные уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера (2.5) и Оствальда-Фрейндлиха (2.6) для разбавленного раствора как

$$-\mu^{\beta} + \mu_{\infty} - k_{B}T \frac{\nu_{n} - \nu_{n}'}{\nu} + \frac{2\sigma^{\alpha\beta}\nu^{\alpha}}{R} - \frac{R_{n}'^{2}}{R^{2}}\nu^{\alpha}K \exp\left(-\frac{R - R_{n}'}{l}\right) = 0, \quad (3.4)$$

$$\frac{2\upsilon_n}{R'_n} \left( \sigma^{\gamma\alpha} + lK \exp\left(-\frac{R - R'_n}{l}\right) \right) - \frac{2\sigma^{\alpha\beta} \left(\upsilon_n^{\alpha} - \upsilon_n\right)}{R} - k_B T \ln\frac{\upsilon_n - \upsilon'_n}{\upsilon_{\infty}} + K \exp\left(-\frac{R - R'_n}{l}\right) \left[\upsilon_n - \frac{R'^2_n}{R^2} \left(\upsilon_n - \upsilon_n^{\alpha}\right) \right] = 0$$
(3.5)

Выражение (3.3) для работы *W* образования капли, условия диффузионного равновесия (2.4) и обобщенные уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера (3.4) и Оствальда-Фрейндлиха (3.5) обеспечивают базис для полного термодинамического описания нуклеации, переходов растворения и обратной кристаллизации в ансамбле капель, образованных на растворимых ядрах конденсации.

Для проведения дальнейшего исследования определим численные значения параметров задачи:

$$R_n = 15$$
нм,  $\upsilon_n = 0.02$ нм<sup>3</sup>,  $\upsilon^{\alpha} = 0.03$ нм<sup>3</sup>,  $\upsilon^{\alpha}_n = 0.022$ нм<sup>3</sup>,  
 $T = 298$  K,  $\sigma^{\gamma \alpha} = 200$  мДж/м<sup>2</sup>,  $\sigma^{\alpha \beta} = 72$  мДж/м<sup>2</sup>, (3.6)  
 $l = 2$ нм,  $K = 3 \cdot 10^8$  Па,

и перейдем к безразмерной работе образования капли –

$$F \equiv W/k_B T \,, \tag{3.7}$$

безразмерному химическому потенциалу молекул пара –

$$b \equiv \left(\mu^{\beta} - \mu_{\infty}\right) / k_B T , \qquad (3.8)$$

безразмерному химическому потенциалу молекул конденсата в пленке –

$$b_{\nu} \equiv \left(\mu_{\nu} - \mu_{\infty}\right) / k_B T \,. \tag{3.9}$$

Значения параметров (3.6), хотя и являются модельными, но взяты для близкой к реальной системы. Мы рассматриваем воду в качестве растворителя и частицы неорганической соли хлорид натрия *NaCl* в качестве твердого растворяемого вещества.

Будем рассматривать как хорошо растворимое вещество ядра конденсации, растворимость которого положим равной  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$  (высокой растворимостью обладают частицы таких солей как NaCl и  $(NH_4)_2 SO_4$ ), так и слаборастворимое вещество с растворимостями  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$  и  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$  (слаборастворимы частицы таких солей как MgSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Используя выражение (3.3) для работы образования капли и значения параметров (3.6) задачи, мы можем построить поверхности безразмерной работы *F* образования капли для различных значений растворимости вещества ядра конденсации и различных значений химического потенциала пара. Эти поверхности при недосыщении пара представлены на рис.6–8.



РИС.6 Поверхность безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации в недосыщенном паре растворителя при  $b^{(1)} \equiv b^{(1)} \left( x_{\infty}^{(1)} = 0.2 \right) = -0.2$  и  $R_n = 15$ нм  $\left( v_n = 7.068 \cdot 10^5 \right)$ .



РИС.7 Линии уровня безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации в недосыщенном паре растворителя при  $b^{(1)} \equiv b^{(1)} (x_{\infty}^{(1)} = 0.2) = -0.2$  и  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$ .



РИС.8 Поверхность безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации в недосыщенном паре растворителя при  $b^{(2)} \equiv b^{(2)} \left( x_{\infty}^{(1)} = 0.2 \right) = -0.25$  и  $R_n = 15$ нм  $\left( v_n = 7.068 \cdot 10^5 \right)$ .

На рис.6 и рис.8 изображены поверхности безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации ( $x_{\infty} \equiv x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ ) для двух различных значений химического потенциала недосыщенного пара,  $b^{(1)} \equiv b^{(1)} (x_{\infty} = 0.2) = -0.2$  и  $b^{(2)} \equiv b^{(2)} (x_{\infty} = 0.2) = -0.25$ , соответственно. «Линии водослива» на изображенных поверхностях показывают равновесную траекторию перехода капли от состояния равновесия с частично растворившимся ядром конденсации к состоянию равновесия капли с полностью растворившимся ядром конденсации с паром растворителя.

На рис.6–8 отчетливо видны первый и второй минимумы, а также седловая точка работы  $F(v,v'_n)$  образования капли. Точка первого минимума работы  $F(v,v'_n)$  образования капли находится в области малых значений числа v молекул конденсата и соответствует капле с частично растворившимся ядром конденсации, которое находится в устойчивом равновесии с растворенным

веществом ядра конденсации, и пленкой раствора, находящейся в устойчивом равновесии с паром растворителя. Наличие первого минимума работы  $F(v,v'_n)$ образования капли обусловлено перекрытием поверхностных слоев тонкой жидкой пленки. Если проигнорировать вклад расклинивающего давления в выражении для работы образования капли (3.3), то первый минимум не будет существовать. Точка второго минимума работы  $F(v,v'_n)$  образования капли соответствует капле с полностью растворившимся ядром конденсации ( $v'_n = 0$ ), находящейся в устойчивом равновесии с паром растворителя. Наличие второго минимума работы  $F(v,v'_n)$  образования капли обусловлено эффектом убывания химического потенциала растворителя в присутствии растворенного вещества. Седловая точка работы  $F(v,v'_n)$  образования капли соответствует критической капле (находящейся в неустойчивом равновесии с паром растворителя) с частично растворившимся ядром конденсации, находящимся в устойчивом равновесии с растворенным веществом ядра конденсации в жидкой пленке раствора.

На рис.7, для наглядности, изображены линии уровня поверхности безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на хорошо растворимых ядрах конденсации ( $x_{\infty} \equiv x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ ) при значении химического потенциала пара  $b^{(1)} = -0.2$ . Данный рисунок еще раз подчеркивает существование минимума и седловой точки работы образования капли в области с частично растворившимся ядром конденсации.

Следует также заметить, что в ситуации, изображенной на рис.6 при  $b^{(1)} \equiv b^{(1)} (x_{\infty} = 0.2) = -0.2$ , минимум работы образования капли с полностью растворившимся ядром конденсации, т.е. капли молекулярного раствора, значительно ниже, чем минимум при частично растворившемся ядре конденсации. Это означает, что состояние капли в окрестности второго минимума работы образования капли более устойчиво, чем в окрестности первого минимума, и переход растворения более вероятен, чем обратный переход
кристаллизации. На рис.8 при  $b^{(2)} \equiv b^{(2)} (x_{\infty} = 0.2) = -0.25$  наблюдается противоположная картина, переход кристаллизации более вероятен, чем переход растворения.

Рассмотрим теперь поверхность безразмерной работы образования для слаборастворимого вещества ядра конденсации ( $x_{\infty} \equiv x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ ) в пересыщенном паре растворителя.



РИС.9 Поверхность безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на слаборастворимом ядре конденсации в пересыщенном паре растворителя при  $b^{(3)} \equiv b^{(3)} \left( x_{\infty}^{(2)} = 0.025 \right) = 0.005$  и  $R_n = 15$ нм  $\left( v_n = 7.068 \cdot 10^5 \right)$ .

На рис.9 изображена поверхность безразмерной работы  $F(v, v'_n)$  образования капли на слаборастворимом ядре конденсации при положительном значении химического потенциала пара  $b^{(3)} \equiv b^{(3)} (x^{(2)}_{\infty} = 0.025) = 0.005$  в пересыщенном

паре растворителя. На данной поверхности видны два минимума, один в области с частично растворившимся ядром конденсации, второй в области с полностью растворившимся ядром конденсации (плоскость  $v'_n = 0$ ), седловая точка в области с частично растворившимся ядром и максимум в области с полностью растворившимся ядром (плоскость  $v'_n = 0$ ). Таким образом, для слаборастворимых ядер конденсации в пересыщенном паре наряду с переходом растворения возможно еще наблюдение фазового перехода пар – жидкость. Напомним, что, переход растворения при высокой растворимости вещества ядра в пересыщенном паре происходит слишком быстро.

Значения работы образования капли в точках ее первого и второго минимумов, в седловой точке на рис.6–9, а также в точке ее максимума на рис.9 позволят нам определить активационные барьеры перехода капли между различными ее состояниями.

### §4. Равновесные решения уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха. Влияние растворимости вещества ядра и его размера на химический потенциал молекул конденсата

Численно решая обобщенное уравнение Оствальда-Фрейндлиха (3.5) в приближении разбавленного раствора в капле, а также используя значения параметров (3.6) и учитывая соотношения (1.8)–(1.10), можем определить число  $v'_n$  молекул вещества ядра конденсации в остатке ядра конденсации как функцию числа v молекул конденсата при равновесии между остатком ядра конденсации и пленкой раствора в капле по компоненту растворяемого вещества.



РИС.10 Зависимость равновесных значений  $v'_n(v)$  при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .



РИС.11 Зависимость равновесных значений  $v'_n(v)$  при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .

На рис.10,11 изображены равновесные решения уравнения Оствальда-Фрейндлиха (кривые равновесных значений  $v'_n(v)$ ) для хорошо растворимых ядер конденсации при  $x^{(1)}_{\infty} = 0.2$  (рис.10) и для слаборастворимых ядер конденсации при  $x^{(2)}_{\infty} = 0.025$  (рис.11), соответственно. Из рис.10 и рис.11 видно, что даже при сильном различии растворимости ядра кривые  $v'_n(v)$  похожи. Функция  $v'_n(v)$  является двузначной и имеет точку поворота  $v = v_i$  [ $v_i = 2.41 \cdot 10^6$ и  $v'_n(v_i) = 6.23 \cdot 10^4$  на рис.10,  $v_i = 1.93 \cdot 10^7$  и  $v'_n(v_i) = 6.25 \cdot 10^4$  на рис.11], в то время как обратная функция  $v(v'_n)$  является однозначной и лежит в диапазоне  $0 < v(v'_n) < v_i$  для любых значений  $v'_n$  от 0 до  $v_n$ . Значение числа v молекул конденсата в точке поворота растет с увеличением начального размера  $v_n$ твердого «сухого» ядра конденсации. Существование точки поворота и двузначность функции  $v'_n(v)$  означает, что при фиксированном начальном размере  $v_n$  твердого «сухого» ядра конденсации, пленка раствора не может находиться ни в устойчивом, ни в неустойчивом равновесии с остатком ядра конденсации в капле при  $v > v_i$ .

Если значение числа v молекул конденсата не произвольно, а является решением уравнения (3.4) Гиббса-Кельвина-Кёлера при данном значении химического потенциала  $\mu^{\beta}$  молекул пара растворителя, то различным значениям химического потенциала  $\mu^{\beta}$  молекул пара растворителя соответствуют различные пары значений  $v'_n$  и v кривых  $v'_n(v)$ , изображенных на рис.10 и рис.11. Зависимости равновесных значений  $v'_n(b)$  и v(b) от безразмерного химического потенциала пара b при  $x^{(1)}_{\infty} = 0.2$  графически изображены на рис.12 и рис.13, они получены при совместном решении уравнений (3.4) и (3.5), с учетом выражений (1.8)–(1.10) и значений параметров (3.6).



РИС.12 Зависимость равновесных значений  $v'_n(b)$  при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x^{(1)}_{\infty} = 0.2$ .



РИС.13 Зависимость равновесных значений v(b) при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .

Отметим, что зависимость v(b), изображенная на рис.13 построена и в области с частично растворившимся ядром конденсации (ветви e1 и c1) и в области с полностью растворившимся ядром конденсации (ветвь e2). Несмотря на то, что ветви c1 и e2 функции v(b), соответствующие областям с частично растворившимся ядром конденсации и полностью растворившимся ядром, очень близки, и создается ощущение, что они пересекаются при малых значениях химического потенциала b молекул пара, это не так, они не пересекаются и не сливаются. Ветвь е1 является ветвью устойчивых состояний капли с частично растворившимся ядром конденсации при возрастании давления недосыщенного пара растворителя и наблюдалась экспериментально. Ветвь с1 характеризует неустойчивые равновесные состояния капли при частично растворившемся ядре конденсации. Когда остаток ядра становится мал, фиксация этих состояний не представляется возможной в рамках эксперимента. Ветвь е2 соответствует устойчивой капле с полностью растворившимся ядром конденсации и показывает последующий рост капли молекулярного раствора при дальнейшем повышении давления пара растворителя.

На рис.12 и рис.13 видна другая точка поворота  $b = b_m$  [ $b_m = -0.1928$ ,  $v'_n(b_m) = 3.97 \cdot 10^5$ ,  $v(b_m) = 1.32 \cdot 10^6$ ], такая, что не существует устойчивых равновесных значений  $v'_n$  и v при  $b > b_m$  в области с частично растворившимся ядром конденсации, но существуют устойчивые значения v в области с полностью растворившимся ядром конденсации. Величина  $b = b_m$  имеет смысл порогового значения [6,31,43] химического потенциала недосыщенного пара для перехода капель от состояния с частично растворившимся ядром конденсации, т.е. этот переход происходит безбарьерно при  $b \ge b_m$ . Отметим, что максимум на кривой v(b) на рис.13 в области с частично растворившимся ядром конденсации соответствует значению  $b = b_i$  [ $b_i = -0.2289$ ,  $v(b_i) = 2.41 \cdot 10^6$ ,  $v'_n(b_i) = 6.23 \cdot 10^4$ ], указанному на

рис.12 и рис.13, а значения  $v(b_i)$  и  $v'_n(b_i)$  совпадают с координатами  $v_i$  и  $v'_n(v_i)$  точки поворота на рис.10.

Зависимость v(b), изображенная на рис.13, может быть легко преобразована с помощью уравнения (2.7) и соотношений (1.8)–(1.10) в зависимость размера капли от давления пара растворителя, насыщенного над каплей.

На рис.14 изображена зависимость отношения радиуса капли к начальному радиусу ядра конденсации  $R/R_n$  от относительной влажности  $RH = P^{\beta}/P_{\infty}^{\beta}$  пара растворителя, полученная преобразованием рис.13. Как и на рис.13, кривые  $R/R_n$  в областях с частично и полностью растворившимся ядром конденсации в капле очень сближаются друг с другом, и возникает ощущение, что они сливаются при малых значениях относительной влажности RH, но это не так. Такая зависимость может быть построена напрямую из экспериментальных данных [7,8,10,44].



РИС.14  $R/R_n$  как функция относительной влажности  $RH \equiv P^{\beta}/P_{\infty}^{\beta}$  при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .

Поведение кривой зависимости отношения радиуса капли к радиусу твердого «сухого» ядра конденсации  $R/R_n$  от относительной влажности  $RH \equiv P^{\beta} / P_{\infty}^{\beta}$ на рис.14 согласуется с графиками, приведенными В экспериментальных работах [7–14,44]. Как показано на рис.14, значение относительной влажности процесса растворения RH = DRH соответствует пороговому значению химического потенциала молекул пара  $b = b_m$ , значение же относительной влажности процесса кристаллизации RH = ERH не может быть термодинамики. Необходимо определено напрямую ИЗ кинетическое рассмотрение спонтанной кристаллизации в капле [45,46]. Такие оценки показывают, что значение относительной влажности RH = ERH лежит на рис.14 значительно ниже значения, соответствующего точке поворота на рис.13  $b = b_i$ (можем приблизительно определить это значение как ERH = 0.3).

Очевидно, что в эксперименте могут наблюдаться только те области размеров, изображенные на рис.14, которые соответствуют устойчивому равновесию капли с паром. Этому условию удовлетворяет ветвь кривой с частично растворившимся ядром конденсации, которая лежит ниже точки RH = DRH, соответствующая ветви *e*1 на рис.13, и ветвь кривой в области с полностью растворившимся ядром, которая лежит выше RH = ERH, соответствующая ветви *e*2 на рис.13.

Построим также равновесные зависимости v(b) для слаборастворимых ядер конденсации при  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$  и  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$ .



РИС.15 Зависимость равновесных значений  $\lg v(b)$  при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .



РИС.16 Зависимость равновесных значений  $\lg v(b)$  при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$ .

На рис.15 и рис.16 изображены зависимости  $\lg v(b)$  для равновесных значений числа v молекул конденсата для слаборастворимых ядер конденсации при значениях растворимости вещества ядра конденсации  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$  и  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$ , соответственно. Функция  $\lg v(b)$  на рис.15 и рис.16, как и функция v(b), изображенная на рис.13, построена и в области с частично растворившимся ядром (ветви *e*1 и *c*1) и в области с полностью растворившимся ядром (ветви *e*2 и *c*2). Также как и на рис.13, ветви *c*1 и *e*2, при частично и полностью растворившемся ядре конденсации, на рис.15 и рис.16 при малых значениях химического потенциала *b* молекул пара сближаются, но не пересекаются и не сливаются.

Очевидно, кривая обратной функции b(v) определяет безразмерный химический потенциал  $b_v \equiv b(v)$  конденсата, определяемый соотношением (3.9), в капле как функцию числа v молекул конденсата. Из рис.15 и рис.16. видно, что химический потенциал конденсата b(v) имеет два максимума,  $b_{m_1}$  и  $b_{m_2}$ , расположенные в области с частично растворившимся ядром конденсации и в области с полностью растворившимся ядром конденсации, соответственно. При выбранных параметрах задачи, они положительны, и оба состояния,  $b = b_{m_1}$  и  $b = b_{m_2}$ , соответствуют пересыщенному пару,  $b_{m_1}|_{x_{\infty}^{(2)}} = 0.0094$  больше чем  $b_{m_2}|_{x_{\infty}^{(2)}} = 0.0058$ , в то время как  $b_{m_2}|_{x_{\infty}^{(3)}} = 0.0058$  больше чем  $b_{m_1}|_{x_{\infty}^{(3)}} = 0.0038$ . Максимум  $b = b_{m_2}$ , лежащий в области с полностью растворившимся ядром конденсации, не зависит от растворимости  $x_{\infty}$  вещества ядра, но зависит от начального размера ядра конденсации.

Различное расположение и высота максимумов химического потенциала указывают на возможность развития различных сценариев безбарьерной и барьерной нуклеации на растворимых ядрах конденсации [6,37]. Наибольший из двух максимумов химического потенциала молекул конденсата определяет пороговое значение химического потенциала для безбарьерного фазового перехода пар — жидкость. При этом максимум  $b = b_{m_1}$  определяет пороговое значение прямого перехода растворения ОТ капель с частично ДЛЯ растворившимся ядром конденсации к каплям с полностью растворившимся ядром конденсации. Барьерный переход растворения происходит при  $b < b_{m_1}$ , в то время как безбарьерный переход растворения происходит при  $b > b_{m_1}$ . В связи с тем, что пороговое значение химического потенциала конденсата для прямого перехода растворения  $b = b_{m_1}$  на рис.15 больше чем пороговое значение  $b = b_{m_2}$ , то безбарьерный прямой переход растворения незамедлительно повлечет за собой безбарьерный конденсационный рост капель и последующий фазовый переход пар — жидкость. В ситуации, изображенной на рис.16, где  $b_{m_1} < b_{m_2}$ , прямой переход растворения при  $b_{m_1} \leq b < b_{m_2}$  приводит к образованию квазиравновесного распределения капель с полностью растворившимися ядрами конденсации, но для последующего конденсационного роста капель и фазового перехода необходимо преодоление дополнительного активационного барьера. Безбарьерный фазовый переход пар – жидкость в этом случае происходит только при  $b \ge b_{m_2}|_{x^{(3)}}$ . Следует отметить, что не существует порогового значения химического потенциала пара для обратного перехода кристаллизации, это означает отсутствие безбарьерной кристаллизации.

Рассмотрение термодинамики образования капли на растворимых ядрах конденсации возможно не только в рамках двумерного подхода, когда работа W образования капли рассматривается как функция двух переменных описания состояния капли (в данном случае числа *v* молекул конденсата в жидкой пленке раствора и числа  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации), но и в [6,43]. В рамках одномерного подхода рамках одномерного подхода предполагается, что при росте капли, для каждого ее размера, успевает установиться равновесие между ядром конденсации и жидкой пленкой.

Результаты одномерного подхода были проанализированы в [25,26]. Рассматривалась одномерная работа  $\tilde{F} = F(v, v'_n = v'_n(v))$  образования капли, где число  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации определялась как функция числа v молекул конденсата в пленке в соответствии с уравнением Оствальда-Фрейндлиха (т.е. в соответствии с кривой  $v'_n(v)$ , изображенной на рис.10).

На рис.17,18 изображено поведение одномерной работы  $\tilde{F}$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации как функции числа v молекул конденсата в жидкой пленке для двух различных значений химического потенциала пара  $b^{(1)} \equiv b^{(1)}(x_{\infty} = 0.2) = -0.2$ ,  $b^{(1)} > b_i$  и  $b^{(2)} \equiv b^{(2)}(x_{\infty} = 0.2) = -0.25$ ,  $b^{(2)} < b_i$ , соответственно.



РИС.17 Одномерная работа  $\tilde{F}(v)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации при  $b^{(1)} \equiv b^{(1)} (x_{\infty}^{(1)} = 0.2) = -0.2$  и  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$ .



РИС.18 Одномерная работа  $\tilde{F}(v)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации при  $b^{(2)} \equiv b^{(2)}(x_{\infty} = 0.2) = -0.25$  и  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$ .

При частично растворившемся ядре конденсации, т.е. при  $v'_n \neq 0$ , одномерная работа  $\tilde{F}$  образования капли соответствует проекции линии водослива в плоскости (F, v) на рис.6,8.

На рис.19 изображен график зависимости одномерной работы  $\tilde{F}$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации как функции числа v молекул конденсата в жидкой пленке при значении химического потенциала пара  $b^{(3)} \equiv b^{(3)} (x_{\infty} = 0.2) = -0.18$ , т.е. при значении  $b^{(3)} > b_m > b_i$ .



РИС.19 Одномерная работа  $\tilde{F}(v)$  образования капли на хорошо растворимом ядре конденсации при  $b^{(3)} \equiv b^{(3)}(x_{\infty} = 0.2) = -0.18$  и  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$ .

Во всех трех случаях, изображенных на рис. 17–19 зависимость  $\tilde{F}(v)$  состоит из двух кривых, соответствующих областям с частично растворившимся ядром конденсации и с полностью растворившимся ядром конденсации.

При  $b_i < b < b_m$  кривая на рис.17, соответствующая области с частично растворившимся ядром конденсации имеет минимум и максимум, расположенные до точки поворота ( $v_i = 2.41 \cdot 10^6$  на рис.10). Как следует из сравнения рис.6 и рис.17, часть кривой, соответствующая  $v'_n < v'_n(v_i)$  и  $v < v_i$  не имеет физического смысла в рамках одномерного подхода. Наблюдаемое пересечение кривых при частично и полностью растворившемся ядре конденсации также не имеет физического смысла. Сделанные замечания относятся и к рис.18,19, на которых физический смысл имеют только области минимумов работы образования капли.

Следует отметить, что одномерная теория может быть использована для последующего кинетического анализа перехода растворения, перехода капли от состояния с частично растворившимся ядром к состоянию с полностью растворившимся ядром в ситуации  $b_i < b < b_m$  на рис.17. Однако, в общем случае достаточно проблематично определить границы применимости одномерного подхода, а также, при использовании одномерного термодинамического подхода возникают последующие затруднения при рассмотрении кинетики переходов капли между различными ее состояниями. Для описания перехода кристаллизации такой подход, как следует из рис.18, не пригоден.

Проведенное в [25] исследование и в рамках одномерного и в рамках двумерного термодинамических подходов было прокомментировано в [23]. Однако в [23] несколько незаслуженно утверждалось, что рассматриваемая в [25,26] термодинамическая теория не позволяет описать быстрый рост размера капли в диапазоне значений относительной влажности в окрестности ее порогового значения, наблюдавшийся в экспериментах [7–14,44]. Это не так. Как будет показано в следующих двух главах, развиваемый в данной главе термодинамический подход дает количественное описание особенностей стадий растворения и обратной кристаллизации, наблюдавшихся ранее экспериментально.

На основании приведенной в данной главе термодинамической теории, в [46] приводилось ее обобщение на случай ионной диссоциации в разбавленном растворе, а также были произведены расчеты для неидеальных систем, в частности, для системы, представляющей собой аэрозоль из взвешенных в воде частиц соли *NaCl*.

51

#### ГЛАВА 2

## АКТИВАЦИОННЫЕ БАРЬЕРЫ ПРИ НУКЛЕАЦИИ КАПЕЛЬ НА РАСТВОРИМЫХ ЯДРАХ КОНДЕНСАЦИИ И ПРИ ОБРАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЯДЕР В КАПЛЯХ

В данной главе будут определены активационные барьеры переходов капли между различными её состояниями. Будут определены активационные барьеры прямого перехода растворения, обратного перехода кристаллизации для хорошо растворимых и слаборастворимых ядер конденсации, а также активационный барьер фазового перехода для слаборастворимых ядер конденсации в пересыщенном паре. Также будут определены термодинамически устойчивые и термодинамически неустойчивые переменные описания состояния капли и их кроссовер при изменении химического потенциала пара. Результаты данной главы опубликованы в [27–29].

# §5. Экстремумы и седловая точка работы образования капли на растворимом ядре конденсации

Прежде чем исследовать активационные барьеры перехода капли между различными ее состояниями, определим, какие из равновесных значений  $v'_n(b)$  и v(b), определенные в предыдущей главе при решении обобщенных уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера (3.4) и Оствальда-Фрейндлиха (3.5) и изображенные на рис.12,13,15,16, соответствуют минимумам, а какие седловым точкам работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации.

В связи с тем, что мы рассматриваем систему при фиксированной температуре, а также фиксируем химический потенциал молекул пара

растворителя, работа F образования капли является функцией двух переменных – числа v молекул конденсата и числа  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации. Таким образом, исходя из критерия Сильвестра, критерий минимума работы  $F(v, v'_n)$  образования капли может быть записан в следующем виде,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\Big|_{v_{e1},v'_{n_{e1}}} > 0, \quad \left[\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\frac{\partial^2 F}{\partial {v'_n}^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial v'_n}\right)^2\right]_{v_{e1},v'_{n_{e1}}} > 0, \quad (5.1)$$

а критерий седловой точки работы  $F(v, v'_n)$  образования капли,

$$\left[\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \frac{\partial^2 F}{\partial v'_n^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \partial v'_n}\right)^2\right]_{v_{c1}, v'_{n_{c1}}} < 0,$$
(5.2)

где индексы "*e*1" и "*c*1" соответствуют величинам, относящимся соответственно к минимумам и к седловой точке работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации.

Величины  $(\partial^2 F/\partial v^2)(\partial^2 F/\partial {v'_n}^2) - (\partial^2 F/\partial v \partial v'_n)^2$  и  $\partial^2 F/\partial v^2$  как функции химического потенциала *b* молекул пара растворителя при частично растворившемся хорошо растворимом ядре конденсации ( $x_{\infty} \equiv x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ ), взятые в точках v(b) и  $v'_n = v'_n(b, v(b))$ , которые соответствуют кривым, изображенным на рис.12,13, при постепенном растворении ядра конденсации, изображены на рис.20 и рис.21.



РИС.20 Зависимость величины  $D = (\partial^2 F / \partial v^2) (\partial^2 F / \partial v'_n) - (\partial^2 F / \partial v \partial v'_n)^2$  от химического потенциала *b* молекул пара при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .



РИС.21 Зависимость величины  $\partial^2 F / \partial v^2$  от химического потенциала *b* молекул пара при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .

Нижняя кривая на рис.20 соответствует области полного растворения ядра конденсации в капле. Кажущееся слияние ветвей нижней и верхней кривых на рис.20 при значениях химического потенциала *b* молекул пара растворителя, отвечающих сильному недосыщению, обманчиво: кривые сближаются, но не сливаются и не пересекаются.

Учитывая критерии минимума (5.1) и седловой точки (5.2) работы образования капли, а также анализируя кривые, изображенные на рис.17 и рис.18, и учитывая зависимость v'(v), изображенную на рис.10 и v(b), изображенную на рис.13, можем заключить, что для хорошо растворимых ядер конденсации при значениях химического потенциала пара растворителя из интервала  $b_m < b < 0$ только работа образования капли имеет минимумы при полностью растворившемся ядре конденсации. Минимумам работы образования капли при полностью растворившемся ядре конденсации соответствует верхняя кривая е2 зависимости v(b), изображенной на рис.13. При каждом значении химического потенциала молекул пара растворителя из интервала  $-\infty < b < b_m$ , работа образования капли имеет два минимума, один при полностью растворившемся ядре конденсации, другой при частично растворившемся ядре конденсации, и седловую точку при частично растворившемся ядре конденсации. Минимумам работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации соответствует ветвь *e*1 кривой зависимости v(b), изображенной на рис.13. Седловым точкам работы образования капли соответствует ветвь c1 кривой v(b), изображенной на рис.13 при  $-\infty < b < b_m$ .

Аналогичные выводы можно сделать и для слаборастворимых ядер конденсации. Так, ветвь e1 на рис.15,16 соответствует минимумам работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, ветвь c1 – седловым точкам работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, ветвь e2 – минимумам работы образования капли при полностью

55

растворившемся ядре конденсации, а ветвь *c*2 – максимумам работы образования капли при полностью растворившемся ядре конденсации.

Для понимания специфики стадии увлажнения и особенностей ее экспериментального наблюдения необходимо исследовать поведение минимумов и седловых точек работы *F* образования капли как функций химического потенциала пара. Кривые зависимостей значений работы образования капли в точках ее минимумов при частичном и полном растворении ядра соответственно и значения работы образования капли в седловой точке для хорошо растворимых ядер конденсации приведены на рис.22.



РИС.22 Зависимость значений минимумов  $F_{e1}$  (1),  $F_{e2}$  (2) и седловой точки  $F_{c1}$  (3) безразмерной работы F образования капли от безразмерного химического потенциала пара b при  $R_n = 15$ нм ( $v_n = 7.068 \cdot 10^5$ ) при высокой растворимости ядра и недосыщении пара.

Эти функции построены с помощью уравнений (3.3), (3.6)–(3.9) в точках v = v(b)и  $v'_n = v'_n(b, v(b))$ , соответствующих кривым на рис.12 и рис.13. Отметим, что из рис.22 создается обманчивое впечатление, что кривые  $F_c$  и  $F_{e2}$  сливаются при значениях b, отвечающих сильному недосыщению пара, но на самом деле они сближаются, но не сливаются и не пересекаются.

#### §6. Барьеры прямого и обратного переходов капли при растворении и зарождении хорошо растворимого твердого ядра в капле в недосыщенном паре

В предыдущем параграфе было показано, какие из точек кривых v(b), изображенных на рис.13,15,16 соответствуют минимумам работы образования капли, а какие – седловым точкам.

Для кинетического анализа процессов гетерогенной нуклеации пара на ядрах конденсации и кристаллизации ядер в каплях важную роль играют энергии активации переходов устойчивой капли с частично растворившимся ядром к критической капле, которая содержит ядро меньшего размера и находится в неустойчивом равновесии с паром, и перехода устойчивой гомогенной капли раствора к критической капле, содержащей зародившееся твердое ядро. Высоты активационных барьеров при прямых и обратных переходах между состояниями капли с частично и полностью растворившимся ядром определяются следующим образом:

$$\Delta F_1 = F_{c1} - F_{e1}, \tag{6.1}$$

$$\Delta F_2 \equiv F_{c1} - F_{e2} \,. \tag{6.2}$$

Как уже говорилось в Главе 1, без учета эффекта перекрытия поверхностных слоев в тонкой жидкой пленке раствора не было бы возможно наблюдение первого минимума работы образования капли, минимума при частично 57

растворившемся ядре конденсации. Таким образом, без рассмотрения расклинивающего давления в тонкой жидкой пленке раствора, было бы невозможно определить активационный барьер перехода растворения.



РИС.23 Зависимость высот активационного барьера для прямого  $\Delta F_1 \equiv F_{c1} - F_{e1}$  (1) и обратного  $\Delta F_2 \equiv F_{c1} - F_{e2}$  (2) переходов от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $(v_n = 7.068 \cdot 10^5)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .

На рис.23 изображены величины активационных барьеров для прямого  $\Delta F_1$ перехода растворения и обратного  $\Delta F_2$  перехода кристаллизации в капле, образующейся на хорошо растворимом ядре конденсации ( $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ ), определяемые соотношениями (6.1) и (6.2). Из рис.23 видно, что кривые  $F_{e1}$  и  $F_{c1}$ сходятся при пороговом значении  $b = b_m$  химического потенциала пара. Соответственно, на рис.23 кривая  $\Delta F_1$  при значении  $b = b_m$  достигает нуля. При  $b \ge b_m$  процесс растворения будет происходить безбарьерно. Из рис.23 также следует, что при некотором значении  $b = b_e$  ветви  $F_{e1}$  и  $F_{e2}$  могут пересекаться. Тогда при  $b = b_e$  высоты  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  активационных барьеров перехода растворения и перехода обратной кристаллизации становятся одинаковыми. При взятых нами значениях (3.6) параметров задачи  $b_e = -0.21$  и  $\Delta F_1(b_e) = \Delta F_2(b_e) = 16795$ . Следует, однако, заметить, что в реальной ситуации переходы между двумя различными состояниями системы возможны лишь когда высота активационного барьера  $\Delta F_i \leq 100$  (i = 1, 2). Отсюда следует, что значение химического потенциала пара  $b_e = -0.21$  не может играть какую-либо роль при рассмотрении кинетики процесса.

Из рис.23 также видно, что при выбранных значениях (3.6) параметров задачи и при тех значениях химического потенциала недосыщенного пара, при которых активационный барьер прямого перехода мал  $\Delta F_1$ , активационный барьер обратного перехода  $\Delta F_2$  всегда очень велик, и, наоборот, при тех значениях химического потенциала пара, при которых активационный барьер  $\Delta F_2$  мал, большим оказывается активационный барьер  $\Delta F_1$ . Тем самым можно сделать вывод, что при одинаковых начальных условиях задачи невозможно одновременное сосуществование капель с растворившимся ядром конденсации и капель с зарождающимся кристалликом вещества ядра.

Исследуя поведение кривых, изображенных на рис.23, мы можем сделать вывод, что барьерный прямой переход растворения возможен лишь в узкой области значений химического потенциала пара вблизи его порогового значения, отвечающей условию  $b \le b_m$ . Аналогичного порогового значения для обратного перехода нет. Кривые  $F_{e2}$  и  $F_c$  на рис.22 продолжают сближаться при понижении химического потенциала пара и при достаточно низких значениях химического потенциала пара (т.е. при сильном недосыщении пара), когда активационный барьер  $\Delta F_2$  уменьшается до значений порядка  $10^2$ , становится возможной гомогенная кристаллизация, при которой рост зародыша ядра в капле,

59

отвечающий переходу через седловую точку, проходит при практически неизменном размере капли. Обратный переход кристаллизации всегда носит барьерный характер.

#### §7. Барьеры перехода растворения и фазового перехода пар – жидкость при нуклеации на слаборастворимых ядрах в пересыщенном паре и барьер обратного перехода кристаллизации в недосыщенном паре

Проведем исследование, аналогичное исследованию в §6, активационных барьеров переходов различными капли между ee состояниями для слаборастворимых ядер конденсации. В отличии от хорошо растворимых ядер конденсации, работа образования капли на которых имеет минимум и седловую точку в области с частично растворившимся ядром и минимум в области с полностью растворившимся ядром, и все эти значения наблюдаются в недосыщенном паре, работа образования капли на слаборастворимых ядрах конденсации, помимо двух минимумов в областях с частично и с полностью растворившимся ядром конденсации и седловой точки в области с частично растворившимся ядром конденсации, имеет еще максимум в области с полностью Таким образом, растворившимся ядром конденсации. помимо ранее определенных активационных барьеров прямого перехода (перехода растворения)  $\Delta F_1$  и обратного перехода (перехода кристаллизации)  $\Delta F_2$ , определим еще активационный барьер фазового перехода пар – жидкость,

$$\Delta F_3 \equiv F_{c2} - F_{e2}.\tag{7.1}$$

При этом, как будет показано далее, важные области значений химического потенциала *b* пара для прямого перехода растворения и для фазового перехода пар – жидкость будут соответствовать области пересыщенного пара.

60

На рис.24 и рис.25 изображены зависимости активационных барьеров  $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$ ,  $\Delta F_3$ , определяемые соотношениями (6.1), (6.2) и (7.1), для слаборастворимого вещества ядра конденсации при  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$  (рис.24) и  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$  (рис.25).



РИС.24 Зависимость активационных барьеров растворения  $\Delta F_1$ , кристаллизации  $\Delta F_2$  и фазового перехода  $\Delta F_3$  от безразмерного химического потенциала *b* пара при  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$  и  $R_n = 15$ нм ( $v_n = 7.068 \cdot 10^5$ ).



РИС.25 Зависимость активационных барьеров растворения  $\Delta F_1$ , кристаллизации  $\Delta F_2$  и фазового перехода  $\Delta F_3$  от безразмерного химического потенциала *b* пара при  $x_{\infty}^{(3)} = 0.03$  и  $R_n = 15$ нм ( $v_n = 7.068 \cdot 10^5$ ).

Как уже говорилось ранее, реальный переход системы из одного состояния в другое физически возможен только при условии, что активационный барьер перехода  $\Delta F_i \leq 100$  (или  $\lg \Delta F_i \leq 2$ ) (i = 1, 2, 3). Для больших значений активационных барьеров требуется слишком большое время ожидания для их преодоления. Как следствие, точки пересечения кривых активационных барьеров  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  на рис.24 и рис.25 не дают никакой важной информации для дальнейшего анализа, т.к. барьеры  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  слишком велики в этих точках. Т.е. при одинаковых начальных условиях задачи невозможно одновременное сосуществование капель с растворившимся ядром конденсации и капель с зарождающимся кристалликом вещества ядра.

Как следует из рис.24, условие  $\Delta F_1 \leq 100$  выполняется только для значений химического потенциала молекул пара, лежащих в небольшой окрестности ниже порогового значения  $b = b_{m1}$  перехода растворения. При  $b \geq b_{m1}$  переход растворения происходит безбарьерно. В этой области значений химического потенциала b молекул пара барьеры кристаллизации  $\Delta F_2$  и фазового перехода  $\Delta F_3$  не существуют. Как следует из рис.25, условие  $\Delta F_3 \leq 100$  выполняется только для значения химического потенциала пара, лежащих в небольшой окрестности ниже порогового значения  $b = b_{m2}$  фазового перехода. При таких значениях химического потенциала b молекул пара барьер  $\Delta F_3$  сристаллизации слишком велик, а барьер  $\Delta F_1$  растворения не существует.

Отсутствие барьера фазового перехода в ситуации, изображенной на рис.24 означает, что преодоление барьера  $\Delta F_1$  растворения приводит к последующему непрерывному росту капель в системе. Если барьер растворения  $\Delta F_1 > 100$ , то система будет находиться в долгоживущем метастабильном состоянии, даже в пересыщенном паре представляя собой капли с частично растворившимися ядрами конденсации. Отсутствие барьера кристаллизации в области значений химического потенциала b молекул пара, лежащей в небольшой окрестности ниже значения  $b = b_{m1}$  означает невозможность обратной кристаллизации ввиду необратимости фазового перехода. В ситуации, изображенной на рис.25, при  $\Delta F_3 \leq 100$ , барьер растворения немедленно преодолевается с образованием жидкой пленки вокруг растворимого ядра конденсации, и затем капли молекулярного раствора преодолевают барьер фазового перехода. Но в случае когда барьер нуклеации  $\Delta F_3 > 100$  при значении химического потенциала молекул пара  $b_{m_1} \le b < b_{m_2}$ , система достигает долгоживущего метастабильного состояния капель с частично растворившимся ядром конденсации в пересыщенном паре. Как мы можем видеть из обоих графиков, условие  $\Delta F_2 \leq 100$  выполняется только при сильном недосыщении пара (при b < -0.5) где переход растворения и фазовый переход не происходят.

#### §8. Термодинамически устойчивые и неустойчивые переменные описания состояния капли. Переход между устойчивыми и неустойчивыми переменными при изменении химического потенциала пара

Для построения кинетической теории стадий растворения, кристаллизации и фазового перехода в атмосфере пара растворителя достаточно исследования поведения работы образования капли в окрестности ее минимумов и седловой точки.

Работа образования капли в окрестности минимума и седловой точек при частично растворившемся ядре конденсации может быть аппроксимирована квадратичной формой [22],

$$F = F_{e1,c1} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \right]_{e1,c1} \left( v - v_{e1,c1} \right)^2 + \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial v'_n} \right]_{e1,c1} \left( v - v_{e1,c1} \right) \left( v'_n - v'_{n_{e1,c1}} \right) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial v'_n^2} \right]_{e1,c1} \left( v'_n - v'_{n_{e1,c1}} \right)^2$$

$$(8.1)$$

где индексы "*e*1" и "*c*1", как и ранее, соответствуют точкам минимума и седловой точке работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, соответственно. В окрестности минимума работы образования капли при полностью растворившемся ядре конденсации имеет место равенство  $(v'_n)_{e2} = 0$  и вид аппроксимации выражения для работы образования капли очевиден.

С помощью преобразования поворота квадратичная форма (8.1) может быть приведена к диагональному виду,

$$F = F_{e1,c1} + Q_{e1,c1} \left( y^{(e1,c1)} \right)^2 + P_{e1,c1} \left( z^{(e1,c1)} \right)^2, \tag{8.2}$$

где новые переменные  $y^{(e1,c1)}$  и  $z^{(e1,c1)}$  связаны с начальными, т.е. числом v молекул конденсата и числом  $v'_n$  молекул вещества ядра в остатке ядра конденсации, следующими соотношениями:

$$y^{(e1,c1)} = (v - v_{e1,c1}) \cos \varphi_{e1,c1} + (v'_n - (v'_n)_{e1,c1}) \sin \varphi_{e1,c1}, \qquad (8.3)$$

$$z^{(e1,c1)} = -(v - v_{e1,c1})\sin\varphi_{e1,c1} + (v'_n - (v'_n)_{e1,c1})\cos\varphi_{e1,c1}.$$
(8.4)

Коэффициенты  $Q_{e1,c1}$  и  $P_{e1,c1}$  в выражении (8.2) и углы поворота  $\varphi_{e1,c1}$  в преобразованиях (8.3), (8.4) определяются стандартным путем [22] при помощи вторых производных работы образования капли в точках ее минимумов и седловой точке:

$$Q_{e1,c1} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \right)_{e1,c1} \cos^2 \varphi_{e1,c1} + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial v'_n} \right)_{e1,c1} \sin 2\varphi_{e1,c1} + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v'^2_n} \right)_{e1,c1} \sin^2 \varphi_{e1,c1} \right]$$

$$+ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v'^2_n} \right)_{e1,c1} \sin^2 \varphi_{e1,c1} \right]$$

$$(8.5)$$

$$P_{e1,c1} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2} \right)_{e1,c1} \sin^2 \varphi_{e1,c1} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \nu \partial \nu'_n} \right)_{e1,c1} \sin 2\varphi_{e1,c1} + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \nu'^2_n} \right)_{e1,c1} \cos^2 \varphi_{e1,c1} \right]$$

$$+ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \nu'^2_n} \right)_{e1,c1} \cos^2 \varphi_{e1,c1} \right]$$

$$(8.6)$$

$$tg 2\varphi_{e1,c1} = \frac{2\left(\partial^2 F/\partial v \partial v'_n\right)_{e1,c1}}{\left(\partial^2 F/\partial v^2\right)_{e1,c1} - \left(\partial^2 F/\partial v'^2_n\right)_{e1,c1}}.$$
(8.7)

Исследуем зависимость коэффициентов  $Q_{e1,c1}$  и  $P_{e1,c1}$  от безразмерного химического потенциала b молекул пара. Зависимость коэффициентов  $Q_{e1,c1}$  и

 $P_{e1,c1}$  от безразмерного химического потенциала молекул пара для хорошо растворимого вещества ядра конденсации изображена на рис.26, а для слаборастворимого вещества ядра конденсации приведена на рис.27



РИС.26 Зависимость коэффициентов  $P_{e1}(1)$ ,  $P_{c1}(2)$  и  $Q_{c1}(3)$ ,  $Q_{e1}(4)$  от химического потенциала пара при  $R_n = 15$ нм ( $v_n = 7.068 \cdot 10^5$ ) и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .



РИС.27 Зависимость коэффициентов  $Q_{e1,c1}$  и  $P_{e1,c1}$  от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .

При построении рис.26 и рис.27 использовались выражения (3.3), (3.6)–(3.9) и (8.5)–(8.7) и соотношения между равновесными значениями v,  $v'_n$  и b, соответствующие кривым на рис.10,12,13 для хорошо растворимых ядер конденсации ( $x^{(1)}_{\infty} = 0.2$ ) и кривым на рис.11,15 для слаборастворимых ядер конденсации ( $x^{(2)}_{\infty} = 0.025$ ). Отметим, что кривые  $Q_{e1}$  и  $Q_{c1}$ , также как и кривые  $P_{e1}$  и  $P_{c1}$ , соединяются при пороговом значении химического потенциала пара, при  $b = b_m$  на рис.26 и при  $b = b_{m_1}$  на рис.27.

Переменная описания состояния капли, перед квадратом которой в выражении (8.2) для диагональной формы стоит положительно определенный коэффициент, является термодинамически устойчивой в процессе изменения состояния капли. Это означает, что капля стремится вернуться в равновесное состояние после отклонения этой переменной от равновесного значения (равного нулю в

рассматриваемом случае). Таким образом, согласно рис.26,27, в окрестности минимума работы образования капли обе переменные описания состояния являются термодинамически устойчивыми. Это соответствует общей ситуации окрестности минимума работы образования. Отрицательный знак коэффициента, стоящего перед квадратом переменной описания в (8.2), означает, что эта переменная является термодинамически неустойчивой в процессе перехода, т.е. переход происходит в направлении изменения этой переменной.

Как видно на рис.26,27, существует точка  $b = b_{\mu}$ , в которой коэффициенты  $Q_{c1}$ и  $P_{c1}$  меняют свои знаки на противоположные,  $Q_{c1} < 0$ ,  $P_{c1} > 0$  при  $b_u < b < b_m$  на рис.26 ( $b_u < b < b_{m_1}$  на рис.27) и  $Q_{c1} > 0$ ,  $P_{c1} < 0$  при  $b < b_u$ . Значение химического потенциала пара  $b = b_u$  не имеет отношения к точке пересечения кривых активационных барьеров  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  на рис.23,24. Отметим, что значение  $b_{\mu}$ практически совпадает со значением b<sub>i</sub> химического потенциала конденсата, которое обсуждалось ранее при исследовании рис.10,11. В соответствии с выражением (8.2), переменная y<sup>(c1)</sup> является термодинамически неустойчивой  $_{7}(c1)$ переменная a является описания состояния капли. переменной термодинамически устойчивой переменной описания состояния капли в диапазоне значений химического потенциала пара  $b_u < b < b_m$  ( $b_u < b < b_{m_1}$ ) в ходе процесса растворения. Как следует из рис.26,27, в диапазоне значений химического потенциала пара  $b < b_u$ , переменные  $y^{(c1)}$  и  $z^{(c1)}$  меняются ролями, переменная у<sup>(c1)</sup> становится термодинамически устойчивой переменной описания состояния капли, а переменная  $z^{(c1)}$  становится термодинамически неустойчивой переменной описания состояния капли в ходе процесса кристаллизации.

Установим физический смысл переменных  $y^{(e1)}$ ,  $z^{(e1)}$  и  $y^{(c1)}$ ,  $z^{(c1)}$  описания состояния капли в диапазонах значений химического потенциала пара  $b_u < b < b_m$   $(b_u < b < b_{m_1})$  и  $b < b_u$ . На рис.28 изображены зависимости коэффициентов  $\cos \varphi_{c1}$ 

и  $\sin \varphi_{c1}$  преобразования поворота (8.3), (8.4) от химического потенциала пара растворителя для хорошо растворимых ядер конденсации ( $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ ).



РИС.28 Зависимости коэффициентов  $\cos \varphi_{c1}$  И  $\sin \varphi_{c1}$  преобразования поворота от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $\left( \nu_n = 7.068 \cdot 10^5 \right)$  и  $x_{\infty}^{(1)} = 0.2$ .

На рис.29 изображены зависимости коэффициенты  $\cos \varphi_{e1}$ ,  $\sin \varphi_{e1}$  и  $\cos \varphi_{c1}$ ,  $\sin \varphi_{c1}$  преобразования поворота (8.3), (8.4) от химического потенциала пара растворителя для слаборастворимых ядер конденсации ( $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ ).



РИС.29 Зависимости коэффициентов  $\cos \varphi_{e1,c1}$  и  $\sin \varphi_{e1,c1}$  преобразования поворота от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .

Графики, изображенные на рис.28,29, построены с помощью соотношений (8.7), (3.3), (3.6)–(3.9) и соотношений между равновесными значениями v,  $v'_n$  и b на рис.10,11,13,15.

Как видно из рис.28 и рис.29, при значениях химического потенциала *b* пара вблизи пороговых значений стадии растворения  $b = b_m$  на рис.28 и  $b = b_{m_1}$  на рис.29, переменная  $y^{(c1)}$  описания состояния капли практически совпадает с  $v - v_{c1}$ , а переменная описания состояния капли практически совпадает с  $v'_n - (v'_n)_{c1}$ . При значительном недосыщении пара, т.е. при значениях  $b < b_u$ , наблюдается похожая ситуация, только коэффициенты  $Q_{c1}$  и  $P_{c1}$  имеют противоположные знаки. Это позволяет сказать, что в окрестности порогового значения химического потенциала пара стадии растворения неустойчивая переменная описания состояния капли практически совпадает с числом молекул конденсата, а число молекул вещества ядра в остатке ядра практически совпадает с термодинамически устойчивой переменной описания состояния капли. При  $b < b_u$ , т.е. когда возможен только переход кристаллизации, неустойчивая переменная описания состояния капли практически совпадает с числом молекул вещества ядра в остатке ядра, а число молекул конденсата практически совпадает с устойчивой переменной описания состояния капли. Данные наблюдения согласуются с рис.13,15, где изменение переменной *v* при переходе с кривой *e*2 на кривую *c*1 становится очень малым при  $b < b_i$ .

Установленные в данной главе закономерности поведения активационных барьеров перехода растворения, перехода кристаллизации и фазового перехода пар – жидкость определяют термодинамические тенденции системы при соответствующих переходах. Реальное протекание процессов в системе зависит еще от скоростей конденсации капли и растворения ядра, являющихся кинетическими характеристиками. Включение кинетических характеристик в описание нуклеации на растворимых ядрах конденсации и сопутствующих переходов между состояниями капель будет проведено в следующей главе.

#### ГЛАВА 3

### КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ В АНСАМБЛЕ КАПЕЛЬ

В рамках этой главы будет построена кинетическая теория, описывающая установление двумерного равновесного распределения на дне потенциальной ямы работы образования капли и формирование равновесного и стационарного распределений на стадии растворения и кристаллизации ядра. Результаты по этой главе опубликованы в [29].

## §9. Двумерное кинетическое уравнение теории нуклеации на растворимых ядрах

Наше устойчивой исследование термодинамически неустойчивой И переменных описания капли в окрестности минимума и седловой точки работы образования капли на растворимых ядрах конденсации, а также активационных барьеров прямого перехода растворения и обратного перехода, проведенные в Главе 2, должно быть завершено кинетическим описанием эволюции ансамбля времени. Особый интерес представляют два вида двумерных капель во кинетических процессов: первый – установление равновесного распределения по размерам капель и размерам остатков ядер на дне потенциальной ямы работы образования капли (соответствует состояниям на кривых *e*1 на рис.13,15), второй – установление равновесного и стационарного распределений капель В окрестности седловой точки работы образования капли (соответствует состоянию на рис.13,15) при барьерных кривой c1переходах растворения на И кристаллизации.
Работа образования капли  $W(v, v'_n)$  определяет равновесное распределение  $f^{(e)}(v, v'_n)$  капель, образующихся на растворимых ядрах одинакового начального размера,

$$f^{(e)}(\nu,\nu'_n) = f_n e^{-W(\nu,\nu'_n)/k_B T}, \qquad (9.1)$$

где предэкспоненциальный множитель  $f_n$  определяется условием нормировки. Распределение  $f^{(e)}(v, v'_n)$  управляет прямыми и обратными скоростями в молекулярном обмене и играет роль граничного условия в кинетической теории растворения, кристаллизации и фазового перехода.

Кинетическое уравнение нуклеации Френкеля-Зельдовича, которое описывает эволюцию функции распределения  $f(v, v'_n, t)$  капель по переменным v,  $v'_n$  и времени t, в окрестности минимумов и седловой точки работы образования капли на растворимом ядре конденсации может быть записано в следующем виде [22,23]:

$$\frac{\partial f\left(\nu,\nu'_{n},t\right)}{\partial t} = \left[W_{1}^{\left(e1,e2,c1\right)}\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\frac{\partial F}{\partial\nu} + \frac{\partial}{\partial\nu}\right) + W_{2}^{\left(e1,e2,c1\right)}\frac{\partial}{\partial\nu'_{n}}\left(\frac{\partial F}{\partial\nu'_{n}} + \frac{\partial}{\partial\nu'_{n}}\right)\right]f\left(\nu,\nu'_{n},t\right),$$
(9.2)

где  $W_1^{(e1,e2,c1)} = \pi \alpha_c \upsilon_T n_{\infty}^{\beta} e^b R_{e1,e2,c1}^2$  – свободномолекулярная скорость присоединения молекул пара к капле радиуса  $R_{e1,e2,c1} = R|_{v=v_{e1,e2,c1},v'_n=v'_{n_{e1,e2,c1}}}$ ,  $\alpha_c$  – коэффициент конденсации,  $\upsilon_T$  – тепловая скорость молекул пара,  $n_{\infty}^{\beta}$  – концентрация пара при равновесии с плоской границей раздела между паром и чистым жидким конденсатом,  $W_2^{(e1,e2,c1)} = 4\pi R_{n_{e1,e2,c1}}^{\prime 2} ck_n$  – скорость присоединения молекул растворенного вещества ядра к твердому ядру радиуса  $(R'_n)_{e1,e2,c1} = (R'_n)|_{v=v_{e1,e2,c1},v'_n=v'_{n_{e1,e2,c1}}}$  из раствора внутри жидкой пленки [47],

 $c = x/\upsilon^{\alpha}$  – объемная концентрация раствора в пленке,  $k_n$  – коэффициент скорости растворения вещества ядра в конденсате. Следует заметить, что кинетическая проблема, рассматриваемая здесь, отличается от проблемы В кинетике оболочечных ядер [48,49], где недиагональные дифференциальные операторы появляются в правой части уравнения (9.2). Уравнение (9.2) аналогично кинетическому уравнению бинарной нуклеации [19-21]. Разница заключается в что в рассматриваемой задаче вторая компонента TOM, приходит ИЗ растворяющегося твердого ядра. В зависимости от значения химического потенциала молекул пара, кинетическое уравнение (9.2) может быть использовано для описания образования жидкой пленки на растворимых ядрах, стадий растворения и кристаллизации.

Заметим, что работа F, входящая в коэффициенты кинетического уравнения (9.2), зависит от обеих переменных v и  $v'_n$ . Принимая во внимание преобразования поворота (8.3), (8.4), приводящие квадратичную форму работы образования капли к диагональному виду (8.2), можем переписать кинетическое уравнение (9.2) в термодинамически устойчивой и неустойчивой переменных.

В окрестности первого минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, т.е. в области, где коэффициенты  $Q_{e1} > 0$ ,  $P_{e1} > 0$ , в переменных  $y^{(e1)}$ ,  $z^{(e1)}$  уравнение (9.2) можем переписать в следующем виде:

$$\partial_{t} f\left(y^{(e1)}, z^{(e1)}, t\right) = \left[a_{1}^{(e1)} \partial_{y^{(e1)}}\left(\partial_{y^{(e1)}} + 2Q_{e1}y^{(e1)}\right) + a_{2}^{(e1)} \partial_{z^{(e1)}}\left(\partial_{z^{(e1)}} + 2P_{e1}z^{(e1)}\right) + a_{3}^{(e1)}\left(\partial_{y^{(e1)}}\left(\partial_{z^{(e1)}} + 2P_{e1}z^{(e1)}\right)\right) + \partial_{z^{(e1)}}\left(\partial_{y^{(e1)}} + 2Q_{e1}y^{(e1)}\right)\right] f\left(y^{(e1)}, z^{(e1)}, t\right)$$

$$(9.3)$$

В окрестности седловой точки работы образования капли при растворении ядра конденсации, т.е. в области, где коэффициенты  $Q_{c1} < 0$ ,  $P_{c1} > 0$ , в переменных  $y^{(c1)}$ ,  $z^{(c1)}$  уравнение (9.2) для перехода растворения записывается как:

$$\partial_{t} f\left(y^{(c1)}, z^{(c1)}, t\right) = \left[a_{1}^{(c1)} \partial_{y^{(c1)}}\left(\partial_{y^{(c1)}} - 2|Q_{c1}|y^{(c1)}\right) + a_{2}^{(c1)} \partial_{z^{(c1)}}\left(\partial_{z^{(c1)}} + 2P_{c1}z^{(c1)}\right) + a_{3}^{(c1)}\left(\partial_{y^{(c1)}}\left(\partial_{z^{(c1)}} + 2P_{c1}z^{(c1)}\right)\right) + \partial_{z^{(c1)}}\left(\partial_{y^{(c1)}} - 2|Q_{c1}|y^{(c1)}\right)\right] f\left(y^{(c1)}, z^{(c1)}, t\right)$$

$$(9.4)$$

Коэффициенты  $a_1^{(e1,c1)}$ ,  $a_2^{(e1,c1)}$ ,  $a_3^{(e1,c1)}$  в уравнениях (9.3), (9.4) определяются следующими соотношениями:

$$a_{1}^{(e1,c1)} \equiv W_{1}^{(e1,c1)} \cos^{2} \varphi_{e1,c1} + W_{2}^{(e1,c1)} \sin^{2} \varphi_{e1,c1},$$

$$a_{2}^{(e1,c1)} \equiv W_{1}^{(e1,c1)} \sin^{2} \varphi_{e1,c1} - W_{2}^{(e1,c1)} \cos^{2} \varphi_{e1,c1},$$

$$a_{3}^{(e1,c1)} \equiv \left(W_{2}^{(e1,c1)} - W_{1}^{(e1,c1)}\right) \cos \varphi_{e1,c1} \sin \varphi_{e1,c1}.$$
(9.5)

К сожалению, для решения уравнений (9.3), (9.4) необходимо убрать перекрестные члены в этих уравнениях, т.е. диагонализовать дифференциальные операторы в правой части уравнений (9.3), (9.4). Процедуру диагонализации кинетических уравнений следует проводить таким образом, чтобы сохранить диагонализацию квадратичной формы работы F образования капли в окрестности ее минимума и седловой точки, т.к. диагонализованный вид квадратичной формы работы образования капли позволяет определить какая из переменных описания состояния капли является устойчивой, а какая – неустойчивой.

## §10. Разделение устойчивых переменных и установление двумерного равновесного распределения капель на дне потенциальной ямы работы образования капли

Рассмотрим установление двумерного равновесного распределения капель на дне потенциальной ямы работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации (в окрестности минимума  $F_{e1}$ ). Для диагонализации правой части уравнения (9.3) в окрестности минимума  $F_{e1}$  работы образования капли используем еще одно преобразование переменных, на этот раз преобразование масштаба в виде

$$\xi_{e1} = \left(1 + \alpha_{e1}^2\right)^{-1/2} \left(\sqrt{Q_{e1}} y^{(e1)} + \alpha_{e1} \sqrt{P_{e1}} z^{(e1)}\right),$$
  
$$\eta_{e1} = \left(1 + \alpha_{e1}^2\right)^{-1/2} \left(\sqrt{P_{e1}} z^{(e1)} - \alpha_{e1} \sqrt{Q_{e1}} y^{(e1)}\right).$$
(10.1)

Параметр преобразования  $\alpha_{e1}$  может быть определен из условия равенства нулю суммы коэффициентов перед перекрестными членами в кинетическом уравнении, записанном в переменных  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$ . Как следует из выражений (8.2) и (10.1), работа *F* образования капли сохраняет диагональную форму в новых переменных  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$ ,

$$F = F_{e1} + \xi_{e1}^2 + \eta_{e1}^2. \tag{10.2}$$

Очевидно, что переменные  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$  имеют смысл кинетически устойчивых переменных описания состояния капли. Запишем кинетическое уравнение (9.3) в новых переменных, учитывая преобразование (10.1) и равенство нулю коэффициента перед перекрестными членами,

$$\frac{\partial f\left(\xi_{e1},\eta_{e1},t\right)}{\partial t} = \frac{1}{1+\alpha_{e1}^{2}} \left\{ \left[ a_{1}^{(e1)}Q_{e1} + 2a_{3}^{(e1)}\sqrt{Q_{e1}P_{e1}}\alpha_{e1} + a_{2}^{(e1)}P_{e1}\alpha_{e1}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial\xi_{e1}} \left( \frac{\partial}{\partial\xi_{e1}} + 2\xi_{e1} \right) + \left[ a_{2}^{(e1)}P_{e1} - 2a_{3}^{(e1)}\sqrt{Q_{e1}P_{e1}}\alpha_{e1} + a_{1}^{(e1)}Q_{e1}\alpha_{e1}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial\eta_{e1}} \left( \frac{\partial}{\partial\eta_{e1}} + 2\eta_{e1} \right) \right\} f\left(\xi_{e1},\eta_{e1},t\right) ,$$
(10.3)

где параметр  $\alpha_{e1}$  удовлетворяет квадратному уравнению,

$$a_{3}^{(e1)}\sqrt{Q_{e1}P_{e1}}\alpha_{e1}^{2} + \left(a_{1}^{(e1)}Q_{e1} - a_{2}^{(e1)}P_{e1}\right)\alpha_{e1} - a_{3}^{(e1)}\sqrt{Q_{e1}P_{e1}} = 0.$$
(10.4)

Для выбора одного из двух корней уравнения (10.4) нет явного ограничения, обусловленного видом преобразования (10.1) или еще каким-нибудь условием. Таким образом, имеем два возможных решения уравнения (10.4),

$$\left(\alpha_{e1}\right)_{\mp} = \frac{\left(a_{2}^{(e1)}P_{e1} - a_{1}^{(e1)}Q_{e1}\right) \mp \sqrt{\left(a_{1}^{(e1)}Q_{e1} - a_{2}^{(e1)}P_{e1}\right)^{2} + 4a_{3}^{(e1)^{2}}Q_{e1}P_{e1}}}{2a_{3}^{(e1)}\sqrt{Q_{e1}P_{e1}}}.$$
 (10.5)

В дальнейшем, при вычислении характерных времен релаксации системы к равновесному распределению по устойчивым переменным описания состояния капли в окрестности минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, будет установлен и обоснован выбор одного из двух решений (10.5).

Из формы уравнения (10.3) видно, что для его решения можно использовать метод разделения переменных. Равновесное распределение капель на дне потенциальной ямы в новых переменных описания  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$ , с учетом выражений (9.1) и (10.2), может быть записано в следующем виде,

$$f^{(e)}(\xi_{e1},\eta_{e1}) = f'_{n}e^{-F_{e1}-\xi_{e1}^{2}-\eta_{e1}^{2}}.$$
(10.6)

Предэкспоненциальный множитель  $f'_n$  связан с предэкспоненциальным множителем  $f_n$  выражения (9.1), учитывая условие равенства числа капель  $f^{(e)}(v,v'_n)dvdv'_n = f^{(e)}(\xi_{e1},\eta_{e1})d\xi_{e1}d\eta_{e1}$ , следующим соотношением

$$f_n' = \frac{f_n}{\left|\partial\left(\xi_{e1}, \eta_{e1}\right) / \partial\left(\nu, \nu_n'\right)\right|},\tag{10.7}$$

где  $|\partial(\xi_{e_1},\eta_{e_1})/\partial(v,v'_n)|$  – якобиан преобразования переменных от переменных v,  $v'_n$  к переменным  $\xi_{e_1}$ ,  $\eta_{e_1}$ . Если полное число ядер конденсации в единице объема системы равно  $n_n$ , тогда предэкспоненциальный множитель  $f'_n$  может быть определен интегрированием функции распределения капель по всему диапазону значений переменных  $\xi_{e_1}$  и  $\eta_{e_1}$ . Предполагая, что все ядра сосредоточены на дне потенциальной ямы работы F образования капли, имеем

$$f'_{n} = \frac{n_{n}}{\pi} e^{F_{e1}}.$$
 (10.8)

Очевидно, что распределение (10.6) удовлетворяет уравнению (10.3), и общее решение уравнения (10.3) должно стремиться к выражению (10.6) с различными релаксационными модами. Принимая во внимание, что для дифференциальных операторов в правой части кинетического уравнения (10.3) выполняется следующее соотношение,

$$\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \frac{\partial}{\partial\xi} + 2\xi \right) \exp\left(-\xi^2\right) H_i(\xi) = -2i \exp\left(-\xi^2\right) H_i(\xi) \quad (i = 0, 1...), \quad (10.9)$$

где  $H_i(\xi)$  – полиномы Эрмита по переменной  $\xi$ . Т.е. собственными функциями оператора дифференцирования  $\frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial}{\partial \xi} + 2\xi \right)$  являются функции  $\exp(-\xi^2) H_i(\xi)$ , а собственными значениями – (-2*i*), аналогично для дифференциального

оператора  $\frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\partial}{\partial \eta} + 2\eta \right)$  собственными функциями являются функции  $\exp\left(-\eta^2\right) H_k(\eta)$ , а собственными значениями – (-2k).

Как следствие, можем записать общее решение уравнения (10.3) в следующем виде,

$$f(\xi_{e1},\eta_{e1},t) = f^{(e1)}(\xi_{e1},\eta_{e1}) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} c_{ik} \exp\left\{-\left(g_{i}^{(e1)} + \lambda_{k}^{(e1)}\right)t\right\},$$

$$\times \exp\left\{-\xi_{e1}^{2} - \eta_{e1}^{2}\right\} H_{i}(\xi_{e1}) H_{k}(\eta_{e1})$$
(10.10)

где  $g_i^{(e1)}$  и  $\lambda_k^{(e1)}$  являются коэффициентами перед дифференциальными операторами в кинетическом уравнении (10.3)

$$g_i^{(e1)} = 2 \frac{a_2^{(e1)} P_{e1} \alpha_{e1}^2 + 2a_3^{(e1)} \sqrt{Q_{e1} P_{e1}} \alpha_{e1} + a_1^{(e1)} Q_{e1}}{1 + \alpha_{e1}^2} i, \qquad (10.11)$$

$$\lambda_{k}^{(e1)} = 2 \frac{a_{1}^{(e1)} Q_{e1} \alpha_{e1}^{2} - 2a_{3}^{(e1)} \sqrt{Q_{e1} P_{e1}} \alpha_{e1} + a_{2}^{(e1)} P_{e1}}{1 + \alpha_{e1}^{2}} k, \qquad (10.12)$$

амплитуды  $c_{ik}$  определяются из начальных условий. Легко показать, что ввиду симметрии преобразований (10.1) и выражений (10.10)–(10.12), заменяя одно решение уравнения (10.4) на другое (т.е. меняя местами  $(\alpha_{e1})_{-}$  и  $(\alpha_{e1})_{+}$ ) в этих выражениях мы получим обмен устойчивых переменных  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$  между собой, а также собственных значений  $g_i^{(e1)}$  и  $\lambda_k^{(e1)}$ , т.е.  $\xi_{e1}(\alpha_{\mp}) = \eta_{e1}(\alpha_{\pm})$  и  $g_i^{(e1)}(\alpha_{\mp}) = \lambda_k^{(e1)}(\alpha_{\pm})$ .

Самый длительный вклад в выражение (10.10) соответствует значениям i = 1 и k = 1. Таким образом,  $t_{\xi}^{(e1)} = 1/g_1^{(e1)}$  и  $t_{\eta}^{(e1)} = 1/\lambda_1^{(e1)}$  имеют смысл времен релаксации системы к равновесному распределению в переменных  $\xi_{e1}$  и  $\eta_{e1}$ , соответственно. Как следует из соотношений (3.3), (8.5)–(8.7), (9.5), (10.5), (10.11), 79

(10.12), релаксационные времена зависят от термодинамических параметров задачи и скоростей  $W_1^{(e1)}$  и  $W_2^{(e1)}$ , скоростей присоединения молекул пара к поверхности капли и обмена молекулами растворенного вещества с растворяющимся ядром в капле. Если растворение ядра в капле является медленным процессом, то в выражении (10.10) нет иерархии временных масштабов для установления равновесного распределения по каждой переменной. Это значит, что достижение равновесного распределения капель не идет термодинамической траекторией вдоль линии водослива по дну потенциальной ямы работы *F* образования капли, изображенной на рис.9.

## §11. Разделение устойчивой и неустойчивой переменных и выход на равновесное и стационарное распределения капель в окрестности седловой точки работы образования капли на стадии растворения

Рассмотрим установление стационарного распределения капель в окрестности седловой точки  $F_{c1}$  работы образования капли при растворении ядра конденсации. Для диагонализации кинетического уравнения в окрестности седловой точки будем использовать масштабное преобразование Лоренца [19–22]

$$\xi_{d} = \left(1 - \alpha_{d}^{2}\right)^{-1/2} \left(\sqrt{|Q_{c1}|} y^{(c1)} + \alpha_{d} \sqrt{P_{c1}} z^{(c1)}\right),$$
  
$$\eta_{d} = \left(1 - \alpha_{d}^{2}\right)^{-1/2} \left(\sqrt{P_{c1}} z^{(c1)} + \alpha_{d} \sqrt{|Q_{c1}|} y^{(c1)}\right),$$
(11.1)

где параметр  $\alpha_d$  преобразования определяется из условия, что сумма коэффициентов при перекрестных членах в кинетическом уравнении, записанном в новых переменных  $\xi_d$  и  $\eta_d$ , равняется нулю. Как можно заметить из уравнений (8.2) и (11.1), выражение для работы образования капли сохраняет диагональный вид в новых переменных  $\xi_d$ ,  $\eta_d$ ,

$$F = F_{c1} - \xi_d^2 + \eta_d^2.$$
(11.2)

Выражение (11.2) позволяет установить, что переменная  $\xi_d$  имеет смысл кинетически неустойчивой переменной описания при переходе растворения, в то время как переменная  $\eta_d$  – кинетически устойчивая. Кинетическое уравнение (9.4) в переменных  $\xi_d$  и  $\eta_d$  записывается в следующем виде,

$$\frac{\partial f\left(\xi_{d},\eta_{d},t\right)}{\partial t} = \frac{1}{1-\alpha_{d}^{2}} \left\{ \left[ a_{1}^{(c1)} |Q_{c1}| + 2a_{3}^{(c1)} \sqrt{|Q_{c1}|} P_{c1} \alpha_{d} + a_{2}^{(c1)} P_{c1} \alpha_{d}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial \xi_{d}} \left( \frac{\partial}{\partial \xi_{d}} - 2\xi_{d} \right) + \left[ a_{2}^{(c1)} P_{c1} + 2a_{3}^{(c1)} \sqrt{|Q_{c1}|} P_{c1} \alpha_{d} + a_{1}^{(c1)} |Q_{c1}| \alpha_{d}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial \eta_{d}} \left( \frac{\partial}{\partial \eta_{d}} + 2\eta_{d} \right) \right\} f\left(\xi_{d},\eta_{d},t\right) ,$$
(11.3)

где параметр  $\alpha_d$  удовлетворяет уравнению

$$a_{3}^{(c1)}\sqrt{|Q_{c1}|P_{c1}}\alpha_{d}^{2} + \left(a_{1}^{(c1)}|Q_{c1}| + a_{2}^{(c1)}P_{c1}\right)\alpha_{d} + a_{3}^{(c1)}\sqrt{|Q_{c1}|P_{c1}} = 0.$$
(11.4)

На решение уравнения (11.4) накладывается условие  $|\alpha_d| < 1$ , т.к. в противном случае новые переменные описания  $\xi_d$ ,  $\eta_d$  будут принимать комплексные значения, а это физически невозможно. Поэтому,

$$\alpha_{d} = \frac{-\left(a_{1}^{(c1)}|Q_{c1}| + a_{2}^{(c1)}P_{c1}\right) + \sqrt{\left(a_{1}^{(c1)}|Q_{c1}| + a_{2}^{(c1)}P_{c1}\right)^{2} - 4a_{3}^{(c1)^{2}}|Q_{c1}|P_{c1}}}{2a_{3}^{(c1)}\sqrt{|Q_{c1}|P_{c1}}}.$$
 (11.5)

Как следует из уравнения (11.3), стационарное распределение  $f(\xi_d, \eta_d, t) = f^{(s)}(\xi_d, \eta_d)$  в окрестности седловой точки работы образования капли устанавливается, когда устанавливается равновесие по кинетически устойчивой переменной  $\eta_d$  и стационарный поток по кинетически неустойчивой переменной  $\xi_d$ ,

$$j^{(s)} = -\left(\frac{\partial}{\partial\xi_d} - 2\xi_d\right) f^{(s)} = const.$$
(11.6)

Для данной кинетической задачи можем выбрать стандартные граничные условия по кинетически неустойчивой переменной  $\xi_d$ ,

$$f\left(\xi_{d},\eta_{d},t\right) / f^{(e)}\left(\xi_{d},\eta_{d}\right) \to 1 \quad npu \quad \xi_{d} \to -\infty,$$
  
$$f\left(\xi_{d},\eta_{d},t\right) / f^{(e)}\left(\xi_{d},\eta_{d}\right) \to 0 \quad npu \quad \xi_{d} \to \infty.$$
(11.7)

Учитывая выражения (9.1), (10.7), (10.8), (11.2), имеем

$$f^{(e)}(\xi_{d},\eta_{d}) = \frac{f_{n}}{\left|\partial(\xi_{d},\eta_{d})/\partial(v,v_{n}')\right|} e^{-F_{c1}+\xi_{d}^{2}-\eta_{d}^{2}} = \frac{\left|\partial(\xi_{e1},\eta_{e1})/\partial(v,v_{n}')\right|}{\left|\partial(\xi_{d},\eta_{d})/\partial(v,v_{n}')\right|} \frac{n_{n}}{\pi} e^{F_{e1}} e^{-F_{c1}+\xi_{d}^{2}-\eta_{d}^{2}},$$
(11.8)

где  $\partial(\xi_d, \eta_d)/\partial(v, v'_n)$  – якобиан преобразования переменных от начальных переменных  $v, v'_n$  к переменным  $\xi_d, \eta_d$ .

Учитывая то, что

$$\frac{\partial(\xi_d,\eta_d)}{\partial(v,v'_n)} = \frac{\partial(\xi_d,\eta_d) / \partial(y^{(c1)},z^{(c1)})}{\partial(y^{(c1)},z^{(c1)}) / \partial(v,v'_n)},$$
$$\frac{\partial(\xi_{e1},\eta_{e1})}{\partial(v,v'_n)} = \frac{\partial(\xi_{e1},\eta_{e1}) / \partial(y^{(e1)},z^{(e1)})}{\partial(y^{(e1)},z^{(e1)}) / \partial(v,v'_n)},$$

и используя преобразования (8.3), (8.4), (10.1), (11.1) и соотношение (11.8), а также определение активационного барьера растворения  $\Delta F_1 \equiv F_{c1} - F_{e1}$  можем записать равновесное распределение капель в переменных  $\xi_d$  и  $\eta_d$ ,

$$f^{(e)}(\xi_d, \eta_d) = \frac{n_n}{\pi} \sqrt{\frac{P_{e1}Q_{e1}}{P_{c1}|Q_{c1}|}} e^{-\Delta F_1 + \xi_d^2 - \eta_d^2}.$$
 (11.9)

Как следует из выражений (11.6) и (11.9), стационарное решение уравнения (11.3) имеет вид,

$$f^{(s)}(\xi_d, \eta_d) = \frac{n_n}{\pi} \sqrt{\frac{P_{e1}Q_{e1}}{\pi P_{c1}|Q_{c1}|}} e^{-\Delta F_1 + \xi_d^2 - \eta_d^2} \int_{\xi_d}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} .$$
(11.10)

Общее решение уравнения (11.3) должно стремиться к (11.10) с различными релаксационными модами. Учитывая то, что для дифференциального оператора по кинетически неустойчивой переменной описания состояния капли в правой части кинетического уравнения (11.3) выполняется соотношение,

$$\frac{\partial}{\partial\xi} \left( \frac{\partial}{\partial\xi} - 2\xi \right) H_i(\xi) = -2(i+1)H_i(\xi) \quad (i=0,1...), \quad (11.11)$$

т.е. собственными функциями дифференциального оператора  $\frac{\partial}{\partial \xi} \left( \frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right)$ являются полиномы Эрмита  $H_i(\xi)$ , а собственными значениями – (-2(i+1)). Можем общее решение уравнения (11.3), учитывая (10.9) и (11.11), записать в виде разложения по функциям  $H_i(\xi_d)$  и  $\exp\{-\eta_d^2\}H_k(\xi_d)$ ,

$$f\left(\xi_{d},\eta_{d},t\right) = f^{\left(s\right)}\left(\xi_{d},\eta_{d}\right) + \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}c_{ik}\exp\left\{-\left(g_{i}^{\left(d\right)}+\lambda_{k}^{\left(d\right)}\right)t\right\},$$

$$\times\exp\left\{-\eta_{d}^{2}\right\}H_{i}\left(\xi_{d}\right)H_{k}\left(\eta_{d}\right)$$
(11.12)

где

$$g_{i}^{(d)} = 2 \frac{a_{2}^{(c1)} P_{c1} \alpha_{d}^{2} + 2a_{3}^{(c1)} \sqrt{|Q_{c1}| P_{c1}} \alpha_{d} + a_{1}^{(c1)} |Q_{c1}|}{1 - \alpha_{d}^{2}} (i+1), \qquad (11.13)$$

$$\lambda_{k}^{(d)} = 2 \frac{a_{1}^{(c1)} |Q_{c1}| \alpha_{d}^{2} + 2a_{3}^{(c1)} \sqrt{|Q_{c1}| P_{c1}} \alpha_{d} + a_{2}^{(c1)} P_{c1}}{1 - \alpha_{d}^{2}} k, \qquad (11.14)$$

амплитуды  $c_{ik}$  определяются из начальных условий. Самые длинные вклады в выражении (11.12) соответствуют i=0 и k=1. Таким образом,  $t_{\xi}^{(d)} \equiv 1/g_0^{(d)}$  и  $t_{\eta}^{(d)} \equiv 1/\lambda_1^{(d)}$  имеют смысл времен установления стационарного распределения по переменной  $\xi_d$  и равновесного распределения по переменной  $\eta_d$ , соответственно. Как следует из соотношений (3.3), (8.5)–(8.7), (9.5), (10.7), (11.5), (11.13), (11.14), эти времена релаксации зависят от термодинамических параметров задачи и скоростей  $W_1^{(c1)}$  и  $W_2^{(c1)}$  присоединения молекул пара к поверхности капли и молекулярного обмена растворенным веществом с растворяющимся ядром в капле. Если растворение ядра в капле является медленным процессом, то нет иерархии временных масштабов в выражении (11.12) для установления равновесного распределения по переменной  $\eta_d$  и стационарного по переменной  $\xi_d$ . Это значит, что установление стационарного распределения не будет следовать термодинамической траектории вдоль линии водослива через седловую точку работы *F* образования капли, изображенную на рис.9.

На рис.30,31 изображены зависимости времен  $t_{\xi}^{(e1)}$ ,  $t_{\xi}^{(d)}$  и  $t_{\eta}^{(e1)}$ ,  $t_{\eta}^{(d)}$ , т.е. времени релаксации системы к равновесному распределению по переменной  $\xi_{e1}$  в окрестности минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, времени установления стационарного распределения по переменной  $\xi_d$  в окрестности седловой точки работы образования капли, времени релаксации системы к равновесному распределению по переменной  $\eta_{e1}$  в окрестности минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации и времени установления равновесного распределения по переменной  $\eta_d$  в окрестности седловой точки работы образования капли, от безразмерного химического потенциала молекул пара в окрестности порогового значения стадии растворения, где переход растворения может наблюдаться в реальных системах за разумное время.



РИС.30 Зависимость  $t_{\xi}^{(e1)}$  и  $t_{\xi}^{(d)}$  от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .



РИС.31 Зависимость  $t_{\eta}^{(e1)}$  и  $t_{\eta}^{(d)}$  от химического потенциала *b* пара при  $R_n = 15$ нм  $\left(v_n = 7.068 \cdot 10^5\right)$  и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .

При построении рис.30 и рис.31 рассматривалось слаборастворимое вещество ядра конденсации ( $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ ). Коэффициент скорости растворения вещества ядра в конденсате  $k_n = 0.01 \ \text{м/c}$ . При таком значении коэффициента скорости растворения, отношения молекулярных скоростей присоединения молекул пара к поверхности капли И обмена молекулами растворенного вещества С растворяющимся ядром в капле  $W_1^{(e1)}/W_2^{(e1)}$ , в окрестности минимума работы образования капли при частично растворившемся ядре конденсации, И  $W_1^{(c1)}/W_2^{(c1)}$ , в окрестности седловой точки работы образования капли, принимают значение ≈80. Графики зависимостей, изображенные на рис.30,31, построены с помощью соотношений (10.11), (10.12) при i = 1 и k = 1 и (11.13), (11.14) при i = 0 и k = 1, а также выражений (3.3), (3.1), (3.7), (8.5)–(8.7), (9.5) и соотношений между равновесными значениями v,  $v'_n$  и b, изображенными на рис.11,15. Параметр преобразования  $\alpha_d$  определяется с помощью выражения параметра преобразования  $\alpha_{e1}$  выбирается корень  $(\alpha_{e1})_{-}$ , (11.5).Для определяемый выражением (10.5). Такой выбор обусловлен тем условием, что времена  $t_{\xi}^{(e1)}$  и  $t_{\xi}^{(d)}$  и времена  $t_{\eta}^{(e1)}$  и  $t_{\eta}^{(d)}$  должны сходиться при пороговом значении химического потенциала пара  $b = b_{m1}$ , т.к. значения минимума и седловой точки работы образования капли сходятся в этой точке. Как видно из рис.30,31 это выполняется при  $\alpha_{e1} = (\alpha_{e1})_{-}$ .

Временные масштабы установления равновесного и стационарного распределений при переходе растворения, изображенные на рис.30,31, находятся в согласии с оценками одномерной кинетической теории процесса нуклеации. Равновесное распределение капель, устанавливающееся на дне потенциальной ямы, и стационарное распределение капель в окрестности седловой точки работы *F* образования капли играют роли квазиравновесного и квазистационарного

распределений на больших временных масштабах в направлении последующего фазового перехода. Ранее кинетика этих стадий рассматривалась в [19–22].

# §12. Разделение устойчивой и неустойчивой переменных и выход на равновесное и стационарное распределения капель в окрестности седловой точки работы образования капли при кристаллизации

#### ядра

Рассмотрим теперь кинетику обратного перехода кристаллизации. Для кинетического исследования стадии кристаллизации будем использовать такую же кинетическую модель описания как и для стадии растворения. Обозначим переменные, относящиеся к стадии кристаллизации индексом "*e*". Как обсуждалось ранее, кристаллизация возможна при значительном недосыщении пара, т.е. при  $b < b_u$ , а согласно исследованиям проведенным в §8 в данной области значений химического потенциала пара в окрестности седловой точки  $F_{c1}$  работы образования капли коэффициенты преобразования поворота  $Q_{c1} > 0$  и  $P_{c1} < 0$ . Таким образом, вместо уравнения (9.4) в переменных  $y^{(c1)}$  и  $z^{(c1)}$  следует записать,

$$\partial_{t} f\left(y^{(c1)}, z^{(c1)}, t\right) = \left[a_{1}^{(c1)} \partial_{y^{(c1)}}\left(\partial_{y^{(c1)}} + 2Q_{c1}y^{(c1)}\right) + a_{2}^{(c1)} \partial_{z^{(c1)}}\left(\partial_{z^{(c1)}} - 2|P_{c1}|z^{(c1)}\right) + a_{3}^{(c1)}\left(\partial_{y^{(c1)}}\left(\partial_{z^{(c1)}} - 2|P_{c1}|z^{(c1)}\right)\right) + \partial_{z^{(c1)}}\left(\partial_{y^{(c1)}} + 2Q_{c1}y^{(c1)}\right)\right] f\left(y^{(c1)}, z^{(c1)}, t\right)$$

$$(12.1)$$

где коэффициенты  $a_1^{(c1)}$ ,  $a_2^{(c1)}$  и  $a_3^{(c1)}$  удовлетворяют соотношениям (9.5). С помощью преобразования Лоренца, которое в данном случае имеет вид

$$\xi_e = \left(1 - \alpha_e^2\right)^{-1/2} \left(\sqrt{Q_{c1}} \, y^{(c1)} + \alpha_e \sqrt{|P_{c1}|} z^{(c1)}\right),$$

$$\eta_e = \left(1 - \alpha_e^2\right)^{-1/2} \left(\sqrt{|P_{c1}|} z^{(c1)} + \alpha_d \sqrt{Q_{c1}} y^{(c1)}\right), \tag{12.2}$$

где

$$\alpha_{e} = \frac{-\left(a_{1}^{(c1)}Q_{c1} + a_{2}^{(c1)}|P_{c1}|\right) + \sqrt{\left(a_{1}^{(c1)}Q_{c1} + a_{2}^{(c1)}|P_{c1}|\right)^{2} - 4a_{3}^{(c1)^{2}}Q_{c1}|P_{c1}|}}{2a_{3}^{(c1)}\sqrt{Q_{c1}|P_{c1}|}}, \quad (12.3)$$

можем диагонализовать уравнение (12.1),

$$\frac{\partial f\left(\xi_{e},\eta_{e},t\right)}{\partial t} = \frac{1}{1-\alpha_{e}^{2}} \left\{ \left[ a_{1}^{(c1)}Q_{c1} + 2a_{3}^{(c1)}\sqrt{Q_{c1}|P_{c1}|}\alpha_{e} + a_{2}^{(c1)}|P_{c1}|\alpha_{e}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial\xi_{e}} \left( \frac{\partial}{\partial\xi_{e}} + 2\xi_{e} \right) + \left[ a_{2}^{(c1)}|P_{c1}| + 2a_{3}^{(c1)}\sqrt{Q_{c1}|P_{c1}|}\alpha_{e} + a_{1}^{(c1)}Q_{c1}\alpha_{e}^{2} \right] \frac{\partial}{\partial\eta_{e}} \left( \frac{\partial}{\partial\eta_{e}} - 2\eta_{e} \right) \right\} f\left(\xi_{e},\eta_{e},t\right) \right\} .$$
(12.4)

Из выражений (8.2) и (12.2) можно легко убедиться, что работа F образования капли сохраняет диагональный вид в новых переменных  $\xi_e$  и  $\eta_e$ ,

$$F = F_{c1} + \xi_e^2 - \eta_e^2.$$
 (12.5)

Уравнения (12.4) и (12.5) показывают что переменная  $\xi_e$  является кинетически устойчивой переменной описания капли, в то время как переменная  $\eta_e$  является кинетически неустойчивой переменной описания капли при переходе кристаллизации.

Идентичность уравнений (11.3) и (12.4) позволяет сразу написать общее решение кинетического уравнения (12.4) в виде

$$f(\xi_{e},\eta_{e},t) = f^{(s)}(\xi_{e},\eta_{e}) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} c_{ik} \exp\left\{-\left(g_{i}^{(e)} + \lambda_{k}^{(e)}\right)t\right\},$$
(12.6)  
  $\times \exp\left\{-\xi_{e}^{2}\right\} H_{i}(\xi_{e}) H_{k}(\eta_{e})$ 

где собственные значения  $g_i^{(e)}$  и  $\lambda_k^{(e)}$  определяются по аналогии с (11.13), (11.14), с учетом коэффициентов стоящих перед дифференциальными операторами в уравнении (12.4). Таким образом, можем определить характерные времена  $t_{\xi}^{(e)}$  и  $t_{\eta}^{(e)}$  установления стационарного распределения по переменной  $\eta_e$  и равновесного распределения по переменной  $\xi_e$  для перехода кристаллизации.

$$t_{\xi}^{(e)} = \frac{1}{2} \frac{1 - \alpha_e^2}{a_2^{(c1)} |P_{c1}| \alpha_e^2 + 2a_3^{(c1)} \sqrt{Q_{c1} |P_{c1}|} \alpha_e + a_1^{(c1)} Q_{c1}},$$
(12.6)

$$t_{\eta}^{(e)} = \frac{1}{2} \frac{1 - \alpha_e^2}{a_1^{(c1)} Q_{c1} \alpha_e^2 + 2a_3^{(c1)} \sqrt{Q_{c1} |P_{c1}|} \alpha_e + a_2^{(c1)} |P_{c1}|}.$$
 (12.7)

Рис.32 иллюстрирует зависимость времен  $t_{\xi}^{(e)}$  и  $t_{\eta}^{(e)}$  от безразмерного химического потенциала молекул пара *b* в окрестности перехода кристаллизации при  $b \ge -1$ . Как и на рис.24 мы рассматривает здесь только интервал b = [-1, -0.7] когда активационный барьер кристаллизации удовлетворяет условию  $\Delta F_2 \le 100$ .



РИС.32 Зависимость времен  $t_{\xi}^{(e)}$  и  $t_{\eta}^{(e)}$  от химического потенциала *b* пара в окрестности перехода кристаллизации при  $R_n = 15$ нм ( $v_n = 7.068 \cdot 10^5$ ) и  $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ .

При построении рис.32 рассматривалось слаборастворимое вещество ядра конденсации ( $x_{\infty}^{(2)} = 0.025$ ). Коэффициент скорости растворения вещества ядра в конденсате  $k_n = 0.01 \ \text{м/c}$ . При таком значении коэффициента скорости растворения, отношение молекулярных скоростей  $W_1^{(c1)}/W_2^{(c1)}$ принимает значение ≈80. График зависимости, изображенный на рис.32, построен с помощью выражений (3.3), (3.1), (3.7), (8.5)-(8.7), (9.5), (12.3), (12.6), (12.7) и соотношений между равновесными значениями v,  $v'_n$  и b, изображенными на рис.11,15. Временные масштабы установления равновесного и стационарного переходе кристаллизации, изображенные распределений при на рис.32, согласуются с оценками одномерной кинетической теории кристаллизации ядра. Как следует из рис. 32, несмотря на то, что  $\xi$  – устойчивая переменная, а  $\eta$  – неустойчивая переменная, время  $t_{\eta}^{(e)}$  значительно меньше времени  $t_{\xi}^{(e)}$ . Это может быть объяснено тем фактом, что процесс зарождения ядра является очень медленным процессом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации были получены следующие результаты.

- Получено и исследовано выражение для минимальной работы образования капли на наноразмерном растворимом ядре конденсации. Получены обобщенные на случай тонких сферических жидких пленок уравнения Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха.
- Проведено численное исследование совместных решений обобщенных уравнений Гиббса-Кельвина-Кёлера и Оствальда-Фрейндлиха при нуклеации на растворимых ядрах конденсации.
- Проведен численный анализ активационных барьеров процессов растворения, кристаллизации ядер конденсации в капле и фазового перехода пар – жидкость.
- Проанализирована роль растворимости вещества ядра и его размера при нуклеации на растворимых ядрах, обратной кристаллизации и фазовом переходе пар – жидкость.
- Установлено как происходит смена ролей устойчивой и неустойчивой переменных описания состояния капли при изменении химического потенциала молекул пара.
- 6. Построена нестационарная кинетическая теория, описывающая установление двумерного равновесного распределения на дне работы образования потенциальной формирование ЯМЫ И равновесного и стационарного распределений в окрестности седловой точки работы на стадиях растворения и кристаллизации ядра.

### ЛИТЕРАТУРА

- Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions / J. Wang, A.A. Hoffmann, R.J. Park et al. // J. Geophys. Res. – 2008. – Vol.113. – D11206.
- Wang, J. Sensitivity of sulfate direct climate forcing to the hysteresis of particle phase transitions / J. Wang, D.J. Jacob, S.T. Martin // J. Geophys. Res. – 2008. – Vol.113. – D11207.
- Orr, C. The behavior of condensation nuclei under changing humidities / C. Orr, F.K. Hurd, W.P. Hendrix // J. Meteorology. – 1957. – Vol.15. – Pp. 240-242.
- Orr, C. Aerosol size and relative humidity/ C. Orr, F.K. Hurd, W.J. Corbett // J. Colloid Sci. – 1958. – Vol.13. – Pp. 472-482.
- Tang, I.N. Delequescence properties and particle size change of hygroscopic aerosols / I.N. Tang // Technical Report in conference "Symposium on biological studies of environmental pollutants: aerosol generation and exposure facilities", Honolulu, USA. – 1979. – p. 23.
- Щёкин, А.К. Термодинамика конденсации при образовании пленки на растворимом ядре / А.К. Щёкин, А.И. Русанов, Ф.М. Куни // Коллоид. журн. – 1993. – Т.55, № 5. – С. 185-193.
- Hygroscopic growth of ultrafine ammonium sulphate aerosol measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer / K. Hameri, M. Vakeva, H.-C. Hansson, A. Laaksonen // J. Geophys. Res. – 2000. – Vol.105. – Pp. 22231-22242.
- Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles / K. Hameri,
   A. Laaksonen, M. Vakeva, T. Suni // J. Geophys. Res. 2001. –
   Vol.106. Pp. 20749-20757.
- 9. Adsorption of water on 8-15 nm NaCl and (NH4)(2)SO4 aerosols measured using an ultrafine tandem differential mobility analyzer/ S.

Romakkaniemi, K. Hameri, M. Vakeva, A. Laaksonen // J. Phys. Chem. – 2001. – Vol.105. – Pp. 8183-8188.

- 10.A novel tandem differential mobility analyzer with organic vapor treatment of aerosol particles / J. Joutsensaari, P. Vaattovaara, M. Vesterinen et al. // Atmos. Chem. Phys. – 2001. – Vol.1. – Pp. 51-60.
- 11.Vakeva, M. Studies of hygroscopic properties of nucleation mode aerosol particles / M.Vakeva. – (University of Helsinki, thesis) (2002).
- Heterogeneous nucleation of common atmospheric aerosol: ammonium sulfate / S. Oatis, D. Imre, R. McGraw, J.Xu // Geophys. Res. Let. 1998. Vol.25, № 24. Pp. 4469-4472.
- Onasch, T.B. Temperature-dependent heterogeneous efflorescence of mixed ammonium sulfate/calcium carbonate particle / T.B. Onasch, R. McGraw, D. Imre // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol.104. – Pp. 10797-10806.
- 14. Infrared spectroscopic study of deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature / T.B. Onasch, R.L. Siefert, S.D. Brooks et al. // J. Geophys. Res. 1999. Vol.20. Pp. 21317-21326.
- Theory of size dependent deliquescence of nanoparticles: relation to heterogeneous nucleation and comparison with experiments / Y.S. Djikaev, R. Bowles, H. Reiss et al. // J. Phys. Chem. – 2001. – Vol. 105. – Pp. 7708-7722.
- 16. Djikaev, Y.S. Role of constraints in the thermodynamics of heterogeneous condensation on solid soluble particles: failure of the capillarity approximation / Y.S. Djikaev, R. Bowles, H. Reiss // Physica A. – 2001. – Vol. 298. – Pp. 155-176.
- 17. Talanquer, V. Formation of droplets on nonvolatile soluble particles / V.
  Talanquer, D.W. Oxtoby // J. Chem. Phys. 2003. –Vol.119. P. 9121.

- McGraw, R. Deliquescence and efflorescence of small particles / R. McGraw, E.R. Lewis // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol.131. – 194705.
- 19. Проблемы и приложения многомерной кинетической теории фазовых переходов первого рода / Ф.М. Куни, А.А. Мелихов, Т.Ю. Новожилова, И.А. Терентьев // Хим. физика. – 1990. – Т.9. – С. 1414-1426.
- Куни, Ф.М. Многомерная кинетическая теория фазовых переходов первого рода / Ф.М. Куни, А.А. Мелихов // Теор. мат. физика. – 1989. – Т. 81, №2. – С. 247-262.
- Мелихов, А.А. Двухкомпонентная нуклеация / А.А. Мелихов, В.Б. Курасов, Ю.Ш. Джикаев, Ф.М. Куни // Хим. физика. 1990. Т. 9, № 12. С. 1713-1722.
- 22. Djikaev Y.S. Kinetics of fluctuational deliquescence / Y.S. Djikaev // J.
   Chem. Phys. 2002. V. 116, №22. Pp. 9865-9874.
- 23.Djikaev Y.S. A kinetic approach to the theory of heterogeneous nucleation on soluble particles during the deliquescence stage / Y.S. Djikaev, E. Ruckenstein // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124. P. 194709.
- 24. Djikaev Y.S. Kinetics theory of binary nucleation based on a first passage time analysis / Y.S. Djikaev, E. Ruckenstein // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 124. – P. 124521.
- Shchekin, A.K. Thermodynamics and kinetics of deliquescence of small soluble particles / A.K. Shchekin, I.V. Shabaev // Schmelzer, J.W.P. Nucleation Theory and Applications / J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezzhev. – Dubna: JINR, 2005. – Pp. 267-291.
- 26. Shchekin, A.K. Thermodynamics of droplet formation around soluble condensation nucleus in the atmosphere of a solvent vapor / A.K. Shchekin, I.V. Shabaev, A.I. Rusanov// J. Chem. Phys. 2008. Vol.129. P. 214111.

- Shchekin, A.K. Deliquescence and efflorescence barriers in heterogeneous nucleation in undersaturated vapor / A.K. Shchekin, I.V. Shabaev // Schmelzer, J.W.P. Nucleation Theory and Applications / J.W.P. Schmelzer, G. Ropke, V.B. Priezzhev. – Dubna: JINR, 2008. – Pp. 357-368.
- 28. Щёкин, А.К. Активационные барьеры для полного растворения ядра конденсации и обратной его кристаллизации в каплях в недосыщенном паре растворителя / А.К. Щёкин, И.В. Шабаев // Коллоид. журн. 2010. Т.72, № 3. С. 424.
- 29. Shchekin, A.K. Thermodynamic and kinetic theory of nucleation, deliquescence and efflorescence transitions in the ensemble of droplets on soluble particles / A.K. Shchekin, I.V. Shabaev, O. Hellmuth // J. Chem. Phys. – 2013. – Vol.138. – P.054704.
- 30. Shchekin, A.K. Generalization of the Gibbs-Kelvin-Kohler and Ostwald-Freundlich equations for liquid film on a soluble nanoparticle / A.K. Shchekin, A.I. Rusanov // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol.129. – P. 154116.
- 31. Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei / F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.I. Rusanov, B. Widom // Adv. Colloid Interface Sci. – 1996. – Vol. 65. – Pp. 71-124.
- Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев,
   В.М. Муллер. М.: Наука, 1985. 368 с.
- 33. Rusanov, A.I. Local mechanical equilibrium conditions for interfaces and thin films of arbitrary shape / A.I. Rusanov, A.K. Shchekin // Mol. Phys. – 2005. – Vol. 103, № 21-23. – Pp. 2911-2922.
- 34. Rusanov A.I. // Nanotechnology. 2006. Vol.17. P. 575.
- 35. Rusanov, A.I. On the formulation of the material equilibrium condition for dissolving nanoparticle / A.I. Rusanov, A.K. Shchekin // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 127. – P. 191102.

- 36. Щёкин, А.К. Термодинамика нуклеации на нерастворимых макроскопических ядрах. Учебное пособие / А.К. Щёкин, Ф.М. Куни, Д.В. Татьяненко. – СПб: изд-во СПбГУ, 2002. – 52 с.
- 37. Куни, Ф.М. Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара / Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П. // УФН. – 2001. – Т. 171, №4. – С. 345-385.
- 38. Русанов, А.И. Условие механического равновесия на поверхности неоднородной тонкой пленки / А.И. Русанов, А.К. Щёкин // Коллоид. журн. – 2005. – Т.67, №2. – С. 235-242.
- Gibbs, J.W. The scientific papers / J.W. Gibbs // New York: Longmans, 1928.
- Rusanov, A.I. Surface thermodynamics revisited / A.I. Rusanov // Surf. Sci. Rep. – 2005. – Vol. 58. – Pp. 111-239.
- 41. Русанов, А.И. К термодинамике тонких смачиваемых пленок / А.И.
  Русанов, Ф.М. Куни, А.К. Щекин // Коллоид. журн. 1994. Т.56, №2. С. 220-221.
- 42. Reversible uptake of water on NaCl nanoparticles at relative humidity below deliquescence point observed by noncontact environmental atomic force microscopy / D.A. Bruzewicz, A. Checco, B.M. Ocko et al. // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 134. – P.044702.
- 43. Щёкин, А.К. Основы термодинамики нуклеации на растворимых ядрах. Учебное пособие / А.К. Щёкин, Ф.М. Куни. – СПб: изд-во СПбГУ, 2002. – 52 с.
- 44. Prompt deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles / G. Biskos, D. Paulsen, L.M. Russell et al. // Atmos. Chem. Phys. 2006. Vol. 6. Pp. 4633-4642.
- 45. On deliquescence/efflorescence induced hysteresis during hygroscopic particle growth/evaporation / O. Hellmuth, A.K. Shchekin, I.V. Shabaev,

J. Katzwinkel // Nucleation and Atmospheric Aerosols / J. Smolic, C. O'Dowd. – Prague, A 16.4. – Pp. 419-422.

- 46. Nucleation Theory and Applications. Special Issues. Review Series on Selected Topics of Atmospheric Sol Formation: Volume 1. Selected Aspects of Atmospheric Ice and Salt Crystallisation / O. Hellmuth, V.I. Khvorostyanov, J.A. Curry et al. / J.W.P. Schmelzer, O. Hellmuth. – Dubna: JINR, 2013. – Pp. 317-347.
- 47. Щёкин, А.К. Кинетика растворения, адсорбции и релаксации к химическому равновесию вещества ядра конденсации в гетерогенно зарождающейся капле / А.К. Щёкин, А.П. Гринин, Ф.М. Куни // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, №1. – С. 118-128.
- Iwamatsu, M. Free-energy landscape of nucleation with an intermediate metastable phase studied using capillarity approximation / M. Iwamatsu // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 134. – P. 164508.
- Iwamatsu, M. Steady-state nucleation rate and flux of composite nucleus at saddle point / M. Iwamatsu // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. P. 204702.