Санкт-Петербургский Государственный Университет

Кафедра Статистической Физики

Выпускная дипломная магистерская работа:

Исследование моделей среднего поля и исключенного объема в кинетике стадии нуклеации.

Выполнил студент ____________________ Марков М.Н.

Научный руководитель
Д, ф-м. н., профессор ____________________ Кучма А.Е.

Рецензент
Д, ф-м. н., профессор ____________________ Щекин А.К.

Санкт-Петербург 2011

Содержание

1 Введение.

Настоящяя работа посвящена теоретическому описанию особенностей процесса формирования ансамбля капель в пересыщенной паром газовой среде. Вначале изложен традиционный подход, используемый для описания кинетики образования жидкой фазы на стадии нуклеации (стадии зарождения закритических, т.е. устойчиво растущих капель, на которой происходит формирование полного числа капель), в котором полагается, что поглощение молекул пара зародышами новой фазы приводит к синхронному и однородному для всего ансамбля капель понижению пересыщения. Следует отметить, что применимость приближения однородного в пространстве пересыщения (приближение среднего поля) может быть оправданной лишь в предположении, что размеры окружающих каплю диффузионных облаков велики не только по сравнению с размерами самих капель, но и по сравнению со средним расстоянием между каплями. Это условие, однако, заведомо не выполняется на стадии нуклеации пересыщенного пара. Как следствие, актуальной является разработка такого подхода к описанию кинетики нуклеации, который бы явно учитывал неоднородность поля концентрации пара. В данной работе развивается подход, основанный на предположении, что интенсивность генерации новых зародышей подавлена внутри диффузионных слоев, окружающих капли, и сохраняется на первоначальном уровне в остальном объеме парогазовой смеси (метод исключенного объема). В рамках этого метода в работе рассчитаны основные характеристики фазового перехода и проведено сравнение полученных результатов с результатами теории среднего поля.

2 Описание процесса нуклеации в приближении среднего поля концентрации пара.

Рассмотрим первую стадию процесса конденсации, на которой формируется спектр размеров закритических капель, то есть совершается собственно фазовый переход, и найдём основные характеристики состояния, достигаемого к её окончанию. Ими являются: полное число закритических капель, их максимальный размер, относительный разброс размеров капель, время достижения состояния.

Предпосылкой решения поставленной задачи является существование иерархии масштабов времени, выражаемой неравенством

$$t_s/t_1 \ll 1 \tag{1}$$

где t_1 - продолжительность первой стадии, t_s - время установления равновесного состояния в докритической области и стационарного состояния в прикритической области.

Предположим, что поглощение пара каплями носит диффузионный характер, то есть имеет место

$$\alpha_c R_1/l \gg 1 \tag{2}$$

где α_c - коэффициент конденсации, R_1 - максимальный радиус капель в конце первой стадии, l - длина пробега молекул среды (пара и газа).

Как было показано в [1], неравенство (1) соблюдается при свободно-молекулярном поглощении пара. Это неравенство будет тем более соблюдаться и в диффузионном режиме поглощения пара, поскольку при этом интенсивность поглощения становиться меньше, а время t_1, соответственно, - больше.

Благодаря неравенству существенными в балансе вещества являются заметно закритические капли, флуктуации размеров которых уже не играют роли. Для скорости $\frac{dR^2}{dt}$ роста квадрата радиуса R^2 заметно закритической капли в диффузионном режиме имеем

$$\frac{dR^2}{dt} = 2D\zeta(t)\frac{n_\infty}{n_l} \tag{3}$$

Здесь $\zeta(t) \equiv (n_t - n_\infty)/n_\infty$ представляет собой пересыщение пара, n_∞- плотность числа молекул насыщенного пара, n_t - плотность числа молекул пара в момент времени t, n_l - плотность числа молекул в зародыше новой фазы, D - коэффициент диффузии молекул пара в газе.

Поскольку и в последующей эволюции капель скорость $\frac{dR^2}{dt}$, согласно (3), не зависит от их размера, то распределение f сохранит свое начальное значение вдоль траектории движения капель по оси R^2. Это значит, что в последующей эволюции капель зависимость их распределения f от R^2 и t осуществляется посредством всего одной переменной $x = \frac{R^2(t)-R^2}{R_*^2}$, где R_*^2 - характерный масштаб R^2, который будет выявлен ниже.

Фронт соответствует закритическим каплям, рожденным при начальном значении пересыщения. Очевидно, $R^2(t)$ развивается во времени по тому же уравнению (3), что и координата R^2 закритической капли. Каждой растущей закритической капле отвечает свое значение переменной x. Условие (1)позволяет считать верхний предел x равным $z = \frac{R^2(t)}{R_*^2}$ и сопоставлять $z = 0$ моменту $t = 0$. Выразим R^2 через новую переменную x

$$R^2 = R_*^2(z - x) \tag{4}$$

При выполнении (1) на протяжении всей первой стадии в стационарном состоянии наряду с прикритическими каплями будут находиться и капли, превышающие прикритические капли в несколько раз по размерам. Такие капли уже растут без флуктуаций, и для их распределения f по R^2 справедливо $f = I/\left(\frac{dR^2}{dt}\right)$, где I - стационарный поток капель, а $\left(\frac{dR^2}{dt}\right)$ дается соотношением (3). Вместе с I и $\left(\frac{dR^2}{dt}\right)$ распределение f не зависит от R, а целиком определяется текущим значением пересыщения. Для распределения f как функции текущего значения пересыщения ζ имеем [2]

$$f(\zeta) = \pi^{-1/2}\kappa^{1/2}n_\infty\zeta^{-1}(1+\zeta)^2 exp[-\triangle F(\zeta)] \tag{5}$$

где $\kappa \equiv (3v_l/4\pi)^{2/3}4\pi\sigma/k_BT$ - безразмерное поверхностное натяжение, σ - поверхностное натяжение капли, v_l - объем жидкости на одну молекулу, k_B - постоянная Больцмана, T - температура, $\triangle F(\zeta)$ - высота активационного барьера (в единицах k_BT).

Учитывая в (5) лишь наиболее острую зависимость от пересыщения посредством экспоненты $\exp[-\triangle F(\zeta)]$, имеем

$$f(x) = f(0)\exp[-\Gamma\varphi(x)] \tag{6}$$

при выполнении $\varphi(x) \ll 1$, где

$$\varphi(x) \equiv 1 - \zeta(x)/\zeta(0) \tag{7}$$

- относительное уменьшение пересыщения как функция

$$\Gamma \equiv -\zeta(0)\left[d\triangle F(\zeta)/d\zeta\right]_{\zeta=\zeta(0)} \tag{8}$$

- параметр, приблизительно равный числу молекул критической капли.

Сильное неравенство $\Gamma \gg 1$, выражающее чрезвычайную острую зависимость $\exp[-\triangle F(\zeta)]$ от ζ, и позволило в (6) считать $\varphi(x) \ll 1$ для всей существенной части распределения, для которой $f(x)$ ещё не слишком мало по сравнению с $f(0)$, т.е. $\varphi(x) \leq 1/\Gamma$. В материально закрытой системе после создания начального пересыщения имеем

$$n(0) - n(t) = \int_0^{R(t)} dRR^3 f(R,t) \tag{9}$$

Следуя [1], определим R_*^2 как решение уравнения

$$n_\infty \zeta(0) = f(0) \int_0^{R_*^2} dR^2 R^3 \tag{10}$$

откуда получим характерный масштаб

$$R_*^2 = \left(\frac{5}{2} \frac{n_\infty \zeta(0)}{f(0)} \right)^{2/5} \tag{11}$$

Перейдем в (9) к переменным x, $\varphi(x)$ и используя (11), получим

$$\varphi(z) = \frac{5}{2} \int_0^z dx (z-x)^{3/2} exp[-\Gamma \varphi(x)] \tag{12}$$

Очевидно, (12) представляет собой замкнутое интегральное уравнение для неизвестной функции $\varphi(z)$ в интервале $0 \leq z \leq z_1$, с произвольным z_1. Выберем z_1 так, чтобы распределение (6) было уже мало на верхнем пределе интервала (неравенство $\Gamma \gg 1$ гарантирует $\varphi \ll 1$ внутри интервала).

Нелинейное интегральное уравнение (12) решается итерационным методом. В качестве нулевой итерации берется $\varphi_0(x) = 0$. Последующие итерации поочередно мажорируют сверху и снизу точное решение, быстро приближаясь к нему. Для первой итерации имеем

$$\varphi_1(z) = z^{5/2} \tag{13}$$

Подставляя φ_1 в (6), получим

$$f(x) = f(0) exp[-\Gamma x^{5/2}] \tag{14}$$

При $x > z_1$, где z_1 - корень уравнения

$$\Gamma z_1^{5/2} = 1 \tag{15}$$

экспонента в (14) становится исчезающе малой величиной. Корень z_1 и определяет координату фронта распределения в конце певой стадии. Во всей существенной части спектра размеров $0 < x < z_1$ распределение (14) фактически постоянно (весьма медленно убывает с ростом x). Поэтому корень z_1 характеризует также и полуширину спектра размеров.

При начальных значениях пересыщения $\zeta(0) = 4$, получаем $\Gamma = 48.8$ и значения относительного падения пересыщения φ_1 в 2 процента. Подставляя теперь (13) в правую часть (12), получим вторую итерацию

$$\varphi_2(z_1) = \frac{5}{2} \int_0^{z_1} dx (z_1 - x)^{3/2} \exp[-\Gamma x^{5/2}] \tag{16}$$

численно посчитав данный интеграл при тех же начальных значениях пересыщения $\zeta(0) = 4$, получаем оценку снизу 0.7 процента.

Для полного числа закритических капель (которое практически полностью формируется к концу первой стадии) имеем

$$N = \int_0^{z_1} dx f(x) \tag{17}$$

Подставив функцию распределения (14), получаем [1]

$$N(t_1) = \frac{1}{2} \alpha_d \left[\frac{5}{\Gamma}\right]^{2/5} \left(\frac{n_l}{n_\infty} \frac{1}{\zeta(0)} \frac{1}{48\pi^2}\right)^{1/5} \left(\frac{3}{D}\right)^{3/5} I_0^{3/5} \tag{18}$$

где $\alpha_d = \int_0^1 d\xi \exp[-\xi^{5/2}] = 0.78$. Подставив известные значения параметров $n_l = 3.3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, $n_\infty = 1.3 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, $\zeta(0) = 4$, $\Gamma = 48.8$, в итоге имеем

$$N(t_1) = 0.82 \cdot D^{-3/5} \cdot I^{3/5} \tag{19}$$

Количество капель зарождающееся в интервале времени от τ до $\tau + d\tau$ равно

$$dN(\tau) = IV d\tau \tag{20}$$

где V - объем системы, I - стационарный поток в момент времени t. Проинтегрировав, получим для количесва капель на единицу объема системы

$$N(t_1) = \int_0^{t_1} I(\tau) d\tau \tag{21}$$

Но нам известно

$$I(t) = I_0 exp[-\Gamma\varphi] \tag{22}$$

В итоге получаем связь между t_1 и $N(t_1)$

$$N(t_1) = \alpha_d \cdot I_0 \cdot t_1 \tag{23}$$

откуда

$$t_1 = 1,06 \cdot I_0^{-2/5} D^{-3/5} \tag{24}$$

Средний квадрат радиуса капли в момент времени t определяется

$$< R^2(t) >= \frac{\int_0^{R_t} dR^2 \cdot R^2 f(R^2,t)}{\int_0^{R_t} dR^2 \cdot f(R^2,t)} \tag{25}$$

Перейдем в правой части (25) к безразмерной переменной x и используем соотношение

$$f(R^2,t)dR^2 = f(x,t)dx \tag{26}$$

получаем

$$< R^2(t) >= R_*^2 \frac{\int_0^z dx \cdot (z-x) f(x,t)}{\int_0^z dx \cdot f(x,t)} \tag{27}$$

Подставляя в (27) функцию распределения (6) и рассматривая момент окончания стадии нуклеации t_1, имеем

$$< R^2(t_1) >= R_*^2 \frac{\int_0^{z_1} dx \cdot (z_1 - x) \exp[-\Gamma\varphi(x)]}{\int_0^{z_1} dx \exp[-\Gamma\varphi(x)]} \tag{28}$$

В качестве $\varphi(x)$ возьмем первую итерацию $\varphi(x) = x^{5/2}$. Введем безразмерную переменную $\xi = \Gamma^{2/5} x$

$$< R^2(t_1) >= R_*^2 z_1 \frac{\int_0^1 d\xi \cdot (1-\xi) \exp[-\xi^{5/2}]}{\int_0^1 dx \exp[-\xi^{5/2}]} \tag{29}$$

Интегралы в числителе и знаменателе могут быть сосчитаны численно

$$\alpha_d \equiv \int_0^1 d\xi \cdot \exp[-\xi^{5/2}] = 0,78 \tag{30}$$

$$\beta_d \equiv \int_0^1 d\xi \cdot \xi \cdot \exp[-\xi^{5/2}] = 0,34 \tag{31}$$

Откуда получим итоговое соотношение между средним квадратом радиуса капли и квадратом радиуса максимальной капли к окончанию стадии нуклеации

$$< R^2(t_1) >= 0.57 \cdot R^2(t_1) \tag{32}$$

Значение квадрата радиуса максимальной капли к окончанию стадии нуклеации может быть получено из

$$R^2(t_1) = z_1 R_*^2 = \Gamma^{-2/5} R_*^2 \tag{33}$$

Откуда получаем

$$R^2(t_1) = \left[\frac{5}{3\Gamma}\right]^{2/5} (48\pi^2)^{2/15} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\zeta(0)\frac{n_\infty}{n_l}\right)^{4/5} \left[\frac{D}{I_0}\right]^{2/5} \tag{34}$$

Введем величину a смысл которой станет ясен в следующем разделе,

$$a = \zeta(0)\frac{n_\infty}{n_l} \tag{35}$$

и вычислив, коэффициент, получаем

$$R^2(t_1) = 0.23 \cdot D^{2/5} I_0^{-2/5} a^{4/5} \tag{36}$$

Откуда для среднего квадрата радиуса имеем

$$< R^2(t_1) >= 0.13 \cdot D^{2/5} I_0^{-2/5} a^{4/5} \tag{37}$$

3 Описание процесса нуклеации на основе гипотезы исключенного объёма.

Выход за рамки предположения о стационарности поля концентрации пара вокруг растущей капли был недавно предпринят в [4] с помощью построенной там автомодельной теории. Данная теория позволяет с помощью равенства $n(r,t) = n(\rho)$ выразить функцию $n(r,t)$ двух переменных r и t через функцию одной переменной

$$\rho = \frac{r}{R(t)} \tag{38}$$

где r расстояние от центра капли в момент времени t, $R(t)$ - радиус растущей капли в момент времени t. Решение уравнения диффузии с заданными граничными условиями на поверхности капли

$$n_\rho \mid_{\rho=1} = n_\infty \tag{39}$$

и на бесконечности

$$n_\rho \mid_{\rho=\infty} = n_0 \tag{40}$$

найденное в [4] в рамках автомодельной теории, имеет вид

$$n(\rho) = n_\infty + bn_l \int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}] \tag{41}$$

где b - безразмерный параметр, равный

$$b \equiv \frac{1}{n_l} \frac{dn(\rho)}{d\rho} \mid_{\rho=1} \tag{42}$$

Условие стационарности концентрации пара вокруг растущей капли эквивалентно требованию малости размера капли R по сравнению с диффузионной длиной $(Dt_R)^{1/2}$, где $t_R = \frac{R}{R'_t}$ - характерное время за которое капля значительно увеличивается. Поэтому, вводя параметр a как

$$a \equiv \frac{RR'_t}{D} \tag{43}$$

или с учетом уравнения роста капли (3)

$$a = \zeta(0) \frac{n_\infty}{n_l} \tag{44}$$

получаем для случая стационарной диффузии неравенство

$$a^{1/2} \ll 1 \tag{45}$$

Оценим значение параметра стационарности: начальное пересыщение $\zeta(0) \approx 2-3$, плотность жидкости $n_l \approx 3.3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, концентрация насыщенного пара $n_\infty \approx 1.3 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Действительно, как и ожидалось, параметр стационарности оказывается достаточно маленьким $\sqrt{a} \approx 0.004$.

С учетом граничного условия на бесконечности (40), получим связь между параметрами a и b

$$\frac{a}{b} = \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}] \tag{46}$$

В [4] было строго показано, что при соблюдении условия (45) имеет место равенство

$$b \simeq a \tag{47}$$

Концентрация пара вне окружающей каплю сферической поверхности радиуса $R(1+1/\sqrt{a})$ с центром в центре капли с высокой точностью совпадает с первоначальной концентрацией n_0, поэтому толщину окружающего каплю шарового слоя, в котором подавлено образование новых растущих зародышей, положим пропорциональной $\frac{R}{\sqrt{a}}$. В результате при $\sqrt{a} \ll 1$ для величины $V_{ex}(R)$ исключаемого из процесса нуклеации объема, окружающего отдельную каплю радиуса R, получаем

$$V_{ex}(R) = \frac{4\pi}{3}\left[\left(1+\frac{\gamma}{\sqrt{a}}\right)^3 - 1\right] R^3 \tag{48}$$

где γ - параметр значение которого определим позже. Оставляя только главный порядок по a, получаем

$$V_{ex} = \frac{4\pi}{3}\frac{\gamma^3}{a^{3/2}} R^3 \tag{49}$$

Так что отношение q исключенного объёма $V_{ex}(R)$ к объёму самой капли, равному

$$V_R(t) = \frac{4\pi}{3} R^3(t) \tag{50}$$

есть

$$q = \frac{V_{ex}}{V_R} = \frac{\gamma^3}{a^{3/2}} \tag{51}$$

Поскольку величина q не зависит от размера капли, то такое же сотношение справедливо и для всего ансамбля закритических капель в целом. Другими словами, если общий объем капель в момент времени t равен V_l, то нуклеация будет подавлена в объеме $V_{ex}^{tot} = qV_l$. Пусть V - общий объем системы, тогда объем V_1, в котором сохраняется исходная интенсивность генерации зародышей, равен

$$V_1(t) \equiv V - V_{ex}^{tot}(t) \tag{52}$$

Поэтому величина qV_l имеет смысл суммарного исключенного объема всех неоднородных нестационарных диффузионных слоев вокруг всех растущих капель, сформировавшихся к моменту времени t.

Число $dN(\tau)$ капель, зародившихся в промежуток времени от τ до $\tau + d\tau$ равно

$$dN(\tau) = I_0 V_1(\tau) d\tau \tag{53}$$

где I_0 - интенсивность нуклеации растущих закритических капель в единицу времени на единицу объема системы при начальном значении пересыщения пара. Полагая радиус капли в момент начала нуклеации нулем и используя уравнение роста размера капли во времени при диффузионном режиме поглощения каплей вещества

$$R = (2Dat)^{1/2} \tag{54}$$

мы получим следующее интегральное уравнение

$$V_1 = V - I_0 \int_0^t dt_1 q V_R(t - t_1) V_1(t_1) \tag{55}$$

Введя новую безразмерную переменную $z(t) = \frac{V_1(t)}{V}$ и подставив известные выражения для V_R (50) и q (51), окончательно получаем уравнение

$$z(t) = 1 - q\lambda t^{5/2} \int_0^1 ds(1-s)^{3/2} z(ts) \tag{56}$$

где введен новый параметр

$$\lambda \equiv \frac{4\pi}{3} I_0 (2Da)^{3/2} \tag{57}$$

По аналогии с [3], будем искать решение данного уравнения в виде ряда

$$z(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_k u^k \tag{58}$$

где a_k - искомые коэффициенты. В итоге найдем

$$z(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{[q\lambda \cdot \Gamma(5/2) t^{5/2}]}{\Gamma(\frac{5k}{2} + 1)} \tag{59}$$

где Γ - это гамма-функция. Решение задается в диапазоне $0 \leq t \leq t_1$, где $t_1 : z(t_1) = 0$ - наименьший корень, соответствующий моменту времени, когда диффузионные слои полностью заполнять весь объем системы V. Рассмотрим только нулевой и первый члены ряда. Как было показано в [3], вклад остальных по отношению к ним пренебрежимо мал.

$$z(t) = 1 - \frac{2}{5} q\lambda t^{5/2} \tag{60}$$

Отсюда мы можем найти продолжительность стадии нуклеации t_1

$$1 - \frac{2}{5} q \lambda t_1^{5/2} = 0 \tag{61}$$

$$t_1 = \left[\frac{5}{2q\lambda} \right]^{2/5} \tag{62}$$

Видно, что $z(t)$ можно переписать как

$$z(t) = 1 - \left(\frac{t}{t_1} \right)^{5/2} \tag{63}$$

или, возвращаясь от z к старой переменной V_1, получим зависимость объема, где сохраняется возможность генерации новых капель, от времени

$$V_1 = V \left[1 - \left(\frac{t}{t_1} \right)^{5/2} \right] \tag{64}$$

Количество капель к окончанию стадии нуклеации

$$N(t) = I_0 \int_0^t V_1(t') dt' \tag{65}$$

Подставив известное теперь выражение для объема V_1 (64), получим

$$N(t) = I_0 V t \left[1 - \frac{2}{7} \left(\frac{t}{t_1} \right)^{5/2} \right] \tag{66}$$

В момент времени окончания стадии нуклеации $t = t_1$ для единицы объёма имеем

$$N(t_1) = \frac{5}{7} I_0 t_1 \tag{67}$$

Но выражение для продолжительности стадии нуклеации уже было получено ранее в (62). Подставляя выражения для параметров q (51) и λ (57), получаем

$$t_1 = \left[\frac{15}{8\pi} \frac{1}{\gamma^3} \right]^{2/5} \cdot \left[\frac{1}{2} \right]^{3/5} D^{-3/5} I_0^{-2/5} \tag{68}$$

Сосчитав коэффициент, в итоге имеем

$$t_1 = 0,54 \cdot \gamma^{-6/5} \cdot D^{-3/5} I_0^{-2/5} \tag{69}$$

Вернемся к выражению для количесва капель к окончанию стадии нуклеации (67) и подставим найденное выражение для t_1 (69)

$$N(t_1) = 0,39 \cdot \gamma^{-6/5} \cdot D^{-3/5} I_0^{3/5} \tag{70}$$

По определению средний квадрат радиуса капель по окончании стадии нуклеации

$$< R^2(t_1) > \equiv \frac{1}{N(t_1)} \int_0^{2Dbt_1} dR^2 R^2 N(R^2, t_1) \tag{71}$$

Используя уравнения (54) и (64), перепишем интегральное соотношение (65), изменив переменную интегрирования с τ на $t - t'$ [t' - это время за которое капля выросла с нулевого размера до радиуса $R' = R(t')$]. Опять используя уравнение (54), мы перейдем от интегрирования по t' к интегрированию по R'^2. Как результат, мы получим

$$N(R^2, t_1) = \frac{I_0 V_l}{2Db} \left[1 - \left(1 - \frac{R^2}{2Dbt_1}\right)^{5/2}\right] \tag{72}$$

Подставив полученное в определение $< R^2(t_1) >$, имеем

$$< R^2(t_1) > = \frac{7}{5} \int_0^{2Dbt_1} dR^2 \frac{R^2}{2Dbt_1} \left[1 - \left(1 - \frac{R^2}{2Dbt_1}\right)^{5/2}\right] \tag{73}$$

Сделаем замену переменной $z = \frac{R^2}{2Dbt_1}$ и ,учитывая $R(t) = (2Dbt)^{1/2}$, получаем

$$< R^2(t_1) > = \frac{7}{5} R^2(t_1) \int_0^1 dzz \left[1 - (1 - z)^{5/2}\right] \tag{74}$$

Вычислим интеграл

$$< R^2(t_1) > = 0,61 \cdot R^2(t_1) \tag{75}$$

Формула (54) верна в том числе и для момента времени $t = t_1$

$$R^2(t_1) = 2at_1 D \tag{76}$$

Подставив известное выражение для продолжительности стадии нуклеации (69), получим

$$R^2(t_1) = 1.08 \cdot a\gamma^{-6/5} D^{2/5} I_0^{-2/5} \tag{77}$$

Отсюда для среднего квадрата радиуса получаем

$$< R^2(t_1) >= 0.66 \cdot a\gamma^{-6/5} D^{2/5} I_0^{-2/5} \tag{78}$$

Напишем уравнение баланса вещества

$$V(n_0 - n_t) = n_l V_R \tag{79}$$

где n_t - концентрация пара в момент времени t. Введем определение φ - величины относительного падения пересыщения

$$\varphi(t) \equiv \frac{\zeta(0) - \zeta(t)}{\zeta(0)} = \frac{n_0 - n_t}{n_0 - n_\infty} \tag{80}$$

Перепишем уравнение баланса вещества, используя определение φ

$$V(n_0 - n_\infty)\varphi(t) = n_l V_R \tag{81}$$

и выразим отсюда величину $\varphi(t)$

$$\varphi(t) = \frac{n_l}{n_0 - n_\infty} \frac{V_R}{V} \tag{82}$$

В момент времени t_1 окончания стадии нуклеации исключённый объём становится равным полному объёму системы, поэтому имеет место

$$q = \frac{V}{V_R} \tag{83}$$

Подставим полученное соотношение в (82)

$$\varphi(t_1) = \frac{n_l}{n_0 - n_\infty} \frac{1}{q} \tag{84}$$

Но значение параметра q нами было найдено ранее (51)

$$\varphi(t_1) = \frac{n_l}{n_0 - n_\infty} \frac{a^{3/2}}{\gamma^3} \tag{85}$$

или с учетом определения a

$$a = \zeta(0)\frac{n_\infty}{n_l} = \frac{n_0 - n_\infty}{n_l} \tag{86}$$

окончательно получаем для относительного падения пересыщения φ к окончанию стадии нуклеации

$$\varphi(t_1) = \frac{a^{1/2}}{\gamma^3} \tag{87}$$

4 Расчет исключенного объема на основе автомодельной теории роста капли

Вернемся теперь к решению, полученному в рамках автомодельной теории [4]

$$n(\rho) = n_\infty + bn_l \int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}] \tag{88}$$

Из граничного условия на бесконечности $n(\rho) \mid_{\rho=\infty} = n_0$

$$\frac{a}{b} = \int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}] \tag{89}$$

Откуда находим

$$b = \frac{a}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}]} \tag{90}$$

подставляя (90) в (88), получаем

$$n(\rho) = n_\infty + (n_0 - n_\infty) \frac{\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}]} \tag{91}$$

С учетом

$$b \simeq a \tag{92}$$

$$n(\rho) = n_\infty + (n_0 - n_\infty) \frac{\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{bx^2}{2} - \frac{b}{x} + \frac{3b}{2}]} \tag{93}$$

Таким образом, мы получили соотношение

$$\frac{n(\rho) - n_\infty}{n_0 - n_\infty} = \frac{\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]} \tag{94}$$

которое фактически играет роль φ. При использовании для интенсивности генерации капель такого же, как и в теории среднего поля выражения

$$I(\rho) = I_0 exp[-\Gamma\varphi] \tag{95}$$

где Γ определяется (8). С учетом (94), получаем

$$I(\rho) = I_0 exp\left[-\Gamma \frac{\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]}\right] \tag{96}$$

Параметр q в общем случае определяется соотношением

$$q = 3\int_1^\infty \rho^2 \left[1 - \frac{I(\rho)}{I_0}\right] \tag{97}$$

подставляя (96), получаем

$$q = 3\int_1^\infty \rho^2 \left[1 - exp\left[-\Gamma \frac{\int_1^\rho \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]}{\int_1^\infty \frac{dx}{x^2} exp[-\frac{ax^2}{2} - \frac{a}{x}]}\right]\right] \tag{98}$$

Сосчитаем численно данный интеграл. При $\zeta(0) = 4$ имеем $\Gamma = 48.8$. $a = 1.58 \cdot 10^{-5}$. В итоге получаем значение $q = 3.49 \cdot 10^6$. Возвратимся теперь к результатам теории исключенного объема. Нами было получено для параметра q соотношение $q = \frac{\gamma^3}{a^{3/2}}$, где γ - произвольный параметр. Исходя из сосчитанного независимым образом параметра q и известного параметра стационарности $\sqrt{a}$ можно восстановить значение γ

$$\gamma = 0.60 \tag{99}$$

Более аккуратно значение параметра q может быть вычислено следующим способом. Запишем выражение для работы образования капли

$$F_\nu = \kappa\nu^{2/3} - b\nu \tag{100}$$

где $\nu = \frac{4\pi R^3}{3v_l}$, κ - безразмерное поверхностное натяжение

$$\kappa \equiv \frac{4\pi\sigma}{kT}\left(\frac{3v_l}{4\pi}\right)^{2/3} \tag{101}$$

где σ - поверхностное натяжение, k - постоянная Больцмана, T - температура, v_l - объем на одну молекулу конденсата в жидком состоянии, b - безразмерный химический потенциал

$$b \equiv \ln(1 + \zeta) \tag{102}$$

Экстремум работы образования капли $F' = 0$ дает выражение для критического размера зародыша

$$\nu_c = \left(\frac{2a}{3b}\right)^3 \tag{103}$$

Подставив определения κ и b, получаем выражение для работы образования критической капли

$$F_c = \frac{4}{27}\left(\frac{4\pi\sigma}{kT}\right)^3\left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^2\frac{1}{\ln^2(1+\zeta(\rho))} \tag{104}$$

Выразим пересыщение через концетрацию

$$1+\zeta(\rho) = \frac{n(\rho)}{n_0} \tag{105}$$

Поток зародышей связан с работой образования капли

$$I = I_0\exp[-\Delta F_c] \tag{106}$$

Подставим получившееся выражение для работы образования капли (104) в (106)

$$I = I_0\exp\left[-\frac{4}{27}\left(\frac{4\pi\sigma}{kT}\right)^3\left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^2\left(\frac{1}{\ln^2(\frac{n_\rho}{n_\infty})}-\frac{1}{\ln^2(\frac{n_0}{n_\infty})}\right)\right] \tag{107}$$

Выразим отношение $\frac{n(\rho)}{n_\infty}$, используя формулу (91)

$$\frac{n(\rho)}{n_\infty} = \frac{\frac{n_0}{n_\infty}\int_1^\rho\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]+\int_\rho^\infty\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]}{\int_1^\infty\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]} \tag{108}$$

Получаем итоговые формулы

$$I[\rho] = I_0\exp\left[-\frac{4}{27}\left(\frac{4\pi\sigma}{kT}\right)^3\left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^2\frac{1}{\ln^2(\frac{n_0}{n_\infty})}\left(\frac{\ln^2(\frac{n_0}{n_\infty})}{\ln^2(\frac{\frac{n_0}{n_\infty}\int_1^\rho\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]+\int_\rho^\infty\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]}{\int_1^\infty\frac{dx}{x^2}\exp[-\frac{ax^2}{2}-\frac{a}{x}]})}-1\right)\right] \tag{109}$$

$$q = 3\int_1^\infty d\rho\rho^2(1-\frac{I(\rho)}{I_0}) \tag{110}$$

Численные расчеты данного интеграла дают значение параметра $q = 4.1\cdot10^6$. Отсюда можно восстановить значение параметра γ

$$\gamma = 0.64 \tag{111}$$

5 Сравнение результатов двух подходов.

Выпишем результаты расчета основных величин, полученных в рамках двух подходов при начальном значении пересыщения $\zeta(0) = 4$. В теории среднего поля для продолжительности стадии нуклеации имеем

$$t_1 = 1,06 \cdot I_0^{-2/5} D^{-3/5} \tag{112}$$

для количества капель

$$N(t_1) = 0,82 \cdot I_0^{3/5} D^{-3/5} \tag{113}$$

для квадрата максимального радиуса капли

$$R^2(t_1) = 0.33 \cdot 10^{-4} \cdot I_0^{-2/5} D^{2/5} \tag{114}$$

для среднего квадрата радиуса капли

$$< R^2 >= 0.19 \cdot 10^{-4} \cdot I_0^{-2/5} D^{2/5} \tag{115}$$

Средний квадрат радиуса и квадрат максимального радиуса капли связаны соотношением

$$< R^2 >= 0.57 \cdot R^2(t_1) \tag{116}$$

Стадия нуклеации заканчивается, когда исходная интенсивность упадет в e раз, что для φ значит

$$\varphi = \frac{1}{\Gamma} \tag{117}$$

то есть значение в 2 процента.

В теории исключенного объема для продолжительности стадии нуклеации имеем

$$t_1 = 0,92 \cdot I_0^{-2/5} D^{-3/5} \tag{118}$$

для количества капель

$$N(t_1) = 0,66 \cdot I_0^{3/5} D^{-3/5} \tag{119}$$

для квадрата максимального радиуса капли

$$R^2(t_1) = 0.29 \cdot 10^{-4} \cdot I_0^{-2/5} D^{2/5} \tag{120}$$

для среднего квадрата радиуса получаем

$$< R^2 >= 0.18 \cdot 10^{-4} \cdot D^{2/5} I_0^{-2/5} \qquad (121)$$

Средний квадрат радиуса и квадрат максимального радиуса капли связаны соотношением

$$< R^2 >= 0,61 \cdot R^2(t_1) \qquad (122)$$

Стадия нуклеации заканчивается, когда исключенный объем заполнит весь объем системы. Относительное падение пересыщения к окончанию стадии равно

$$\varphi = \frac{a^{1/2}}{\gamma^3} \qquad (123)$$

что при заданных значениях $\sqrt{a} = 0.004$ и $\gamma = 0.64$, дает значение порядка 1.5 процентов.

6 Заключение.

В работе сформулирован новый подход к описанию кинетики нуклеации пересыщенного пара, основанный на гипотезе исключенного объема. В отличие от традиционного подхода, в методе исключенного объема предполагается, что генерация новых зародышей жидкой фазы существенно подавляется только внутри диффузионных слоев, окружающих уже существующие капли, однако сохраняется на исходном уровне в остальной части объема парогазовой смеси. С использованием результатов автомодельной теории диффузионного роста отдельной капли рассчитаны продолжительность стадии нуклеации, число зародившихся при этом капель и их распределение по размерам. Показано, что для типичных значений параметров парогазовой смеси найденные результаты близки к результатам, получаемым в рамках традиционного подхода, основанного на предположении об однородном в пространстве пересыщении пара, которое монотонно убывает с течением времени. Вместе с тем, следует отметить принципиальное различие физической картины рассматриваемого явления в том и другом подходе к описанию кинетики процесса нуклеации.

Список литературы

[1] Куни Ф.М. Проблемы кинетики конденсации. Препринт ИТФ-83-79Р, К., 1983, 26с.

[2] Зельдович Я.Б. К теории образования новой фазы. Кавитация. ЖЭТФ, 1942, т.12, с.525

[3] Kuchma A.E., Kuni F.M., Shchekin A.K. Nucleation stage with nonsteady growth of supercritical gas bubbles in a strongly supersaturated liquid solution and the effect of exluded volume. PhysRev E 80, 061125 (2009)

[4] Гринин А.П., Куни Ф.М., Гор Г.Ю. Теория нестационарного диффузионного роста пузырька газа в пересыщенном растворе газа в жидкости. Коллойдный журнал, 2009, т.71,№1,с.47-55