Апрель 2001 г. *Том 171, № 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара

Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин

Представлен обзор полученных в последние годы основных результатов теоретических исследований проблемы гетерогенной нуклеации на макроскопических смачиваемых центрах различной природы. Материал обзора базируется на классической схеме построения теории нуклеации, в которой для расчета ключевых кинетических характеристик нуклеации привлекается термодинамика зародышей новой фазы. Центральное место в обзоре занимает кинетика гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния исходной фазы, когда факторы, обеспечивающие переход фазы в метастабильное состояние и последующее углубление в область метастабильности, действуют и после начала интенсивного фазового перехода. При изложении сделан акцент на формулировку и контроль непротиворечивости условий применимости всех термодинамических и кинетических элементов теории. Особое внимание уделено обсуждению особенностей термодинамики межфазовых границ и кинетики стадии зарождения основного числа устойчиво растущих зародышей новой фазы на смачиваемых ядрах, состоящих из растворимого и нерастворимого, поверхностно-инактивного и поверхностно-активного вещества. Рассмотрены и универсальные закономерности при барьерном и безбарьерном гетерогенном зародышеобразовании, открывающие новые перспективы как в экспериментальных исследованиях гетерогенной нуклеации, так и для практических приложений теории.

PACS numbers: 64.60.Qb, 64.70.Fx, 92.60.Jq

Содержание

1. **Введение (346).**
2. **Общие представления о термодинамике гетерогенной нуклеации (347).**
   2.1. Работа образования капли на ядре. 2.2. Околоравновесные и околокритические капли. 2.3. Связь работы образования капли с химическим потенциалом конденсата в капле.
3. **Основы кинетической теории гетерогенной нуклеации (351).**
   3.1. Идеальное пересыщение пара и его опорное значение. 3.2. Главные параметры кинетической теории нуклеации и кинетические характеристики нуклеации. 3.3. Уравнение для опорного значения идеального пересыщения пара. 3.4. Условия применимости кинетической теории нуклеации. 3.5. Обобщение теории на случай произвольного закона постепенного создания метастабильного состояния пара.
4. **Термодинамика нуклеации на растворимых ядрах (360).**
   4.1. Химический потенциал конденсата в капле. 4.2. Термодинамические характеристики нуклеации на растворимых ядрах. 4.3. Предпороговая область метастабильности пара. 4.4. Обобщение на случай ядер из растворимых поверхностно-активных веществ.
5. **Кинетика нуклеации на растворимых ядрах (364).**
   5.1. Кинетические характеристики нуклеации на растворимых ядрах. 5.2. Параметризация характерного времени создания метастабильного состояния пара. 5.3. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на растворимых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель. 5.4. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на растворимых ядрах при диффузионном росте закритических капель. 5.5. Учет полидисперсности растворимых ядер.
6. **Термодинамика нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах (369).**
   6.1. Расклинивающее давление и работа смачивания нерастворимого ядра. 6.2. Образование равномерной по толщине пленки и условия на коэффициент растекания конденсата и размер ядра конденсации. 6.3. Термодинамические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах в предпороговой области метастабильности пара.
7. **Кинетика нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах (374).**
   7.1. Кинетические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах. 7.2. Параметризация характерного времени создания метастабильного состояния пара. 7.3. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель. 7.4. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при диффузионном росте закритических капель. 7.5. Учет полидисперсности нерастворимых смачиваемых ядер.

Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин.
Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-исследовательский институт физики,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 1,
Российская Федерация
Тел. (812) 428-45-15
E-mail: alexander.shchekin@pobox.spbu.ru

Статья поступила 18 мая 2000 г.

© Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин 2001

8. Теория нуклеации на смачиваемых частично растворимых ядрах и ядрах смешанного состава (380).

8.1. Достаточное условие применимости теории при полном растворении ядра в капле. 8.2. Максимум химического потенциала конденсата в капле при неполном растворении ядра. 8.3. Учет нерастворимого компонента ядра.

9. Заключение (384).

Список литературы (384).

1. Введение

Разнообразные фазовые переходы первого рода: от самого распространенного — образования капель жидкости из ее пересыщенного пара — до скрытого в твердом теле образования пор из пересыщенного раствора вакансий в своем развитии проходят через одни и те же стадии. Предшествует всему процесс создания метастабильного состояния вещества.

Перевод вещества в метастабильное состояние, например, получение пересыщенного пара, перегретой или переохлажденной жидкости, пересыщенного раствора, может производиться различными способами. Сообразно с тем, как быстро осуществляются воздействия на физические параметры вещества, переводящие его в метастабильное состояние, все эти способы на практике относятся к одному из двух типов. Если метастабильное состояние возникает за время, много меньшее характерных времен протекания последующего фазового перехода, то говорят о *мгновенном создании метастабильности*. В противоположном случае, когда факторы, обеспечивающие перевод вещества в метастабильное состояние и последующее углубление в область метастабильности, действуют и после начала интенсивного фазового перехода, говорят о *постепенном создании метастабильности*.

Знание параметров метастабильного состояния сразу после мгновенного его создания, когда метастабильное состояние еще не возмущено последующим фазовым переходом, существенно упрощает теорию, описывающую течение фазовых переходов в таких условиях. Этим в значительной степени объясняется, почему бóльшая часть ставших классическими теоретических и экспериментальных работ по кинетике фазовых переходов первого рода исходила из предположения о мгновенном создании начального метастабильного состояния [1 – 7].

Фазовые переходы при постепенном создании метастабильности, несмотря на большую распространенность в природе и в технике, длительное время оставались вне поля зрения теоретиков и экспериментаторов. Единичные теоретические работы в этой области не привлекали большого внимания. Главная причина такого положения заключается в сложности корректного определения параметров метастабильного состояния к моменту начала интенсивного фазового перехода.

Существенный прогресс в описании фазовых переходов при постепенном создании метастабильности был достигнут за последние два десятилетия. Теоретические исследования показали, что при некоторых весьма слабых ограничениях на скорость создания метастабильности в течении фазового перехода выделяются две ярко выраженные стадии [8]. Первая из них по времени наступления есть стадия нуклеации. На ней образуется основное число устойчиво растущих зародышей новой, стабильной фазы. Нелинейная природа нуклеации, выражающаяся в резкой зависимости интенсивности образования зародышей новой фазы (скорости нуклеации) от степени метастабильности исходной фазы, обусловливает скоротечность стадии нуклеации в масштабах характерного времени создания метастабильности. Если начало этой стадии вызывается действием факторов, создающих метастабильность, то ее окончание диктуется снижением степени метастабильности (вопреки продолжающемуся действию указанных факторов) из-за перехода части вещества метастабильной фазы в зародыши стабильной фазы. Эта часть вещества еще относительно невелика. Основное количество метастабильной фазы переходит в стабильное состояние по окончании стадии нуклеации на так называемой стадии коллапса. На этой стадии происходит дальнейший рост зародышей новой фазы при практически неизменном их количестве. При этом интенсивность действия факторов, создающих метастабильность, количество образовавшихся на стадии нуклеации зародышей новой фазы и скорость их роста (скорость потребления зародышами вещества метастабильной фазы) оказываются связанными между собой таким образом, что на стадии коллапса практически все вещество быстро переходит в стабильное состояние. При дополнительном ограничении на скорость создания метастабильности после стадии коллапса наступает хорошо изученная стадия оствальдовского созревания — роста больших частиц новой фазы за счет исчезновения малых [9, 10].

Описание оствальдовского созревания было построено раньше теории стадии нуклеации и стадии коллапса. Это описание использует лишь самые общие характеристики начального состояния системы, в которой совершается фазовый переход. Описание стадии коллапса при постепенном создании метастабильности подобно описанию аналогичной стадии после мгновенного создания метастабильности. Новым здесь является лишь то, что переход основной массы вещества из метастабильного состояния, достигнутого на момент начала стадии нуклеации, в стабильное состояние происходит на фоне продолжающегося действия факторов, создающих метастабильность.

Наибольший интерес и наибольшую сложность при изучении фазовых переходов в условиях постепенного создания метастабильности представляет стадия нуклеации. В теории этой стадии тесно переплетаются вопросы термодинамики малых систем, описания процесса преодоления зарождающимися частицами стабильной фазы энергетического барьера (изменяющегося на протяжении стадии нуклеации), учета особенностей закона роста частиц стабильной фазы в широком диапазоне их размеров, корректного учета коллективного эффекта влияния ансамбля растущих частиц стабильной фазы на состояние исходной метастабильной фазы. Все это в совокупности с действием факторов, создающих метастабильность, воплощается в виде сложной, сильно нелинейной математической проблемы. Однако замечательная особенность рассматриваемых в обзоре условий постепенного создания метастабильности заключается в том, что усилия по преодолению математических трудностей окупаются открытием интересных и, можно даже сказать, необычных свойств нуклеации в таких условиях. Важнейшее из них заключается в слабой зависимости основных характеристик стадии нуклеации от точности определения термодинамических параметров малых

зародышей стабильной фазы. Именно это универсальное свойство переводит предсказания обсуждаемой теории в разряд количественных и отличает ее от теории нуклеации после мгновенного создания метастабильного состояния, которая очень требовательна к точности описания малых критических зародышей.

Теория стадии нуклеации формулируется в обзоре для наиболее распространенного в природе гетерогенного механизма образования зародышей стабильной фазы (капель) в пересыщенном паре на присутствующих в его объеме инородных частицах. В качестве инородных частиц или гетерогенных центров в пересыщенном паре могут выступать ионы, капельки кислот, кристаллы морских солей, просто пыль, частички сажи и т.п. Многообразие свойств и размеров подобных гетерогенных центров, а также условий протекания фазового перехода может создать ощущение бесперспективности попыток построения количественной теории гетерогенной нуклеации. Например, растворятся ли полностью кристаллы морской соли в конденсирующемся на них водяном паре в каплях критического размера, от термодинамических параметров которых в основном зависит скорость нуклеации? Будет этот раствор насыщенным или, наоборот, слабым? Полностью или частично смачиваемыми являются нерастворимые аэрозольные частицы? Тонкие или толстые жидкие пленки определяют критический размер зародышей при нуклеации на смачиваемых пылинках? От этих, заранее не известных обстоятельств существенным образом зависят такие характеристики процесса нуклеации, как число образующихся капель, их средний размер, время продолжительности стадии нуклеации. Особенность условий постепенного создания метастабильности (когда момент начала стадии нуклеации и ее продолжительность определяются не только скоростью создания метастабильности, но и внутренними процессами в нуклеирующей системе) заключается в определенной согласованности размеров зародышей, термодинамические параметры которых определяют скорость нуклеации, и характеристик гетерогенных центров, на которых эти зародыши образовались. Эта согласованность для представительных типов гетерогенных центров, описанных в обзоре, существенно упрощает термодинамическое описание зародышей стабильной фазы и приводит к универсальным закономерностям в теории гетерогенной нуклеации.

Далее в обзоре, говоря о нуклеации, будем иметь в виду наиболее распространенный фазовый переход пересыщенного пара в жидкокапельное состояние и в качестве зародышей новой фазы будем соответственно рассматривать капельки жидкости.

2. Общие представления о термодинамике гетерогенной нуклеации

Теория нуклеации опирается на сведения, даваемые термодинамикой, и ставит своей целью построение кинетики нуклеации.

Термодинамика гетерогенной нуклеации имеет довольно большую историю [5, 11 – 32]. Ключом к построению термодинамики является нахождение работы образования капли или химического потенциала конденсата в капле — конденсирующейся в ней из пара жидкости. Знание работы образования капли или химического потенциала конденсата как функции от числа молекул конденсата позволяет вычислить все важные для кинетики нуклеации термодинамические характеристики нуклеации. В дальнейшем мы ограничим рассмотрение случаем смачиваемых ядер конденсации (ионы, макроскопические солевые кристаллики, нерастворимые частицы с нулевым углом смачивания на поверхности). Для смачиваемых ядер в число термодинамических характеристик нуклеации входят пороговое значение пересыщения пара, высота активационного барьера нуклеации, положения и полуширины максимума и минимума работы образования капли на оси размеров капель. Ниже мы дадим определения этих характеристик и сформулируем общие представления о термодинамике гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах.

2.1. Работа образования капли на ядре

Введем пересыщение пара ζ согласно формуле

$$\zeta = \frac{n}{n_\infty} - 1\,, \tag{2.1}$$

где n — объемная плотность числа молекул пара, n_∞ — объемная плотность числа молекул насыщенного пара. Пересыщение ζ лежит в области $-1 < \zeta < \infty$.

Рассмотрим каплю, которая образовалась в парогазовой среде на одном из присутствующих смачиваемых ядер конденсации радиуса R_n (рис. 1). Радиус капли обозначим через R. Введем величину ν равенством

$$\nu = \frac{4\pi R^3}{3v_\alpha}\,, \tag{2.2}$$

где v_α — молекулярный объем конденсируемой каплей из пара жидкости. Величину ν выберем в качестве переменной описания капли. Здесь и в дальнейшем индексами α, β и γ будем отмечать величины, относящиеся к жидкой, газовой и твердой фазам соответственно.

В случае когда ядрами конденсации являются микроскопические гетерогенные центры конденсации с $R_n \ll R$, определяемая равенством (2.2) величина ν представляет число молекул конденсата.

Такой же смысл имеет определяемая равенством (2.2) величина ν и в случае растворимых макроскопических ядер конденсации, поскольку в этом случае, как показано в разделе 4.1, число молекул сконденсировавшегося в

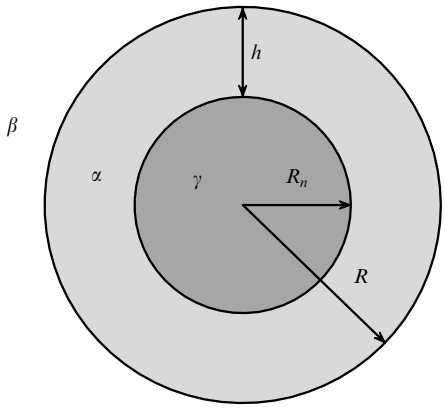


Рис. 1. Начальная стадия зарождения из пара капли радиуса R на смачиваемом ядре радиуса R_n. Здесь h — толщина жидкой пленки; фаза α — жидкость; фаза β — газ; фаза γ — твердое тело.

капле пара будет много больше числа молекул растворенного в ней вещества ядра конденсации даже для околоравновесных (см. далее) капель.

В случае нерастворимых макроскопических ядер конденсации величина ν, определяемая равенством (2.2), представляет число молекул жидкости, которое было бы в капле, если бы она вовсе не содержала нерастворимого ядра конденсации. Заметим, что после флуктуационного преодоления каплями активационного барьера нуклеации радиусы капель начинают быстро расти. И тогда определяемая равенством (2.2) величина ν начинает постепенно со все более и более высокой точностью совпадать с истинным числом сконденсированных капель молекул пара при наличии в капле нерастворимого ядра конденсации. Подробнее об этом будет сказано в разделе 7.1.

Характерным для гетерогенной нуклеации на смачиваемых ядрах свойством, принципиально отличающим ее от гомогенной нуклеации, является существование предельного, порогового значения $\zeta_{\rm th}$ пересыщения пара ζ, выше которого гетерогенная нуклеация протекает безбарьерно. Неравенства $-1 < \zeta < 0$, $0 < \zeta < \zeta_{\rm th}$ и $\zeta > \zeta_{\rm th}$ указывают при этом области стабильного, метастабильного и нестабильного состояний пара.

Важной для термодинамики гетерогенной нуклеации является работа образования капли на ядре конденсации. Работу будем выражать в единицах $k_{\rm B}T$, где $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — температура капель и окружающей их парогазовой среды, одинаковая при тепловом равновесии капель со средой. Существование теплового равновесия обеспечивается предполагаемой большой концентрацией пассивного газа по сравнению с концентрацией пара в парогазовой среде. Выраженную в единицах $k_{\rm B}T$ работу образования капли на ядре обозначим через F. Работа F является функцией двух переменных, ν и ζ.

Типичное в гетерогенной нуклеации изменение характера зависимости работы F от переменной ν описания капли с ростом пересыщения пара ζ представлено на рис. 2. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* отвечают пересыщениям пара, при которых соответственно $-1 < \zeta < 0$, $0 < \zeta < \zeta_{\rm th}$, $\zeta = \zeta_{\rm th}$ и $\zeta > \zeta_{\rm th}$. Выбранная на рис. 2 точка отсчета оси ν соответствует равенству нулю истинного числа сконденсированных каплей молекул пара. Учтено, что в этой точке работа F обращается в нуль (ядро конденсации первоначально присутствует в паре, и потому на его образование не требуется никакой работы).

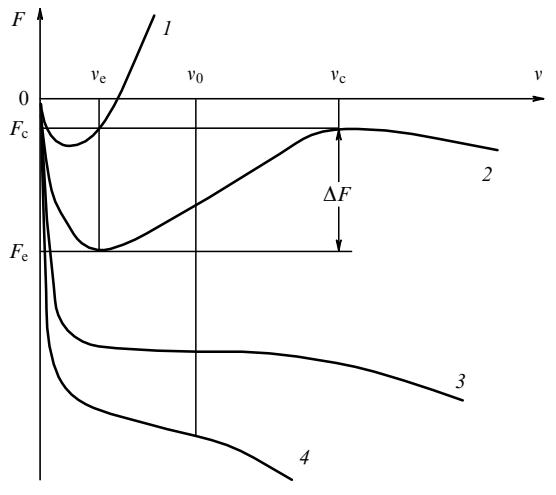


Рис. 2. Изменение зависимости работы образования капли F от ν с ростом пересыщения пара ζ.\

При значениях $\nu_{\rm e}$ и $\nu_{\rm c}$ переменной ν изображаемая кривой *2* работа F принимает минимальное $F_{\rm e}$ и максимальное $F_{\rm c}$ значения. Значениям $\nu_{\rm e}$ и $\nu_{\rm c}$ отвечают равновесная и критическая капли, которые находятся соответственно в устойчивом и неустойчивом химическом равновесии с паром. Имеем, очевидно,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{\rm e} = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial \nu}\right)_{\rm c} = 0\,, \tag{2.3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2}\right)_{\rm e} > 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2}\right)_{\rm c} < 0\,, \tag{2.4}$$

где индексы e и c отмечают значения величин при значениях $\nu_{\rm e}$ и $\nu_{\rm c}$ переменной ν. Минимум работы F существует и на кривой *1*. Однако после этого минимума работа F уже неограниченно возрастает с увеличением ν и потому не имеет максимума.

Указанное на кривых *2*, *3* и *4* значение ν_0 соответствует точке перегиба зависимости работы F от ν. Имеем, очевидно,

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \nu^2}\right)_0 = 0\,, \tag{2.5}$$

где индекс нуль отмечает значения величин при значении ν_0 переменной ν. То, что ν_0, как показано на рис. 2, не зависит от пересыщения ζ, будет объяснено в разделе 2.3.

Дальнейшие пояснения к рис. 2 нуждаются в привлечении дополнительных термодинамических соотношений. Из известной термодинамической зависимости работы F от пересыщения пара ζ следует неравенство

$$\frac{\partial F(\nu,\zeta)}{\partial \zeta} < 0\,, \tag{2.6}$$

где указано, что работа F является функцией $F(\nu,\zeta)$ двух переменных, ν и ζ. Неравенство (2.6) является тем более сильным, чем больше ν.

Проведем сначала рассуждения применительно к равновесной капле. Учтем очевидное соотношение

$$F_{\rm e}(\zeta) = F(\nu,\zeta)\Big|_{\nu=\nu_{\rm e}(\zeta)}\,, \tag{2.7}$$

где указано на зависимость от ζ минимума $F_{\rm e}$ работы F и положения $\nu = \nu_{\rm e}$ этого минимума на оси ν. Из (2.7) имеем по известному правилу дифференцирования

$$\frac{\partial F_{\rm e}}{\partial \zeta} = \frac{\partial F}{\partial \nu}\bigg|_{\nu=\nu_{\rm e}} \frac{\partial \nu_{\rm e}}{\partial \zeta} + \frac{\partial F}{\partial \zeta}\bigg|_{\nu=\nu_{\rm e}}\,. \tag{2.8}$$

В силу (2.3) первое слагаемое в правой части (2.8) обращается в нуль. Согласно (2.8) тогда будет

$$\frac{\partial F_{\rm e}}{\partial \zeta} = \frac{\partial F}{\partial \zeta}\bigg|_{\nu=\nu_{\rm e}}\,. \tag{2.9}$$

Повторяя аналогичные рассуждения применительно к критической капле, получим наряду с (2.9)

$$\frac{\partial F_{\rm c}}{\partial \zeta} = \frac{\partial F}{\partial \zeta}\bigg|_{\nu=\nu_{\rm c}}\,. \tag{2.10}$$

Из (2.9), (2.10) с учетом неравенства (2.6) и того, что оно является тем более сильным, чем больше v, получаем ввиду $v_c > v_e$ цепочку неравенств

$$\frac{\partial F_c}{\partial \zeta} < \frac{\partial F_e}{\partial \zeta} < 0\,. \qquad (2.11)$$

Продолжим пояснения к рис. 2. При $-1 < \zeta < 0$, т.е. в области стабильного состояния пара, работа F, изображаемая кривой *1*, имеет отрицательный по величине минимум, за которым она начинает неограниченно возрастать с увеличением переменной v.

При переходе из области $-1 < \zeta < 0$ в область $0 < \zeta < \zeta_{th}$ метастабильного состояния пара у работы F появляется в дополнение к минимуму еще и лежащий правее него на оси v максимум. Величина этого максимума при малых значениях ζ положительна и весьма велика.

С дальнейшим увеличением пересыщения пара ζ минимум и максимум работы F согласно (2.11) уменьшаются, причем максимум уменьшается быстрее, чем минимум. Положительная вначале величина максимума становится постепенно отрицательной. Возрастая по абсолютному значению, величина минимума остается, конечно, отрицательной. Ситуации, когда величина максимума уже стала отрицательной, как раз и соответствует кривая *2* на рис. 2.

С дальнейшим увеличением пересыщения ζ максимум работы F согласно (2.11) все более и более приближается к ее минимуму. При $\zeta = \zeta_{th}$, когда пересыщение пара ζ становится равным его пороговому значению ζ_{th}, максимум и минимум работы F сливаются в точку перегиба зависимости работы от v. В этой точке обращаются в нуль и первая, и вторая производные работы по v. Значению $\zeta = \zeta_{th}$ пересыщения пара и соответствует кривая *3* на рис. 2.

Наконец, после перехода в область $\zeta > \zeta_{th}$ нестабильного состояния пара, представленную кривой *4* на рис. 2, работа F в согласии с неравенством (2.6) и тем, что это неравенство усиливается с ростом v, уже монотонно уменьшается с ростом v, не имея при этом ни минимума, ни максимума. Точка перегиба зависимости работы F от v продолжает существовать. Однако в этой точке первая производная работы F по v будет уже меньше нуля при сохранении равенства нулю второй производной работы F по v.

Введем в области $0 < \zeta < \zeta_{th}$ метастабильного состояния пара перепад ΔF высот потенциального горба и потенциальной ямы работы F, определяемый с помощью соотношения

$$\Delta F = F_c - F_e \qquad (0 < \zeta < \zeta_{th}) \qquad (2.12)$$

(см. рис. 2). Этот перепад задает выраженную в единицах $k_B T$ энергию, необходимую для осуществления флуктуационного перехода капли со дна потенциальной ямы работы F через ее потенциальный горб, т.е. для флуктуационного преодоления активационного барьера гетерогенной нуклеации. Определяемая равенством (2.12) величина ΔF имеет, следовательно, физический смысл энергии активации в гетерогенной нуклеации. Кинетическое подтверждение этого смысла величины ΔF будет дано в разделе 3.1.

Согласно (2.11) и (2.12) в области $0 < \zeta < \zeta_{th}$ метастабильного состояния пара справедливо неравенство

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \zeta} < 0 \qquad (0 < \zeta < \zeta_{th})\,. \qquad (2.13)$$

Энергия активации ΔF, таким образом, монотонно уменьшается с ростом пересыщения пара ζ. По достижении пересыщением ζ его порогового значения ζ_{th} максимум и минимум работы F сливаются, как отмечалось, в точку перегиба работы. И тогда энергия активации ΔF обращается в нуль. В области $\zeta > \zeta_{th}$ гетерогенная нуклеация будет, следовательно, протекать уже безбарьерно.

Показанное с помощью рис. 2 и сделанных к нему пояснений поведение работы F будет использовано в разделе 3.1 для создания качественного представления о картине гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара.

2.2. Околоравновесные и околокритические капли

Принимая во внимание (2.3) и (2.4), запишем аппроксимации

$$F = F_e + \frac{(v - v_e)^2}{\Delta v_e^2} \qquad \left(|v - v_e| \lesssim \Delta v_e\right), \qquad (2.14)$$

$$F = F_c - \frac{(v - v_c)^2}{\Delta v_c^2} \qquad \left(|v - v_c| \lesssim \Delta v_c\right), \qquad (2.15)$$

где

$$\Delta v_e = \left[\frac{2}{(\partial^2 F/\partial v^2)_e}\right]^{1/2}, \qquad \Delta v_c = \left|\frac{2}{(\partial^2 F/\partial v^2)_c}\right|^{1/2}. \qquad (2.16)$$

Согласно (2.14) при отклонении v от v_e на Δv_e работа F увеличивается на тепловую единицу энергии (напомним, что в таких единицах выражается работа F). Согласно же (2.15) при отклонении v от v_c на Δv_c работа F уменьшается на тепловую единицу энергии. Определяемые равенствами (2.16) величины Δv_e и Δv_c представляют поэтому "полуширины" потенциальной ямы и потенциального горба работы F на оси переменной v. Величины Δv_e и Δv_c играют важную роль в термодинамике и кинетике гетерогенной нуклеации. Важную роль играют и околоравновесные и околокритические капли, у которых переменная v лежит соответственно в окрестностях $|v - v_e| \lesssim \Delta v_e$ и $|v - v_c| \lesssim \Delta v_c$ точек $v = v_e$ и $v = v_c$.

Условием малости отброшенных в аппроксимациях (2.14) и (2.15) членов с третьей производной от F по v в точках $v = v_e$ и $v = v_c$ относительно присутствующих в (2.14) и (2.15) членов со второй производной от F по v в этих точках служат неравенства

$$\frac{\Delta v_e}{3(v_0 - v_e)} \ll 1\,, \qquad \frac{\Delta v_c}{3(v_c - v_0)} \ll 1 \qquad (2.17)$$

(множитель 3 в знаменателях происходит от факториальных множителей в ряде Тейлора; учтено, что $v_e < v_0 < v_c$).

Неравенства (2.17) выражают, что потенциальная яма и потенциальный горб работы F проявляются в полной мере: они (как это качественно изображено на рис. 2) разнесены между собой на оси переменной v.

В разделах 4 и 6 будет показано, что неравенства (2.17) соблюдаются, если соблюдается неравенство

$$\exp(\Delta F) \gg 1\,, \tag{2.18}$$

выражающее условие, что эффективное зарождение закритических капель происходит с преодолением каплями существенного активационного барьера нуклеации.

Чтобы используемое в термодинамике и в кинетике гетерогенной нуклеации континуальное понимание величины v (в сущности дискретной) было допустимо для околоравновесных и околокритических капель, требуется соблюдение неравенств

$$\Delta v_{\rm e} \gg 1\,, \qquad \Delta v_{\rm c} \gg 1\,. \tag{2.19}$$

Пороговое значение $\zeta_{\rm th}$ пересыщения пара и величи́ны ΔF, $v_{\rm e}$, $v_{\rm c}$, $\Delta v_{\rm e}$ и $\Delta v_{\rm c}$ как функции от пересыщения пара являются важнейшими термодинамическими характеристиками нуклеации. При макроскопичности размеров ядер конденсации эти характеристики будут представлены в аналитическом виде в разделах 4 и 6. Там же будет показано и соблюдение условий (2.17)–(2.19) в кинетике нуклеации.

Заметим, что аналоги условий (2.17)–(2.19) в задаче о гомогенной нуклеации в паре были ранее выявлены в [33].

2.3. Связь работы образования капли с химическим потенциалом конденсата в капле

Обозначим через b_v зависящий от переменной описания капли v химический потенциал конденсата в капле. Выражаем b_v в единицах $k_{\rm B}T$ и отсчитываем от значения, соответствующего равновесию конденсата с паром при плоской поверхности их соприкосновения. От пересыщения пара ζ химический потенциал b_v конденсата в капле, являющейся плотным по сравнению с паром образованием, практически не зависит.

Обозначим через b химический потенциал пара. Как и b_v, выражаем b в единицах $k_{\rm B}T$ и отсчитываем от значения, соответствующего равновесию пара с конденсирующейся жидкостью при плоской поверхности их соприкосновения.

Считая пар при предполагаемых его малых плотностях идеальным газом, используя известное термодинамическое соотношение, связывающее химический потенциал идеального газа с его плотностью, а также учитывая определение (2.1) пересыщения пара, получим

$$b = \ln(1+\zeta)\,. \tag{2.20}$$

Согласно (2.20) пороговому значению $\zeta_{\rm th}$ пересыщения пара ζ отвечает даваемое равенством

$$b_{\rm th} = \ln(1+\zeta_{\rm th}) \tag{2.21}$$

пороговое значение $b_{\rm th}$ химического потенциала пара b.

Естественно считать, что капля находится не только в тепловом, но и в механическом равновесии с парогазовой средой. Тогда имеем [34] термодинамическое соотношение

$$\frac{\partial F}{\partial v} = b_v - b\,. \tag{2.22}$$

В (2.22) учтено, что капля не способна к обмену веществом с пассивным газом. В (2.22) также учтено, что в случае растворимых ядер конденсации вещество ядра полностью остается в капле. Соотношение (2.22) будет весьма важным в дальнейшем.

Рассмотрим область $0 < \zeta < \zeta_{\rm th}$ метастабильного состояния пара. Согласно (2.20) и (2.21) химический потенциал пара b удовлетворяет в этой области неравенству $0 < b < b_{\rm th}$. Используя соотношение (2.22) в (2.3)–(2.5), получим

$$(b_v)_{\rm e} = b\,, \qquad (b_v)_{\rm c} = b\,, \tag{2.23}$$

$$\left(\frac{\partial b_v}{\partial v}\right)_{\rm e} > 0\,, \qquad \left(\frac{\partial b_v}{\partial v}\right)_{\rm c} < 0\,, \tag{2.24}$$

$$\left(\frac{\partial b_v}{\partial v}\right)_0 = 0\,. \tag{2.25}$$

Из (2.24), (2.25) и $v_{\rm e} < v_0 < v_{\rm c}$ видно, что b_v имеет максимум в точке $v = v_0$. Соответственно справедливо неравенство

$$\left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0 < 0\,. \tag{2.26}$$

Точка $v = v_0$ не зависит (как и b_v) от пересыщения пара ζ. Поскольку работа F имеет согласно (2.5) перегиб при $v = v_0$, то это объясняет сказанное в разделе 2.1 о том, что точка перегиба работы не зависит от пересыщения пара.

Возникновение максимума у b_v в точке $v = v_0$ происходит тогда, когда в ней сливаются точки $v = v_{\rm e}$ и $v = v_{\rm c}$ минимума и максимума работы F. Это имеет место при значении $\zeta_{\rm th}$ пересыщения пара ζ, или, что то же, при связанном с ним формулой (2.21) значении $b_{\rm th}$ химического потенциала пара b. Следовательно, справедливо равенство

$$b_{\rm th} = \max b_v = (b_v)_0\,. \tag{2.27}$$

Согласующаяся с (2.22)–(2.27) и с рис. 2 типичная в гетерогенной нуклеации зависимость химического потенциала b_v конденсата в капле от переменной v описания капли изображена сплошной кривой на рис. 3. Точка

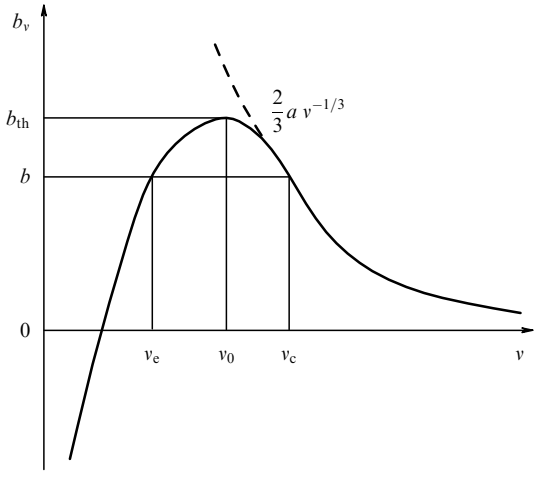


Рис. 3. Зависимость химического потенциала b_v конденсата в капле от v.

отсчета оси v выбрана так же, как и на рис. 2. Стремление величины b_v к $-\infty$ при стремлении переменной v к этой точке следует ввиду (2.22) из показанного на рис. 2 поведения работы F. Стремление величины b_v к нулю при $v \to \infty$, когда поверхность соприкосновения конденсата с паром становится плоской, следует из принятого в определении величины b_v способа ее отсчета.

Штриховая линия на рис. 3 изображает зависимость химического потенциала конденсата b_v от v в гомогенной нуклеации. Этот потенциал дается соотношением Гиббса – Кельвина

$$b_v = \frac{2}{3}\, a v^{-1/3}, \tag{2.28}$$

учитывающим существование капиллярного давления в капле. Величина a определяется равенством

$$a = \frac{4\pi\gamma}{k_B T}\left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{2/3}, \tag{2.29}$$

где γ — поверхностное натяжение капли. Величина a имеет смысл обезразмеренного поверхностного натяжения капли. Она будет весьма важна и в теории гетерогенной нуклеации. При достаточно больших значениях переменной v штриховая линия сливается на рис. 3 со сплошной кривой. И тогда химические потенциалы конденсата в гомогенной и в гетерогенной нуклеации практически совпадают.

При указанном на рис. 3 значении химического потенциала пара b, лежащем в области $0 < b < b_{th}$ метастабильного состояния пара, существуют (в согласии с (2.23)) равновесная и критическая капли. Это подтверждает сказанное в разделе 2.1 о кривой *2* на рис. 2.

Рисунок 3 позволяет легко охватить и представленные на рис. 2 кривыми *1*, *3* и *4* характерные случаи, в которых $-1 < \zeta < 0$, $\zeta = \zeta_{th}$ и $\zeta > \zeta_{th}$, т.е. $-\infty < b < 0$, $b = b_{th}$ и $b > b_{th}$ (в согласии с (2.20), (2.21)). Действительно, положив на рис. 3 химический потенциал пара b лежащим в области $-\infty < b < 0$ стабильного состояния пара, мы обнаружили бы из рис. 3 существование равновесной капли, подтверждающее сказанное в разделе 2.1 о кривой *1* на рис. 2. То, что такая капля, представляющая собой сольватированное ядро конденсации, наблюдается при $-\infty < b < 0$ в эксперименте, дает дополнительное обоснование стремлению величины b_v к $-\infty$ при стремлении переменной v к точке ее отсчета на рис. 3.

Положив же на рис. 3 химический потенциал пара b равным его пороговому значению b_{th} или превышающим это значение, мы выяснили бы из рис. 3 и соотношения (2.22), что работа F монотонно убывает с ростом переменной v, имея, однако, при $b = b_{th}$ в точке $v = v_0$ равную нулю производную по v. Это тоже подтверждает сказанное в разделе 2.1 о кривых *3* и *4* на рис. 2.

Изображенный на рис. 3 штриховой линией (даваемый соотношением (2.28)) химический потенциал конденсата b_v в гомогенной нуклеации монотонно растет с уменьшением переменной v, не имея при этом максимума. Сколь бы ни был велик химический потенциал пара b, все же при достаточно малых v будет справедливо неравенство $b_v - b > 0$, а с ним в силу соотношения (2.22) будет справедливо и неравенство $\partial F/\partial v > 0$. Оно показывает, что гомогенная нуклеация не может протекать безбарьерно.

Будучи не зависящим от пересыщения пара ζ, химический потенциал b_v оказывается более простым теоретическим объектом в термодинамике гетерогенной нуклеации, чем работа F, которая зависит не только от v, но еще и от ζ. Вместе с тем знания химического потенциала b_v как функции от v уже достаточно для нахождения всех важнейших термодинамических характеристик нуклеации. Действительно, пороговое значение ζ_{th} пересыщения пара находится по формулам (2.21) и (2.27). Точки $v = v_e$ и $v = v_c$ максимума и минимума работы F находятся как корни уравнений, образуемых равенствами (2.23). Далее, полуширины Δv_e и Δv_c находятся по вытекающим из (2.16) и (2.22) формулам

$$\Delta v_e = \left[\frac{2}{(\partial b_v/\partial v)_e}\right]^{1/2}, \qquad \Delta v_c = \left|\frac{2}{(\partial b_v/\partial v)_c}\right|^{1/2}. \tag{2.30}$$

Наконец, энергия активации ΔF находится по вытекающей из (2.12) и (2.22) формуле

$$\Delta F = \int_{v_e}^{v_c} (b_v - b)\, \mathrm{d}v. \tag{2.31}$$

В итоге, когда химический потенциал b_v задан как функция от v, термодинамические характеристики гетерогенной нуклеации v_e, v_c, Δv_e, Δv_c и ΔF могут быть найдены как функции от пересыщения пара.

Путь к построению термодинамики гетерогенной нуклеации через изучение зависимости химического потенциала b_v конденсата в капле от переменной v описания капли будет использован в разделах 4 и 6. Там же будут вскрыты и более сложные, важные для практики детали рассмотренных в разделах 2.1 – 2.3 общих представлений о термодинамике гетерогенной нуклеации.

3. Основы кинетической теории гетерогенной нуклеации

Преодоление активационного барьера нуклеации осуществляется благодаря флуктуационному увеличению размера капли за счет поглощения пара из окружающей парогазовой среды. При этом капля переходит в разряд закритических капель, т.е. устойчиво растущих вплоть до начала переконденсации [9, 10]. Именно закритические капли представляют для нас основной интерес.

Хотя флуктуационное преодоление каплями барьера происходит на протяжении всей стадии эффективного зарождения закритических капель — стадии нуклеации, — оно является лишь исходным по отношению к этой стадии. Стадия нуклеации значима потому, что именно на ней формируются все важнейшие, доступные экспериментальному изучению кинетические характеристики процесса нуклеации: полное число зарождающихся закритических капель, время начала и продолжительность зарождения закритических капель, ширина спектра размеров закритических капель.

Кинетика процесса нуклеации нетривиальна для теоретического описания и чувствительна к параметрам нуклеирующей системы при наличии существенного активационного барьера нуклеации, но, конечно, не слишком большого, иначе интенсивность процесса окажется ничтожно малой. Эта ситуация и будет рассмотрена ниже.

В условиях постепенного создания метастабильного состояния пара текущие значения пересыщения пара и

концентрации ядер конденсации заранее не известны. Они определяются кинетикой процесса нуклеации. Исследование этой кинетики, согласующее поглощение пересыщенного пара каплями и потребление ими ядер конденсации со скоростью постепенного внешнего создания метастабильного состояния пара, было проведено в [35–39].

3.1. Идеальное пересыщение пара и его опорное значение

Рассмотрим подробнее результаты проведенного в [35–39] кинетического исследования стадии нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара.

Следуя [8], определим идеальное пересыщение пара Φ равенством

$$\Phi = \frac{n_{\mathrm{tot}}}{n_\infty} - 1\,, \tag{3.1}$$

где n_{tot} — полное количество молекул конденсирующегося вещества в единице объема парогазовой среды, включающее в себя и молекулы, сконденсированные каплями. Идеальное пересыщение, очевидно, зависит только от внешних условий. Посредством задания роста идеального пересыщения во времени и управляется извне развитие во времени процесса нуклеации. Идеальное пересыщение Φ не может быть меньше истинного пересыщения ζ, определяемого равенством (2.1), в котором n — текущее число молекул пара в единице объема парогазовой среды.

В лабораторных и в технических устройствах (и вообще в природе) внешнее увеличение идеального пересыщения во времени может вызываться адиабатическим расширением парогазовой среды. Существует взаимно однозначная связь между идеальным пересыщением и температурой парогазовой среды при ее адиабатическом расширении [8, 35]. Эта связь позволяет не только установить, как с понижением температуры парогазовой среды происходит увеличение идеального пересыщения пара, вызывающее процесс нуклеации, но и найти ход температуры парогазовой среды и равной ей (при тепловом равновесии) температуры капель в процессе нуклеации по задаваемому росту идеального пересыщения.

При определенных условиях в парогазовой среде могут происходить химические (например, фотохимические) реакции, сопровождающиеся производством молекул пара. И тогда увеличение идеального пересыщения во времени будет вызываться объемной "подкачкой" пара в парогазовую среду протекающими в ней химическими реакциями. При относительно малом количестве вводимого этой подкачкой пара температура парогазовой среды в процессе фазового перехода будет оставаться практически неизменной.

Опишем в общих чертах процесс зарождения закритических капель, происходящий по мере увеличения идеального пересыщения Φ во времени.

Интенсивность j зарождения закритических капель (число закритических капель, возникающих за единицу времени в единице объема парогазовой среды в результате флуктуационного преодоления каплями активационного барьера нуклеации) пропорциональна, как было показано в [40], величине $\eta\exp(-\Delta F)$, где η обозначает концентрацию ядер конденсации (их число в единице объема парогазовой среды), а ΔF определяется равенством (2.12). Говоря здесь о ядрах конденсации, мы имеем в виду только те из них, которые еще не оказались в зародившихся на них закритических каплях и, следовательно, продолжают принимать участие в зарождении новых закритических капель. Тот факт, что зависимость интенсивности j от пересыщения пара, выражающаяся в основном посредством экспоненты $\exp(-\Delta F)$, дает кинетическое подтверждение сказанному в разделе 2.1 о том, что ΔF имеет смысл энергии активации (выраженной в единицах $k_{\mathrm{B}}T$).

С увеличением идеального пересыщения Φ во времени от значения $\Phi = 0$, соответствующего началу создания метастабильного состояния пара, у работы образования капли на ядре появляется в дополнение к потенциальной яме (существовавшей и при $\Phi < 0$) также и потенциальный горб. Согласно (2.11) по мере роста идеального пересыщения Φ потенциальная яма понижается, но еще быстрее понижается потенциальный горб. В итоге энергия активации ΔF уменьшается, однако остается все же большой. Практически каждое из ядер конденсации успевает при этом захватить такое количество молекул пара, что образовавшаяся на ядре капля оказывается на дне потенциальной ямы. Под введенной выше концентрацией ядер конденсации η фактически и понимается концентрация именно таких капель. Оказавшиеся на дне потенциальной ямы капли стремятся флуктуационно преодолеть активационный барьер нуклеации. Вместе с уменьшением энергии активации ΔF растет пропорционально экспоненте $\exp(-\Delta F)$ интенсивность зарождения закритических капель j, оставаясь, однако, все еще весьма малой. Закритические капли при этом практически не возникают, и потому поглощение пара каплями отсутствует. Соответственно пересыщение пара ζ практически совпадает с идеальным пересыщением Φ. Оба этих пересыщения растут с одинаковой скоростью. Описанный этап представляет подготовительную стадию процесса зарождения закритических капель.

С дальнейшим увеличением идеального пересыщения Φ во времени энергия активации ΔF уменьшается настолько, что капли, "скопившиеся" на дне потенциальной ямы работы их образования, уже способны с большой вероятностью флуктуационно преодолеть активационный барьер нуклеации. Тогда и начинается интересующая нас стадия нуклеации.

Преодолевшие активационный барьер закритические капли по мере своего роста все интенсивнее поглощают пар. Пересыщение пара ζ при этом становится меньше идеального пересыщения Φ. Чем раньше зародилась закритическая капля, тем больше ее размер и тем соответственно больше она поглотила пара. Кроме того, зародившиеся закритические капли уменьшают концентрацию ядер конденсации η. Каждая из закритических капель "уносит" одно из ядер конденсации.

Уменьшение пересыщения пара ζ по сравнению с идеальным пересыщением Φ и уменьшение концентрации ядер конденсации η по сравнению с ее значением в начале стадии нуклеации начинают притормаживать рост во времени интенсивности зарождения новых закритических капель j. Этот рост, тем не менее, продолжается примерно до середины стадии нуклеации. Пройдя через максимум, интенсивность j начинает затем спадать. Спадая, она становится постепенно настолько

малой, что эффективное зарождение закритических капель прекращается, несмотря на продолжающееся увеличение идеального пересыщения Φ во времени. Тогда и заканчивается стадия нуклеации. При достаточно медленном росте идеального пересыщения Φ во времени (допускаемом указанным в разделе 3.4 ограничением (3.39)) эта стадия успевает произойти полностью в условиях, когда активационный барьер нуклеации еще существен.

Как ясно из сказанного о зарождении закритических капель на ядрах конденсации, прекращение зарождения может быть вызвано поглощением пара растущими каплями, благодаря которому пересыщение пара ζ проходит (при непрерывном внешнем увеличении идеального пересыщения Φ) через свой максимум и затем спадает. Прекращение зарождения может быть вызвано, однако, и истощением запаса ядер конденсации зародившимися на них закритическими каплями при продолжающемся еще какое-то время росте пересыщения пара ζ в результате увеличения идеального пересыщения Φ. Какой из двух возможных механизмов оказывается преобладающим, будет выяснено в разделе 3.2.

По окончании стадии нуклеации (несмотря на дальнейшее увеличение идеального пересыщения во времени) начинаются последующие стадии процесса фазового превращения пара в жидкость, на которых новые закритические капли уже не возникают. Исследование этих стадий было проведено в [37 – 39].

Главнейшей из всех кинетических характеристик процесса нуклеации является полное число зарождающихся закритических капель. Опорным для нахождения этой характеристики служит значение Φ_* идеального пересыщения Φ, по достижении которого возникает половина от полного числа зарождающихся капель. При задаваемой извне скорости роста идеального пересыщения Φ во времени значение Φ_* заранее не известно. Чем точнее будет найдено это значение, тем точнее будет предсказываемое кинетической теорией полное число зарождающихся закритических капель.

При заданной зависимости скорости роста идеального пересыщения Φ от времени t опорное значение Φ_* однозначно определяет соответствующий ему момент времени t_*. Примерно к этому моменту времени интенсивность зарождения закритических капель j как раз и проходит через свой максимум.

Представительной для описания постепенного внешнего создания метастабильного состояния пара служит степенна́я аппроксимация роста идеального пересыщения Φ во времени t

$$\Phi = \left(\frac{t}{t_\infty}\right)^m . \tag{3.2}$$

Следуя [8, 35, 36], примем эту аппроксимацию. В ней имеются два независимых положительных параметра: характерное масштабное время t_∞ и показатель степени m. Время t при этом отсчитывается от момента, в который по степенно́й аппроксимации (3.2) было $\Phi = 0$. Согласно (3.2) момент времени t_* связан с Φ_* соотношением

$$t_* = t_\infty \Phi_*^{1/m} . \tag{3.3}$$

В сущности, степенна́я аппроксимация (3.2) нужна лишь на стадии эффективного зарождения закритических капель. На этой стадии, как мы убедимся в разделе 3.2, относительное изменение идеального пересыщения Φ весьма мало́, и, следовательно, даже при любом задаваемом извне законе роста идеального пересыщения Φ во времени степенна́я аппроксимация (3.2) будет весьма точной. Однако ее параметры t_∞ и m уже не будут задаваться непосредственно. Как находятся при этом параметры t_∞ и m по задаваемому закону роста идеального пересыщения Φ во времени, будет показано в разделе 3.5. Там же будет показано, как находится момент времени, в который (на самом деле, а не по степенно́й аппроксимации (3.2)) было $\Phi = 0$.

Из сказанного в этом разделе становится ясным, что исследование стадии эффективного зарождения закритических капель требует решения сложной, существенно нелинейной и нелокальной во времени кинетической задачи, состоящей в выяснении того, как согласуется поглощение пересыщенного пара закритическими каплями и потребление ими ядер конденсации со скоростью внешнего увеличения идеального пересыщения Φ во времени, т.е. скоростью постепенного внешнего создания метастабильного состояния пара. Задача нелинейна потому, что зависимость интенсивности зарождения закритических капель от пересыщения пара ζ выражается через $\exp(-\Delta F)$. Она нелокальна во времени потому, что пересыщение пара ζ и концентрация ядер конденсации η, определяющие в каждый текущий момент времени интенсивность зарождения закритических капель, сами зависят от числа и размеров всех ранее зародившихся закритических капель.

Решение указанной задачи о кинетике процесса нуклеации было дано безотносительно к конкретной природе ядер конденсации в предложенной в [35, 36, 38, 39] кинетической теории нуклеации. Суть этой теории составляет итерационный метод сжимающих приближений, позволяющий находить все важнейшие проявляемые в эксперименте кинетические характеристики процесса нуклеации. В основе данного метода лежит подмеченная в [8] физическая идея о том, что вследствие быстрого нарастания интенсивности поглощения пара закритическими каплями с увеличением их размеров в поглощении пара участвуют главным образом капли, которые зародились еще тогда, когда поглощение пара практически отсутствовало, т.е. когда пересыщение пара в основном определялось его внешним увеличением.

3.2. Главные параметры кинетической теории нуклеации и кинетические характеристики нуклеации

Важным в кинетике нуклеации является безразмерный параметр Γ, определяемый равенством

$$\Gamma = -\Phi_* \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=\Phi_*} . \tag{3.4}$$

Этот параметр характеризует остроту зависимости энергии активации ΔF от пересыщения пара ζ в окрестности значения $\zeta = \Phi_*$. В интересующей нас ситуации, в которой процесс нуклеации происходит с преодолением каплями существенного активационного барьера нуклеации, параметр Γ весьма велик:

$$\Gamma \gg 1 . \tag{3.5}$$

Пусть R_c есть радиус критической капли. Для существенно закритических капель (для которых справедливо

$R > (3-4)R_c$) всегда можно перейти, каков бы ни был режим обмена веществом между каплями и паром, от переменной v, определяемой равенством (2.2), к такой переменной ρ, которая растет во времени t со скоростью $\dot{\rho}$, не зависящей от ρ (и от v), а определяемой только пересыщением пара ζ. Такую удобную для теории переменную ρ и будем использовать. Тогда имеем

$$\dot{\rho} = \dot{\rho}(\zeta)\,. \tag{3.6}$$

Ниже будем говорить о переменной ρ как о "размере" капли. Справедливость неравенства $R > (3-4)R_c$ на стадии нуклеации обеспечивается соблюдением указанного в разделе 3.4 условия (3.46).

Радиус R_c критической капли обычно всегда много меньше длины свободного пробега молекул пара в парогазовой среде. Поэтому флуктуационное преодоление каплями активационного барьера нуклеации происходит практически всегда в свободномолекулярном режиме обмена веществом между каплями и паром.

Однако после преодоления каплями активационного барьера нуклеации их размер может на стадии нуклеации оказаться столь большим, что свободномолекулярный режим будет постепенно сменяться на диффузионный, который при достаточно больших концентрациях пассивного газа в парогазовой среде и не слишком малом коэффициенте конденсации молекул пара каплей может стать даже и преобладающим.

Рассмотрим сначала характерный случай, когда преобладающим на стадии нуклеации остается свободномолекулярный режим. Такой случай и исследовался в [35, 36, 38, 39].

Тогда удобной переменной описания закритических капель ρ, обеспечивающей соблюдение равенства (3.6), является, как следует из (2.2), переменная

$$\rho = v^{1/3}\,. \tag{3.7}$$

Для скорости $\dot{\rho}$ свободномолекулярного роста во времени этой переменной имеем

$$\dot{\rho} = \frac{\alpha\zeta}{\tau}\,. \tag{3.8}$$

Здесь α — коэффициент конденсации молекул пара каплей, τ — характерное время. Это время определяется равенством

$$\tau = \frac{12}{(36\pi)^{1/3} v_\alpha^{2/3} n_\infty v_T}\,, \tag{3.9}$$

где v_T — средняя тепловая скорость молекул пара. Очевидно, характерное время τ оценивает среднее время свободного пробега молекул пара в насыщенном паре. Как и требовалось, скорость $\dot{\rho}$ не зависит, согласно (3.8), от ρ.

Помимо параметра Γ важными в кинетике нуклеации являются еще и безразмерные параметры c и h, которые при свободномолекулярном росте закритических капель определяются равенствами

$$c = \frac{m\tau\Gamma}{\alpha t_\infty \Phi_*^{(m+1)/m}}\,, \tag{3.10}$$

$$h = 6\,\frac{\eta(-\infty)}{n_\infty}\,\frac{\Gamma}{\Phi_*}\,\frac{1}{c^3}\,, \tag{3.11}$$

где $\eta(-\infty)$ обозначает начальную концентрацию ядер конденсации — их число в единице объема парогазовой среды в начале стадии нуклеации. Каким образом при задаваемом росте идеального пересыщения Φ во времени концентрация $\eta(-\infty)$ выражается через концентрацию ядер в момент начала создания метастабильного состояния пара, когда это состояние вызывается адиабатическим расширением парогазовой смеси, а концентрация ядер зависит от времени, было показано в [35, 38, 39].

Параметр h важен потому, что он позволяет по даваемой кинетической теорией нуклеации формуле

$$N = \eta(-\infty)\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{h}\right)\right] \tag{3.12}$$

(формула (28) в [36]) найти полное число N зарождающихся в единице объема парогазовой среды закритических капель. При $h \gg 1$ и при $h \ll 1$ из (3.12), очевидно, следует

$$N = \frac{\eta(-\infty)}{h} \qquad (h \gg 1)\,, \tag{3.13}$$

$$N = \eta(-\infty) \qquad (h \ll 1)\,. \tag{3.14}$$

Согласно (3.13) капли потребляют при $h \gg 1$ лишь весьма малую часть всего начального количества ядер конденсации (каждая капля потребляет одно ядро). Согласно же (3.14) капли потребляют при $h \ll 1$ все начальное количество ядер конденсации. Величина параметра h является, таким образом, количественным критерием того, чем вызывается прекращение стадии зарождения капель: поглощением пара каплями или истощением запаса ядер конденсации зародившимися на них закритическими каплями.

Согласно неравенству (37) в [36] справедливо неравенство

$$\frac{|\zeta_* - \Phi_*|}{\Phi_*} < \frac{\ln 2}{\Gamma} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.15}$$

Индекс $*$ характеризует значения величин в момент времени t_*. Из (3.5) и (3.15) следует

$$\frac{|\zeta_* - \Phi_*|}{\Phi_*} \ll 1 \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.16}$$

Параметр c позволяет по формуле

$$\Delta\rho \approx \frac{3}{c} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,, \tag{3.17}$$

вытекающей из формул (45) и (48) в [36], найти ширину $\Delta\rho$ спектра размеров закритических капель на оси переменной ρ. Только на этой оси, на которой, согласно (3.6), все закритические капли "движутся" с одинаковой скоростью при каждом текущем значении пересыщения пара ζ, спектр размеров закритических капель (точнее, каждая образовавшаяся к текущему моменту времени часть спектра) перемещается как целое, без изменения своей формы. Соответственно только на этой оси и можно говорить о ширине спектра размеров закритических капель как о не зависящей от времени величине.

Согласно формулам (45) – (50) в [36] на стадии нуклеации справедливо соотношение

$$\frac{|\Phi - \Phi_*|}{\Phi_*} \approx \frac{3}{\Gamma} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,, \tag{3.18}$$

а время Δt продолжительности этой стадии удовлетворяет соотношению

$$\frac{\Delta t}{t_*} \approx \frac{3}{mI'} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.19}$$

Из (3.5), (3.18) следует

$$\frac{|\Phi - \Phi_*|}{\Phi_*} \ll 1 \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,, \tag{3.20}$$

а при не слишком малом параметре m из (3.19) также следует

$$\frac{\Delta t}{t_*} \ll 1 \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.21}$$

Используя (3.3) в (3.19) и учитывая (3.10), имеем

$$\Delta t \approx \frac{3\tau}{\alpha \Phi_* c} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.22}$$

Параметр c важен, таким образом, и для нахождения времени Δt.

Моменты времени t_{on} и t_{off} начала и конца зарождения закритических капель могут быть найдены по формуле (3.22) с помощью приближенных равенств

$$t_{\text{on}} \approx t_* - \frac{\Delta t}{2}\,, \qquad t_{\text{off}} \approx t_* + \frac{\Delta t}{2}\,, \tag{3.23}$$

в которых учтено, что момент t_* лежит примерно посередине интервала времени эффективного зарождения закритических капель. Неравенство (3.21) при этом гарантирует, что $t_{\text{on}} > 0$ (как и должно быть).

На рисунке 4 изображена плотность распределения закритических капель $p(\rho, t)$ по их размерам ρ в три характерных момента времени. Эта плотность, которую можно понимать и как спектр размеров закритических капель, определяется так, что $p(\rho, t)\,\mathrm{d}\rho$ дает число закритических капель в момент времени t в интервале $\mathrm{d}\rho$. Начало отсчета оси ρ соответствует размеру, в несколько раз превышающему размер критической капли. Возможность считать этот размер формально равным нулю обеспечивается соблюдением указанного в разделе 3.4 условия (3.46). Кривая *1* на рис. 4 отвечает моменту времени t_1, удовлетворяющему неравенству $t_{\text{on}} < t_1 < t_{\text{off}}$. К этому моменту процесс эффективного зарождения закритических капель уже начался и далее продолжается. При этом справедливо $p(\rho, t_1)\big|_{\rho=0} > 0$. Кривая *2* отвечает моменту времени t_2, удовлетворяющему равенству $t_2 = t_{\text{off}}$. В этот момент прекращается эффективное зарождение закритических капель. При этом $p(\rho, t_2)\big|_{\rho=0} = 0$. Кривая *3* отвечает моменту времени t_3, удовлетворяющему неравенству $t_3 > t_{\text{off}}$. Еще до этого момента времени прекратилось эффективное зарождение закритических капель. Как и в случае кривой *2*, справедливо $p(\rho, t_3)\big|_{\rho=0} = 0$. Начиная с момента времени t_2, спектр размеров закритических капель уже полностью сформирован. Ширина $\Delta\rho$ этого спектра указана на рис. 4. То, что спектр размеров закритических капель (точнее, каждая образовавшаяся к текущему моменту времени часть спектра) перемещается с ростом времени вдоль оси ρ как целое, без изменения своей формы, проявляется на рис. 4 в простом, параллельном оси ρ смещении с ростом времени изображенных на нем кривых. Представленная на рис. 4 картина соответствует найденной в [35, 36, 38, 39] аналитической зависимости плотности распределения $p(\rho, t)$ от ρ и t.

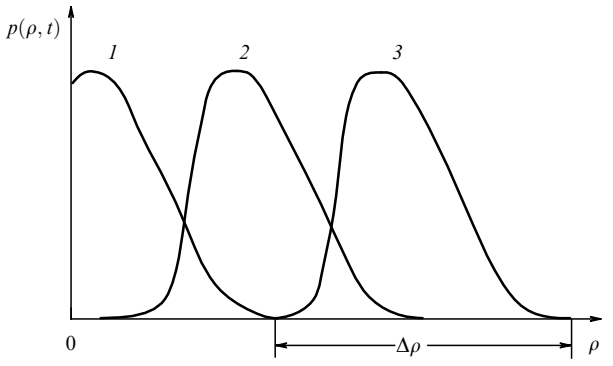


Рис. 4. Изменение плотности распределения закритических капель $p(\rho, t)$ по их размеру ρ с ростом времени t.

Из (3.11), (3.13) и (3.17) вытекает соотношение

$$N(\Delta\rho)^3 \approx \frac{9}{2}\,\frac{n_\infty \Phi_*}{I'} \qquad (h \gg 1)\,. \tag{3.24}$$

В согласии с (3.7) величина $N(\Delta\rho)^3$ в левой части (3.24) оценивает полное число молекул пара, содержащихся в закритических каплях к концу стадии их эффективного зарождения (рассуждения относим к единице объема парогазовой среды). Как ясно из (3.4), при относительном уменьшении пересыщения пара ζ на величину $1/I'$ энергия активации ΔF увеличивается на единицу и соответственно интенсивность зарождения закритических капель уменьшается существенно (в e раз). В согласии с этим и тем, что при $h \gg 1$ прекращение эффективного зарождения закритических капель вызывается поглощением ими пара, величина $n_\infty \Phi_* / I'$ в правой части (3.24) оценивает полное число молекул пара, поглощенных закритическими каплями на стадии нуклеации. Таким образом, видим, что соотношение (3.24) имеет смысл уравнения баланса числа молекул пара. То, что кинетическая теория обеспечивает соблюдение этого уравнения, подтверждает справедливость теории.

Рассмотрим теперь противоположный характерный случай, в котором преобладающим на стадии нуклеации оказывается диффузионный режим обмена веществом между закритическими каплями и паром. Этот случай исследовался в [41].

Тогда удобной переменной описания закритических капель ρ, удовлетворяющей равенству (3.6), является, как следует из (2.2), переменная

$$\rho = v^{2/3}\,. \tag{3.25}$$

Для скорости $\dot\rho$ диффузионного роста во времени этой переменной имеем

$$\dot\rho = \frac{\zeta}{\tau_D}\,. \tag{3.26}$$

Здесь τ_D — характерное время, даваемое равенством

$$\tau_D = \frac{3}{8\pi}\,\frac{\left[4\pi/(3v_\alpha)\right]^{1/3}}{D n_\infty}\,, \tag{3.27}$$

где D — коэффициент диффузии молекул пара в парогазовой среде. Как и требовалось, скорость $\dot{\rho}$ не зависит, согласно (3.26), от ρ.

Можно убедиться, что соотношения (3.12)–(3.21), (3.23) остаются в силе и в случае диффузионного роста закритических капель. Однако безразмерные параметры c и h теории определяются в этом случае уже равенствами

$$c = \frac{m\tau_D \Gamma}{t_\infty \Phi_*^{(m+1)/m}}\,, \tag{3.28}$$

$$h = \frac{3\pi^{1/2}}{4}\,\frac{\eta(-\infty)}{n_\infty}\,\frac{\Gamma}{\Phi_*}\,\frac{1}{c^{3/2}} \tag{3.29}$$

(определение (3.4) параметра Γ остается прежним).

Вместо (3.22), (3.24) при этом будет

$$\Delta t \approx \frac{3\tau_D}{\Phi_* c} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,, \tag{3.30}$$

$$N(\Delta\rho)^{3/2} \approx 3^{1/2}\,\frac{4}{\pi^{1/2}}\,\frac{n_\infty \Phi_*}{\Gamma} \qquad (h \gg 1)\,. \tag{3.31}$$

Как и (3.24), соотношение (3.31) имеет (теперь уже в согласии с (3.25)) смысл уравнения баланса числа молекул пара.

Величина параметра h по-прежнему остается количественным критерием того, что фактически обеспечивает прекращение эффективного зарождения закритических капель.

При показываемой равенствами (3.11) и (3.29) линейной зависимости параметра h от начальной концентрации ядер конденсации $\eta(-\infty)$ интересные своей сравнительной простотой и физической наглядностью предельные ситуации $h \gg 1$ или $h \ll 1$ гораздо более осуществимы на практике, чем ситуация, в которой $h \sim 1$. Предельными ситуациями $h \gg 1$ и $h \ll 1$ мы и ограничимся ниже.

3.3. Уравнение для опорного значения идеального пересыщения пара

Введенные в предыдущем разделе главные параметры кинетической теории нуклеации Γ, c и h зависят от опорного значения Φ_* идеального пересыщения пара. От этого значения соответственно зависят и определяемые формулами (3.12), (3.17), (3.22), (3.23) и (3.30) кинетические характеристики процесса нуклеации: полное число зарождающихся в нуклеации закритических капель, ширина спектра размеров закритических капель, продолжительность и времена начала и конца зарождения закритических капель.

Для опорного значения Φ_* идеального пересыщения пара имеем соотношение

$$f_\mathrm{s} = \begin{cases} \dfrac{c}{h}\ln 2 & (h \gg 1)\,, \\ c\ln 2 & (h \ll 1) \end{cases} \tag{3.32}$$

(соотношение (36) в [36]), где величина f_s в случае свободномолекулярного роста закритических капель определяется согласно

$$f_\mathrm{s} = \frac{3}{\pi}\left(\frac{v_\mathrm{c}^{2/3}}{\Delta v_\mathrm{e}\,\Delta v_\mathrm{c}}\,\frac{1+\zeta}{\zeta}\exp(-\Delta F)\right)\bigg|_{\zeta=\Phi_*} \tag{3.33}$$

(соотношения (16) и (27) в [35]), а в случае диффузионного роста закритических капель определяется согласно

$$f_\mathrm{s} = \frac{3}{\pi}\,\frac{\alpha\tau_D}{\tau}\left(\frac{v_\mathrm{c}^{2/3}}{\Delta v_\mathrm{e}\,\Delta v_\mathrm{c}}\,\frac{1+\zeta}{\zeta}\exp(-\Delta F)\right)\bigg|_{\zeta=\Phi_*} \tag{3.34}$$

(соотношение (3.3) в [41]). Учтено, что при прежней интенсивности зарождения капель характерная скорость $\dot{\rho}$ роста закритических капель изменяется на стадии их эффективного зарождения согласно (3.8) и (3.26) в $\tau/(\alpha\tau_D)$ раз. Заметим, что стоящая множителем в выражении для интенсивности зарождения закритических капель концентрация ядер конденсации не вошла в (3.32)–(3.34).

В своей совокупности соотношения (3.32)–(3.34) образуют замкнутое уравнение для опорного значения Φ_* идеального пересыщения Φ. Это уравнение ответственно за согласование поглощения пересыщенного пара закритическими каплями и потребления ими ядер конденсации со скоростью внешнего увеличения идеального пересыщения Φ во времени. Параметры c и h в (3.32) определяются равенствами (3.10), (3.11) при свободномолекулярном росте закритических капель и равенствами (3.28), (3.29) при диффузионном их росте. Высокая чувствительность экспоненты $\exp(-\Delta F)$ в (3.33), (3.34) к значению $\zeta = \Phi_*$ делает возможным итерационное нахождение опорного значения Φ_* идеального пересыщения Φ.

Представим образуемое соотношениями (3.32)–(3.34) замкнутое уравнение для Φ_* в важном для дальнейшего виде. Введем время t_s с помощью

$$t_\mathrm{s} \approx \frac{(\Delta v_\mathrm{c})^2}{2W_\mathrm{c}}\bigg|_{\zeta=\Phi_*}\,, \tag{3.35}$$

где

$$W_\mathrm{c} = \pi\alpha v_T n R_\mathrm{c}^2\,. \tag{3.36}$$

Поскольку обмен веществом между критической каплей и паром происходит, как уже отмечалось, свободномолекулярным способом, то W_c представляет, согласно (3.36), число молекул, поглощаемых критической каплей из пара за единицу времени. Введенное с помощью (3.35) время t_s характеризует тогда [40, 32] время установления квазистационарного режима флуктуационного преодоления каплями активационного барьера нуклеации. Однако характеризует лишь приближенно, поскольку в (3.35) пересыщение пара ζ положено равным опорному значению Φ_* идеального пересыщения Φ. Ниже время t_s будет фактически важно лишь в условии (3.39) применимости кинетической теории нуклеации, так что отмеченная приближенность в истолковании времени t_s не окажется существенной.

Используя (2.1), (2.2) и (3.9), запишем (3.36) как

$$W_\mathrm{c} = 3\alpha\tau^{-1}(1+\zeta)v_\mathrm{c}^{2/3}\,. \tag{3.37}$$

Из (3.32), (3.35), (3.37) с учетом (3.22), (3.33) при свободномолекулярном росте закритических капель и соответственно с учетом (3.30), (3.34) при диффузионном росте закритических капель получаем уравнение для опорного значения идеального пересыщения

пара

$$\left(\frac{\Delta v_e}{\Delta v_c}\exp(\Delta F)\right)\Big|_{\zeta=\Phi_*} \approx \begin{cases} \dfrac{h}{6\pi\ln 2}\,\dfrac{\Delta t}{t_s} & (h \gg 1)\,, \\ \dfrac{1}{6\pi\ln 2}\,\dfrac{\Delta t}{t_s} & (h \ll 1)\,. \end{cases} \tag{3.38}$$

Представленное в виде, одинаковом и при свободномолекулярном, и при диффузионном росте закритических капель, это уравнение будет весьма важным в дальнейшем.

3.4. Условия применимости кинетической теории нуклеации

Сформулируем условия применимости кинетической теории нуклеации [35, 36, 38, 39, 41]. В кинетической теории предполагалось, что флуктуационное преодоление каплями активационного барьера нуклеации происходит квазистационарно на протяжении всей стадии эффективного зарождения закритических капель. Для этого, очевидно, требуется соблюдение условия

$$\frac{\Delta t}{t_s} \gg 1\,. \tag{3.39}$$

Ввиду (3.38) сильное соблюдение условия (3.39) обеспечивает также и соблюдение условия

$$\exp\left(\Delta F\Big|_{\zeta=\Phi_*}\right) \gg 1\,, \tag{3.40}$$

гарантирующего, что стадия нуклеации успевает произойти полностью в условиях, когда активационный барьер нуклеации еще существен. Чем больше характерное время t_∞ роста идеального пересыщения Φ, тем больше (по формулам (3.22) и (3.30) и по определениям (3.10) и (3.28) параметра c в этих формулах) будет время Δt. Тем соответственно будет лучше соблюдаться условие (3.39), а с ним ввиду (3.38) будет лучше соблюдаться и условие (3.40).

В характерном случае, в котором свободномолекулярный рост закритических капель оказывается преобладающим на стадии нуклеации, на протяжении этой стадии выполняется неравенство $R \ll \lambda/\alpha$. Здесь λ — длина свободного пробега молекул пара в парогазовой среде, оцениваемая газокинетическим соотношением

$$\lambda \sim (n_\infty + n_g)^{-1} v_\alpha^{-2/3}\,, \tag{3.41}$$

в котором n_g — число молекул пассивного газа в единице объема парогазовой среды ($v_\alpha^{2/3}$ оценивает сечение столкновения молекулы пара с молекулами парогазовой среды; положено $n \approx n_\infty$). Переходя от радиуса R к переменной ρ, определяемой равенствами (2.2) и (3.7), принимая во внимание, что характерные значения переменной ρ на стадии нуклеации совпадают по порядку величины с шириной $\Delta\rho$ спектра размеров закритических капель на оси этой переменной, и учитывая (3.41), представим неравенство $R \ll \lambda/\alpha$ как

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \ll 1\,, \tag{3.42}$$

где

$$\rho_\lambda \sim \alpha^{-1}(n_\infty + n_g)^{-1} v_\alpha^{-1}\,. \tag{3.43}$$

Для противоположного характерного случая, когда на стадии нуклеации оказывается преобладающим диффузионный рост закритических капель, на протяжении этой стадии выполняется неравенство $R \gg \lambda/\alpha$. Переходя от радиуса R к переменной ρ, определяемой равенствами (2.2) и (3.25), принимая во внимание, что характерные значения переменной ρ на стадии нуклеации совпадают по порядку величины с шириной $\Delta\rho$ спектра размеров закритических капель на оси этой переменной, и учитывая (3.41), представим неравенство $R \gg \lambda/\alpha$ как

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \gg 1\,, \tag{3.44}$$

где для ρ_λ имеем теперь вместо (3.43) оценку

$$\rho_\lambda \sim \alpha^{-2}(n_\infty + n_g)^{-2} v_\alpha^{-2}\,. \tag{3.45}$$

В кинетической теории предполагалось условие

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \gg 1\,, \tag{3.46}$$

где ρ_c — размер критической капли на оси ρ. В случае свободномолекулярного роста закритических капель согласно (3.17), (3.22), (3.35), (3.37) и $\rho_c = v_c^{1/3}$ имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \approx \frac{1}{6}\left[\frac{(\Delta v_c)^2}{v_c}\,\frac{\zeta}{1+\zeta}\right]\Big|_{\zeta=\Phi_*}\frac{\Delta t}{t_s} \qquad (h \gg 1 \quad \text{или} \quad h \ll 1)\,. \tag{3.47}$$

Из (3.47) видно, что в этом случае условие (3.46) соблюдается при сильном соблюдении условия (3.39) (оценка коэффициента в (3.47) при множителе $\Delta t/t_s$ будет приведена в разделах 5.1 и 7.1). В случае же диффузионного роста закритических капель соблюдение условия (3.46) с большим запасом следует непосредственно из неравенства (3.44) и неравенства $\rho_c/\rho_\lambda \ll 1$, выражающего уже отмечавшееся в разделе 3.2 положение о том, что радиус критической капли всегда много меньше λ/α.

В кинетической теории предполагалось, что в объеме V, занимаемом рассматриваемой парогазовой средой, справедливо на всей стадии нуклеации соотношение

$$\int_V n(\mathbf{r}, t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} \approx nV\,. \tag{3.48}$$

Здесь $\mathbf{r}$ — пространственная точка внутри объема V; $n(\mathbf{r}, t)$ — возмущенная ростом закритических капель локальная плотность числа молекул пара. Величина n обозначает в согласии с (2.1) однородную плотность числа молекул пара вдали от закритических капель.

Соотношение (3.48) позволяет использовать приближение однородного пара с плотностью числа молекул n при описании потребления пара закритическими каплями. Поскольку при относительном изменении пересыщения пара ζ на величину $1/\Gamma$ интенсивность зарождения закритических капель меняется уже существенно (в e раз), то на стадии нуклеации важным оказывается уже и относительное изменение пересыщения пара ζ на малую в силу (3.5) величину $1/\Gamma$. Точность соотношения (3.48) поэтому должна быть весьма высока. Относительная погрешность соотношения (3.48) должна быть много

меньше малой величины $1/\Gamma$. Соблюдение соотношения (3.48) с такой высокой точностью было обосновано в [42] при типичном для нуклеации очень сильном соблюдении неравенства $n_\infty v_\alpha \ll 1$.

Наконец, в кинетической теории предполагалось, что эффекты выделения теплоты конденсации в процессе нуклеации являются пренебрежимо малыми. Как отмечено в [8], эти эффекты проявляются в отклонении температуры капель от температуры парогазовой среды и в уменьшении пересыщения пара нагреванием среды. Предположение о малости эффектов выделения теплоты конденсации справедливо при большой концентрации пассивного газа в парогазовой среде, подразумеваемой в обзоре. Обобщение кинетической теории на случай, когда концентрация пассивного газа может быть невелика, было проделано в [37, 43].

Условия (3.39), (3.40), (3.42), (3.44) и (3.46) весьма чувствительны к параметрам, определяющим свойства пара, конденсирующейся из пара жидкости, вещества ядер конденсации, к размерам ядер конденсации и их начальному количеству в парогазовой среде, к концентрации пассивного газа в парогазовой среде, к скорости постепенного внешнего создания метастабильного состояния пара. Эти условия ограничивают область применимости кинетической теории нуклеации.

3.5. Обобщение теории на случай произвольного закона постепенного создания метастабильного состояния пара

Выше обсуждалась степенна́я аппроксимация (3.2) закона увеличения идеального пересыщения Φ во времени. Эта аппроксимация применялась с момента времени, в который по ней идеальное пересыщение Φ равнялось нулю. Данный момент был взят за начальный момент $t = 0$. При отсчете от него времени t и был найден по формуле (3.3) важный для нуклеации момент времени t_*, к которому образуется половина от полного числа зарождающихся в процессе нуклеации закритических капель. Параметры t_∞ и m аппроксимации (3.2) считались при этом заданными.

В сущности аппроксимация (3.2) была важна лишь на стадии нуклеации. На этой стадии, согласно неравенству (3.20), относительное изменение идеального пересыщения Φ весьма мало́, и потому степенна́я аппроксимация (3.2) является весьма точной. Однако в общем случае произвольного закона постепенного создания метастабильного состояния пара параметры t_∞ и m аппроксимации (3.2) уже не будут наперед заданными, а должны находиться по задаваемой извне скорости увеличения идеального пересыщения Φ во времени. Более того, момент времени, в который идеальное пересыщение Φ было реально равно нулю (обозначим этот момент через t_0), уже не будет совпадать с моментом времени $t = 0$, в который идеальное пересыщение Φ было равно нулю по аппроксимации (3.2). Момент t_0 на удобной для теории оси времени, на которой $\Phi\big|_{t=0} = 0$ по аппроксимации (3.2), должен, таким образом, находиться совместно с параметрами t_∞ и m. Лишь после нахождения момента t_0 можно будет перейти к удобной для эксперимента оси времени, на которой отсчет ведется от начала создания метастабильного состояния пара в эксперименте. Лишь после этого определится и само положение, которое занимает аппроксимация (3.2) на этой оси.

Покажем, как находятся величины t_∞, m, t_0, а также величина t_* при произвольном во времени постепенном создании метастабильного состояния пара. Основой послужат рассуждения, приведенные в [44, 45].

Будем по-прежнему придерживаться удобной для теории оси времени, на которой $\Phi\big|_{t=0} = 0$ по степенно́й аппроксимации (3.2) (используемой теперь только на протяжении стадии нуклеации).

В дальнейшем будем понимать под $\Phi(t)$ задаваемое извне произвольно увеличивающееся во времени t идеальное пересыщение пара. По определению момента t_0 имеем

$$\Phi\Big|_{t=t_0} = 0\,. \tag{3.49}$$

Представим идеальное пересыщение $\Phi(t)$ как

$$\Phi(t) = \varphi(t - t_0)\,, \tag{3.50}$$

где функция $\varphi(t - t_0)$ описывает "включение" идеального пересыщения $\Phi(t)$ — его истинное увеличение во времени $t - t_0$, отсчитанном от момента t_0, в который идеальное пересыщение Φ было (в согласии с (3.49)) равно нулю в действительности. Посредством функции $\varphi(t - t_0)$ включения идеального пересыщения и управляется извне развитие во времени процесса зарождения закритических капель.

Ниже будем считать функцию $\varphi(t - t_0)$ известной (например, задаваемой экспериментом) и монотонно растущей, т.е. удовлетворяющей условию

$$\dot\varphi(t - t_0) > 0 \tag{3.51}$$

(точка обозначает производную во времени). Согласно (3.50) и $\Phi_* = \Phi\big|_{t=t_*}$ справедливо равенство

$$\varphi(t_* - t_0) = \Phi_*\,. \tag{3.52}$$

Выберем параметры t_∞ и m аппроксимации (3.2) так, чтобы при $t = t_*$, т.е. в важный для зарождения закритических капель момент времени t_*, эта аппроксимация обеспечивала истинные значения идеального пересыщения $\Phi(t)$ и его первой $\dot\Phi(t)$ и второй $\ddot\Phi(t)$ производных по времени. Учитывая (3.50) и (3.52), имеем

$$\left(\frac{t_*}{t_\infty}\right)^m = \Phi_*\,, \tag{3.53}$$

$$m\,\frac{t_*^{\,m-1}}{t_\infty^{\,m}} = \dot\varphi(t_* - t_0)\,, \tag{3.54}$$

$$m(m-1)\,\frac{t_*^{\,m-2}}{t_\infty^{\,m}} = \ddot\varphi(t_* - t_0)\,. \tag{3.55}$$

Очевидно, (3.53) эквивалентно (3.3).

При соблюдении равенств (3.52)–(3.55) аппроксимация (3.2) будет весьма точной на стадии нуклеации. Соответственно весьма точной будет и изложенная в разделах 3.2, 3.3 кинетическая теория нуклеации. То, что на подготовительной стадии процесса, на которой метастабильное состояние пара уже создается, однако закритические капли еще не возникают, аппроксимация (3.2) может плохо описывать истинный рост идеального пересыщения во времени (иметь чисто формальное значение), проявится лишь в том, что начальный для

теории момент времени $t = 0$, в который по аппроксимации (3.2) соблюдается $\Phi = 0$, может не совпадать с моментом t_0, в который согласно (3.49) было на деле $\Phi = 0$.

Итак, параметры t_∞ и m не являются наперед заданными, а определяются совместно с t_0 и t_* системой четырех уравнений (3.52)–(3.55). Опорное значение Φ_* идеального пересыщения пара в этих уравнениях само выражается с помощью полученного для него в разделе 3.3 уравнения через параметры t_∞ и m.

Исследуем уравнения (3.52)–(3.55), учитывая, что Φ_* является функцией от t_∞ и m. Ввиду неравенства (3.51) уравнение (3.52) допускает решение относительно разности $t_* - t_0$, которая является функцией только от Φ_*:

$$t_* - t_0 = k(\Phi_*)\,. \tag{3.56}$$

Введенная функция k обратна к функции φ и положительна. Ее нахождение по заданной функции φ легко осуществимо.

Согласно (3.56) функциями от Φ_* будут и правые части уравнений (3.54) и (3.55). Поделим эти уравнения на уравнение (3.53) и введем функции $k_1(\Phi_*)$ и $k_2(\Phi_*)$ с помощью определений

$$k_1(\Phi_*) = \Phi_*^{-1}\dot\varphi\big(k(\Phi_*)\big)\,, \qquad k_2(\Phi_*) = \Phi_*^{-1}\ddot\varphi\big(k(\Phi_*)\big) \tag{3.57}$$

(при известной функции φ будут известны и ее производные $\dot\varphi$, $\ddot\varphi$, а с ними и функции $k_1(\Phi_*)$ и $k_2(\Phi_*)$). В результате имеем

$$m = k_1(\Phi_*)\,t_*\,, \tag{3.58}$$

$$m(m-1) = k_2(\Phi_*)\,t_*^2\,. \tag{3.59}$$

Поделив уравнение (3.59) на квадрат уравнения (3.58), получим

$$m = \frac{k_1^2(\Phi_*)}{k_1^2(\Phi_*) - k_2(\Phi_*)}\,, \tag{3.60}$$

а затем с помощью (3.58) получим также

$$t_* = \frac{k_1(\Phi_*)}{k_1^2(\Phi_*) - k_2(\Phi_*)}\,. \tag{3.61}$$

Наконец из (3.53) с учетом (3.60) и (3.61) находим

$$t_\infty = \frac{k_1(\Phi_*)}{k_1^2(\Phi_*) - k_2(\Phi_*)}\,\Phi_*^{[k_2(\Phi_*) - k_1^2(\Phi_*)]/k_1^2(\Phi_*)}\,. \tag{3.62}$$

Формулы (3.56), (3.60)–(3.62) образуют совместно с полученным в разделе 3.3 уравнением для опорного значения Φ_* идеального пересыщения пара замкнутую систему уравнений для нахождения величин t_∞, m, t_0, t_* по экспериментальным данным о скорости увеличения идеального пересыщения во времени. Формулу (3.56) для величины $t_* - t_0$ мы не разрешили относительно t_0, поскольку именно величина $t_* - t_0$ позволяет по моменту времени t_* на удобной для теории оси времени (использованной выше) найти положение на этой оси момента t_0.

Из (3.50), (3.57) и (3.60) видно, что значения $m < 1$ или $m > 1$ определяются тем, будет замедленным или ускоренным рост идеального пересыщения Φ во времени в окрестности момента $t = t_*$. Видно также, что в случае ускоренного роста, когда $k_2(\Phi_*) > 0$, ускорение не может быть слишком велико, иначе нарушится условие

$$k_1^2(\Phi_*) - k_2(\Phi_*) > 0\,, \tag{3.63}$$

обеспечивающее по (3.60) неравенство $m > 0$. Нарушению этого условия предшествует обращение m, а также t_∞ и t_* в бесконечность. Не слишком быстрый рост во времени идеального пересыщения Φ требуется (как это уже неоднократно отмечалось) и для того, чтобы процесс нуклеации успевал полностью произойти в условиях, когда активационный барьер нуклеации еще существен.

Согласно (3.51) и (3.57) справедливо неравенство $k_1(\Phi_*) > 0$, которое совместно с условием (3.63) и формулами (3.61), (3.62) гарантирует выполнение естественных неравенств $t_* > 0$, $t_\infty > 0$. Хотя из (3.56) и неравенства $k(\Phi_*) > 0$ вытекает соотношение $t_* - t_0 > 0$, в общем случае о знаке времени t_0 ничего сказать нельзя. При быстром увеличении идеального пересыщения во времени на подготовительной стадии, очевидно, будет $t_0 > 0$. Наоборот, при медленном увеличении идеального пересыщения на подготовительной стадии, очевидно, будет $t_0 < 0$.

На рисунке 5 сплошной линией изображено истинное идеальное пересыщение $\Phi(t)$ на оси времени, на которой $\Phi\big|_{t=0} = 0$ по степенно́й аппроксимации (3.2). Степенна́я аппроксимация (3.2) представлена штриховой линией, которая отклоняется от сплошной линии лишь на подготовительной стадии, т.е. при $t \lesssim t_* - \Delta t/2$. На всем же протяжении стадии нуклеации, т.е. при $t_* - \Delta t/2 \lesssim t \lesssim t_* + \Delta t/2$, штриховая линия практически сливается со сплошной линией (степенна́я аппроксимация (3.2) весьма точна). Выбран случай, в котором $m < 1$ и $t_0 > 0$.

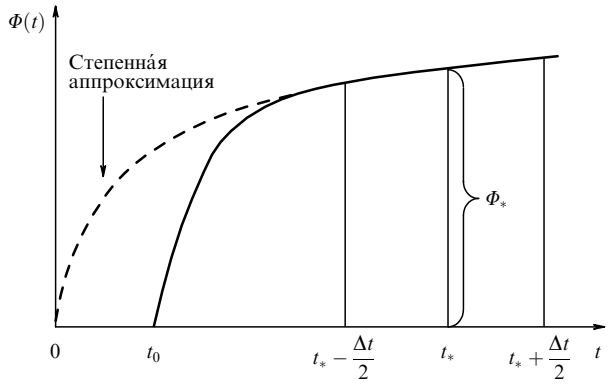


Рис. 5. Поведение идеального пересыщения $\Phi(t)$ на удобной для теории оси времени t.

Проследим переход к ситуации, когда степенна́я аппроксимация (3.2) справедлива на протяжении всего создания метастабильного состояния пара, т.е. когда согласно (3.50) имеет место равенство $\varphi(t - t_0) = (t/t_\infty)^m$. Тогда из сделанных в (3.56), (3.57) определений вытекают соотношения

$$k(\Phi_*) = t_\infty \Phi_*^{1/m}\,, \qquad k_1(\Phi_*) = \frac{m}{t_\infty}\,\Phi_*^{-1/m}\,,$$

$$k_2(\Phi_*) = \frac{m(m-1)}{t_\infty^2}\,\Phi_*^{-2/m}\,. \tag{3.64}$$

Как и следовало ожидать, подстановка соотношений (3.64) в формулы (3.56), (3.60)–(3.62) приводит к равенствам (3.3) и $t_0 = 0$, а также подтверждает, что параметры t_∞ и m действительно совпадают с параметрами аппроксимации (3.2) (равенство $t_0 = 0$ легко усмотреть и непосредственно из (3.49)).

4. Термодинамика нуклеации на растворимых ядрах

Растворимые ядра являются наиболее широко распространенным в естественных условиях типом смачиваемых ядер конденсации. В атмосфере Земли основную долю активных ядер конденсации представляют частицы морской соли, достаточно хорошо растворимые в воде. Поэтому обсуждение явных выражений для термодинамических характеристик гетерогенной нуклеации начнем со случая конденсации на растворимых ядрах.

4.1. Химический потенциал конденсата в капле

Рассмотрим каплю, которая находится в паре и представляет собой раствор вещества ядра в конденсате. В качестве переменной v описания капли выберем число молекул конденсата в капле. Общее число молекул растворенного в капле вещества ядра (или общее число ионов этого вещества, если оно при растворении диссоциирует) обозначим через v_n. Считаем, что диссоциация вещества ядра, если оно оказывается электролитом, будет полной.

Будем предполагать ниже, что вещество ядра конденсации является поверхностно-инактивным и ядро растворено в капле полностью (т.е. изображенное на рис. 1 первоначальное ядро конденсации уже исчезло). Случай поверхностно-активного вещества ядра будет рассмотрен в разделе 4.4, а обобщение теории на случай частично растворимых ядер и ядер смешанного состава будет дано в разделе 8.

Как убедимся далее, при полном растворении макроскопического ядра конденсации в капле во всей важной для теории области переменной v соблюдается неравенство

$$\frac{v}{v_n} \gg 1 . \tag{4.1}$$

При выполнении этого неравенства раствор в капле будет разбавленным по отношению к веществу ядра: относительная концентрация x раствора равна малой величине v_n/v. При этом поверхностное натяжение капли и удельный молекулярный объем конденсата можно считать такими же, как и в отсутствие растворенного вещества.

Конденсация на растворимых ядрах дает пример ситуации, когда исследование термодинамики нуклеации удобно начинать с нахождения выражения для химического потенциала конденсата в капле. Химический потенциал конденсата в капле, состоящей из раствора вещества ядра, определяется разностью вкладов от капиллярного и осмотического давлений [13, 46, 47]. Учитывая данное в разделе 2.3 определение безразмерного химического потенциала b_v, соотношение (2.28) для вклада от капиллярного давления и выражение для вклада от осмотического давления в случае разбавленного раствора, имеем

$$b_v = -\frac{v_n}{v} + \frac{2}{3}\, a v^{-1/3} . \tag{4.2}$$

Нетрудно заметить, что даваемая соотношением (4.2) зависимость b_v от v соответствует типичной зависимости химического потенциала конденсата при гетерогенной конденсации, изображенной на рис. 3. В частности, при $v = v_0$, где

$$v_0 = \left(\frac{9v_n}{2a}\right)^{3/2} , \tag{4.3}$$

достигается максимум у b_v, равный

$$(b_v)_{\max} = \frac{4a}{9v_0^{1/3}} . \tag{4.4}$$

Поскольку в области относительно малых значений v, где раствор в капле может быть неразбавленным и соотношение (4.2) не соблюдается, химический потенциал конденсата должен все же монотонно убывать с уменьшением v вследствие термодинамической устойчивости раствора, то найденный максимум у b_v единствен в области полного растворения ядра в капле. Соответственно этот максимум определяет пороговое значение $b_{\rm th}$ химического потенциала пара при конденсации на растворимых ядрах. Из (4.4) с учетом (4.3) имеем

$$b_{\rm th} = \frac{2\,(2a)^{3/2}}{27 v_n^{1/2}} , \tag{4.5}$$

что выражает $b_{\rm th}$ непосредственно через число молекул или ионов ядра конденсации.

Согласно (4.3) неравенство (4.1) будет иметь место в окрестности точки $v = v_0$ и правее этой окрестности при выполнении условия

$$v_n^{1/3} \gg 1 , \tag{4.6}$$

которое имеет смысл условия макроскопичности растворимых ядер. Ввиду (4.6) имеем из (4.5) $b_{\rm th} \ll 1$. С учетом (2.21) получаем тогда согласно (4.5) для порогового пересыщения пара

$$\zeta_{\rm th} = \frac{2\,(2a)^{3/2}}{27 v_n^{1/2}} , \tag{4.7}$$

$$\zeta_{\rm th} \ll 1 . \tag{4.8}$$

Формула (4.7) называется *формулой Кёлера* [46].

4.2. Термодинамические характеристики нуклеации на растворимых ядрах

Представим химический потенциал пара b как

$$b \equiv b_{\rm th}(1 - \varepsilon) , \tag{4.9}$$

где ε — его относительное отклонение от порогового значения $b_{\rm th}$. Ввиду (2.20), (2.21) и (4.8) можем записать наряду с (4.9) и соотношение

$$\zeta \equiv \zeta_{\rm th}(1 - \varepsilon) . \tag{4.10}$$

Соответственно ε имеет смысл относительного отклонения от порогового пересыщения пара.

В допороговой области метастабильности пара $0 < \zeta < \zeta_{\rm th}$ будет $0 < \varepsilon < 1$. Как было отмечено в разде-

лах 2.2 и 2.3, для описания кинетики нуклеации нужно знать в зависимости от пересыщения пара величину энергии активации ΔF, а также положения v_e и v_c и полуширины Δv_e и Δv_c минимума и максимума на оси переменной v работы F образования капли. Найдем эти термодинамические характеристики нуклеации как функции ε в допороговой области метастабильности пара.

Разлагая b_v в ряд Тейлора в окрестности точки $v = v_0$ с учетом (2.27), запишем параболическую аппроксимацию

$$b_v = b_{\text{th}} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0 (v - v_0)^2 \tag{4.11}$$

(индекс нуль отмечает значения величин при $v = v_0$). Условием малости отброшенного члена с третьей производной от b_v по v в точке $v = v_0$ служит

$$\frac{1}{3}\left|(v - v_0)\left(\frac{\partial^3 b_v}{\partial v^3}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0\right| \ll 1\,, \tag{4.12}$$

что и определяет область справедливости аппроксимации (4.11).

Используя (2.23), (4.9), (4.11), имеем

$$\begin{aligned} v_e &= v_0 - \left(\frac{2\varepsilon b_{\text{th}}}{\left|\partial^2 b_v/\partial v^2\right|_0}\right)^{1/2}, \\ v_c &= v_0 + \left(\frac{2\varepsilon b_{\text{th}}}{\left|\partial^2 b_v/\partial v^2\right|_0}\right)^{1/2}. \end{aligned} \tag{4.13}$$

Далее, используя (4.11) и (4.13) в (2.30), находим

$$\Delta v_e = \Delta v_c = \left(\frac{2}{\varepsilon b_{\text{th}}\left|\partial^2 b_v/\partial v^2\right|_0}\right)^{1/4}. \tag{4.14}$$

Наконец, подставляя (4.11) и (4.9) в (2.31) и учитывая (4.13), получим

$$\Delta F = \frac{4}{3}\,\varepsilon^{3/2} b_{\text{th}}^{3/2}\left(\frac{2}{\left|\partial^2 b_v/\partial v^2\right|_0}\right)^{1/2}. \tag{4.15}$$

В случае полностью растворимых ядер из поверхностно-инактивных веществ согласно (4.2) и (4.3) справедливо

$$\left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0 = -\frac{2^{11/2} a^{9/2}}{3^{10} v_n^{7/2}}\,. \tag{4.16}$$

Соответственно из (4.13)–(4.16) находим

$$v_e = v_0\left[1 - (6\varepsilon)^{1/2}\right], \qquad v_c = v_0\left[1 + (6\varepsilon)^{1/2}\right], \tag{4.17}$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 27\left(\frac{3}{2}\right)^{1/4}(2a)^{-3/2} v_n \varepsilon^{-1/4}\,, \tag{4.18}$$

$$\Delta F = \frac{16}{6^{1/2}}\, v_n \varepsilon^{3/2}\,. \tag{4.19}$$

Как ясно из (4.2), (4.17), для соблюдения условия (4.12) во всем интервале $v_e \leqslant v \leqslant v_c$ требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{13}{9}(6\varepsilon)^{1/2} \ll 1\,, \tag{4.20}$$

согласно которому отклонение ε от порогового значения химического потенциала пара в формулах (4.17)–(4.19) должно быть достаточно мало.

Противоположное ограничение на отклонение ε следует из условий (2.17) применимости квадратичных аппроксимаций (2.14) и (2.15) для работы F образования околоравновесных и околокритических капель. Используя (4.13)–(4.15), находим

$$\frac{\Delta v_e}{v_0 - v_e} = \frac{\Delta v_c}{v_c - v_0} = \frac{2}{(3\Delta F)^{1/2}}\,; \tag{4.21}$$

отсюда и из условий (2.17) следует неравенство

$$\frac{2}{3(3\Delta F)^{1/2}} \ll 1\,. \tag{4.22}$$

Согласно (4.22) и (4.19) величины ΔF и ε должны быть достаточно велики.

Подчеркнем, что равенство (4.21) и вытекающие из (4.13), (4.14) равенства $v_0 - v_e = v_c - v_0$, $\Delta v_e = \Delta v_c$ являются следствием лишь параболической аппроксимации (4.11) и не связаны с конкретной природой макроскопического ядра конденсации.

4.3. Предпороговая область метастабильности пара

Как отмечалось в разделе 3.1, интенсивность зарождения закритических капель пропорциональна $\eta\exp(-\Delta F)$. Ввиду весьма острой зависимости экспоненты $\exp(-\Delta F)$ от ΔF, а также того, что концентрация ядер конденсации η обычно не превышает на практике значений порядка 10^5 см$^{-3}$, интересной для целей нашего исследования будет лишь область метастабильности пара, в которой соблюдается приближенное двойное неравенство

$$2 \lesssim \Delta F \lesssim 15\,. \tag{4.23}$$

Действительно, левее нижней границы этого неравенства, т.е. при $\Delta F \lesssim 2$, энергия активации еще настолько мала, что нуклеация там происходит практически безбарьерно. Правее же верхней границы этого неравенства, т.е. при $\Delta F \gtrsim 15$, энергия активации уже настолько велика, что нуклеация там практически не происходит.

Согласно (4.19) и (4.23) имеем

$$\varepsilon^{1/2} \approx v_n^{-1/3}\,, \tag{4.24}$$

где учтено, что диапазон изменения величины $(\Delta F)^{1/3}$ значительно у́же диапазона изменения величины ΔF, и соответственно положено приближенно $(6^{1/2}\Delta F/16)^{1/3} \approx 1$. Уточнение соотношения (4.24) будет дано в разделе 5.1.

Из (4.6) и (4.24) следует

$$\varepsilon^{1/2} \ll 1\,. \tag{4.25}$$

Область метастабильности пара, в которой соблюдается (4.23), назовем *предпороговой*. Приближенное соотношение (4.24) определяет характерную в этой области величину $\varepsilon^{1/2}$. Согласно (4.25) предпороговая область метастабильности пара заполняет при макроскопичности ядер конденсации во всей допороговой области $0 < \varepsilon < 1$ лишь весьма узкую щель с шириной порядка расстояния щели от нижней границы $\varepsilon = 0$ допороговой области.

Из (4.25) следует соблюдение неравенства (4.20). Далее из (4.23) следует соблюдение неравенства (2.18) и неравенства (4.22), которое совместно с (4.21) обеспечивает соблюдение условий (2.17). Указанные в предыдущем разделе противоположные ограничения на ε и ΔF выполняются, таким образом, в предпороговой области метастабильности пара при макроскопичности ядер конденсации.

Согласно (4.17), (4.25) и (4.3) имеем

$$v_e \approx v_c \approx \left(\frac{9v_n}{2a}\right)^{3/2}. \tag{4.26}$$

Согласно же (4.18) и (4.24) имеем

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 27\left(\frac{3}{2}\right)^{1/4}(2a)^{-3/2}v_n^{7/6}. \tag{4.27}$$

Из (4.27) и (4.6) следует соблюдение условий (2.19).

4.4. Обобщение на случай ядер из растворимых поверхностно-активных веществ

В разделах 4.1–4.3 не учитывалась адсорбция вещества ядра на поверхности капли. Поскольку в интересных для практики условиях, в которых конденсация на растворимых ядрах происходит при низком пересыщении пара, определяющую роль, как было показано выше, играют капли с малой концентрацией вещества ядра в растворе внутри капли, то сделанное предположение о малости абсолютной величины адсорбции вполне приемлемо для ядер, состоящих из солей неорганических кислот. Эти ядра всегда присутствуют в атмосфере, и их роль как центров конденсации неоднократно обсуждалась в литературе [13, 17, 30, 48].

Наряду с ядрами из солей неорганических кислот широко распространены и ядра из растворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) [49–52], адсорбция которых на поверхности зарождающихся капель заметна уже и при весьма низких концентрациях раствора. Ниже будет представлено обобщение термодинамической теории для полностью растворимых ядер, учитывающее адсорбцию вещества ядер на поверхности капель. В первую очередь будем иметь в виду ядра из растворимых ПАВ, однако, как будет видно далее, развиваемый подход позволяет уточнить теорию и для ядер из поверхностно-инактивного вещества. Будем опираться при этом на результаты работ [53–60].

С учетом адсорбции вещества ядра на поверхности капли выражение (4.2) для химического потенциала конденсата в капле записывается как

$$b_v = -x + \frac{2}{3}\,a(s)v^{-1/3}, \tag{4.28}$$

где относительная концентрация x растворенного вещества ядра определяется соотношением баланса этого вещества в объеме и на поверхности капли:

$$x = v_n v^{-1} - sv^{-1/3}, \tag{4.29}$$

$s \equiv (36\pi v_\alpha^2)^{1/3}\Gamma_n$ — безразмерная адсорбция, Γ_n — гиббсовская адсорбция растворенного вещества ядра на поверхности капли, $a(s)$ — зависящее от адсорбции s поверхностное натяжение раствора в капле. Заметим, что величина $sv^{2/3}$ дает полное число молекул или ионов вещества ядра, адсорбированных на поверхности капли.

Учитывая теперь уже надежно установленное существование двухмерных фазовых переходов в адсорбированных слоях растворимых ПАВ [61], можно утверждать, что адсорбция s не является в общем случае однозначной функцией концентрации x. В то же время концентрация x всегда является однозначной функцией адсорбции s. Поэтому выберем адсорбцию s в качестве переменной описания состояния капли.

Из уравнения адсорбции Гиббса при фиксированной температуре и малости концентрации x следует

$$\frac{\partial a(s)}{\partial s} = -\frac{\partial \ln x}{\partial \ln s}, \tag{4.30}$$

что определяет $a(s)$ как однозначную функцию s при заданной изотерме адсорбции $x(s)$ и, наоборот, определяет x как однозначную функцию s при заданном уравнении $a(s)$ состояния поверхностного слоя капли.

Дифференцируя (4.28) по v и используя (4.30), находим

$$\frac{\partial b_v}{\partial v} = \frac{\partial a}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial v}\left(\frac{2}{3}\,v^{-1/3} + \frac{x}{s}\right) - \frac{2}{9}\,a(s)v^{-4/3}, \tag{4.31}$$

где производная $\partial s/\partial v$ определяется дифференцированием (4.29) по v с учетом (4.30) как

$$\frac{\partial s}{\partial v} = -\frac{v_n v^{-2} - (1/3)sv^{-4/3}}{v^{-1/3} - (x/s)\,\partial a/\partial s}. \tag{4.32}$$

Нам понадобится и выражение для второй производной от b_v по v. Дифференцируя (4.31) по v и используя (4.30), находим

$$\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2} = \left(\frac{2}{3}\,v^{-1/3} + \frac{x}{s}\right)\left[\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)^2 + \frac{\partial a}{\partial s}\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right] - \\ - \frac{\partial a}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial v}\left[\frac{4}{9}\,v^{-4/3} + \frac{x}{s^2}\left(1 + \frac{\partial a}{\partial s}\right)\frac{\partial s}{\partial v}\right] + \frac{8}{27}\,a(s)v^{-7/3}, \tag{4.33}$$

где производная $\partial^2 s/\partial v^2$ определяется дифференцированием (4.32) по v с учетом (4.30) как

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} = \frac{1}{v^{-1/3} - (x/s)\,\partial a/\partial s}\times \\ \times\left\{\frac{2}{3}\,v_n v^{-3} - \frac{2}{3}\,v^{-4/3}\left(1 - 2\,\frac{x}{s}\,\frac{\partial a}{\partial s}\,v^{1/3}\right)\frac{\partial s}{\partial v} + \right. \\ \left. + \frac{x}{s}\left[\frac{\partial^2 a}{\partial s^2} - \frac{1}{s}\left(1 + \frac{\partial a}{\partial s}\right)\frac{\partial a}{\partial s}\right]\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)^2\right\}. \tag{4.34}$$

Для отыскания порогового значения b_{th} химического потенциала пара необходимо с учетом (4.31) и (4.32) исследовать экстремумы b_v, соответствующие корням уравнения (2.25). Наибольший из этих экстремумов и будет давать пороговое значение b_{th}. Для последующего нахождения величин v_e, v_c, Δv_e, Δv_c и ΔF в определяемой по (4.23) предпороговой области метастабильности пара достаточно, как видно из (4.13)–(4.15), знать только производную $\partial^2 b_v/\partial v^2$ при значении v, отвечающем наибольшему из экстремумов у b_v.

Интересуясь далее в этом разделе состоянием капли при экстремуме химического потенциала конденсата, т.е.

при $v = v_0$, введем величину

$$z \equiv \frac{s v_0^{2/3}}{v_n} \qquad (0 \leqslant z \leqslant 1)\,, \tag{4.35}$$

которая представляет собой долю адсорбированного вещества ядра конденсации от общего его количества в капле при экстремуме химического потенциала конденсата. Для простоты не указываем индексом нуль, что адсорбция s, а также используемые ниже поверхностное натяжение, его производные по s и концентрация x тоже относятся к экстремумам химического потенциала конденсата.

Уравнение (2.25) на экстремумы химического потенциала конденсата может быть с учетом (4.31), (4.32), (4.29) и (4.35) записано в виде

$$\left[2\,\frac{a(s)}{s}\,z(1-z) - (3-z)^2\right]\frac{\partial a}{\partial s} = 2\,\frac{a(s)}{s}\,z^2\,. \tag{4.36}$$

Непосредственно из (4.28), (4.29) и (4.35) следует

$$(b_v)_0 = \left(\frac{s}{z}\right)^{3/2} v_n^{-1/2}\left(2\,\frac{a(s)}{3s}\,z + z - 1\right), \tag{4.37}$$

$$v_n^{1/2} = \frac{s^{3/2}}{x}\,\frac{1-z}{z^{3/2}}\,. \tag{4.38}$$

Выражая производную $\partial a/\partial s$ через z с помощью (4.36) с учетом (4.29) и (4.35), находим согласно (4.32)–(4.34)

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right)_0 = {} & \left(\frac{s}{z}\right)^{9/2}\frac{v_n^{-7/2}}{27(3-z)^3}\left\{8\left(\frac{a(s)}{s}\right)^3 z^2(1-z) - \right.\\ & - 4\left(\frac{a(s)}{s}\right)^2 z(1-z)(3-z)(6+z) - \\ & - 6\,\frac{a(s)}{s}(3-z)^2(z^2+4z-3) - \\ & \left. - \left[2\,\frac{a(s)}{s}\,z(1-z) - (3-z)^2\right]^3 \frac{s}{z^2}\,\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right\}. \end{aligned} \tag{4.39}$$

Соотношения (4.35)–(4.39) совместно с (4.30), (4.13)–(4.15) позволяют реализовать следующий алгоритм нахождения величин b_{th}, ζ_{th}, v_0, $(\partial^2 b_v/\partial v^2)_0$, v_{e}, v_{c}, Δv_{e}, Δv_{c} и ΔF при учете адсорбции вещества ядер конденсации. По заданной изотерме адсорбции $x(s)$ или по заданному уравнению состояния $a(s)$ находим интегрированием уравнения (4.30) функцию $a(s)$ или соответственно функцию $x(s)$. Подставляя затем функцию $a(s)$ в уравнение (4.36) и решая это уравнение относительно z как квадратное, находим (вообще говоря, неоднозначно) функцию $z(s)$. Далее, используя функции $x(s)$ и $z(s)$ в уравнении (4.38), приходим к уравнению, связывающему v_n с s. Решая его относительно s, находим (также неоднозначно) функцию $s(v_n)$. Наконец, используя функции $a(s)$, $z(s)$, $s(v_n)$ в строгих термодинамических соотношениях (4.37), (4.35), (4.39), (4.13)–(4.15) и выделяя всякий раз наибольшее из значений $(b_v)_0$, находим все названные выше термодинамические характеристики в их зависимости от внешних данных задачи о конденсации. Результаты расчета таких характеристик при использовании модельных изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрумкина приведены в [54, 57, 59, 60].

В двух крайних ситуациях $z \ll 1$ и $1 - z \ll 1$, относящихся к малой адсорбции и соответственно к адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли, соотношения (4.35)–(4.39) совместно с (4.30) позволяют найти асимптотические выражения для термодинамических характеристик нуклеации [53]. Эти крайние ситуации реализуются при больших и малых размерах ядер конденсации, и в этих ситуациях экстремум химического потенциала конденсата единствен. В ситуации $z \ll 1$, которая реализуется при выполнении сильного неравенства

$$\left(\frac{2a}{9}\right)^{1/2}\frac{|H|}{v_n^{1/2}} \ll 1\,, \tag{4.40}$$

где a — значение безразмерного поверхностного натяжения чистого конденсата, H — обезразмеренная константа Генри для данного раствора, имеем в первом приближении по малому параметру в (4.40)

$$b_{\text{th}} = 2\left(\frac{2a}{9}\right)^{3/2} v_n^{-1/2}\left[1 + (2a)^{1/2}\,\frac{H}{18 v_n^{1/2}}\right], \tag{4.41}$$

$$v_0 = \left(\frac{9v_n}{2a}\right)^{3/2}\left[1 - 2(2a)^{1/2}\,\frac{H}{9v_n^{1/2}}\right], \tag{4.42}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{e}} = {} & \left(\frac{9v_n}{2a}\right)^{3/2}\left[1 - 2(2a)^{1/2}\,\frac{H}{9v_n^{1/2}} - \right.\\ & \left. - (6\varepsilon)^{1/2}\left(1 - 7(2a)^{1/2}\,\frac{H}{36 v_n^{1/2}}\right)\right], \end{aligned} \tag{4.43}$$

$$\begin{aligned} v_{\text{c}} = {} & \left(\frac{9v_n}{2a}\right)^{3/2}\left[1 - 2(2a)^{1/2}\,\frac{H}{9v_n^{1/2}} + \right.\\ & \left. + (6\varepsilon)^{1/2}\left(1 - 7(2a)^{1/2}\,\frac{H}{36 v_n^{1/2}}\right)\right], \end{aligned}$$

$$\Delta v_{\text{e}} = \Delta v_{\text{c}} = 27\left(\frac{3}{2}\right)^{1/4}(2a)^{-3/2} v_n \varepsilon^{-1/4}\left[1 - (2a)^{1/2}\,\frac{H}{8 v_n^{1/2}}\right], \tag{4.44}$$

$$\Delta F = \frac{16}{6^{1/2}}\,v_n \varepsilon^{3/2}\left[1 - 5(2a)^{1/2}\,\frac{H}{36 v_n^{1/2}}\right]. \tag{4.45}$$

В случае растворимых ядер из поверхностно-инактивного вещества константа Генри H в асимптотиках (4.41)–(4.45) отрицательна, а в случае ядер из ПАВ положительна.

Другая крайняя ситуация $1 - z \ll 1$ реализуется только для конденсации на ядрах из растворимых ПАВ при выполнении сильного неравенства

$$\frac{x_1 v_n^{1/2}}{s_1^{3/2}} \ll 1\,, \tag{4.46}$$

где индекс 1 характеризует величины при $z = 1$. Имеем в главном порядке по малому параметру в (4.46)

$$b_{\text{th}} = \frac{2 s_1^{1/2} a_1}{3 v_n^{1/2}}\,, \tag{4.47}$$

$$v_0 = \left(\frac{v_n}{s_1}\right)^{3/2}, \tag{4.48}$$

$$v_{\rm e}=\left(\frac{v_n}{s_1}\right)^{3/2}\left\{1-(6\varepsilon)^{1/2}\left[1-\frac{4s_1^2}{3a_1}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}\right\}, \tag{4.49}$$

$$v_{\rm c}=\left(\frac{v_n}{s_1}\right)^{3/2}\left\{1+(6\varepsilon)^{1/2}\left[1-\frac{4s_1^2}{3a_1}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}\right\},$$

$$\Delta v_{\rm e}=\Delta v_{\rm c}=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/4}\frac{3^{1/2}v_n}{a_1^{1/2}\varepsilon^{1/4}s_1}\left[1-\frac{4s_1^2}{3a_1}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/4}, \tag{4.50}$$

$$\Delta F=\frac{16a_1\varepsilon^{3/2}v_n}{6^{1/2}3s_1}\left[1-\frac{4s_1^2}{3a_1}\left(\frac{\partial^2 a}{\partial s^2}\right)_1\right]^{-1/2}. \tag{4.51}$$

Сравнивая формулы (4.41) и (4.47), а также (4.45) и (4.51), приходим к некоторым любопытным выводам. Величина s_1 согласно своему определению равна числу молекул ПАВ при адсорбции почти всего вещества ядра на поверхности капли, приходящемуся на площадь, равную эффективной площади одной молекулы растворителя. Так как размеры молекулы растворителя (молекулы воды) обычно меньше поперечных размеров молекулы ПАВ, то можно ожидать, что $s_1<1$. Поскольку при адсорбции ПАВ $a_1<a$, то из (4.41) и (4.47) следует, что пороговые значения химического потенциала пара при конденсации на относительно небольших ядрах из растворимых ПАВ могут быть заметно меньше пороговых значений при конденсации на ядрах из растворимых поверхностно-инактивных веществ того же размера. В то же время из (4.45) и (4.51) находим, что при заданных значениях ε и v_n энергия активации в случае ядер из ПАВ может быть существенно больше, чем энергия активации для конденсации на ядрах поверхностно-инактивных веществ. Это означает, что в присутствии растворимых ПАВ в ядрах предпороговая область метастабильности пара сужается. Данные выводы подтверждаются результатами численного исследования зависимости порогового значения химического потенциала конденсата в капле и энергии активации от размера ядра при конденсации на ядрах из растворимых ПАВ [54].

5. Кинетика нуклеации на растворимых ядрах

Опираясь на результаты предшествовавших разделов, перейдем теперь к более детальному кинетическому рассмотрению стадии нуклеации на растворимых ядрах. Для определенности ограничимся в этом разделе имеющим большое практическое значение случаем полностью растворимых ядер из поверхностно-инактивного вещества. Кинетика начальной стадии зарождения капель на таких ядрах была описана в [62], а сама стадия нуклеации — в [63–66, 45]. Как может быть сделано обобщение на случай растворимых ядер из поверхностно-активного вещества, будет сказано в конце раздела 7.5.

5.1. Кинетические характеристики нуклеации на растворимых ядрах

Согласно (4.10) и (4.25) для текущего пересыщения пара в предпороговой области его метастабильности с высокой точностью имеем

$$\zeta\approx\zeta_{\rm th}. \tag{5.1}$$

Поскольку (5.1) справедливо и при $\zeta=\zeta_*$, то из (5.1) и (3.16) с высокой же точностью находим

$$\Phi_*\approx\zeta_{\rm th}. \tag{5.2}$$

Полученное при макроскопичности ядер конденсации выражение (5.2) для опорного значения Φ_* идеального пересыщения пара, в правой части которого стоит известная по термодинамическому соотношению (4.7) величина $\zeta_{\rm th}$, серьезно упрощает кинетическую теорию нуклеации. В частности, упрощает описанный в разделе 3.5 метод согласованного нахождения параметров t_∞ и m степенно́й аппроксимации (3.2), позволяя положить величину Φ_* в этом методе равной известной величине $\zeta_{\rm th}$.

Точности выражения (5.2) вполне достаточно для нахождения слабо зависящих от Φ_* степенны́х по Φ_* величин. В кинетической теории нуклеации важными, однако, оказываются еще и величины, которые зависят от Φ_* сильно — посредством малого отклонения $\zeta_{\rm th}-\Phi_*$. Нужное для нахождения таких величин уточнение выражения (5.2), а также и соотношения (4.24) будет нашей ближайшей задачей.

Согласно (3.38) и вытекающему из (4.14) и (4.18) равенству $\Delta v_{\rm e}=\Delta v_{\rm c}$ имеем

$$\exp\left(\Delta F\Big|_{\zeta=\Phi_*}\right)\approx\begin{cases}\dfrac{h}{6\pi\ln 2}\dfrac{\Delta t}{t_{\rm s}} & (h\gg 1),\\[2ex] \dfrac{1}{6\pi\ln 2}\dfrac{\Delta t}{t_{\rm s}} & (h\ll 1).\end{cases} \tag{5.3}$$

Логарифмируя (5.3), получим с еще более высокой точностью

$$\Delta F\Big|_{\zeta=\Phi_*}\approx\begin{cases}\ln\left(\dfrac{\varkappa h}{6\pi\ln 2}\right) & (h\gg 1),\\[2ex] \ln\left(\dfrac{\varkappa}{6\pi\ln 2}\right) & (h\ll 1),\end{cases} \tag{5.4}$$

где положено

$$\varkappa\equiv\frac{\Delta t}{t_{\rm s}}. \tag{5.5}$$

Выражение (5.4) для энергии активации $\Delta F\big|_{\zeta=\Phi_*}$ через параметры $\varkappa$ и h не зависит (как и (3.38)) от режима роста закритических капель. Оно, как убедимся в разделе 7.1, сохраняет свой универсальный вид и в случае нуклеации на макроскопических ядрах произвольной природы.

Обозначим через $\tilde\varepsilon$ значение при $\zeta=\Phi_*$ величины ε, определенной согласно (4.10). Имеем тогда

$$\tilde\varepsilon\equiv\frac{\zeta_{\rm th}-\Phi_*}{\zeta_{\rm th}}. \tag{5.6}$$

Используя термодинамическое соотношение (4.19) в (5.4) и учитывая определение (5.6), получим

$$\tilde\varepsilon^{1/2}\approx qv_n^{-1/3}, \tag{5.7}$$

где

$$q=\begin{cases}\left[\dfrac{6^{1/2}}{16}\ln\left(\dfrac{\varkappa h}{6\pi\ln 2}\right)\right]^{1/3} & (h\gg 1),\\[2ex] \left[\dfrac{6^{1/2}}{16}\ln\left(\dfrac{\varkappa}{6\pi\ln 2}\right)\right]^{1/3} & (h\ll 1).\end{cases} \tag{5.8}$$

Согласно (5.8) величина q (как и величина $\Delta F\big|_{\zeta=\Phi_*}$) является функцией от безразмерных параметров $\varkappa$ и h. Эти параметры, как мы убедимся в разделе 5.2, удобно выбрать при построении кинетической теории нуклеации за независимые, свободные параметры теории, совместимые, естественно, с условиями применимости теории и с используемыми в ней ограничениями $h \gg 1$ или $h \ll 1$. Для упрощения записи не будем указывать (где это не окажется важным) ограничения $h \gg 1$ или $h \ll 1$ в формулах.

Хотя параметры $\varkappa$ и h не являются исходными по отношению к теории, они, как будет показано в разделе 5.2, позволяют легко найти характерное время создания метастабильного состояния пара t_∞ и начальную концентрацию ядер конденсации $\eta(-\infty)$, которые уже являются исходными параметрами теории.

Введенная по (5.6) величина $\tilde{\varepsilon}$ важна потому, что через нее с помощью вытекающего из (3.4), (4.10) и (5.2) соотношения

$$\Gamma \approx \left.\frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon}\right|_{\varepsilon=\tilde{\varepsilon}} \tag{5.9}$$

выражается параметр Γ. Величина $\tilde{\varepsilon}$ важна еще и потому, что через нее с помощью (3.35) и (4.18) выражается время t_s. Параметр Γ и время t_s служат примерами величин, которые зависят от Φ_* весьма сильно — посредством малого отклонения $\zeta_\mathrm{th} - \Phi_*$.

Соотношение (5.7) дает искомое уточнение соотношения (4.24), определяющего характерную для интервала (4.23), т.е. в предпороговой области метастабильности пара, величину $\varepsilon^{1/2}$. Это уточнение можно представить в виде

$$\tilde{\varepsilon}^{1/2} \approx q\varepsilon^{1/2} . \tag{5.10}$$

Как будет показано в разделах 5.3 и 5.4, справедливо приближенное равенство

$$q \approx 1 . \tag{5.11}$$

Из (5.10) и (5.11) следует, что наряду с (4.25) имеет место также

$$\tilde{\varepsilon}^{1/2} \ll 1 . \tag{5.12}$$

Соотношение (5.7) позволяет совместно с (5.6) легко уточнить и выражение (5.2) для опорного значения Φ_* идеального пересыщения пара. Вследствие неравенства (5.12) это уточнение, однако, весьма мало́. Оно не будет важным, когда зависимость от Φ_* оказывается слабой, степенно́й по Φ_*. Поэтому не будем приводить уточнение выражения (5.2).

Обратимся к основной цели этого раздела. Подставляя (4.19) в (5.9) и используя (5.7), получим

$$\Gamma \approx \frac{24}{6^{1/2}}\, q v_n^{2/3} . \tag{5.13}$$

Из (3.35), (3.37) с учетом (4.8), (4.18), (4.26), (5.2) и (5.7) имеем

$$t_\mathrm{s} \approx \left(\frac{3}{2}\right)^{7/2} \frac{\tau}{q\alpha}\, \frac{v_n^{4/3}}{a^2} . \tag{5.14}$$

С помощью (3.3), (5.2) и (4.7) находим

$$t_* \approx \left(\frac{2^{5/2}}{27}\right)^{1/m} t_\infty\, \frac{a^{3/(2m)}}{v_n^{1/(2m)}} \tag{5.15}$$

(при принятом в теории отсчете времени от момента, в который по степенно́й аппроксимации (3.2) было $\Phi = 0$).

Дальнейшие рассуждения будут зависеть от того, является преобладающим на стадии нуклеации свободномолекулярный или диффузионный рост закритических капель.

Рассмотрим сначала случай свободномолекулярного роста закритических капель. Используя (5.2), (5.13) и (4.7) в (3.10), (3.11), находим

$$c \approx 3^{7/2}\left(\frac{27}{2^{5/2}}\right)^{1/m} \frac{qm\tau}{\alpha t_\infty}\, \frac{v_n^{(7m+3)/(6m)}}{a^{3(m+1)/(2m)}} , \tag{5.16}$$

$$h \approx \frac{2}{3^6}\left(\frac{2^{5/2}}{27}\right)^{3/m} \frac{\eta(-\infty)}{q^2 n_\infty}\left(\frac{\alpha t_\infty}{m\tau}\right)^3 \frac{a^{(6m+9)/(2m)}}{v_n^{(14m+9)/(6m)}} . \tag{5.17}$$

Из (3.47) с учетом (4.7), (4.8), (4.18), (4.26), (5.2) и (5.7) следует

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\mathrm{c}} \approx \frac{v_n^{1/3}}{6^{1/2} q}\, \frac{\Delta t}{t_\mathrm{s}} . \tag{5.18}$$

Ввиду (4.6) и (5.11) соотношение (5.18) показывает, что условие (3.46) соблюдается с большим запасом при соблюдении условия (3.39).

Формулы (3.12)–(3.14), (3.17), (3.22), (3.23) и (5.15) совместно с выражениями (4.7), (5.2), (5.16) и (5.17) дают все важнейшие кинетические характеристики стадии нуклеации на растворимых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель.

Рассмотрим теперь случай диффузионного роста закритических капель. Используя (5.2), (5.13) и (4.7) в (3.28), (3.29), находим теперь

$$c \approx 3^{7/2}\left(\frac{27}{2^{5/2}}\right)^{1/m} \frac{qm\tau_D}{t_\infty}\, \frac{v_n^{(7m+3)/(6m)}}{a^{3(m+1)/(2m)}} , \tag{5.19}$$

$$h \approx \frac{\pi^{1/2}}{2^2\, 3^{3/4}}\left(\frac{2^{5/2}}{27}\right)^{3/(2m)} \frac{\eta(-\infty)}{q^{1/2} n_\infty}\left(\frac{t_\infty}{m\tau_D}\right)^{3/2} \frac{a^{(3m+9)/(4m)}}{v_n^{(7m+9)/(12m)}} . \tag{5.20}$$

Как отмечалось в разделе 3.4, условие (3.46) с большим запасом соблюдается в случае диффузионного роста закритических капель.

Формулы (3.12)–(3.14), (3.17), (3.23), (3.30) и (5.15) совместно с выражениями (4.7), (5.2), (5.19) и (5.20) дают все важнейшие кинетические характеристики стадии нуклеации на растворимых ядрах при диффузионном росте закритических капель.

Сравнивая (3.22) и (5.16) соответственно с (3.30) и (5.19), видим, что выражение для времени Δt имеет одинаковый вид в случаях свободномолекулярного и диффузионного роста закритических капель.

5.2. Параметризация характерного времени создания метастабильного состояния пара

Как только что отмечалось, вытекающее из (3.22), (5.16) и соответственно из (3.30), (5.19) выражение для времени Δt одинаково в случаях свободномолекулярного и диф-

фузионного роста закритических капель. Используя данное выражение и принимая во внимание соотношения (4.7), (5.2), (5.14), получим в обоих случаях

$$\frac{\Delta t}{t_s} \approx \frac{2}{27}\left(\frac{2^{5/2}}{27}\right)^{1/m} \frac{\alpha t_\infty}{m\tau} \frac{a^{(4m+3)/(2m)}}{v_n^{(4m+1)/(2m)}} . \tag{5.21}$$

Разрешая равенство (5.21) относительно t_∞ и используя определение (5.5), имеем

$$t_\infty \approx \frac{27}{2}\left(\frac{27}{2^{5/2}}\right)^{1/m} \frac{\varkappa m\tau}{\alpha} \frac{v_n^{(4m+1)/(2m)}}{a^{(4m+3)/(2m)}} , \tag{5.22}$$

что параметризует характерное время создания метастабильного состояния пара t_∞: выражает его через параметр $\varkappa$.

Непосредственно из определения (5.5) и соотношения (5.14) получаем

$$\Delta t \approx \left(\frac{3}{2}\right)^{7/2} \frac{\varkappa\tau}{q\alpha} \frac{v_n^{4/3}}{a^2} . \tag{5.23}$$

Дальнейшее рассмотрение проведем сначала в случае свободномолекулярного роста закритических капель. Подставляя (5.22) в (5.16) и (5.17), находим

$$c \approx 3^{1/2} 2 \frac{q a^{1/2}}{\varkappa v_n^{5/6}} , \tag{5.24}$$

$$h \approx \frac{27}{4} \frac{\eta(-\infty)}{q^2 n_\infty} \varkappa^3 \frac{v_n^{11/3}}{a^3} . \tag{5.25}$$

Из (3.13), (3.17) с учетом (5.24) и (5.25) имеем

$$N \approx \frac{4}{27} \frac{q^2 n_\infty}{\varkappa^3} \frac{a^3}{v_n^{11/3}} \qquad (h \gg 1) , \tag{5.26}$$

$$\Delta\rho \approx \frac{3^{1/2}}{2} \frac{\varkappa}{q} \frac{v_n^{5/6}}{a^{1/2}} . \tag{5.27}$$

Разрешая соотношение (5.25) относительно $\eta(-\infty)$, получим

$$\eta(-\infty) \approx \frac{4}{27} \frac{q^2 n_\infty h}{\varkappa^3} \frac{a^3}{v_n^{11/3}} . \tag{5.28}$$

С помощью (3.14) и (5.28) находим

$$N \approx \frac{4}{27} \frac{q^2 n_\infty h}{\varkappa^3} \frac{a^3}{v_n^{11/3}} \qquad (h \ll 1) . \tag{5.29}$$

Параметры $\varkappa$ и h, от которых согласно (5.8) зависит величина q, выберем в соответствии с уже сказанным в разделе 5.1 за независимые, свободные параметры кинетической теории нуклеации. Формулы (5.22) и (5.28) при этом выражают время t_∞ и концентрацию $\eta(-\infty)$ через параметры $\varkappa$ и h. Формулы же (5.23), (5.26), (5.27) и (5.29) выражают кинетические характеристики нуклеации Δt, N и $\Delta\rho$ через параметры $\varkappa$ и h.

Описываемая соотношениями (5.22), (5.23), (5.26)–(5.29) кинетическая картина процесса нуклеации в зависимости от параметров $\varkappa$ и h не менее наглядна, чем она была бы, будучи представленной в зависимости от исходных параметров теории t_∞ и $\eta(-\infty)$. Параметры $\varkappa$ и h позволили, однако, построить в аналитическом виде кинетическую теорию нуклеации и тем самым оказались удобнее параметров t_∞ и $\eta(-\infty)$.

Рассмотрим теперь случай диффузионного роста закритических капель. Подставляя (5.22) в (5.19) и (5.20), находим

$$c \approx 3^{1/2} 2 \frac{q\alpha\tau_D a^{1/2}}{\varkappa\tau v_n^{5/6}} , \tag{5.30}$$

$$h \approx \frac{81\pi^{1/2}}{2^{7/2} 3^{1/4}} \frac{\eta(-\infty)}{q^{1/2} n_\infty} \left(\frac{\varkappa\tau}{\alpha\tau_D}\right)^{3/2} \frac{v_n^{29/12}}{a^{9/4}} . \tag{5.31}$$

Из (3.13), (3.17) с учетом (5.30) и (5.31) имеем

$$N \approx \frac{2^{7/2} 3^{1/4}}{81\pi^{1/2}} q^{1/2} n_\infty \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{a^{9/4}}{v_n^{29/12}} \qquad (h \gg 1) , \tag{5.32}$$

$$\Delta\rho \approx \frac{3^{1/2}}{2} \frac{\varkappa\tau}{q\alpha\tau_D} \frac{v_n^{5/6}}{a^{1/2}} . \tag{5.33}$$

Разрешая соотношение (5.31) относительно $\eta(-\infty)$, получим

$$\eta(-\infty) \approx \frac{2^{7/2} 3^{1/4}}{81\pi^{1/2}} q^{1/2} n_\infty h \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{a^{9/4}}{v_n^{29/12}} . \tag{5.34}$$

С помощью (3.14) и (5.34) находим

$$N \approx \frac{2^{7/2} 3^{1/4}}{81\pi^{1/2}} q^{1/2} n_\infty h \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{a^{9/4}}{v_n^{29/12}} \qquad (h \ll 1) . \tag{5.35}$$

Формулы (5.22) и (5.34) выражают время t_∞ и концентрацию $\eta(-\infty)$ через параметры $\varkappa$ и h. Формулы же (5.23), (5.32), (5.33) и (5.35) выражают кинетические характеристики нуклеации Δt, N и $\Delta\rho$ через параметры $\varkappa$ и h. Видим, что и при диффузионном росте закритических капель параметры $\varkappa$ и h позволили построить в аналитическом виде кинетическую теорию нуклеации и тем самым снова оказались удобнее параметров t_∞ и $\eta(-\infty)$.

Согласно (5.5) основное условие применимости кинетической теории (3.39), ответственное, в частности, и за соблюдение условий (3.40), (3.46), записывается как

$$\varkappa \gg 1 . \tag{5.36}$$

То, что параметр $\varkappa$ позволяет по (5.36) непосредственно судить о соблюдении условия (3.39), а параметр h позволяет непосредственно судить о соблюдении используемых в теории неравенств $h \gg 1$ или $h \ll 1$, говорит еще об одном важном преимуществе параметров $\varkappa$ и h перед параметрами t_∞ и $\eta(-\infty)$.

5.3. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на растворимых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель

Следуя сказанному в разделе 5.2, считаем в предлагаемом методе параметры $\varkappa$ и h свободными, однако ограниченными условием (5.36) и неравенствами $h \gg 1$ или $h \ll 1$. То, что при этом метод охватывает сразу всю область применимости теории, показывает его эффективность.

В рассматриваемом в данном разделе случае свободномолекулярного роста закритических капель существует еще и дополнительное ограничение, налагаемое

условием (3.42). Раскроем это ограничение. Из (3.43) и (5.27) имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{3^{1/2}}{2q}\,\alpha(n_\infty + n_g)v_\alpha \varkappa\,\frac{v_n^{5/6}}{a^{1/2}} \tag{5.37}$$

(в оценках не округляем численные множители, чтобы было легче следить за ними). Используя (5.37) в (3.42) и учитывая (5.11), получаем

$$\varkappa \ll \frac{2}{3^{1/2}}\,\frac{1}{\alpha(n_\infty + n_g)v_\alpha}\,\frac{a^{1/2}}{v_n^{5/6}}\,. \tag{5.38}$$

Для совместимости (5.36) и (5.38) требуется

$$\frac{2}{3^{1/2}}\,\frac{1}{\alpha(n_\infty + n_g)v_\alpha}\,\frac{a^{1/2}}{v_n^{5/6}} \gg 1\,. \tag{5.39}$$

Если при заданных исходных параметрах теории в левой части неравенства (5.39) это неравенство соблюдается, то в областях изменения параметров $\varkappa$ и h, допускаемых ограничениями (5.36), (5.38) и $h \gg 1$ или $h \ll 1$, будут справедливы формулы (5.22), (5.23), (5.26)–(5.29). Эти формулы и положим в основу расчета.

Зададимся следующими значениями исходных параметров теории:

$$a = 10\,,\quad \alpha = 10^{-1}\,,\quad n_\infty = 10^{17}\ \text{см}^{-3},\quad n_g = 10^{19}\ \text{см}^{-3},$$
$$v_\alpha = 10^{-23}\ \text{см}^3,\quad \tau = 5{,}4\times 10^{-7}\ \text{с},\quad v_n^{1/3} = 10\,,\quad m = 1\,. \tag{5.40}$$

Приведенные в (5.40) данные реалистичны для типичной конденсирующейся жидкости — воды и ее насыщенного пара при обычных температурах, а также реалистичны и для пассивного газа при давлениях, близких к атмосферным. Значение величины a отвечает по (2.29) значению 77 дин см$^{-1}$ поверхностного натяжения γ. Выбранное для $v_n^{1/3}$ значение настолько велико, что условие макроскопичности растворимого ядра (4.6) уже соблюдается, однако настолько мало́, что даваемое (4.7) значение $\zeta_{\text{th}} \approx 2{,}1\times 10^{-1}$ порогового пересыщения пара еще может надежно контролироваться в эксперименте. Значение параметра m отвечает по степенно́й аппроксимации (3.2) вполне представительному, линейному по времени росту идеального пересыщения Φ.

Проведем по предложенному методу расчеты, используя (5.40). Неравенство (5.39) при этом соблюдается. Из (5.36) и (5.38) имеем

$$1 \ll \varkappa \ll 10^3\,, \tag{5.41}$$

что определяет допускаемую область изменения параметра $\varkappa$.

Согласно (5.22), (5.15), (5.23) получаем

$$t_\infty \approx 6{,}5\varkappa\ \text{с}\,, \tag{5.42}$$

$$t_* \approx 1{,}4\varkappa\ \text{с}\,, \tag{5.43}$$

$$\Delta t \approx 4{,}1\times 10^{-3} q^{-1}\varkappa\ \text{с}\,. \tag{5.44}$$

Указываются единицы измерения размерных величин. Зависимость величины q от $\varkappa$ и h дается равенством (5.8). Моменты времени t_{on} и t_{off} могут быть легко найдены с помощью (3.23).

Наконец, из (5.26)–(5.29) имеем

$$N \approx \begin{cases} 1{,}5\times 10^8 q^2\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3} & (h \gg 1)\,, \\ 1{,}5\times 10^8 q^2 h\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3} & (h \ll 1)\,, \end{cases} \tag{5.45}$$

$$\Delta\rho \approx 8{,}7\times 10 q^{-1}\varkappa\,, \tag{5.46}$$

$$\eta(-\infty) \approx 1{,}5\times 10^8 q^2 h\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3}\,. \tag{5.47}$$

Для эксперимента более удобной, чем введенный равенствами (2.2), (3.7) размер капли ρ, является ее радиус R. Получив из (2.2), (3.7) соотношение

$$R = \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{1/3}\rho \tag{5.48}$$

и учитывая показываемую им пропорциональность между R и ρ, имеем для ширины ΔR спектра размеров закритических капель на оси переменной R

$$R = \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{1/3}\Delta\rho\,. \tag{5.49}$$

Из (5.46), (5.49) следует

$$\Delta R \approx 10^{-6} q^{-1}\varkappa\ \text{см}\,. \tag{5.50}$$

Выясним, в какой мере соблюдаются условия (3.40) и (5.11). В ситуации, в которой $h \gg 1$, из (5.4) и (5.8) видно, что во всей области (5.41) соблюдается (3.40), а также соблюдается и (5.11), если только неравенство $h \gg 1$ не оказывается слишком сильным. То, что неравенство $h \gg 1$ не может быть слишком сильным, следует из того, что с ростом параметра h растет по (5.47) также и концентрация $\eta(-\infty)$, которая, однако, обычно не превышает на практике значений порядка 10^5 см$^{-3}$.

В ситуации же, в которой $h \ll 1$, из (5.4) и (5.8) видно, что (3.40) и (5.11) соблюдаются лишь вблизи верхней границы области (5.41).

5.4. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на растворимых ядрах при диффузионном росте закритических капель

По-прежнему считаем параметры $\varkappa$ и h свободными, однако ограниченными условием (5.36) и неравенствами $h \gg 1$ или $h \ll 1$.

В рассматриваемом в данном разделе случае диффузионного роста закритических капель существует еще и дополнительное ограничение, налагаемое условием (3.44). Раскроем это ограничение. Из (3.45) и (5.33) имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{3^{1/2}}{2q}\,\frac{\varkappa\tau}{\tau_D}\,\frac{v_n^{5/6}}{a^{1/2}}\,\alpha(n_\infty + n_g)^2 v_\alpha^2 \tag{5.51}$$

(в оценках не округляем численные множители, чтобы было легче следить за ними). Учитывая (3.9), (3.27) и газокинетическое соотношение $D \sim \lambda v_T/3$ и принимая во внимание оценку (3.41) для длины λ свободного пробега молекулы пара в парогазовой среде, имеем

$$\frac{\tau}{\tau_D}(n_\infty + n_g)v_\alpha \sim 1\,. \tag{5.52}$$

С помощью (5.52) представим (5.51) как

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{3^{1/2}}{2q}\,\alpha(n_\infty + n_g)v_\alpha\varkappa\,\frac{v_n^{5/6}}{a^{1/2}}\,, \tag{5.53}$$

что внешне совпадает с (5.37), хотя теперь величины ρ и ρ_λ определяются соотношениями (3.25) и (3.45), отличающимися от соотношений (3.7) и (3.43). Используя (5.53) в (3.44) с учетом (5.11), получаем

$$\varkappa \gg \frac{2}{3^{1/2}} \frac{1}{\alpha(n_\infty + n_g)v_\alpha} \frac{a^{1/2}}{v_n^{5/6}}, \tag{5.54}$$

что противоположно ограничению (5.38), как противоположны и сами предельные случаи диффузионного и свободномолекулярного роста закритических капель.

В областях изменения параметров $\varkappa$ и h, допускаемых наиболее жестким из неравенств (5.36), (5.54), а также ограничениями $h \gg 1$ или $h \ll 1$, будут справедливы формулы (5.22), (5.23), (5.32)–(5.35). Эти формулы и положим в основу расчета.

Зададимся следующими значениями исходных параметров теории:

$$a = 10\,, \quad \alpha = 1\,, \quad n_\infty = 10^{17}\ \text{см}^{-3}, \quad n_g = 10^{19}\ \text{см}^{-3},$$
$$v_\alpha = 10^{-23}\ \text{см}^3, \quad \tau = 5{,}4 \times 10^{-7}\ \text{с}\,, \quad D = 1\ \text{см}^2\,\text{с}^{-1},$$
$$\tau_D = 8{,}9 \times 10^{-11}\ \text{с}\,, \quad v_n^{1/3} = 10\,, \quad m = 1\,. \tag{5.55}$$

Отличие приведенных в (5.55) данных от приведенных в (5.40) состоит лишь в том, что положено $\alpha = 1$ вместо $\alpha = 10^{-1}$. Это отличие является, однако, ответственным за переход от свободномолекулярного к диффузионному росту закритических капель. Возможность близости коэффициента α к единице допускается результатами ряда экспериментов [67] и исследований по молекулярной динамике [68, 69]. Приведенное в (5.55) для D значение весьма реалистично. Ради полноты сведений время τ_D включено в число исходных параметров, хотя оно является по (3.27) функцией от n_∞, v_α и D. Приведенное для τ_D значение найдено с помощью (3.27).

Проведем по предложенному методу расчеты, используя (5.55). Наиболее жестким из (5.36) и (5.54) оказывается при этом неравенство (5.54), согласно которому будет

$$\varkappa \gg 10^2\,, \tag{5.56}$$

что определяет допустимую область изменения параметра $\varkappa$.

Согласно (5.22), (5.15), (5.23) получаем

$$t_\infty \approx 6{,}5 \times 10^{-1}\varkappa\ \text{с}\,, \tag{5.57}$$
$$t_* \approx 1{,}4 \times 10^{-1}\varkappa\ \text{с}\,, \tag{5.58}$$
$$\Delta t \approx 4{,}1 \times 10^{-4} q^{-1}\varkappa\ \text{с}\,. \tag{5.59}$$

Указываются единицы измерения размерных величин. Зависимость величины q от $\varkappa$ и h дается равенством (5.8). Моменты времени t_{on} и t_{off} могут быть легко найдены с помощью (3.23).

Наконец, из (5.32)–(5.35) имеем

$$N \approx \begin{cases} 1{,}8 \times 10^4 q^{1/2}\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3} & (h \gg 1)\,, \\ 1{,}8 \times 10^4 q^{1/2} h\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3} & (h \ll 1)\,, \end{cases} \tag{5.60}$$
$$\Delta\rho \approx 2{,}1 \times 10^6 q^{-1}\varkappa\,, \tag{5.61}$$
$$\eta(-\infty) \approx 1{,}8 \times 10^4 q^{1/2} h\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3}\,. \tag{5.62}$$

Для эксперимента более удобной, чем введенный равенствами (2.2), (3.25) размер капли ρ, является площадь $A = 4\pi R^2$ ее поверхности. Получив из (2.2), (3.25) соотношение

$$A = (36\pi v_\alpha^2)^{1/3}\rho \tag{5.63}$$

и учитывая показываемую им пропорциональность между A и ρ, имеем для ширины ΔA спектра размеров закритических капель на оси переменной A

$$\Delta A = (36\pi v_\alpha^2)^{1/3}\Delta\rho\,. \tag{5.64}$$

Из (5.61), (5.64) следует

$$\Delta A \approx 4{,}6 \times 10^{-9} q^{-1}\varkappa\ \text{см}^2. \tag{5.65}$$

Выясним, в какой мере соблюдаются условия (3.40) и (5.11). В ситуации, в которой $h \gg 1$, из (5.4) и (5.8) видно, что во всей области (5.56) соблюдается (3.40), а также соблюдается (по крайней мере как оценка) и (5.11), если только неравенства (5.56) и $h \gg 1$ не оказываются слишком сильными. Если бы неравенство (5.56) было слишком сильным, т.е. параметр $\varkappa$ был бы слишком велик, то время t_* было бы по (5.58) очень большим, мало интересным на практике. А если бы было слишком сильным неравенство $h \gg 1$, то по (5.62) была бы (при уже обоснованном не слишком большом параметре $\varkappa$) весьма велика концентрация $\eta(-\infty)$, которая, как уже отмечалось, обычно не превышает на практике значений порядка $10^5\ \text{см}^{-3}$.

В ситуации же, в которой $h \ll 1$, из (5.4) и (5.8) видно, что во всей области (5.56) соблюдается (3.40), а также соблюдается и (5.11), исключая лишь слишком большие значения параметра $\varkappa$ (соответствующие по (5.58) очень большому времени t_*).

5.5. Учет полидисперсности растворимых ядер

В изложенной в разделах 5.1–5.4 кинетической теории предполагалось, что растворимые ядра конденсации одинаковы, т.е. монодисперсны. Вопрос о полидисперсности ядер конденсации не возникает, когда ядрами конденсации служат микроскопические гетерогенные центры конденсации — ионы, отдельные молекулы и т.п., которые (при заданном их сорте) всегда одинаковы. Проблема полидисперсности ядер возникает, однако, при макроскопичности их размеров. Эта макроскопичность характерна для растворимых ядер.

Полидисперсность ядер требует учета распределения начальных концентраций ядер по числу v_n содержащихся в них молекул (или ионов). Примем вполне реалистичное предположение, что плотность этого распределения практически равна нулю при $v_n > \overline{v}_n$ и заметно отлична от нуля при $v_n < \overline{v}_n$, где $\overline{v}_n$ — число молекул (или ионов) в наибольших из практически встречающихся ядер. Как конкретно плотность распределения начальных концентраций ядер зависит от v_n при $v_n < \overline{v}_n$, будет несущественно для дальнейшего. Важно лишь, чтобы она зависела от v_n относительно слабо по сравнению с испытываемым ею "скачком" при переходе от значений $v_n < \overline{v}_n$ к значениям $v_n > \overline{v}_n$.

Имея в виду оценочный характер последующих рассуждений, будем использовать приближенное равенство (5.11), уже не оговаривая это дополнительно. Из (4.10) и (4.24) получаем оценку для ширины $\Delta\zeta$ предпороговой области метастабильности пара на оси пере-

менной ζ:

$$\Delta\zeta \sim v_n^{-2/3}\zeta_{\text{th}} . \tag{5.66}$$

С изменением числа v_n предпороговая область метастабильности пара, как видно из (4.10) и (4.25), перемещается вдоль оси ζ примерно со скоростью $\partial\zeta_{\text{th}}/\partial v_n$. Эта скорость оценивается согласно (4.7) соотношением

$$\frac{\partial\zeta_{\text{th}}}{\partial v_n} \sim -\frac{\zeta_{\text{th}}}{v_n} . \tag{5.67}$$

По мере создания метастабильного состояния пара его пересыщение ζ, очевидно, попадает в область, являющуюся предпороговой не только по отношению к ядрам, для которых $v_n \approx \overline{v}_n$, но и по отношению ко всем ядрам, для которых v_n лежит в интервале $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$ с шириной Δv_n, удовлетворяющей оценке

$$\Delta\zeta\Big|_{v_n\approx\overline{v}_n} \sim \left|\frac{\partial\zeta_{\text{th}}}{\partial v_n}\right|_{v_n\approx\overline{v}_n} \Delta v_n . \tag{5.68}$$

Все эти ядра и будут возможными центрами зарождения закритических капель.

Из (5.66) – (5.68) имеем

$$\frac{\Delta v_n}{\overline{v}_n} \approx \overline{v}_n^{-2/3} , \tag{5.69}$$

что и оценивает ширину Δv_n интервала $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$, в котором фактически происходит зарождение закритических капель. Согласно (5.69) и условию макроскопичности ядер (4.6) справедливо

$$\frac{\Delta v_n}{\overline{v}_n} \ll 1 . \tag{5.70}$$

Ширина интервала $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$, следовательно, относительно мала.

Поскольку главнейшей кинетической характеристикой нуклеации служит полное число зародившихся в ней закритических капель, то для возможности использования изложенной в разделах 5.1 – 5.4 кинетической теории нуклеации при полидисперсности растворимых ядер конденсации требуется соблюдение условия

$$\left|\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial v_n}\right|_{v_n\approx\overline{v}_n} \Delta v_n \ll 1 , \tag{5.71}$$

гарантирующего малость относительного изменения числа капель N с изменением v_n в интервале $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$.

Согласно (3.12) зависимость N от v_n наиболее сильна в случае $h \gg 1$. Тогда же эта зависимость оказывается предельно сильной из зависимостей всех кинетических характеристик нуклеации от v_n. Условие (5.71) при $h \gg 1$ является, следовательно, критерием того, что полидисперсность ядер в интервале $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$ практически не сказывается на кинетических характеристиках нуклеации.

В случае когда на стадии нуклеации преобладает свободномолекулярный рост капель, имеем при $h \gg 1$ из (3.13), (5.17)

$$\frac{\partial N}{\partial v_n} \sim \frac{14m+9}{6m}\frac{N}{v_n} . \tag{5.72}$$

Используя (5.69) и (5.72), сведем условие (5.71) к неравенству

$$\frac{14m+9}{6m}\,\overline{v}_n^{-2/3} \ll 1 . \tag{5.73}$$

При макроскопичности растворимых ядер конденсации неравенство (5.73) соблюдается, если параметр m не слишком мал.

В случае же когда на стадии нуклеации преобладает диффузионный рост капель, имеем при $h \gg 1$ из (3.13), (5.20)

$$\frac{\partial N}{\partial v_n} \sim \frac{7m+9}{12m}\frac{N}{v_n} . \tag{5.74}$$

Используя (5.69) и (5.74), сведем условие (5.71) к неравенству

$$\frac{7m+9}{12m}\,\overline{v}_n^{-2/3} \ll 1 . \tag{5.75}$$

При макроскопичности растворимых ядер конденсации неравенство (5.75) соблюдается, если параметр m не слишком мал.

Итак, видим, что полидисперсность растворимых ядер конденсации может быть учтена в изложенной в разделах 5.1 – 5.4 кинетической теории. Нужно только во всех формулах этой теории понимать под v_n в согласии с (5.70) величину $\overline{v}_n$, а под $\eta(-\infty)$ понимать соответственно суммарную начальную концентрацию ядер конденсации, у которых v_n лежит в интервале $\overline{v}_n - \Delta v_n < v_n < \overline{v}_n$, ответственном за зарождение закритических капель. Ширина Δv_n этого интервала дается соотношением (5.69). Заметим, что с точностью до множителей $(14m+9)/(6m)$ и $(7m+9)/(12m)$ неравенства (5.73) и (5.75) эквивалентны, как ясно из (5.69), неравенству (5.70).

Макроскопичность растворимых ядер конденсации, послужившая причиной их полидисперсности, обеспечила, таким образом, саму возможность учета полидисперсности растворимых ядер.

6. Термодинамика нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах

Перейдем к рассмотрению термодинамики нуклеации на макроскопических смачиваемых нерастворимых в конденсате ядрах. Зарождение капли на макроскопическом нерастворимом ядре конденсации может протекать по двум сценариям. При первом формирование капли начинается сразу с образования равномерной по толщине обволакивающей ядро тонкой пленки конденсата. Эта пленка может в дальнейшем конденсационно утолщаться, переходя в макроскопическую каплю с центральным ядром. При втором сценарии сначала происходит формирование на поверхности ядра отдельных жидких линзочек с конечным краевым углом, которые в процессе увеличения своего размера способны сливаться в толстую сплошную пленку вокруг ядра и в дальнейшем расти уже как единая капля. Первый из этих сценариев гетерогенной нуклеации особенно интересен тем, что позволяет наблюдать интенсивный процесс нуклеации при очень низких пересыщениях пара, поэтому ниже ему будет уделено основное внимание. Очевидно, различие между сценариями связано с характером смачивания поверхности и размерами ядра. В свою очередь характер

смачивания поверхности ядра определяется поверхностными силами на границах твердое тело – пар, твердое тело – жидкость и жидкость – пар. Выявление условий реализации указанных сценариев и установление роли в нуклеации поверхностных сил является главной задачей термодинамики гетерогенной нуклеации на макроскопических смачиваемых ядрах и будет обсуждаться в последующих разделах.

6.1. Расклинивающее давление и работа смачивания нерастворимого ядра

В термодинамическом описании тонкой пленки конденсата на смачиваемом макроскопическом нерастворимом ядре конденсации важную роль играет взаимовлияние поверхностных слоев на противоположных сторонах пленки. Следуя [31, 70, 71], будем говорить об этом взаимовлиянии как о перекрытии поверхностных слоев капли между ядром конденсации и паром.

Как показано в [31], эффект перекрытия поверхностных слоев тонкой пленки в термодинамике нуклеации может быть описан с помощью понятий о расклинивающем давлении [72, 73] и зависящей от размера капли работе смачивания ядра в капле.

Итак, пусть в центре зарождающейся капли радиуса R находится смачиваемое нерастворимое, несжимаемое и незаряженное ядро радиуса R_n (см. рис. 1). Наряду с R будем использовать в качестве переменной описания состояния капли величину v, определяемую соотношением (2.2) и представляющую число молекул конденсата, которое было бы в капле, если бы она вовсе не содержала ядра конденсации. Будем понимать под v_n число молекул конденсата, которое приходится на объем ядра:

$$v_n = \frac{4\pi R_n^3}{3v_\alpha} \,. \tag{6.1}$$

Очевидно, разность $v - v_n$ представляет истинное число молекул конденсата в капле. Разность $R - R_n$ определяет толщину h пленки (то, что обозначение h используется здесь в другом смысле по сравнению с разделами 3, 5, а в дальнейшем и с разделом 7, не будет, надеемся, приводить к недоразумению).

Обозначая расклинивающее давление тонкой пленки толщины h через $\Pi(h)$, можем представить безразмерный химический потенциал b_v конденсата в капле как [74, 31]

$$b_v = \frac{2}{3}\, av^{-1/3} - \frac{v_\alpha \Pi(h)}{k_\mathrm{B}T} \,. \tag{6.2}$$

Для устойчивых пленок изотерма $\Pi(h) > 0$, и согласно (6.2) расклинивающее давление снижает химический потенциал конденсата, а капиллярное давление его, наоборот, повышает. Как следствие качественное поведение зависимости b_v от v, даваемое соотношением (6.2), соответствует рис. 2.

Учтем теперь, что безразмерная работа F образования капли радиуса R на макроскопическом нерастворимом смачиваемом ядре радиуса R_n может быть ввиду (2.2) и (6.1) записана как [31]

$$F = av^{2/3} - b(v - v_n) + f, \tag{6.3}$$

где f — зависящая от размера капли работа смачивания ядра, выраженная в единицах $k_\mathrm{B}T$. Принимая во внимание связь работы образования капли с химическим потенциалом и интегрируя соотношение (2.22) при граничном условии

$$F\Big|_{v=v_n} = 0 \tag{6.4}$$

с учетом (2.2) и (6.1), находим соотношение, устанавливающее связь работы смачивания и расклинивающего давления [31]:

$$f = -\frac{4\pi}{k_\mathrm{B}T}\int_{R_n}^{R} \widetilde{R}^2 \Pi(\widetilde{R} - R_n)\,\mathrm{d}\widetilde{R} - av_n^{2/3} \,. \tag{6.5}$$

Как следует из (6.5), при $R \to \infty$ будет $f \to f_*$, где

$$f_* = -\frac{4\pi}{k_\mathrm{B}T}\int_{R_n}^{\infty} \widetilde{R}^2 \Pi(\widetilde{R} - R_n)\,\mathrm{d}\widetilde{R} - av_n^{2/3} \,. \tag{6.6}$$

С другой стороны, при $R \to \infty$ для работы смачивания ядра в объемной жидкости справедлива формула Дюпре

$$f_* = \frac{4\pi R_n^2(\sigma_{\gamma\alpha} - \sigma_{\gamma\beta})}{k_\mathrm{B}T} \,, \tag{6.7}$$

где $\sigma_{\gamma\alpha}$ и $\sigma_{\gamma\beta}$ — поверхностные натяжения на границах ядро – конденсат и ядро – пар соответственно. Сопоставляя (6.6) с (6.7), учитывая (6.1) и определение (2.29), заключаем, что

$$\frac{1}{R_n^2}\int_{R_n}^{\infty} \widetilde{R}^2 \Pi(\widetilde{R} - R_n)\,\mathrm{d}\widetilde{R} = \sigma_{\gamma\beta} - \sigma_{\gamma\alpha} - \gamma \,. \tag{6.8}$$

Величину

$$S \equiv \sigma_{\gamma\beta} - \sigma_{\gamma\alpha} - \gamma \tag{6.9}$$

называют *коэффициентом растекания*. Для случая полного смачивания, когда пленка полностью равномерно покрывает подложку, $S > 0$. Необходимо отметить, что поскольку в определение этой величины входит неравновесное значение поверхностного натяжения $\sigma_{\gamma\beta}$ для поверхности ядра без адсорбированных молекул пара, определенный таким образом коэффициент растекания является неравновесным. Поэтому он может быть как отрицательным, так и положительным, в отличие от равновесного коэффициента растекания $S_\mathrm{e} \equiv \sigma_{\gamma\beta}^{(\mathrm{e})} - \sigma_{\gamma\alpha} - \gamma$, определенного при равновесном поверхностном натяжении $\sigma_{\gamma\beta}^{(\mathrm{e})}$, отвечающем поверхности ядра с равновесным адсорбционным слоем. Для равновесного коэффициента растекания всегда имеет место $S_\mathrm{e} \leqslant 0$ [75].

Как следует из соотношений (6.2), (6.3) и (6.5), конденсация на смачиваемых нерастворимых ядрах дает пример ситуации, когда построение термодинамики можно начинать как с нахождения выражения для химического потенциала конденсата в капле (а именно с нахождения вклада в химический потенциал от расклинивающего давления), так и с задания явного выражения для зависимости работы образования капли (а именно работы смачивания ядра) от толщины конденсирующейся на ядре пленки.

6.2. Образование равномерной по толщине пленки и условия на коэффициент растекания конденсата и размер ядра конденсации

В зависимости от условий смачиваемости поверхности, а также от размера ядра конденсационная пленка может

быть равномерной по толщине [14, 31, 76], а может и расслаиваться на тонкую смачивающую пленку и каплю-линзочку, сидящую на ней [5, 12, 76]. Изотерма расклинивающего давления, разумеется, полностью определяет не только условия смачиваемости, но и точный профиль толщины пленки [72, 77–79]. Однако вся изотерма расклинивающего давления плохо поддается измерению, теоретическое же ее описание довольно сложно, так как поверхностные силы определяются многими факторами, существенными на разных интервалах толщин [72]. В то же время при обсуждении условий зарождения капель в виде равномерных пленок при $S > 0$ знание всей изотермы расклинивающего давления в теории гетерогенной нуклеации и не требуется. Во многих случаях для оценки условий образования равномерной по толщине пленки важно знать лишь начальный на оси h участок изотермы $\Pi(h)$ расклинивающего давления.

Для достаточно тонкой пленки изотерма расклинивающего давления определяется адсорбционными свойствами поверхности. Для адсорбционных плоских пленок зависимость адсорбции Γ от концентрации n молекул пара в области начального участка изотермы адсорбции может быть представлена как [80]

$$\Gamma = K_\Gamma n^{1/w}, \tag{6.10}$$

где K_Γ — некоторая постоянная, зависящая от вещества ядра и адсорбата, которую можно определить из эксперимента; параметр w равен 1 для энергетически однородной адсорбирующей поверхности (изотерма Генри), а для энергетически неоднородной обычно не превышает 5 (изотерма Фрейндлиха).

Адсорбционная асимптотика расклинивающего давления $\Pi(h)$, соответствующая изотерме адсорбции (6.10), имеет вид [81, 82]

$$\Pi(h) = -\frac{wk_\mathrm{B}T}{v_\alpha} \ln \frac{h}{l_\mathrm{A}}, \tag{6.11}$$

где $l_\mathrm{A} \equiv K_\Gamma v_\alpha n_\infty^{1/w}$ — некоторая характерная толщина адсорбционной пленки. Несмотря на знак минус в правой части (6.11), все же будет $\Pi(h) > 0$, поскольку асимптотика (6.11) верна при $h < l_\mathrm{A}$, где логарифм отрицателен.

Подставляя (6.11) в (6.5), находим выражение для адсорбционной асимптотики работы смачивания ядра при $h \ll R_n$

$$f(h) = -\frac{4\pi R_n^2 wh}{v_\alpha}\left(1 - \ln\frac{h}{l_\mathrm{A}}\right) - av_n^{2/3}. \tag{6.12}$$

Такая асимптотика работы смачивания справедлива в области очень тонких пленок толщиной в несколько ангстрем, в то время как для более толстых пленок (толщиной в десяток ангстрем и более) справедлива экспоненциальная асимптотика работы смачивания, обусловленная структурными силами [72, 73, 31]:

$$f(h) = f_*\left[1 - C\exp\left(-\frac{h}{l}\right)\right], \tag{6.13}$$

где l — параметр, имеющий смысл корреляционной длины в образующейся вокруг ядра жидкой пленке; C — положительная постоянная. Соотношение (6.13) предполагает монотонное достижение предельного значения работы смачивания f_*. Как следует из (6.5), (6.8) и (6.9), при этом $\Pi(h) \geqslant 0$ и $S > 0$. Применимость асимптотики (6.13) для искривленной поверхности ядра радиуса R_n требует выполнения условия

$$\frac{R_n}{l} \gg 1. \tag{6.14}$$

Неравенство (6.14) имеет, очевидно, смысл условия макроскопичности нерастворимых ядер.

Если считать, что экспоненциальная асимптотика (6.13) верна вплоть до самых малых толщин пленки, как это делалось в [31], то можно сформулировать необходимое условие существования максимума на кривой химического потенциала конденсата в зародыше. Действительно, как следует из (6.5) и (6.13), производная $\Pi'(h)$ расклинивающего давления по толщине пленки при учете (6.14) равна

$$\Pi'(h) = \frac{k_\mathrm{B}T}{4\pi R^2}\frac{f_* C}{l^2}\exp\left(-\frac{h}{l}\right). \tag{6.15}$$

Ввиду (6.2), (2.2), (6.15) и (6.7) уравнение (2.25) может быть записано как уравнение на радиус R_0:

$$\frac{2\gamma}{R_n^2} = \frac{(\sigma_{\gamma\beta} - \sigma_{\gamma\alpha})C}{l^2}\exp\left(-\frac{R_0 - R_n}{l}\right). \tag{6.16}$$

Постоянная C может быть определена с помощью условия (6.4) как

$$C = \frac{S}{\sigma_{\gamma\beta} - \sigma_{\gamma\alpha}}. \tag{6.17}$$

Подставляя (6.17) в (6.16), находим

$$R_0 = R_n + l\ln\frac{SR_n^2}{2\gamma l^2}. \tag{6.18}$$

Для того чтобы было $R_0 > R_n$, необходимо выполнение условия

$$S > \frac{2\gamma l^2}{R_n^2}, \tag{6.19}$$

которое может быть нарушено при достаточно малом, но все же положительном коэффициенте растекания S. Если это условие нарушено, то максимум химического потенциала не реализуется при физически значимых (положительных) значениях толщины пленки.

Условие (6.19) надо понимать как ограничение на применимость экспоненциальной асимптотики (6.13) работы смачивания ядра при малых толщинах пленок, поскольку это условие связано с конечной величиной $\Pi'(h)$ для экспоненциальной асимптотики при $h \to 0$. Так как в действительности $\Pi'(h) \to -\infty$ при $h \to 0$, то уравнение на максимум химического потенциала конденсата в зародыше всегда имеет физически значимый корень.

Будем поэтому считать, что существует толщина h_p такая, что при $h < h_\mathrm{p}$ работает адсорбционная аппроксимация (6.12), а при $h > h_\mathrm{p}$ — экспоненциальная аппро-

ксимация (6.13) работы смачивания с постоянной C', вообще говоря, отличной от постоянной C, определенной по (6.17). Требование, чтобы работа смачивания и ее производная обладали непрерывностью в точке h_p, приводит тогда с учетом (6.1) и (2.29) к системе уравнений

$$f_*\left[1-C'\exp\left(-\frac{h_\mathrm{p}}{l}\right)\right]=-\frac{4\pi R_n^2 w h_\mathrm{p}}{v_\alpha}\left(1-\ln\frac{h_\mathrm{p}}{l_\mathrm{A}}\right)-\frac{4\pi R_n^2}{k_\mathrm{B}T}\,\gamma\,,$$

$$f_*\,\frac{C'}{l}\exp\left(-\frac{h_\mathrm{p}}{l}\right)=\frac{4\pi R_n^2 w}{v_\alpha}\ln\frac{h_\mathrm{p}}{l_\mathrm{A}}\,. \qquad (6.20)$$

Неизвестными в этой системе уравнений являются толщина h_p, на которой производится сшивание, и постоянная C'. Используя второе уравнение, можно исключить постоянную C'. Тогда первое уравнение в (6.20) с учетом (6.7) и (6.9) будет иметь вид

$$(l+h_\mathrm{p})\ln\frac{h_\mathrm{p}}{l_\mathrm{A}}=h_\mathrm{p}-\frac{Sv_\alpha}{wk_\mathrm{B}T}\,. \qquad (6.21)$$

Учитывая, что аппроксимация (6.12) верна при $h<l_\mathrm{A}$, можно заключить, что физически корректные решения соответствуют отрицательным значениям левой части уравнения (6.21). Таким образом, возникает условие разрешимости системы (6.20) в виде

$$S>\frac{wk_\mathrm{B}Tl_\mathrm{A}}{v_\alpha}\,. \qquad (6.22)$$

Прокомментируем условие (6.22) следующим образом. Задавая поведение кривой $\Pi(h)$ при достаточно малых толщинах h адсорбционной асимптотикой (6.11), мы тем самым задаем значение интеграла $\int_0^h \Pi(\xi)\,\mathrm{d}\xi$ для малых значений h. В нашем случае этот интеграл положителен, так как аппроксимация (6.11) верна при $h<l_\mathrm{A}$, где подынтегральная функция положительна. С учетом (6.11) имеем

$$\int_0^{l_\mathrm{A}}\Pi(\xi)\,\mathrm{d}\xi>\frac{wk_\mathrm{B}Tl_\mathrm{A}}{v_\alpha}\,. \qquad (6.23)$$

Согласно (6.8) и (6.9) для устойчивой равномерной по толщине пленки в пределе плоской поверхности ядра ($R_n\to\infty$) должно выполняться

$$S>\int_0^{l_\mathrm{A}}\Pi(\xi)\,\mathrm{d}\xi\,. \qquad (6.24)$$

Отсюда, используя неравенство (6.23), получаем (6.22) как необходимое условие полного смачивания.

Обсудим теперь, какие ограничения налагает требование равномерности пленки по толщине на размер ядра конденсации. Для этого включим в рассмотрение и неравномерные по толщине пленки.

Уравнение профиля капли, выражающее свойство постоянства химического потенциала в пленке вдоль поверхности, имеет вид

$$P_\mathrm{L}-\Pi=\Delta P=\mathrm{const}\,, \qquad (6.25)$$

где P_L и Π — локальные значения капиллярного и расклинивающего давлений соответственно, ΔP — разность давлений в объемных жидкой и газовой фазах при заданном значении химического потенциала.

Предположим теперь, что образующийся при частичном смачивании профиль неравномерной по толщине капли на нерастворимом ядре имеет вид линзочки, находящейся в контакте с тонкой обволакивающей ядро пленкой. В верхней части при $h=H$ эта линзочка почти сферическая и имеет некоторый радиус кривизны R_d, в нижней же части этой линзочки находится переходная зона к равномерной тонкой пленке толщины h_e. Тогда из (6.25) находим

$$\frac{2\gamma}{R_\mathrm{d}}-\frac{2\gamma}{R_n+h_\mathrm{e}}=\Pi(H)-\Pi(h_\mathrm{e})\,. \qquad (6.26)$$

Отсюда сразу видно, что монотонно убывающая $\Pi(h)$ не может удовлетворять уравнению (6.26). Рассматривая при $R_n\to\infty$ предельный случай плоской подложки, заключаем, что для образования капли-линзочки в таком случае необходимо, чтобы кривая $\Pi(h)$ имела отрицательный участок. Типичный вид изотермы расклинивающего давления в случае частичного смачивания приведен на рис. 6.

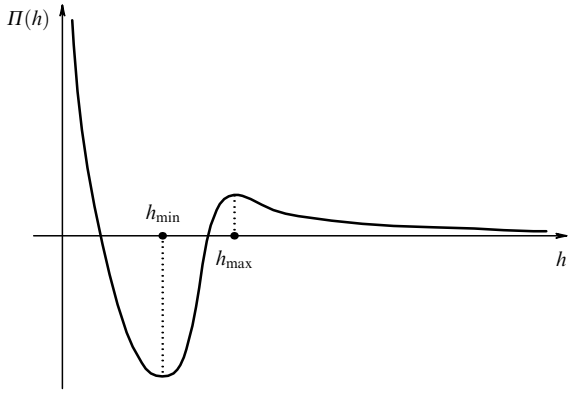


Рис. 6. Типичная изотерма расклинивающего давления $\Pi(h)$ для случая частичного смачивания.

Если толщина пленки h настолько мала, что попадает на начальную ветвь изотермы расклинивающего давления, причем $\Pi(h)>\Pi(h_{\max})$, то такая пленка не может расслоиться на еще более тонкую пленку и каплю-линзочку, поскольку это противоречило бы уравнению (6.26). Если ядро настолько мало, что конденсирующаяся пленка, отвечающая максимуму химического потенциала, попадает в указанную область очень тонких пленок, расслоение может произойти только в процессе дальнейшего роста зародыша. При этом пороговое пересыщение пара, дающее условие безбарьерной нуклеации, определяется так же, как и в случае конденсации на полностью смачиваемых ядрах.

Согласно (2.25), (6.2), (2.2) и (2.29) толщина пленки h_0 для зародыша с максимальным значением химического потенциала конденсата будет определяться как

$$\Pi'(h_0)=-\frac{2\gamma}{(R_n+h_0)^2}\,. \qquad (6.27)$$

Считая производную $\Pi'(h)$ монотонно растущей на начальной ветви, запишем условие попадания критического зародыша в указанную область малых толщин пленки в виде

$$\Pi'(h_0)<\Pi'(h_1)\,,$$

где h_1 — наименьший корень уравнения $\Pi(h) = 0$, или в виде

$$\frac{2\gamma}{(R_n + h_0)^2} > -\Pi'(h_1)\,.$$

А это условие сводится к ограничению на R_n сверху:

$$R_n + h_0 < \sqrt{-\frac{2\gamma}{\Pi'(h_1)}}\,. \tag{6.28}$$

Такого ограничения нет при выполнении условий (6.19) и (6.22) применимости экспоненциальной аппроксимации (6.13) для полностью смачивающих ядро пленок.

По данным Дерягина и Зорина [73], для пленок воды на кварце $h_1 \approx 70$ Å, $\Pi'(h_1) \approx -7 \times 10^{13}$ дин см$^{-2}$. Полагая $\gamma = 70$ дин см$^{-1}$, находим тогда $R_n + h_0 < 140$ Å. Поскольку $h_0 \lesssim h_1$, это соответствует очень малым ядрам, почти выходящим за условия применимости расклинивающего давления для описания свойств тонких пленок на ядрах.

Обозначим через $\Delta\Pi$ разность между значениями расклинивающего давления в максимуме и минимуме. Для изотермы на рис. 6 это означает $\Delta\Pi = \Pi(h_{\max}) - \Pi(h_{\min})$. Поскольку $\Pi(H) - \Pi(h_e) \leqslant \Delta\Pi$, можно, используя (6.26) и считая $h_e \ll R_n$, записать следующее неравенство:

$$\frac{R_n}{R_d} - 1 \leqslant \frac{R_n\,\Delta\Pi}{2\gamma}\,. \tag{6.29}$$

Проанализируем это неравенство. Если размер капли-линзочки достаточно велик, она может покрывать значительную часть ядра. В ситуации, когда радиус капли-линзочки R_d превосходит радиус ядра R_n, капля растекается по всему ядру, и пленка оказывается равномерной по толщине. По-видимому, об этой ситуации можно говорить как о ситуации, когда капиллярное давление подавляет тонкую структуру расклинивающего давления. В ситуации же, когда $R_d \ll R_n$, из (6.29) имеем $R_d \gtrsim 2\gamma/\Delta\Pi$ и соответственно $R_n \gg 2\gamma/\Delta\Pi$. Согласно [73] для пленок воды на кварце $\Delta\Pi \approx \approx 5 \times 10^3$ дин см$^{-2}$. Полагая $\gamma = 70$ дин см$^{-1}$, находим $\gamma/\Delta\Pi \approx 10^{-2}$ см, и неравенство $R_n \gg 2\gamma/\Delta\Pi$ эквивалентно $R_n \gg 10^{-2}$ см.

В соответствии со сказанным выше о ситуации, когда радиус R_d превосходит R_n, приходим к неравенству

$$R_n \lesssim \frac{2\gamma}{\Delta\Pi} \tag{6.30}$$

как условию того, что жидкая пленка будет растекаться по ядру равномерно. Заметим, что чем больше $\Delta\Pi$, т.е. чем глубже минимум у $\Pi(h)$ (чем больше краевой угол), тем меньше диапазон размеров ядер, удовлетворяющих условию (6.30).

Итак, подведем итоги. При выполнении условий (6.19) и (6.22) на начальное значение коэффициента растекания существует диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации может быть использована экспоненциальная аппроксимация (6.13) работы смачивания ядра. При нарушении условия (6.19) в расчетах может быть использована адсорбционная асимптотика (6.12) работы смачивания ядра. При нарушении условия (6.22) диапазон размеров ядер конденсации, в котором в теории нуклеации равномерных по толщине пленок работают адсорбционная и экспоненциальная асимптотики для расклинивающего давления, существенно ограничен условием (6.28). Тем не менее процесс гетерогенной нуклеации через образование равномерных пленок на ядрах остается возможным во всем интервале размеров ядер, удовлетворяющих условию (6.30) (даже и в случае веществ с конечными краевыми углами смачивания).

6.3. Термодинамические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах в предпороговой области метастабильности пара

Будем теперь считать, что либо условия (6.19) и (6.22), либо условия (6.28) или (6.30) выполнены. Тогда химический потенциал жидкости, сконденсированной на нерастворимом смачиваемом ядре в капле, описывается формулой (6.2) и обладает максимумом в зависимости от размера капли. Для связи между координатами этого максимума в переменных R и v согласно (2.2) имеем

$$v_0 = \frac{4\pi R_0^3}{3v_\alpha}\,. \tag{6.31}$$

Вследствие (6.2) и обычно выполняющегося условия

$$\frac{v_\alpha \Pi(h_0)}{k_B T} \ll \frac{2a}{3v_0^{1/3}} \tag{6.32}$$

имеем для порогового значения b_{th} химического потенциала пара, выше которого зарождение капель на ядрах конденсации происходит уже безбарьерно,

$$b_{th} = \frac{2a}{3v_0^{1/3}}\,. \tag{6.33}$$

Предполагая, что

$$v_0^{1/3} \gg \frac{2a}{3}\,, \tag{6.34}$$

из (6.33) получаем $b_{th} \ll 1$. С учетом (2.21) согласно (6.33) тогда получаем для порогового пересыщения ζ_{th} пара

$$\zeta_{th} = \frac{2a}{3v_0^{1/3}}\,. \tag{6.35}$$

Как и в разделе 4.2, будем по (4.10) задавать пересыщение пара ζ его отклонением ε от порогового значения ζ_{th}. В допороговой области метастабильности пара $0 < \zeta < \zeta_{th}$ будет $0 < \varepsilon < 1$.

Введем величину p_0 по формуле

$$p_0 \equiv \frac{3^9}{2^3}\frac{v_0^7}{a^3}\left(\left|\frac{\partial^2 b_v}{\partial v^2}\right|_0\right)^3. \tag{6.36}$$

Используя (6.33) и (6.36) в общих соотношениях (4.13)–(4.15), получим

$$v_e = v_0\left(1 - 2^{1/2} 3\, p_0^{-1/6}\varepsilon^{1/2}\right), \qquad v_c = v_0\left(1 + 2^{1/2} 3\, p_0^{-1/6}\varepsilon^{1/2}\right), \tag{6.37}$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c = 2^{-1/4}\, 3 a^{-1/2} v_0^{2/3} p_0^{-1/12}\varepsilon^{-1/4}\,, \tag{6.38}$$

$$\Delta F = \frac{2^{7/2}}{3}\, a v_0^{2/3} p_0^{-1/6}\varepsilon^{3/2}\,. \tag{6.39}$$

Из (6.39) имеем в предпороговой области (4.23) метастабильности пара

$$\varepsilon^{1/2} \approx a^{-1/3} v_0^{-2/9} p_0^{1/18}, \tag{6.40}$$

где учтено, что диапазон изменения величины $(\Delta F)^{1/3}$ значительно у́же диапазона изменения величины ΔF, и соответственно приближенно положено

$$\left(\frac{3\Delta F}{2^{7/2}}\right)^{1/3} \approx 1.$$

Уточнение соотношения (6.40), определяющего характерную в области (4.23) величину $\varepsilon^{1/2}$, будет дано в разделе 7.1.

Согласно (6.38) и (6.40) имеем

$$\Delta v_e = \Delta v_c \approx 2^{-1/4}\, 3 a^{-1/3} v_0^{7/9} p_0^{-1/9}. \tag{6.41}$$

Из (4.23) следует соблюдение неравенства (2.18) и неравенства (4.22), которое совместно с установленным в разделе 4.2 равенством (4.21), не зависящим от конкретной природы макроскопического ядра конденсации, обеспечивает соблюдение условий (2.17) применимости квадратичных аппроксимаций для работы образования околоравновесных и околокритических капель.

Из (6.2), (6.5), (6.7), (6.17), (6.31) и (6.36) имеем при экспоненциальной аппроксимации (6.13) работы смачивания ядра

$$p_0 = \frac{v_0}{k}, \tag{6.42}$$

где k определяется с помощью равенства

$$k \equiv \frac{4\pi l^3}{3 v_\alpha}. \tag{6.43}$$

При не слишком большом значении логарифма в (6.18) и выполнении условия (6.14) макроскопичности ядра будет

$$R_0 \approx R_n, \tag{6.44}$$

что соблюдается с хорошей точностью даже и без предположения об экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра. Из (6.31) и (6.44) видно, что v_0 приблизительно равно числу молекул жидкости в объеме, равном объему ядра.

Согласно (6.31), (6.42) – (6.44) имеем

$$p_0 \approx \left(\frac{R_n}{l}\right)^3, \tag{6.45}$$

что позволяет по данным о R_n и l находить p_0 при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра. Из (6.45) и условия (6.14) макроскопичности ядра следует

$$p_0^{1/3} \gg 1. \tag{6.46}$$

Сильное неравенство (6.46) справедливо и без предположения об экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра.

Представив (6.40) и (6.41) с помощью (6.31), (6.44) и (6.45) как

$$\varepsilon^{1/2} \approx \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/9} a^{-1/3} \left(\frac{v_\alpha^{1/3}}{l}\right)^{2/3} \left(\frac{l}{R_n}\right)^{1/2}, \tag{6.47}$$

$$\Delta v_e = \Delta v_c \approx 2^{-1/4}\, 3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{7/9} a^{-1/3} \left(\frac{l}{v_\alpha^{1/3}}\right)^{7/3} \left(\frac{R_n}{l}\right)^2 \tag{6.48}$$

и учитывая характерные оценки $a \sim 10$ и $v_\alpha^{1/3}/l \sim 10^{-1}$, видим, что условие (6.14) макроскопичности ядра обеспечивает также и неравенства (4.25) и (2.19).

Как следует из (6.2), (6.5), (6.7), (6.13), (6.17), (6.31), (6.37) и (6.45), для соблюдения условия (4.12) применимости параболической аппроксимации (4.11) в интервале $v_e \leqslant v \leqslant v_c$ при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра требуется, чтобы выполнялось неравенство

$$\frac{1}{3}\left(\frac{2\varepsilon R_n}{l}\right)^{1/2} \ll 1. \tag{6.49}$$

Учитывая (6.47) и характерные оценки $a \sim 10$ и $v_\alpha^{1/3}/l \sim 10^{-1}$, убеждаемся, что неравенство (6.49) действительно имеет место.

Из (6.37), (6.46) и (4.25) следует

$$v_e \approx v_0, \qquad v_c \approx v_0. \tag{6.50}$$

Очевидно, (4.25), (2.19) и (6.50) справедливы безотносительно к экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра.

Величины v_0 и p_0 примем за исходные параметры кинетической теории нуклеации. Связь величины v_0 с R_n легко устанавливается по (6.31) и (6.44). Связь же величины p_0 с l легко устанавливается затем по (6.45) при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра конденсации, однако в общем случае в соответствии с (6.36) нуждается в нахождении $|\partial^2 b_v/\partial v^2|_0$. Это может быть сделано как термодинамически с привлечением полной изотермы расклинивающего давления в тонких жидких пленках на соответствующей ядру поверхности, так и с помощью экспериментальных данных по кинетике нуклеации путем решения обратной задачи кинетики нуклеации.

Выбор величин v_0 и p_0 за исходные параметры кинетической теории нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах позволит в разделе 7 развить эту теорию в виде, не ограниченном тем, будет ли справедлива экспоненциальная аппроксимация работы смачивания ядра.

7. Кинетика нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах

Перейдем к рассмотрению кинетики нуклеации капель в виде жидких пленок на нерастворимых смачиваемых ядрах. Механизмы образования пленок на поздней стадии нуклеации (стадии оствальдовского созревания) были описаны в [83, 84]. Особенности конденсации островковых пленок в многокомпонентных системах были проанализированы в [84, 85]. Кинетика конденсации при мгновенном создании пересыщения пара на нерастворимых заряженных ядрах была построена в [40, 86 – 94], а при постепенном создании пересыщения — в

[35 – 39, 95, 96]. В основу же последующих разделов 7.1 – 7.5 положим результаты исследования кинетики нуклеации сплошных пленок на нерастворимых макроскопических смачиваемых ядрах, полученные в [41, 97]. Рассмотрение стадии нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах будет проведено с помощью того же подхода, который был использован в разделах 5.1 – 5.5 применительно к растворимым ядрам.

7.1. Кинетические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах

При макроскопичности смачиваемых ядер независимо от их природы остается справедливым соотношение (5.1) для текущего значения пересыщения пара на стадии нуклеации, а ввиду (3.16) остается справедливым и выражение (5.2). Сохраняют свою силу и комментарии к (5.2).

Согласно (3.38) и равенству $\Delta v_e = \Delta v_c$ при параболической аппроксимации (4.11) химического потенциала конденсата имеем (безотносительно к режиму роста закритических капель и природе ядер конденсации) прежнее выражение (5.4).

Как и в разделе 5.1, обозначим через $\tilde{\varepsilon}$ значение при $\zeta = \Phi_*$ величины ε, введенной согласно (4.10). Для значения $\tilde{\varepsilon}$ имеем, таким образом, прежнее определение (5.6).

Используя термодинамическое соотношение (6.39) в (5.4) и учитывая (5.6), получим

$$\tilde{\varepsilon}^{1/2} \approx q a^{-1/3} v_0^{-2/9} p_0^{1/18} , \tag{7.1}$$

где

$$q = \begin{cases} \left[\dfrac{3}{2^{7/2}} \ln\left(\dfrac{\varkappa h}{6\pi \ln 2} \right) \right]^{1/3} & (h \gg 1) , \\ \left[\dfrac{3}{2^{7/2}} \ln\left(\dfrac{\varkappa}{6\pi \ln 2} \right) \right]^{1/3} & (h \ll 1) . \end{cases} \tag{7.2}$$

Согласно (7.2) величина q является (как и величина $\Delta F\big|_{\zeta=\Phi_*}$) функцией от безразмерных параметров $\varkappa$ и h. Эти параметры опять удобно выбрать за независимые, свободные параметры теории, совместимые, естественно, с условиями применимости теории и с используемыми в ней ограничениями $h \gg 1$ или $h \ll 1$. Для упрощения записи не будем указывать ограничения $h \gg 1$ или $h \ll 1$ в формулах.

Даваемое соотношением (7.1) уточнение соотношения (6.40), определяющего характерную для интервала (4.23), т.е. в предпороговой области метастабильности пара, величину $\varepsilon^{1/2}$, можно представить в прежнем виде (5.10), хотя величины $\tilde{\varepsilon}^{1/2}$, $\varepsilon^{1/2}$, q теперь и отличаются от тех, которые были в случае растворимых ядер. Как будет показано в разделах 7.3 и 7.4, в случае нерастворимых смачиваемых ядер остается справедливым приближенное равенство (5.11). Из него и из (5.10) следует, что наряду с (4.25) остается по-прежнему справедливым (5.12).

Подставляя (6.39) в (5.9) и используя (7.1), получим

$$\Gamma \approx 2^{5/2} q a^{2/3} v_0^{4/9} p_0^{-1/9} . \tag{7.3}$$

Из (3.35), (3.37) с учетом (4.8), (5.2), (6.38), (6.50) и (7.1) имеем

$$t_s \approx \frac{3}{2^{3/2}} \frac{\tau}{q\alpha} \frac{v_0^{8/9}}{a^{2/3} p_0^{2/9}} . \tag{7.4}$$

С помощью (3.3), (5.2) и (6.35) находим

$$t_* \approx \left(\frac{2}{3} \right)^{1/m} t_\infty \frac{a^{1/m}}{v_0^{1/(3m)}} . \tag{7.5}$$

Дальнейшее рассмотрение проведем сначала в случае свободномолекулярного роста закритических капель. Используя (5.2), (6.35) и (7.3) в (3.10), (3.11), находим

$$c \approx 2^{3/2} 3 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/m} \frac{qm\tau}{\alpha t_\infty} \frac{v_0^{(7m+3)/(9m)}}{a^{(m+3)/(3m)} p_0^{1/9}} , \tag{7.6}$$

$$h \approx \frac{1}{12} \left(\frac{2}{3} \right)^{3/m} \frac{\eta(-\infty)}{q^2 n_\infty} \left(\frac{\alpha t_\infty}{m\tau} \right)^3 \frac{a^{(2m+9)/(3m)} p_0^{2/9}}{v_0^{(14m+9)/(9m)}} . \tag{7.7}$$

Из (3.47) с учетом (4.8), (5.2), (6.35), (6.38), (6.50) и (7.1) следует

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_c} \approx \frac{a^{1/3}}{2^{1/2} q} \left(\frac{v_0}{p_0} \right)^{2/9} \frac{\Delta t}{t_s} . \tag{7.8}$$

Представив $(v_0/p_0)^{2/9}$ с помощью (6.42) и (6.43) как

$$\left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/9} \left(\frac{l}{v_\alpha^{1/3}} \right)^{2/3} ,$$

учитывая (5.11) и характерные оценки $a \sim 10$, $l/v_\alpha^{1/3} \sim 10$, видим, что коэффициент при множителе $\Delta t/t_s$ в (7.8) много больше единицы. Согласно (7.8) тогда условие (3.46) соблюдается с большим запасом при соблюдении условия (3.39).

Поскольку радиус R_c критической капли превышает радиус R_n ядра конденсации, то из соблюдения условия (3.46) следует, что на стадии нуклеации характерный радиус капель намного превышает радиус ядра R_n. На этой стадии, следовательно, определяемая равенством (2.2) величина ν совпадает с высокой точностью с истинным числом сконденсированных каплей молекул пара при наличии в капле нерастворимого ядра конденсации. Данное обстоятельство является весьма важным в кинетической теории нуклеации.

Формулы (3.12) – (3.14), (3.17), (3.22), (3.23) и (7.5) совместно с выражениями (5.2), (6.35), (7.6) и (7.7) дают все важнейшие кинетические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель.

Рассмотрим теперь случай диффузионного роста закритических капель. Используя (5.2), (6.35) и (7.3) в (3.28), (3.29), находим теперь

$$c \approx 2^{3/2} 3 \left(\frac{3}{2} \right)^{1/m} \frac{qm\tau_D}{t_\infty} \frac{v_0^{(7m+3)/(9m)}}{a^{(m+3)/(3m)} p_0^{1/9}} , \tag{7.9}$$

$$h \approx \frac{(3\pi)^{1/2}}{2^{11/4}} \left(\frac{2}{3} \right)^{3/(2m)} \frac{\eta(-\infty)}{q^{1/2} n_\infty} \left(\frac{t_\infty}{m\tau_D} \right)^{3/2} \frac{a^{(m+9)/(6m)} p_0^{1/18}}{v_0^{(7m+9)/(18m)}} . \tag{7.10}$$

Как отмечалось в разделе 3.4, условие (3.46) с большим запасом соблюдается в случае диффузионного роста закритических капель. Определяемая равенством (2.2) величина ν будет тогда на стадии нуклеации с весьма высокой точностью совпадать с истинным числом сконденсированных каплей молекул пара при наличии в капле

нерастворимого ядра. Важность этого в кинетической теории нуклеации уже отмечалась выше.

Формулы (3.12)–(3.14), (3.17), (3.23), (3.30) и (7.5) совместно с выражениями (5.2), (6.35), (7.9) и (7.10) дают все важнейшие кинетические характеристики нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при диффузионном росте закритических капель.

Сравнивая (3.22) и (7.6) соответственно с (3.30) и (7.9), видим, что выражение для времени Δt имеет одинаковый вид в случаях свободномолекулярного и диффузионного роста закритических капель. Аналогичное утверждение было сделано в разделе 5.1 применительно к нуклеации на растворимых ядрах.

7.2. Параметризация характерного времени создания метастабильного состояния пара

Из (3.22), (7.6) с учетом (5.2), (6.35), (7.4) получаем в случае свободномолекулярного роста закритических капель

$$\frac{\Delta t}{t_s} \approx \frac{1}{2}\left(\frac{2}{3}\right)^{1/m} \frac{\alpha t_\infty}{m\tau} \frac{a^{1/m} p_0^{1/3}}{v_0^{(4m+1)/(3m)}} . \tag{7.11}$$

Такое же равенство получаем из (3.30), (7.9) с учетом (5.2), (6.35), (7.4) и в случае диффузионного роста закритических капель. Разрешая равенство (7.11) относительно t_∞ с использованием определения (5.5), имеем

$$t_\infty \approx 2\left(\frac{3}{2}\right)^{1/m} \frac{\varkappa m\tau}{\alpha} \frac{v_0^{(4m+1)/(3m)}}{a^{1/m} p_0^{1/3}} , \tag{7.12}$$

что параметризует характерное время создания метастабильного состояния пара t_∞: выражает его через параметр $\varkappa$.

Непосредственно из определения (5.5) и соотношения (7.4) следует

$$\Delta t \approx \frac{3}{2^{3/2}} \frac{\varkappa\tau}{q\alpha} \frac{v_0^{8/9}}{a^{2/3} p_0^{2/9}} . \tag{7.13}$$

Дальнейшее рассмотрение проведем сначала в случае свободномолекулярного роста закритических капель. Подставляя (7.12) в (7.6) и (7.7), находим

$$c \approx 2^{1/3}\, 3\, \frac{q p_0^{2/9}}{\varkappa a^{1/3} v_0^{5/9}} , \tag{7.14}$$

$$h \approx \frac{2}{3} \frac{\eta(-\infty)}{q^2 n_\infty} \frac{\varkappa^3 a^{2/3} v_0^{22/9}}{p_0^{7/9}} . \tag{7.15}$$

Из (3.13), (3.17) с учетом (7.14) и (7.15) имеем

$$N \approx \frac{3}{2} \frac{q^2 n_\infty p_0^{7/9}}{\varkappa^3 a^{2/3} v_0^{22/9}} \qquad (h \gg 1) , \tag{7.16}$$

$$\Delta\rho \approx \frac{1}{2^{1/2}} \frac{\varkappa a^{1/3} v_0^{5/9}}{q p_0^{2/9}} . \tag{7.17}$$

Разрешая соотношение (7.15) относительно $\eta(-\infty)$, получим

$$\eta(-\infty) \approx \frac{3}{2} \frac{q^2 n_\infty h p_0^{7/9}}{\varkappa^3 a^{2/3} v_0^{22/9}} . \tag{7.18}$$

С помощью (3.14) и (7.18) находим

$$N \approx \frac{3}{2} \frac{q^2 n_\infty h p_0^{7/9}}{\varkappa^3 a^{2/3} v_0^{22/9}} \qquad (h \ll 1) . \tag{7.19}$$

Формулы (7.12) и (7.18) выражают время t_∞ и концентрацию $\eta(-\infty)$ через параметры $\varkappa$ и h. Формулы же (7.13), (7.16), (7.17) и (7.19) выражают кинетические характеристики нуклеации Δt, N и $\Delta\rho$ через параметры $\varkappa$ и h.

Рассмотрим теперь случай диффузионного роста закритических капель. Подставляя (7.12) в (7.9) и (7.10), находим

$$c \approx 2^{1/3}\, 3\, \frac{q\,\alpha\tau_D\, p_0^{2/9}}{\varkappa\tau a^{1/3} v_0^{5/9}} , \tag{7.20}$$

$$h \approx \frac{(3\pi)^{1/2}}{2^{5/4}} \frac{\eta(-\infty)}{q^{1/2} n_\infty} \left(\frac{\varkappa\tau}{\alpha\tau_D}\right)^{3/2} \frac{a^{1/6} v_0^{29/18}}{p_0^{4/9}} . \tag{7.21}$$

Из (3.13), (3.17) с учетом (7.20) и (7.21) имеем

$$N \approx \frac{2^{5/4}}{(3\pi)^{1/2}}\, q^{1/2} n_\infty \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{p_0^{4/9}}{a^{1/6} v_0^{29/18}} \qquad (h \gg 1) , \tag{7.22}$$

$$\Delta\rho \approx \frac{1}{2^{1/2}} \frac{\varkappa\tau a^{1/3} v_0^{5/9}}{q\alpha\tau_D\, p_0^{2/9}} . \tag{7.23}$$

Разрешая соотношение (7.21) относительно $\eta(-\infty)$, получим

$$\eta(-\infty) \approx \frac{2^{5/4}}{(3\pi)^{1/2}}\, q^{1/2} n_\infty h \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{p_0^{4/9}}{a^{1/6} v_0^{29/18}} . \tag{7.24}$$

С помощью (3.14) и (7.24) находим

$$N \approx \frac{2^{5/4}}{(3\pi)^{1/2}}\, q^{1/2} n_\infty h \left(\frac{\alpha\tau_D}{\varkappa\tau}\right)^{3/2} \frac{p_0^{4/9}}{a^{1/6} v_0^{29/18}} \qquad (h \ll 1) . \tag{7.25}$$

Формулы (7.12) и (7.24) выражают время t_∞ и концентрацию $\eta(-\infty)$ через параметры $\varkappa$ и h. Формулы же (7.13), (7.22), (7.23) и (7.25) выражают кинетические характеристики нуклеации Δt, N и $\Delta\rho$ через параметры $\varkappa$ и h.

Видим, что и при диффузионном росте закритических капель параметры $\varkappa$ и h позволили построить в аналитическом виде кинетическую теорию стадии нуклеации и тем самым оказались удобнее параметров t_∞ и $\eta(-\infty)$.

Как и в случае нуклеации на растворимых ядрах, преимущество параметров $\varkappa$ и h перед параметрами t_∞ и $\eta(-\infty)$ состоит еще и в следующем. Параметр $\varkappa$ позволяет по (5.36) непосредственно судить о соблюдении основного условия применимости кинетической теории (3.39), ответственного, в частности, и за соблюдение условий (3.40), (3.46), а параметр h позволяет непосредственно судить о соблюдении используемых в теории неравенств $h \gg 1$ или $h \ll 1$.

7.3. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при свободномолекулярном росте закритических капель

Метод расчета кинетических характеристик нуклеации остается тем же, что и в случае растворимых ядер

конденсации. Разумеется, применение метода к случаю нерастворимых смачиваемых ядер требует привлечения формул, свойственных именно этому случаю.

Согласно сказанному в разделе 7.2 считаем параметры $\varkappa$ и h свободными, однако ограниченными условием (5.36) и неравенствами $h \gg 1$ или $h \ll 1$. В рассматриваемом в этом разделе случае свободномолекулярного роста закритических капель существует еще и дополнительное ограничение, налагаемое условием (3.42). Раскроем это ограничение. Из (3.43) и (7.17) имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{1}{2^{1/2}q}\,\alpha(n_\infty + n_g)\,v_\alpha\,\frac{\varkappa a^{1/3}v_0^{5/9}}{p_0^{2/9}} \tag{7.26}$$

(в оценках не округляем численные множители, чтобы было легче следить за ними). Используя (7.26) в (3.42) с учетом (5.11), получаем

$$\varkappa \ll \frac{2^{1/2}}{\alpha(n_\infty + n_g)\,v_\alpha}\,\frac{p_0^{2/9}}{a^{1/3}v_0^{5/9}}\,. \tag{7.27}$$

Для совместимости (5.36) и (7.27) требуется выполнение неравенства

$$\frac{2^{1/2}}{\alpha(n_\infty + n_g)\,v_\alpha}\,\frac{p_0^{2/9}}{a^{1/3}v_0^{5/9}} \gg 1\,. \tag{7.28}$$

Если при заданных исходных параметрах теории в левой части неравенства (7.28) это неравенство соблюдается, то в областях изменения параметров $\varkappa$ и h, допускаемых ограничениями (5.36), (7.27) и $h \gg 1$ или $h \ll 1$, будут справедливы формулы (7.12), (7.13), (7.16)–(7.19). Эти формулы и положим в основу расчета.

Зададимся следующими значениями исходных параметров теории:

$$a = 10\,,\quad \alpha = 10^{-1}\,,\quad n_\infty = 10^{17}\ \text{см}^{-3},\quad n_g = 10^{19}\ \text{см}^{-3}\,,$$
$$v_\alpha = 10^{-23}\ \text{см}^3\,,\quad \tau = 5{,}4\times 10^{-7}\ \text{с}\,,\quad v_0^{1/3} = 90\,,$$
$$p_0 = 1{,}7\times 10^3\,,\quad m = 1\,. \tag{7.29}$$

Приведенные в (7.29) данные о значениях величин a, α, n_∞, n_g, v_α, τ и m те же, что и в (5.40). Реалистичность и представительность этих данных отмечалась в разделе 5.3. Значения для $v_0^{1/3}$ и p_0 удовлетворяют неравенствам (6.34) и (6.46). Значению для $v_0^{1/3}$ соответствует по (6.31) и (6.44) значение $R_n \approx 10^{-6}$ см. При экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра значению p_0 соответствует, согласно (6.45), значение $l \approx 10^{-7}$ см, которое вполне реалистично [73]. Значение $R_n \approx 10^{-6}$ см настолько велико, что условие макроскопичности ядра (6.14) уже соблюдается, однако в то же время настолько мало́, что даваемое соотношениями (6.31), (6.35) и (6.44) значение $\zeta_{th} \approx 7{,}4\times 10^{-2}$ порогового пересыщения пара еще может надежно контролироваться в эксперименте.

Проведем по предложенному методу расчеты, используя (7.29). Неравенство (7.28) при этом соблюдается. Из (5.36) и (7.27) имеем

$$1 \ll \varkappa \ll 2\times 10^2\,, \tag{7.30}$$

что определяет допускаемую область изменения параметра $\varkappa$.

Согласно (7.12), (7.5), (7.13) получаем

$$t_\infty \approx 7{,}7\times 10^2\varkappa\ \text{с}\,, \tag{7.31}$$

$$t_* \approx 5{,}8\times 10\,\varkappa\ \text{с}\,, \tag{7.32}$$

$$\Delta t \approx 3{,}8\times 10^{-2}q^{-1}\varkappa\ \text{с}\,. \tag{7.33}$$

Указываются единицы измерения размерных величин. Зависимость величины q от $\varkappa$ и h дается равенством (7.2). Моменты времени t_{on} и t_{off} могут быть легко найдены с помощью (3.23).

Наконец, из (7.16)–(7.19) имеем

$$N \approx \begin{cases} 4{,}9\times 10^4 q^2\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3} & (h \gg 1)\,,\\ 4{,}9\times 10^4 q^2 h\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3} & (h \ll 1)\,, \end{cases} \tag{7.34}$$

$$\Delta\rho \approx 5{,}3\times 10^2 q^{-1}\varkappa\,, \tag{7.35}$$

$$\eta(-\infty) \approx 4{,}9\times 10^4 q^2 h\varkappa^{-3}\ \text{см}^{-3}\,. \tag{7.36}$$

Для эксперимента более удобной, чем введенный равенствами (2.2) и (3.7) размер капли ρ, является ее радиус R. С помощью (5.49) и (7.35) получаем для ширины ΔR спектра размеров закритических капель на оси переменной R

$$\Delta R \approx 7\times 10^{-6}q^{-1}\varkappa\ \text{см}\,. \tag{7.37}$$

Выясним, в какой мере соблюдаются условия (3.40) и (5.11). В ситуации, в которой $h \gg 1$, из (5.4) и (7.2) видно, что во всей области (7.30) соблюдается (3.40), а также соблюдается и (5.11), если только неравенство $h \gg 1$ не оказывается слишком сильным. То, что неравенство $h \gg 1$ не может быть слишком сильным, следует из того, что с ростом параметра h растет по (7.36) также и концентрация $\eta(-\infty)$, которая, однако, обычно не превышает на практике, как уже отмечалось, значений порядка $10^5\ \text{см}^{-3}$.

В ситуации же, в которой $h \ll 1$, из (5.4) и (7.2) видно, что условия (3.40) и (5.11) соблюдаются лишь на пределе, причем только вблизи верхней границы области (7.30). Осуществление ситуации, в которой $h \ll 1$, фактически несовместимо, следовательно, с представлением о существовании значительного активационного барьера нуклеации. Это представление, однако, вступило бы в силу, если бы в (7.29) были понижены значения коэффициента α и плотности n_g и соответственно была бы согласно (7.27) повышена верхняя граница области (7.30).

7.4. Метод расчета кинетических характеристик нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах при диффузионном росте закритических капель

По-прежнему считаем параметры $\varkappa$ и h свободными, однако ограниченными условием (5.36) и неравенствами $h \gg 1$ или $h \ll 1$. В случае диффузионного роста закритических капель, рассматриваемом в данном разделе, существует еще и дополнительное ограничение, налагаемое условием (3.44). Раскроем это ограничение. Из (3.45) и (7.23) имеем

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{1}{2^{1/2}q}\,\frac{\varkappa\tau}{\tau_D}\,\frac{a^{1/3}v_0^{5/9}}{p_0^{2/9}}\,\alpha(n_\infty + n_g)^2 v_\alpha^2 \tag{7.38}$$

(в оценках не округляем численные множители, чтобы было легче следить за ними). Привлекая (5.52), предста-

вим (7.38) как

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_\lambda} \sim \frac{1}{2^{1/2}q}\,\alpha(n_\infty + n_g)\,v_\alpha\,\frac{\varkappa a^{1/3}v_0^{5/9}}{p_0^{2/9}}\,, \tag{7.39}$$

что внешне совпадает с (7.26) (хотя теперь величины ρ и ρ_λ определяются соотношениями (3.25) и (3.45), отличающимися от соотношений (3.7) и (3.43)). Используя (7.39) в (3.44) с учетом (5.11), получаем

$$\varkappa \gg \frac{2^{1/2}}{\alpha(n_\infty + n_g)\,v_\alpha}\,\frac{p_0^{2/9}}{a^{1/3}v_0^{5/9}}\,, \tag{7.40}$$

что противоположно ограничению (7.27), как противоположны и сами предельные случаи диффузионного и свободномолекулярного роста закритических капель.

В областях изменения параметров $\varkappa$ и h, допускаемых наиболее жестким из неравенств (5.36), (7.40), а также ограничениями $h \gg 1$ или $h \ll 1$, будут справедливы формулы (7.12), (7.13), (7.22)–(7.25). Эти формулы и положим в основу расчета.

Зададимся следующими значениями исходных параметров теории:

$$\begin{aligned} &a = 10\,, \quad \alpha = 1\,, \quad n_\infty = 10^{17}\ \text{см}^{-3}, \quad n_g = 10^{19}\ \text{см}^{-3},\\ &v_\alpha = 10^{-23}\ \text{см}^3\,, \quad \tau = 5{,}4\times 10^{-7}\ \text{с}\,, \quad D = 1\ \text{см}^2\ \text{с}^{-1}\,,\\ &\tau_D = 8{,}9\times 10^{-11}\ \text{с}\,, \quad v_0^{1/3} = 90\,, \quad p_0 = 1{,}7\times 10^3, \quad m = 1\,. \end{aligned} \tag{7.41}$$

Отличие приведенных в (7.41) данных от приведенных в (7.29) состоит лишь в том, что положено $\alpha = 1$ вместо $\alpha = 10^{-1}$. Это отличие является, однако, ответственным за переход от свободномолекулярного к диффузионному росту закритических капель. Возможность близости коэффициента α к единице вполне допустима, как это было пояснено в разделе 5.4. Приведенное в (7.41) для D значение (такое же, как и в (5.55)) вполне реалистично. Ради полноты сведений время τ_D включено в число исходных параметров, хотя оно является по (3.27) функцией от n_∞, v_α и D. Приведенное для τ_D значение (такое же, как и (5.55)) найдено с помощью (3.27).

Проведем по предложенному методу расчеты, используя (7.41). Наиболее жестким из (5.36) и (7.40) оказывается при этом неравенство (7.40), согласно которому будет

$$\varkappa \gg 2\times 10\,, \tag{7.42}$$

что определяет допустимую область изменения параметра $\varkappa$.

Согласно (7.12), (7.5), (7.13) получаем

$$t_\infty \approx 7{,}7\times 10\,\varkappa\ \text{с}\,, \tag{7.43}$$

$$t_* \approx 5{,}8\,\varkappa\ \text{с}\,, \tag{7.44}$$

$$\Delta t \approx 3{,}8\times 10^{-3}q^{-1}\varkappa\ \text{с}\,. \tag{7.45}$$

Указываются единицы измерения размерных величин. Зависимость величины q от $\varkappa$ и h дается равенством (7.2). Моменты времени t_{on} и t_{off} могут быть легко найдены с помощью (3.23).

Наконец, из (7.22)–(7.25) имеем

$$N \approx \begin{cases} 1{,}1\times 10^3 q^{1/2}\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3} & (h \gg 1)\,,\\ 1{,}1\times 10^3 q^{1/2}h\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3} & (h \ll 1)\,, \end{cases} \tag{7.46}$$

$$\Delta\rho \approx 3{,}2\times 10^6 q^{-1}\varkappa\,, \tag{7.47}$$

$$\eta(-\infty) \approx 1{,}1\times 10^3 q^{1/2}h\varkappa^{-3/2}\ \text{см}^{-3}\,. \tag{7.48}$$

Для эксперимента более удобной, чем введенный равенствами (2.2), (3.25) размер капли ρ, является площадь $A = 4\pi R^2$ ее поверхности. Из (5.64) и (7.47) получаем для ширины ΔA спектра размеров закритических капель на оси переменной A

$$\Delta A \approx 7\times 10^{-9}q^{-1}\varkappa\ \text{см}^2\,. \tag{7.49}$$

Выясним, в какой мере соблюдаются условия (3.40) и (5.11). В ситуации, в которой $h \gg 1$, из (5.4) и (7.2) видно, что во всей области (7.42) соблюдается (3.40), а также соблюдается (по крайней мере как оценка) и (5.11), если только неравенства (7.42) и $h \gg 1$ не оказываются слишком сильными. Если бы неравенство (7.42) было слишком сильным, т.е. параметр $\varkappa$ был бы слишком велик, то время t_* было бы по (7.44) очень большим, малоинтересным на практике. А если бы было слишком сильным неравенство $h \gg 1$, то по (7.48) была бы (при уже обоснованном не слишком большом параметре $\varkappa$) весьма велика концентрация $\eta(-\infty)$, которая, как уже отмечалось, не превышает обычно на практике значений порядка $10^5\ \text{см}^{-3}$.

В ситуации же, в которой $h \ll 1$, из (5.4) и (7.2) видно, что во всей области (7.42) соблюдается (3.40), а также соблюдается и (5.11), исключая лишь слишком большие значения параметра $\varkappa$ (соответствующие по (7.44) очень большому времени t_*).

Одинаковость физического обоснования условия (3.40) и соотношения (5.11) в разделах 5.3, 5.4 и в разделах 7.3, 7.4 дает подтверждение универсальности изложенного в этих разделах метода расчета кинетических характеристик нуклеации.

7.5. Учет полидисперсности нерастворимых смачиваемых ядер

В изложенной в разделах 7.1–7.4 кинетической теории предполагалось, что нерастворимые смачиваемые ядра конденсации одинаковы, т.е. монодисперсны. Покажем, как может быть учтена полидисперсность нерастворимых смачиваемых ядер.

Полидисперсность ядер требует учета распределения начальных концентраций ядер по их радиусу R_n. Примем вполне реалистичное предположение, что плотность этого распределения практически равна нулю при $R_n > \overline{R}_n$ и заметно отлична от нуля при $R_n < \overline{R}_n$, где $\overline{R}_n$ — радиус наибольших из практически встречающихся ядер. Как конкретно плотность распределения начальных концентраций ядер зависит от R_n при $R_n < \overline{R}_n$, будет несущественно для дальнейшего. Важно лишь, чтобы она зависела от R_n относительно слабо по сравнению с испытываемым ею "скачком" при переходе от значений $R_n < \overline{R}_n$ к значениям $R_n > \overline{R}_n$.

Имея в виду оценочный характер последующих рассуждений, будем использовать приближенное равенство (5.11), а также справедливое при экспоненциальной аппроксимации работы смачивания ядра соотношение

(6.42), уже не оговаривая это дополнительно. Из (4.10) и (6.40) получаем оценку для ширины $\Delta\zeta$ предпороговой области метастабильности пара на оси переменной ζ

$$\Delta\zeta \sim a^{-2/3} v_0^{-4/9} \left(\frac{v_0}{k}\right)^{1/9} \zeta_{\text{th}} . \tag{7.50}$$

С изменением радиуса R_n предпороговая область метастабильности пара, как видно из (4.10) и (4.25), перемещается вдоль оси переменной ζ примерно со скоростью $\partial\zeta_{\text{th}}/\partial R_n$. Эта скорость оценивается согласно (6.31), (6.35) и (6.44) соотношением

$$\frac{\partial\zeta_{\text{th}}}{\partial R_n} \sim -\frac{\zeta_{\text{th}}}{R_n} . \tag{7.51}$$

По мере создания метастабильного состояния пара его пересыщение ζ, очевидно, попадает в область, являющуюся предпороговой не только по отношению к ядрам, для которых $R_n \approx \overline{R}_n$, но и по отношению ко всем ядрам в интервале радиусов $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$, ширина которого ΔR_n удовлетворяет оценке

$$\Delta\zeta\Big|_{R_n \approx \overline{R}_n} \sim \left|\frac{\partial\zeta_{\text{th}}}{\partial R_n}\right|_{R_n \approx \overline{R}_n} \Delta R_n . \tag{7.52}$$

Все эти ядра и будут возможными центрами зарождения закритических капель.

Из (7.50) – (7.52) имеем

$$\frac{\Delta R_n}{\overline{R}_n} \sim a^{-2/3} v_0^{-4/9} \left(\frac{v_0}{k}\right)^{1/9} , \tag{7.53}$$

где ради простоты не указано, что v_0 относится к значению $\overline{R}_n$ радиуса ядра R_n. Соотношение (7.53) и оценивает ширину ΔR_n интервала $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$ радиусов R_n ядер, в котором фактически происходит зарождение закритических капель. Согласно (7.53) при макроскопичности ядер справедливо

$$\frac{\Delta R_n}{\overline{R}_n} \ll 1 . \tag{7.54}$$

Ширина интервала $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$, следовательно, относительно мала.

Поскольку главнейшей кинетической характеристикой нуклеации служит полное число зародившихся в ней закритических капель, то для возможности использования изложенной в разделах 7.1 – 7.4 кинетической теории нуклеации при полидисперсности нерастворимых смачиваемых ядер требуется соблюдение условия

$$\left|\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial R_n}\right|_{R_n \approx \overline{R}_n} \Delta R_n \ll 1 , \tag{7.55}$$

гарантирующего малость относительного изменения числа капель N с изменением R_n в интервале $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$.

Согласно (3.12) зависимость N от R_n наиболее сильна в случае $h \gg 1$. Тогда же эта зависимость оказывается предельно сильной из зависимостей всех кинетических характеристик нуклеации от R_n. Условие (7.55) при $h \gg 1$ является, следовательно, критерием того, что полидисперсность ядер в интервале $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$ практически не сказывается на кинетических характеристиках нуклеации.

В случае когда на стадии эффективного зарождения закритических капель преобладает их свободномолекулярный рост, имеем при $h \gg 1$ из (3.13), (7.7) с учетом (6.31), (6.44)

$$\frac{\partial N}{\partial R_n} \sim \frac{4m+3}{m}\frac{N}{R_n} . \tag{7.56}$$

Используя (7.53) и (7.56), сведем условие (7.55) к неравенству

$$\frac{4m+3}{m}\, a^{-2/3} v_0^{-4/9} \left(\frac{v_0}{k}\right)^{1/9} \ll 1 \tag{7.57}$$

(не указано, что v_0 относится к значению $\overline{R}_n$ радиуса ядра R_n). При макроскопичности нерастворимых смачиваемых ядер конденсации неравенство (7.57) соблюдается, если параметр m не слишком мал.

В случае же когда на стадии эффективного зарождения закритических капель преобладает их диффузионный рост, имеем при $h \gg 1$ из (3.13), (7.10) с учетом (6.31), (6.44)

$$\frac{\partial N}{\partial R_n} \sim \frac{2m+3}{2m}\frac{N}{R_n} . \tag{7.58}$$

Используя (7.53) и (7.58), сведем условие (7.55) к неравенству

$$\frac{2m+3}{2m}\, a^{-2/3} v_0^{-4/9} \left(\frac{v_0}{k}\right)^{1/9} \ll 1 \tag{7.59}$$

(не указано, что v_0 относится к значению $\overline{R}_n$ радиуса ядра R_n). При макроскопичности нерастворимых смачиваемых ядер конденсации неравенство (7.59) соблюдается, если параметр m не слишком мал.

Итак, видим, что полидисперсность нерастворимых смачиваемых ядер конденсации может быть учтена в изложенной в разделах 7.1 – 7.4 кинетической теории. Нужно только во всех формулах этой теории понимать под R_n в согласии с (7.54) величину $\overline{R}_n$, а под $\eta(-\infty)$ понимать соответственно суммарную начальную концентрацию ядер конденсации, радиусы которых R_n лежат в интервале $\overline{R}_n - \Delta R_n < R_n < \overline{R}_n$, ответственном за зарождение закритических капель. Ширина ΔR_n этого интервала дается соотношением (7.53). Заметим, что с точностью до множителей $(4m+3)/m$ и $(2m+3)/(2m)$ неравенства (7.57) и (7.59) эквивалентны, как ясно из (7.53), неравенству (7.54).

Макроскопичность нерастворимых смачиваемых ядер конденсации, послужившая причиной их полидисперсности, обеспечила, таким образом, саму возможность учета полидисперсности нерастворимых смачиваемых ядер. Этот вывод был справедлив и в случае растворимых макроскопических ядер конденсации.

Построенная в разделах 7.1 – 7.4 кинетическая теория нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах, в которой величины v_0 и p_0 были приняты за исходные параметры, позволяет обобщить построенную в разделах 5.1 – 5.4 кинетическую теорию нуклеации на растворимых ядрах из поверхностно-инактивного вещества на случай ядер из поверхностно-активного вещества. Действительно, ввиду общих соотношений (4.13) – (4.15) для

этого достаточно лишь в формулах разделов 7.1 – 7.4 находить величины v_0, $b_{\rm th}$ и определяемую согласно (6.36) величину p_0 с помощью сформулированного в разделе 4.4 алгоритма расчетов термодинамических характеристик нуклеации в случае ядер из поверхностно-активного вещества.

8. Теория нуклеации на смачиваемых частично растворимых ядрах и ядрах смешанного состава

Рассмотренные в разделах 4 и 6 соотношения термодинамики гетерогенной нуклеации для конденсации на полностью растворимых и на смачиваемых в зарождающихся каплях нерастворимых макроскопических ядрах относятся к предельным физическим ситуациям. На практике могут реализоваться и следующие три промежуточные ситуации. В первой из них ядра могут состоять даже и из хорошо растворимого в конденсате вещества, однако размер ядер таков, что максимум химического потенциала конденсата достигается при неполном растворении ядра в каплях. Во второй ситуации ядра могут состоять из малорастворимого в конденсате вещества, однако даже незначительное количество этого вещества в растворе внутри капель будет заметно сказываться на их нуклеационных характеристиках. Наконец, в третьей ситуации ядра могут быть смешанного состава и содержать как растворимый, так и нерастворимый компоненты [13, 98 – 100]. Покажем, следуя [101 – 103] и опираясь на представленный в разделах 4 и 6 термодинамический подход, как может быть построено описание гетерогенной нуклеации в указанных выше промежуточных физических ситуациях. Для определенности всюду ниже в этом разделе будем предполагать, что растворимый компонент ядра является поверхностно-инактивным веществом, хотя все результаты легко обобщаются и на случай поверхностно-активного растворимого компонента.

8.1. Достаточное условие применимости теории при полном растворении ядра в капле

Сформулируем сначала достаточное условие применимости представленной в разделе 4 термодинамики нуклеации при полном растворении ядра в капле.

Рассмотрим случай однокомпонентного ядра, которое способно частично или полностью растворяться в конденсирующейся из пара жидкости. Независимо от того, какой режим обмена веществом (свободномолекулярный, диффузионный или промежуточный) осуществляется между каплей и паром, для скорости $\dot{\nu}$ изменения во времени числа молекул конденсата в капле справедливо условие $\dot{\nu} \gtrless 0$ при $b_\nu \gtrless b$. Пусть $b_{\rm th}$ есть пороговое значение химического потенциала пара при полном растворении ядер в каплях. Чтобы это значение гарантировало при всех значениях химического потенциала пара $b > b_{\rm th}$ соблюдение неравенства $\dot{\nu} > 0$ также и при неполном растворении ядра, нужно, чтобы при всех значениях ν, при которых ядро в капле растворено не полностью, было

$$b_\nu < b_{\rm th} \,. \tag{8.1}$$

Отвод вещества ядра по мере его растворения в капле с увеличением числа молекул ν конденсата приводит к неоднородности неравновесной концентрации вещества ядра в жидкой пленке между не успевшим еще раствориться остатком ядра и окружающей каплю парогазовой средой. Вместе с концентрацией неоднородным в жидкой пленке будет и химический потенциал конденсата b_ν (до достижения полного равновесия внутри капли). При этом материальный обмен капли с ее окружением будет определяться, естественно, значением b_ν на поверхности капли.

Допустим, что в результате поглощения каплей молекул пара произойдет увеличение химического потенциала b_ν на поверхности капли. Это вызовет увеличение испускания каплей молекул пара в окружающую ее среду, а значит, и ослабление неравенства $\dot{\nu} > 0$, т.е. замедление процесса конденсации. Это в свою очередь будет способствовать установлению внутреннего равновесия растворенного вещества ядра в капле и установлению адсорбционного равновесия на поверхности капли и равновесия с остатком ядра. При этом размер остатка ядра будет подстраиваться к обоим равновесиям [104]. Нарушению неравенства $\dot{\nu} > 0$ должна, таким образом, предшествовать почти равновесная ситуация, в которой концентрация x растворенного вещества ядра в капле практически однородна и совпадает с растворимостью остатка ядра. К этой растворимости и можно относить химический потенциал конденсата b_ν в условии (8.1). Если при этом условие (8.1) будет выполняться, то нарушения неравенства $\dot{\nu} > 0$ не произойдет.

Пусть x_n — растворимость ядра радиуса R_n. Она связана с равновесной концентрацией x_∞ вещества ядра в растворе на плоской подложке формулой Оствальда – Фрейндлиха

$$x_n = x_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R_n k_{\rm B} T}\right), \tag{8.2}$$

где γ_n — механическое поверхностное натяжение на границе ядро – раствор, v_n — молекулярный объем вещества ядра. Поскольку кривизна поверхности остатка ядра больше первоначальной кривизны поверхности ядра, то при неполном растворении ядра будет

$$x > x_n \,. \tag{8.3}$$

В области изменения переменной ν, в которой растворение ядра неполное, а концентрация раствора x может и не удовлетворять неравенству $x \ll 1$, уже нельзя считать, что радиус капли R пропорционален $\nu^{1/3}$, как это делалось в случае полного растворения ядра. Достаточным для дальнейшего в этом разделе послужит неравенство

$$R > R_n \,. \tag{8.4}$$

Неравенства (8.3) и (8.4) позволяют установить требуемое для выполнения условия (8.1) ограничение снизу на растворимость x_n, которое может рассматриваться как достаточное условие применимости термодинамики нуклеации при полном растворении ядра в капле.

В области неполного растворения ядра вклад в химический потенциал b_ν в капле дают не только капиллярное и осмотическое давления, но и расклинивающее давление. Примем во внимание, что вклад от расклинивающего давления отрицателен. Предполагая

справедливым приближение разбавленного раствора, при котором вклад в b_v от осмотического давления равен $-x$, учитывая неравенство (8.3) в оценке этого вклада и неравенство (8.4) в оценке вклада в b_v от капиллярного давления, имеем в области неполного растворения ядра неравенство

$$b_v < -x_n + \frac{2\gamma v_\alpha}{R_n k_\mathrm{B} T} . \tag{8.5}$$

Согласно (4.5), (8.2), (8.5) и (2.29) при

$$v_n = \frac{4\pi R_n^3}{3v_n} \tag{8.6}$$

достаточным для выполнения условия (8.1) будет

$$x_\infty > \frac{2\gamma v_\alpha}{R_n k_\mathrm{B} T} \exp\left(-\frac{2\gamma_n v_n}{R_n k_\mathrm{B} T}\right)\left[1 - \frac{2}{9}\left(\frac{6\gamma v_n}{R_n k_\mathrm{B} T}\right)^{1/2}\right], \tag{8.7}$$

что и налагает на растворимость x_∞ искомое ограничение снизу. Существенно, чтобы использованное при выводе (8.7) предположение о разбавленности раствора соблюдалось при концентрации раствора, задающей нижний предел ограничения на x_∞. Действительно, если это имеет место, то выполнение условия (8.1) гарантировано при концентрации раствора, задающей нижний предел ограничения на x_∞. Но тогда будет гарантировано выполнение условия (8.1) и при более высоких концентрациях раствора, при которых предположение о разбавленности уже несправедливо. Это является термодинамическим следствием устойчивости раствора: химический потенциал растворителя убывает с ростом концентрации раствора. Ограничение (8.7) не связано, таким образом, с тем, соблюдается или не соблюдается при всех концентрациях x_∞, удовлетворяющих (8.7), предположение о разбавленности раствора.

Чем больше размер ядра конденсации, тем меньше правая часть (8.7), задающая нижний предел ограничения на x_∞. При достаточно большом ядре конденсации приближение разбавленности раствора в капле неизбежно вступит в силу на нижнем пределе ограничения. И тогда вступит в силу само это ограничение. То, что (8.7) не учитывает расклинивающее давление жидкой пленки, хотя и принимает во внимание сам факт его ослабляющего влияния на ограничение растворимости, обеспечивает универсальный характер ограничения, не связанный с конкретными представлениями об изотермах расклинивающего давления и механизмах смачивания ядра конденсации.

Как следует из (4.3), (2.29) и (8.6), для того, чтобы концентрация v_n/v_0 раствора в капле при максимуме химического потенциала конденсата была мала, требуется выполнение условия

$$R_n \gtrsim \frac{2\gamma v_\alpha}{k_\mathrm{B} T}\left(\frac{v_n}{v_\alpha}\right)^{1/3} . \tag{8.8}$$

Выполнение неравенства (8.8), конкретизирующего условие (4.6) макроскопичности растворимых ядер, не обеспечивает, однако, применимости ограничения (8.7). Требуется (в соответствии со сказанным выше), чтобы концентрация, задающая нижний предел ограничения (8.7), была много меньше единицы. Как ясно из (8.7), для этого нужно, чтобы выполнялось

$$R_n \gg \frac{2\gamma v_\alpha}{k_\mathrm{B} T} . \tag{8.9}$$

Неравенство (8.9) определяет диапазон размеров ядер, для которых имеет место ограничение на растворимость (8.7) и соответственно выполнено достаточное условие применимости теории при полном растворении ядра в капле.

8.2. Максимум химического потенциала конденсата в капле при неполном растворении ядра

Рассмотрим теперь ситуацию, когда растворимость ядра мала и ограничение (8.7) может нарушаться при некоторых размерах ядер, удовлетворяющих (8.9).

Пусть v_n' — число молекул или ионов в нерастворившемся сферическом остатке ядра в капле, и пусть R_n' — радиус этого остатка. Имеем

$$v_n' = \frac{4\pi R_n'^3}{3v_n} . \tag{8.10}$$

Соответственно число v молекул конденсата в капле может быть представлено как

$$v = \frac{4\pi(R^3 - R_n'^3)}{3v_\alpha} . \tag{8.11}$$

Как и ранее, в случае разбавленного раствора вещества ядра будем считать величину v_α, поверхностное натяжение γ, а также параметры расклинивающего давления в образующейся вокруг ядра жидкой пленке такими же, как для чистого конденсата.

Ввиду (8.6), (8.10) и (8.11) относительная концентрация раствора в капле может быть записана как

$$x = \frac{v_\alpha}{v_n}\frac{R_n^3 - R_n'^3}{R^3 - R_n'^3} . \tag{8.12}$$

В предыдущем разделе было показано, что (по крайней мере при выяснении, когда конденсация начинает протекать безбарьерно при неполном растворении ядра) концентрацию раствора в капле можно считать одинаковой с равновесной концентрацией у поверхности остатка ядра. Записывая (8.2) для равновесия с остатком ядра и учитывая (8.12), тогда получаем

$$\frac{R_n^3 - R_n'^3}{R^3 - R_n'^3} = \frac{v_n}{v_\alpha} x_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R_n' k_\mathrm{B} T}\right) . \tag{8.13}$$

Это соотношение устанавливает связь радиуса R_n' остатка ядра с радиусом R капли. Величину R удобно в дальнейшем взять вместо v за переменную описания капли.

На начальной стадии растворения ядра химический потенциал конденсата в капле слагается из трех вкладов: вклада капиллярного давления, вклада осмотического давления и вклада расклинивающего давления. При разбавленности раствора в капле запишем аналогично (4.2) и (6.2)

$$b_R = -x + \frac{2\gamma v_\alpha}{R k_\mathrm{B} T} - \frac{v_\alpha \Pi}{k_\mathrm{B} T} . \tag{8.14}$$

Имея в виду прежде всего водные растворы и другие сильно структурированные жидкости, будем использо-

вать для расклинивающего давления пленки раствора аппроксимацию, вытекающую из экспоненциальной асимптотики (6.13) (по толщине пленки $h = R - R'_n$) работы смачивания ядра. Ниже убедимся, что в важном для теории интервале изменения радиуса капли R будет соблюдаться неравенство

$$R \gg h\,, \tag{8.15}$$

т.е. пленку можно считать плоской. В согласии с (6.5) и (6.13) тогда имеем

$$\Pi = K\exp\left(-\frac{h}{l}\right), \tag{8.16}$$

где параметры K и l можно рассматривать как эмпирические.

Качественная зависимость от R химического потенциала конденсата в капле b_R и вкладов в него от осмотического, капиллярного и расклинивающего давлений изображена на рис. 7 соответственно сплошной линией и штриховыми линиями *1*, *2* и *3*. Точка излома на сплошной линии и на штриховой линии *1* разделяет области неполного и полного растворения ядра в капле (в области полного растворения ядра вклад в b_R от расклинивающего давления отсутствует). Какой из двух изображенных условно на рис. 7 максимумов химического потенциала конденсата b_R окажется в действительности наибольшим, и составляет предмет обсуждения в этом разделе.

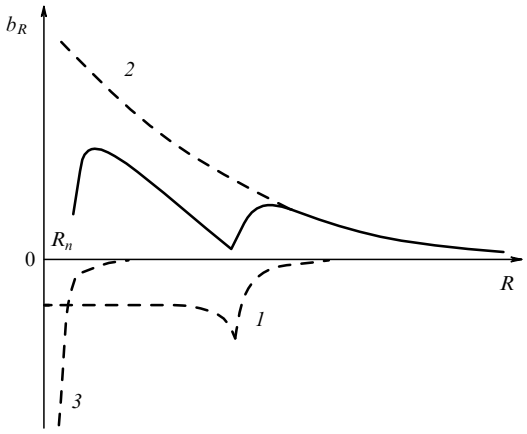


Рис. 7. Зависимость от радиуса капли R химического потенциала конденсата b_R (сплошная линия) и вкладов в него от осмотического давления (кривая *1*), капиллярного давления (кривая *2*) и расклинивающего давления (кривая *3*).

Раскрывая уравнение

$$\left(\frac{\partial b_R}{\partial R}\right)\bigg|_{R=R_0} = 0\,, \tag{8.17}$$

определяющее положение максимума химического потенциала на оси переменной R, с учетом (8.14), (8.12), (8.13) и (8.16) находим

$$\left\{\left[\frac{2x_\infty\gamma_n v_n}{R_n'^2}\exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R'_n k_\mathrm{B}T}\right) - \frac{v_\alpha K}{l}\exp\left(-\frac{h}{l}\right)\right]\frac{\partial R'_n}{\partial R} - \right.$$
$$\left. - \frac{2\gamma v_\alpha}{R^2} + \frac{v_\alpha K}{l}\exp\left(-\frac{h}{l}\right)\right\}\bigg|_{R=R_0} = 0\,. \tag{8.18}$$

Условие $x_n \ll 1$ малой растворимости ядра ввиду (8.2) может быть записано как

$$x_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R'_n k_\mathrm{B}T}\right) \ll 1\,. \tag{8.19}$$

Дифференцируя (8.13) по R и учитывая (8.19), получаем

$$\frac{\partial R'_n}{\partial R} = -x_\infty\,\frac{v_n R^2}{v_\alpha R_n'^2}\exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R'_n k_\mathrm{B}T}\right). \tag{8.20}$$

Принимая во внимание вытекающее из (8.15) приближенное равенство

$$R'_n \approx R\,, \tag{8.21}$$

приходим к неравенству

$$\left|\frac{\partial R'_n}{\partial R}\right| \ll 1\,. \tag{8.22}$$

Непосредственно из (8.13) и (8.19) видим, что с гораздо большей точностью, чем приближенное равенство (8.21), соблюдается приближенное равенство

$$R'_n \approx R_n\,. \tag{8.23}$$

Физической причиной этого является то, что при малой концентрации раствора толщина пленки и соответственно радиус капли определяются в основном поступлением в пленку вещества из пара, а не из ядра. Указанная причина позволяет понять и то, что влияние растворения ядра на изменение концентрации раствора будет проявляться весьма слабо.

Ввиду (8.22) слагаемое с производной $\partial R'_n/\partial R$ не играет сколько-нибудь заметной роли в уравнении (8.18). Пренебрегая этим слагаемым и учитывая (8.23), видим, что толщина пленки h_0 при максимуме химического потенциала конденсата в области неполного растворения ядра в капле определяется как

$$h_0 = l\ln\left(\frac{KR_n^2}{2l\gamma}\right). \tag{8.24}$$

Соотношение (8.24) показывает, что при наиболее интересных на практике столь больших радиусах $R_n \gg l$ ядер конденсации, при которых конденсация возможна при низких пересыщениях пара, имеем $R_n \gg h_0$. Это неравенство совместно с (8.21) и (8.22) оправдывает неравенство (8.15) в точке максимума химического потенциала конденсата, а значит, и в важной для теории окрестности этой точки. Кроме того, это неравенство оправдывает и использование формулы (8.2) Оствальда – Фрейндлиха, которая неприменима для очень малых ядер.

Для максимального значения b_{R_0} химического потенциала конденсата в области неполного растворения ядра в капле согласно (8.14), (8.24), (8.16), (8.12), (8.13), (8.21) и (8.23) находим

$$b_{R_0} = -x_\infty\exp\left(\frac{2\gamma_n v_n}{R_n k_\mathrm{B}T}\right) + \frac{2\gamma v_\alpha}{R_n k_\mathrm{B}T} - \frac{2\gamma v_\alpha l}{R_n^2 k_\mathrm{B}T}\,. \tag{8.25}$$

Итак, приходим к следующему заключению. Если растворимость x_∞ вещества макроскопического ядра

настолько мала, что неравенство (8.7) не выполняется, то наибольший максимум химического потенциала конденсата имеет на оси размеров капель R координату $R_n + h_0$ (см. (8.24)) в области неполного растворения ядра и определяется формулой (8.25). Соответственно и пороговое значение химического потенциала пара для безбарьерной нуклеации определяется правой частью (8.25). Барьерное зародышеобразование происходит в этом случае в предпороговой области метастабильности пара вблизи порогового значения b_{R_0}. Требуемые для кинетики барьерной конденсации величины v_e, v_c, Δv_e, Δv_c и ΔF легко могут быть найдены по формулам раздела 4.2 с помощью (8.14), (8.12), (8.16), (8.24) и (8.25). Кинетика нуклеации при постепенном создании метастабильного состояния пара будет описываться формулами разделов 7.1 – 7.4, где величина v_0 определяется для радиуса капли $R_0 = R_n + h_0$, $b_{\text{th}} = b_{R_0}$, величина p_0 находится по (6.36) и (8.14) с привлечением формул этого раздела. Если же неравенство (8.7) выполнено, то наибольший максимум химического потенциала конденсата имеет на оси размеров капель v координату v_0 (см. (4.3)) в области полного растворения ядра и определяется формулой (4.5). Правой частью (4.5) тогда определяется пороговое значение химического потенциала пара. Требуемые для кинетики барьерной конденсации величины в этом случае уже были найдены в разделе 4.2, а кинетика нуклеации при постепенном создании метастабильного состояния пара была описана в разделе 5.

8.3. Учет нерастворимого компонента ядра

В условиях земной атмосферы ядра конденсации наряду с растворимым компонентом часто содержат и нерастворимую часть. Это, в частности, довольно типично для ядер, содержащих ПАВ, образование которых происходит в результате фотохимических реакций в атмосфере на поверхности нерастворимых аэрозольных частиц [49, 50]. Учтем теперь роль, которую может играть в нуклеации нерастворимый компонент ядра.

Будем предполагать, что нерастворимый остаток ядра радиуса R_{nn} формируют v_{nn} молекул вещества с практически нулевой растворимостью в конденсате:

$$v_{nn} = \frac{4\pi}{3v_{nn}} R_{nn}^3 , \tag{8.26}$$

где v_{nn} — молекулярный объем в нерастворимом остатке ядра. Число молекул растворимого компонента ядра обозначим как v_{ns}. Если $v_{ns} \gg v_{nn}$, то, очевидно, можем полностью использовать результаты предыдущих разделов. Более интересен случай, когда $v_{ns} \lesssim v_{nn}$.

В предположении разбавленности раствора в капле в области полного растворения поверхностно-инактивного растворимого компонента ядра имеем

$$b_v = -\frac{v_{ns}}{v} + \frac{2\gamma v_\alpha}{Rk_B T} , \tag{8.27}$$

где связь между радиусом R капли и числом v молекул конденсата в капле задается соотношением (8.11) при $R_n' = R_{nn}$, а поверхностное натяжение капли γ практически совпадает с поверхностным натяжением капли из чистого растворителя. Координата R_0 максимума химического потенциала b_v на оси R определится с учетом (8.27), (2.25) и (2.29) из решения кубического уравнения

$$R_0\left(1 - \frac{R_{nn}^3}{R_0^3}\right) = 3\left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{v_{ns}}{2a}\right)^{1/2} . \tag{8.28}$$

При выполнении сильного неравенства

$$\frac{v_\alpha}{v_{nn}}\left(\frac{9v_{ns}}{2a}\right)^{3/2} \gg v_{nn} \tag{8.29}$$

имеем из (8.28) и (8.26) $R_0 \gg R_{nn}$. Для v_0 и $(b_v)_{\max}$ получаем при этом соответственно формулы (4.3) и (4.5), в которых, однако, заменяется v_n на v_{ns}. Нетрудно заметить, что сильное неравенство (8.29) совместимо с условием $v_{ns} \lesssim v_{nn}$, если v_{ns} удовлетворяет условию

$$v_{ns}^{1/2} \gg \frac{v_{nn}}{v_\alpha}\left(\frac{2a}{9}\right)^{3/2} . \tag{8.30}$$

При выполнении этого условия концентрация раствора v_{ns}/v в капле, соответствующей максимуму химического потенциала конденсата, будет много меньше единицы, как это и предполагалось при использовании (8.27) для нахождения максимума b_v.

Используя рассуждения раздела 8.1, можно показать, что достаточным условием применимости термодинамики нуклеации при полном растворении растворимого компонента ядра с начальным радиусом R_n в капле будет

$$x_\infty > \frac{2\gamma v_\alpha}{R_n k_B T} \tag{8.31}$$

(величина x_∞, очевидно, характеризует здесь растворимость только растворимого компонента ядра). При выполнении условий (8.29) – (8.31) термодинамика и кинетика нуклеации на ядрах, содержащих нерастворимый компонент, будет описываться так же, как и на полностью растворимых ядрах, с тем лишь различием, что во всех соотношениях вместо полного числа молекул в ядре v_n следует подставить число молекул растворимого компонента v_{ns}.

С уменьшением v_{ns} или увеличением v_{nn} при соблюдении (8.31) возникнет ситуация, когда будет выполнено противоположное к (8.29) сильное неравенство

$$\left(\frac{v_\alpha}{v_{nn}}\right)^{1/3}\left(\frac{v_{ns}}{2a}\right)^{1/2} \ll v_{nn}^{1/3} . \tag{8.32}$$

Как следует из (8.28), при этом имеем

$$R_0 = R_{nn} + \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{v_{ns}}{2a}\right)^{1/2} , \tag{8.33}$$

$$\frac{v_{ns}}{v_0} = \left(\frac{v_\alpha}{v_{nn}}\right)^{2/3}\left(\frac{2a}{9}\right)^{1/2}\frac{v_{ns}^{1/2}}{v_{nn}^{2/3}} , \qquad \frac{v_{ns}}{v_0} \ll 1 . \tag{8.34}$$

Величину максимума химического потенциала конденсата можно тогда оценить как

$$(b_v)_{\max} \approx \frac{2\gamma v_\alpha}{R_{nn} k_B T} . \tag{8.35}$$

Это соотношение будет иметь место даже если поверхность нерастворимого остатка ядра не является хорошо

смачиваемой. Таким образом, даже при относительно небольшом количестве молекул v_{ns} растворимый компонент может обеспечить эффективную смачиваемость ядер конденсации с нерастворимым остатком и возможность безбарьерной нуклеации на таких ядрах.

9. Заключение

Изложенные в настоящем обзоре основные результаты теоретических исследований проблемы гетерогенной нуклеации, полученные в последние годы, демонстрируют возможность построения надежного количественного описания этого сложного и многообразного явления природы. Выявленные универсальные закономерности в кинетике и термодинамике барьерного и безбарьерного гетерогенного зародышеобразования для представительных типов центров конденсации открывают новые перспективы как для экспериментальных исследований гетерогенной нуклеации, так и для практических приложений теории.

Материал обзора базируется на классической схеме построения теории нуклеации, в которой термодинамика зародышей новой фазы привлекается для расчета ключевых кинетических характеристик нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния исходной фазы. При изложении был сделан акцент на формулировку и контроль непротиворечивости условий применимости всех термодинамических и кинетических элементов теории. Особое внимание было уделено обсуждению особенностей термодинамики и кинетики гетерогенной нуклеации на центрах различной природы.

Ряд важных вопросов, связанных с теорией обсуждаемого явления, остался не отраженным в обзоре. Это — нуклеация в бинарных и многокомпонентных парах; нуклеация при наличии в парогазовой среде нескольких типов гетерогенных центров; нуклеация на заряженных растворимых ядрах, вещество которых диссоциирует при растворении; особенности кинетики нуклеации при неполном смачивании ядра и др. Много интересных задач здесь еще требуют своего решения.

Интерес к барьерной нуклеации на макроскопических смачиваемых ядрах длительное время сдерживался, по-видимому, отсутствием кинетической теории нуклеации при постепенном создании метастабильности, при котором нуклеация практически всегда протекает барьерно. Несмотря на очевидную распространенность условий постепенного создания метастабильности в природе и технических устройствах, до настоящего времени не было целенаправленных опытов по нуклеации в таких условиях. Это объясняет отсутствие в обзоре обсуждения экспериментального материала. Авторы надеются, что данная публикация будет способствовать постановке соответствующих экспериментов.

Обзор написан при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (грант 97-0-14.2-31) и Программы "Университеты России — Фундаментальные исследования" (проект № 992809).

Список литературы

1. Wilson C T R *Philos. Trans. R. Soc. A* **189** (11) 265 (1897)
2. Wilson C T R *Philos. Trans. R. Soc. A* **192** (9) 403 (1899)
3. Wilson C T R *Philos. Trans. R. Soc. A* **193** (9) 289 (1900)
4. Becker R, Döring W *Ann. Phys.* (Leipzig) **24** 719 (1935)
5. Volmer M *Kinetik der Phasenbildung* (Dresden: T. Steinkopf, 1939) [Волмер М *Кинетика образования новой фазы* (М.: Наука, 1986)]
6. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975)
7. Туницкий Н Н *ЖФХ* **15** 1061 (1941)
8. Куни Ф М, в кн. *Проблемы теоретической физики* (Под ред. Ю Н Демкова, Ю В Новожилова, П П Павинского) Вып. III (Л.: Изд-во ЛГУ, 1988) с. 192
9. Лифшиц И М, Слезов В В *ЖЭТФ* **35** 479 (1958)
10. Слезов В В, Сагалович В В *УФН* **151** 67 (1987)
11. Gibbs J W *Scientific Papers* (New York: Dover Publ., 1961)
12. Fletcher N H *The Physics of Rainclouds* (Cambridge: Univ. Press, 1962)
13. Dufour L, Defay R *Thermodynamics of Clouds* (New York: Academic Press, 1963)
14. Крыстанов Л *Избранные труды по физике атмосферы* (Л.: Гидрометеоиздат, 1968) с. 11 [*Meteorol. Z.* (10) 4 (1936)]
15. Meszaros E *Idojaras.* **73** 1 (1969)
16. Mészáros E, в сб. *Вопросы физики облаков* (Под ред. И П Мазина и др.) (Л.: Гидрометеоиздат, 1978) p. 157
17. Pruppacher H R, Klett J D *Microphysics of Clouds and Precipitation* (Dordrecht: D. Reidel Publ. Co., 1978)
18. Navascués G, Tarazona P *J. Chem. Phys.* **75** 2441 (1981)
19. Русанов А И, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **44** 934 (1982)
20. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **44** 1062 (1982)
21. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **45** 682 (1983)
22. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **45** 901 (1983)
23. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **45** 1083 (1983)
24. Rusanov A I, Kuni F M *J. Colloid Interface Sci.* **100** 264 (1984)
25. Щекин А К, Русанов А И, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **46** 535 (1984)
26. Sheludko A D *J. Colloid Interface Sci.* **104** 471 (1985)
27. Смородин В Е *ДАН СССР* **294** 595 (1987)
28. Смородин В Е *ДАН СССР* **302** 892 (1988)
29. Smorodin V E *Langmuir* **10** 2250 (1994)
30. Лактионов А Г *Равновесная гетерогенная конденсация* (Л.: Гидрометеоиздат, 1988)
31. Kuni F M et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* **65** 71 (1996)
32. Kashchiev D *Nucleation. Basic Theory with Applications* (Oxford: Butterworth Heinemann, 2000)
33. Куни Ф М, Гринин А П *Вестник ЛГУ. Сер. 4* (22) 10 (1982)
34. Русанов А И *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Л.: Химия, 1967)
35. Гринин А П, Куни Ф М, Курасов В Б *Коллоид. журн.* **52** 430 (1990)
36. Гринин А П, Куни Ф М, Курасов В Б *Коллоид. журн.* **52** 437 (1990)
37. Гринин А П, Куни Ф М, Курасов В Б *Коллоид. журн.* **52** 444 (1990)
38. Kuni F M, Grinin A P, Kurasov V B *Lectures on Kinetic Theory of Condensation under Dynamic Conditions* (St. Petersburg: Izd. St. Petersburg Univ., 1996) с. 46
39. Kuni F M, Grinin A P, Kurasov V B, in *Nucleation Theory and Applications* (Eds J W P Schmelzer, G Roepke, V B Priezzhev) (Dubna: JINR, 1999) p. 160
40. Куни Ф М *Коллоид. журн.* **46** 674 (1984)
41. Куни Ф М, Гринин А П, Щекин А К *Коллоид. журн.* **62** 628 (2000)
42. Куни Ф М, Щекин А К, Гринин А П *Коллоид. журн.* **62** 191 (2000)
43. Kuni F M, Grinin A P, Shchekin A K *Physica A* **252** (1 – 2) 67 (1998)
44. Куни Ф М, Трофимов Ю В, Мелихов А А *Коллоид. журн.* **56** 182 (1994)
45. Куни Ф М и др. *Коллоид. журн.* **60** 202 (1998)
46. Kohler H *Trans. Faraday Soc.* **32** 1152 (1936)
47. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **55** 34 (1993)
48. Hänel G, in *The Properties of Atmospheric Aerosol Particles As Functions of the Relative Humidity at Thermodynamic Equilibrium*

with the Surrounding Moist Air (Advances in Geophysics, Vol. 19, Eds H E Landsberg, J Van Mieghem) (New York: Academic Press, 1976) p. 73
49. Gill P S, Graedel T E, Weschler C J *Rev. Geophys. Space Phys.* **21** 903 (1983)
50. Hansson H C et al. *J. Aerosol Sci.* **25** (SUP1) S129 (1994)
51. Shulman M L et al. *Geophys. Res. Lett.* **23** 277 (1996)
52. Shulman M et al. *J. Aerosol Sci.* **28** 737 (1997)
53. Щекин А К и др. *Коллоид. журн.* **57** (1) 105 (1995)
54. Щекин А К и др. *Коллоид. журн.* **57** (2) 261 (1995)
55. Русанов А И, Куни Ф М, Щекин А К *Коллоид. журн.* **55** 55 (1993)
56. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **55** 64 (1993)
57. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **55** 73 (1993)
58. Щекин А К, Русанов А И, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **55** 91 (1993)
59. Rusanov A I, Kuni F M, Shchekin A K *Mendeleev Communications* **3** (5) 196 (1993)
60. Kuni F M et al. *Mendeleev Communications* **5** (5) 202 (1995)
61. Свитова Т Ф и др. *Коллоид. журн.* **56** (3) 441 (1994)
62. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **55** 45 (1993)
63. Kuni F M et al. *Mendeleev Communications* **7** (4) 165 (1997)
64. Куни Ф М и др. *Коллоид. журн.* **59** 187 (1997)
65. Куни Ф М и др. *Коллоид. журн.* **60** 361 (1998)
66. Куни Ф М и др. *Коллоид. журн.* **60** 499 (1998)
67. Barnes G T *Adv. Colloid Interface Sci.* **25** (1 – 4) 89 (1986)
68. Yasuoka K, Matsumoto M, Kataoka Y *J. Chem. Phys.* **101** 7904 (1994)
69. Matsumoto M, Yasuoka K, Kataoka Y *J. Chem. Phys.* **101** 7912 (1994)
70. Русанов А И, Куни Ф М *ДАН СССР* **318** 1410 (1991)
71. Rusanov A I, Kuni F M *Colloids Surfaces* **61** 349 (1991)
72. Дерягин Б В, Чураев Н В, Муллер В М *Поверхностные силы* (М.: Наука, 1985)
73. Дерягин Б В, Зорин З М *ЖФХ* **29** (10) 1755 (1955)
74. Schuchowitzki A A *Kolloid Z.* **66** 139 (1934)
75. Роулинсон Дж, Уидом Б *Молекулярная теория капиллярности* (М.: Мир, 1986)
76. Van der Hage J C H *J. Colloid Interface Sci.* **101** (1) 10 (1984)
77. Churaev N V, Starov V M, Derjaguin B V *J. Colloid Interface Sci.* **89** (1) 16 (1982)
78. Indekeu J O *Physica A* **183** 439 (1992)
79. Dobbs H T, Indekeu J O *Physica A* **201** 457 (1993)
80. Donohue M D, Aranovich G L *Adv. Colloid Interface Sci.* **76 – 77** 137 (1998)
81. Shchekin A K, Tatianenko D V, Kuni F M, in *Nucleation Theory and Applications* (Eds J W P Schmelzer, G Roepke, V B Priezzhev) (Dubna: JINR, 1999) p. 320
82. Татьяненко Д В, Щекин А К, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **62** 536 (2000)
83. Кукушкин С А, Слезов В В *Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход)* (СПб.: Наука, 1996)
84. Кукушкин С А, Осипов А В *УФН* **168** 1083 (1998)
85. Kukushkin S A, Osipov A V *J. Phys. Chem. Solids* **56** 831 (1995)
86. Куни Ф М *Коллоид. журн.* **46** 902 (1984)
87. Куни Ф М *Коллоид. журн.* **46** 1120 (1984)
88. Куни Ф М, Щекин А К, Копейкин К В *Коллоид. журн.* **47** 295 (1985)
89. Куни Ф М, Новожилова Т Ю, Терентьев И А *Вестник ЛГУ. Сер. 4* (1) 117 (1986)
90. Куни Ф М, Новожилова Т Ю, Терентьев И А *Вестник ЛГУ. Сер. 4* (3) 97 (1986)
91. Куни Ф М, Новожилова Т Ю, Терентьев И А *ТМФ* **68** 276 (1986)
92. Kuni F M, Novozhylova T Yu, Terentiev I A *Lett. Math. Phys.* **14** 161 (1987)
93. Куни Ф М *Коллоид. журн.* **49** 467 (1987)
94. Щекин А К, Сасим Т В *Коллоид. журн.* **50** 782 (1988)
95. Куни Ф М, Курасов В Б, Гринин А П *Вестник ЛГУ. Сер. 4* (4) 8 (1986)
96. Курасов В Б, Куни Ф М, Гринин А П, в сб. *Вопросы физики формообразования и фазовых превращений* (Под ред. Л М Щербакова и др.) (Калинин: Изд-во Калининского гос. ун-та, 1986) с. 3
97. Kuni F M, Shchekin A K, Grinin A P, in *Nucleation Theory and Applications* (Eds J W P Schmelzer, G Roepke, V B Priezzhev) (Dubna: JINR, 1999) p. 208
98. Gorbunov B, Hamilton R *J. Aerosol Sci.* **28** 239 (1997)
99. Gorbunov B et al. *Atmospheric Res.* **47 – 48** 271 (1998)
100. Gorbunov B *J. Chem. Phys.* **110** 10035 (1999)
101. Куни Ф М, Щекин А К, Русанов А И *Коллоид. журн.* **55** (5) 80 (1993)
102. Щекин А К, Русанов А И, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **55** (5) 185 (1993)
103. Shchekin A K, Rusanov A I, Kuni F M *Mendeleev Communications* **7** (3) 122 (1997)
104. Щекин А К, Гринин А П, Куни Ф М *Коллоид. журн.* **60** 118 (1998)

Theory of heterogeneous nucleation for vapour undergoing a gradual metastable state formation process

F.M. Kuni, A.K. Shchekin, A.P. Grinin
St. Petersburg State University, Research Institute of Physics,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation
Tel. (*7-812*) *428-45 15*
E-mail: *alexander.shchekin@pobox.spbu.ru*

Major recent advances in the theoretical study of heterogeneous nucleation on macroscopic wettable centers of different nature are reviewed in the context of the classical scheme which uses the nucleation thermodynamics of a new phase to calculate the key nucleation kinetics characteristics. The review centers on heterogeneous nucleation kinetics under conditions where a metastable state of the initial phase gradually forms — a situation in which the factors bringing about this process and forcing the phase further into the metastability region also remain active after the intense phase transition has begun. The formulation and control of the consistency conditions for all the thermodynamic and kinetic elements of the theory are emphasized. The interface thermodynamics is discussed in detail and a careful kinetics analysis is performed for the stage at which the main number of stably growing nuclei of the new phase is formed around wettable nuclei consisting of soluble, insoluble, surface active, or surface inactive material. The features common to barrier and barrierless heterogeneous nucleation processes are discussed, which open new possibilities in the experimental study of the phenomenon and offer new practical applications of the theory.

PACS numbers: 64.60.Qb, 64.70.Fx, 92.60.Jq

Bibliography — 104 references

Received 18 May 2000