А.К. Щёкин. "Проблемы гетерогенной нуклеации". Бюллетень Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Химия в России», 2002, №6, с.3-6.

ПРОБЛЕМЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

А. К. Щёкин

Научно-исследовательский институт физики им. В. А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 197504 Петродворец, Ульяновская 1

Доклад на научной сессии «Достижения и перспективы физикохимии поверхностных явлений», посвящённой 70-летию вице-президента РХО им. Д. И. Менделеева академика РАН Русанова Анатолия Ивановича

Хорошо известно, что фазовые переходы первого рода играют важную, а порой и определяющую роль в явлениях окружающего мира. В качестве примеров таких явлений можно назвать формирование осадков и разделение электрических зарядов в атмосфере, распад пересыщенных твердых и жидких растворов, радиационное распухание и старение металлов. Идеи и подходы, составляющие основу термодинамической и кинетической теории фазовых переходов первого рода – теории нуклеации, в настоящее время находят применение в моделях, описывающих образование и рост плёнок на подложках, формирование мицелл и везикул в коллоидных растворах, возникновение электрон-дырочных капель в полупроводниках.

Осуществление гомогенного механизма фазового перехода, когда зарождение новой фазы происходит самопроизвольно внутри исходной метастабильной фазы в отсутствие внешних воздействий или межфазовых границ, обычно требует столь высокой степени метастабильности или пересыщения исходной фазы, что такой механизм редко реализуется в естественных условиях. Более доступным оказывается гетерогенный механизм фазового перехода, когда зарождение новой фазы происходит на посторонних частицах, практически всегда, хотя бы и в небольшом количестве, имеющихся в метастабильной фазе. Именно поэтому при анализе экспериментальных результатов с аномально интенсивной нуклеацией при сравнительно малой степени метастабильности в первую очередь ищут присутствие каких-либо гетерогенных центров.

Что же на сегодняшний день мы знаем о роли различных гетерогенных центров в процессах нуклеации и вообще о гетерогенном механизме нуклеации? Отвечая на этот вопрос, остановимся подробнее на тех проблемах гетерогенной нуклеации, существенный вклад в понимание которых был внесен работами А.И. Русанова.

Одной из классических проблем здесь является описание знакового предпочтения в ион-индуцированной нуклеации. Явление знакового предпочтения, состоящее в том, что в парах воды нуклеация капель на отрицательных ионах начинается с меньших пересыщений пара и при одних и тех же критических пересыщениях протекает в тысячи раз интенсивнее, чем на положительных ионах, было впервые обнаружено ещё Дж. Дж. Томсоном [1], который на рубеже XIX–XX веков привлек к его исследованию совсем молодого тогда Чарльза Вильсона [2]. Интересно, что именно в процессе исследования этой проблемы и была разработана знаменитая камера Вильсона, с таким успехом впоследствии примененная для изучения элементарных частиц.

Практически до конца 70-тых годов XX века состояние термодинамики ион-индуцированной нуклеации определялось подходом Дж. Дж. Томсона [3], однако в рамках этого подхода не удавалось непротиворечивым образом описать ни поверхностный слой капель, образовавшихся на ионах, ни явление знакового предпочтения. Уровень кинетики ион-индуцированной нуклеации определялся в этот период разработанным к концу 30-тых годов описанием стационарной кинетики нуклеации в предположении мгновенности создания пересыщения пара и без учета истощения зарождающимися каплями ко-

личества пересыщенного пара и числа ионов [4]. Только в конце 70-тых – в 80-тые годы в термодинамике ион-индуцированной нуклеации был сделан важный шаг, позволивший в рамках обобщения теории Гиббса для сферических поверхностных слоев между двумя флюидными диэлектриками [5,6] в центральном электрическом поле самосогласованно учесть нелинейное влияние поля иона на характеристики зарождающейся капли и её поверхностного слоя, в первую очередь, на химический потенциал конденсата и поверхностное натяжение. Было показано, что это влияние приводит к заметной нелинейной поверхностной поляризации зарождающейся на ионе капли, и, как результат, – к зависящему от знака заряда иона и скачка потенциала на границе жидкость-пар химическому потенциалу конденсата в капле [7,8]. Асимметрия зависимости химического потенциала к знаку заряда ионов и может быть ответственной за знаковое предпочтение в нуклеации [9]. В 90-тых годах этот вывод нашел независимое подтверждение в рамках моделирования капли по методу функционала плотности [10]. В 80–90-тые годы получила дальнейшее развитие и кинетика ион-индуцированной нуклеации. Была построена аналитическая нестационарная кинетика ион-индуцированной нуклеации при изменяющихся пересыщении пара и концентрации ионов, описывающая все стадии зарождения и роста капель при самосогласованном потреблении ими пара и ионов [11-13]. На сегодняшний день наличие такой теории существенно расширяет возможности эксперимента по ион-индуцированной нуклеации в камере Вильсона, термодиффузионной и поточной диффузионной камерах.

Остаются и открытые вопросы. Первый из них связан с ролью специфики межмолекулярных взаимодействий в малых каплях-кластерах на катионах и анионах. Термодинамика ион-индуцированной нуклеации исходит из представления, что ион, на котором зарождается капля, находится в центре этой капли. Если для положительных ионов (например, ионов натрия) это подтверждается различными современными методами молекулярного моделирования кластера, то для отрицательных ионов (например, ионов хлора), как показывают молекулярно-динамические и квантово-механические расчеты последних лет, существует возможность вытеснения этого иона на поверхность кластера. Другой вопрос, который также сейчас обсуждается в литературе, это кинетика нестационарной нуклеации при одновременном присутствии в паре катионов и анионов.

Хотя ионы, как ядра гетерогенной нуклеации, и снижают заметно критические пересыщения пара по сравнению с гомогенной нуклеацией, не они являются самыми активными центрами конденсации. Характерным и наиболее распространенным в атмосфере Земли примером гетерогенных центров, инициирующих интенсивную нуклеацию при очень низких пересыщениях пара воды, являются макроскопические твердые смачиваемые частицы, которые могут быть как практически нерастворимыми, так и хорошо растворимыми в зарождающихся на них из пара каплях.

Главными проблемами теории нуклеации на смачиваемых макроскопических нерастворимых твердых частицах до 90-тых годов были противоречивость объяснения существования низких пороговых пересыщений пара для безбарьерной нуклеации и отсутствие кинетики преодоления критического размера капель при пересыщениях пара ниже порога безбарьерной нуклеации. Существовавшая с конца 30-тых годов термодинамическая теория зарождения капли на макроскопическом смачиваемом нерастворимом ядре, следуя работам Крыстанова [14], предполагала, что основной энергетический выигрыш при гетерогенной нуклеации на таком ядре обязан только тому факту, что дорастание капли до критического размера начинается с размера ядра и потому требует меньшей энергии активации, чем в случае гомогенной нуклеации, когда капля возникает с «нуля». При таком подходе природа ядра, степень смачиваемости его поверхности оказывались не существенными для формирования жидкой пленки вокруг этого ядра, однако это противоречило экспериментальным фактам, в частности, экспериментам по смачивающим жидким пленкам на плоских подложках. В 90-тых годах было показано [15], что ключевую роль для

понимания возможности безбарьерной нуклеации на нерастворимых смачиваемых ядрах играет взаимовлияние поверхностных слоев на границах твердое тело-капля и капля-пар, о котором можно говорить как о перекрытии соответствующих поверхностных слоев и описывать в термодинамике с помощью понятий о расклинивающем давлении или зависящей от размера капли работе смачивания ядра. Учет расклинивающего давления в тонкой пленке понижает химический потенциал молекулы конденсата в капле, в то время как капиллярное давление его повышает. Борьба этих двух факторов приводит к появлению точки максимума на кривой зависимости химического потенциала молекулы конденсата от размера капли, что и обеспечивает существование порога безбарьерной нуклеации. Положение и величина максимума химического потенциала конденсата в рамках этого подхода уже существенно зависят не только от размера ядра, но и от его природы через специфические для ядра характеристики расклинивающего давления.

В конце 90-тых годов была построена и кинетика гетерогенной нуклеации на нерастворимых макроскопических смачиваемых ядрах, которая описала формирование закритических капель на таких ядрах при постепенном создании пересыщения пара, когда рост пересыщения пара происходит на фоне уже начавшегося зарождения и роста капель [16,17].

Открытыми остаются вопросы, связанные с ролью неоднородности поверхности частиц-ядер конденсации и переходом от полного к частичному смачиванию с увеличением размера ядра. Нет на сегодняшний день и последовательной теории, описывающей исключительно высокую эффективность как ядер нуклеации частиц из йодистого серебра.

Важной проблемой в теории нуклеации на макроскопических смачиваемых частицах является учет растворимости вещества частицы. Основы термодинамики нуклеации на растворимых частицах были заложены в работах Кёлера [18] и Дюфура и Дефэя [19]. В последнее десятилетие возник интерес к гетерогенной конденсации пара на атмосферных частицах, содержащих растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ), возникающие в атмосфере в результате фотохимических процессов в верхней атмосфере, окисления вулканических выбросов и продуктов неполного сгорания авиационного и автомобильного топлива [20,21]. Типичные растворимые макроскопические частицы состоят из солей неорганических кислот, которые являются поверхностно-инактивными веществами. Поэтому, чтобы выделить из эксперимента данные по ядрам, содержащим растворимые ПАВ, необходимо понимать, каким образом растворимость и поверхностная активность ядер конденсации может проявляться в кинетике гетерогенной нуклеации. Для этого требуется знать явную зависимость от размеров частицы и ее природы таких характеристик безбарьерной и барьерной нуклеации, как пороговое значение пересыщения пара, высота активационного барьера нуклеации и характерные времена установления стационарной скорости нуклеации при заданном пересыщении пара ниже его порогового значения. Если вещество ядра конденсации является поверхностно-активным, то процесс растворения ядра в капле на начальной стадии сопровождается формированием плотного адсорбционного монослоя ПАВ на поверхности капли, а для коллоидного ПАВ – еще и образованием молекулярных агрегатов (мицелл) в объеме капли. Все это самым существенным образом сказывается на кинетических характеристиках гетерогенной нуклеации. Даже в случае поверхностно-инактивного вещества ядра учет влияния концентрации раствора на поверхностное натяжение зарождающихся капель может приводить к заметным поправкам в расчетах критических пересыщений пара [22]. Установление в явном виде нелинейных связей между характерными параметрами различных растворимых ядер, с одной стороны, и интенсивностью процесса зарождения капель с другой, и было задачей, решенной в начале 90-тых годов [23-26].

Несмотря на разнообразие типов растворимых ядер конденсации, теоретически были найдены некоторые универсальные для нуклеации на полностью и не полностью раство-

римых частицах термодинамические и кинетические закономерности. Эти закономерности обусловлены макроскопическим размером и смачиваемостью растворимых ядер конденсации, совместными эффектами капиллярного, осмотического и расклинивающего давлений в каплях, достижением универсальных предельных режимов адсорбции пара на поверхности ядра конденсации и адсорбции растворимого вещества ядра на поверхности растущей капли [17].

При исследовании влияния поверхностной активности вещества растворимой частицы на термодинамические характеристики гетерогенной нуклеации были установлены общие соотношения, связывающие химический потенциал молекул конденсата в капле и работу образования капли с размерами частицы и капли, с одной стороны, и изотермой адсорбции или уравнением состояния адсорбционного монослоя вещества частицы на поверхности капли, с другой стороны. При задании модельных изотерм адсорбции эти соотношения позволяют численно исследовать поведение интересующих нас термодинамических характеристик нуклеации при любых размерах ядер конденсации. Однако известные модельные изотермы адсорбции и уравнения состояния монослоёв надежно применимы, как правило, лишь в некотором интервале концентраций раствора, причем соответствующие этим концентрациям размеры ядер конденсации могут и не попадать в интересную для теории нуклеации область малых размеров (субмикронных размеров частиц с числом молекул от 10^3 до 10^7). Следует, кроме того, учесть, что в области малых размеров частиц и соответствующих малых размеров критических зародышей жидкой фазы влияние на химический потенциал конденсата и работу образования капли присутствия плотного адсорбционного монослоя ПАВ на поверхности капли наиболее велико. Такое, на первый взгляд усложняющее описание, обстоятельство на самом деле позволяет построение универсальных аналитических зависимостей для термодинамических характеристик нуклеации безотносительно к конкретному виду изотермы адсорбции в этой области концентраций раствора. При этом возможны два предельных режима адсорбции при экстремуме химического потенциала конденсата в капле: при первом почти все вещество частицы адсорбировано на поверхности капли, а при втором адсорбция в монослое остается практически постоянной в широком интервале размеров ядер конденсации. Недавно было показано [27], что с увеличением посадочной площади молекул ПАВ в адсорбционном монослое поведение термодинамических параметров нуклеации характеризуется переходом от асимптотик при адсорбции почти всего вещества частицы в монослое к асимптотикам при постоянной адсорбции.

В заключение заметим, что рассмотренные в этом сообщении примеры центров гетерогенной нуклеации объединяет качественно схожее поведение химического потенциала молекулы конденсата в зарождающейся на центре капле. В этом смысле мы имеем дело с одним и тем же механизмом гетерогенной нуклеации, и термодинамические и кинетические теории нуклеации на центрах разной природы имеют много общего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomson J.J. *On the charge of electricity carried by the ions produced by Röntgen rays. Phil. Mag.*, **46** n.283 528 (1896).
2. Wilson C.T.R. *On the comparative efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions. Phil. Trans.*, **193 A** n.9 289 (1900).
3. Thomson J.J., Thomson G.P. *Conduction of electricity through gases* (Cambridge: Cambridge Univ. 1928, 3 ed.).
4. Russell K.C. *Nucleation on gaseous ions*. J. Chem. Phys., **50** n.4 1809 (1969).
5. Русанов А.И. *К термодинамике искривленных поверхностей при наличии электрического поля. 1. Поверхностное натяжение, поверхностная поляризация и фундаментальные уравнения.* Коллоид. журн. **41** n.5 903 (1979).

6. Русанов А.И., Куни Ф.М. *К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 1. Общетермодинамические соотношения.* Коллоид. журн. **44** 934 (1982).
7. Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. *К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 3. Разложение по параметру кривизны капли в сильном поле заряженного ядра.* Коллоид. журн. **45** 682 (1983).
8. Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. *К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 4. Вычисление работы образования в сильном поле заряженного ядра. Коллоид. журн.* **45** 901 (1983).
9. Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. *К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 5. Химический потенциал пара на пороге безбарьерной нуклеации и его асимметрия к знаку заряда ядра. Коллоид. журн.* **45** 1083 (1983).
10. Kusaka I., Wang Z.G., Seinfeld J.H. *Ion-induced nucleation: a density functional approach. J. Chem. Phys.* **109** n.2 913 (1995).
11. Гринин А.П., Куни Ф.М., Курасов В.Б. *Кинетическая теория гетерогенной конденсации в динамических условиях. 1. Система уравнений кинетики конденсации. Коллоид. журн.* **52** 430 (1990).
12. Гринин А.П., Куни Ф.М., Курасов В.Б. *Кинетическая теория гетергенной конденсации в динамических условиях. 2. Спектр размеров капель. Коллоид. журн.* **52** 437 (1990).
13. Гринин А.П., Куни Ф.М., Курасов В.Б. *Кинетическая теория гетергенной конденсации в динамических условиях. 3.Конденсация избыточного вещества метастабильной фазы. Коллоид. журн.* **52** 444 (1990).
14. Крыстанов Л. *Избранные труды по физике атмосферы* (Л.: Гидрометеоиздат, 1968), с.11; *Meteorol.Z.* **10** (1936).
15. Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B. *Role of surface forces in heterogeneous nucleation on wettable nuclei. Advances in Colloid and Interface Science* **65** 71 (1996).
16. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. *Кинетическая теория нуклеации на смачиваемых нерастворимых ядрах. Коллоид. журн.* **62** 628 (2000).
17. Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П. *Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. УФН.* **171** n.4 345 (2001).
18. Kohler H. *The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. Trans. Faraday Soc.*, **32** 1152 (1936).
19. Dufour L., Defay R., *Thermodynamics of Clouds* (New York and London: Academic Press, 1963).
20. Gill P.S., Graedel T.E., Weschler C.J. *Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, rain drops, and snowflakes, Rev. Geophys. Space Phys.* **21** (4) 903 (1983).
21. Shulman M., Charlson L., Davis R.J., James E. *The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation. J. Aerosol Science* **28** (5) 737 (1997).
22. Щекин А.К., Куни Ф.М., Яковенко Т.М., Русанов А.И. *Термодинамические основы кинетики конденсации на растворимых ядрах ПАВ. Коллоид. журн.* **57** (1) 105 (1995).
23. Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К. *Основы термодинамики конденсации на растворимых ядрах с учетом адсорбции вещества ядра. Коллоид. журн.* **55** 55 (1993).
24. Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. *Термодинамика конденсации на растворимых ядрах ПАВ при переменной величине адсорбции. Коллоид. журн.* **55** 73 (1993).
25. Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. *Термодинамика конденсации на растворимых ядрах коллоидных ПАВ. Коллоид. журн.* **55** 91 (1993).
26. Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. *Термодинамика конденсации при образовании пленки на растворимом ядре. Коллоид. журн.* **55** (5) 185 (1993).
27. Щекин А.К., Т.М.Яковенко, Русанов А.И., Куни Ф.М. *Универсальные асимптотики термодинамических характеристик нуклеации на малых макроскопических ядрах растворимых ПАВ. Коллоид. журн.* **64** (3) (2002).