

УДК 533.77

В. Г. Дубровский

**О НОВЫХ МИКРОСКОПИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ
КИНЕТИКИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ**

Успехи в описании кинетики кластеризации в гиперзвуковых струях и молекулярных пучках [1], диффузионных камерах и камерах Вильсона, при выращивании поверхностных пленок [2—4] и т. д. связаны с использованием теорий Беккера — Деринга, Зельдовича — Френкеля [4], квазихимической модели [5, 6] и ее различных вариантов [7, 8]. В этих направлениях имеется большое число работ, посвященных различным аспектам проблемы. Тем не менее до сих пор недостаточно внимания уделяется анализу кинетических уравнений, учитывающих множественные реакции, важные при исследовании кинетики нуклеации в закритической области, процессов коагуляции и распада капель в атмосфере и в других задачах [2, 7, 8]. Это же относится к разработке микромоделей кластеров и их взаимодействий, позволяющих рассчитывать равновесные функции распределения для частиц произвольных размеров, а также коэффициенты конденсации — испарения и неупругих ударов.

В настоящей работе рассматриваются некоторые из этих вопросов. Формулируется система кинетических уравнений общего вида и выводится их диффузионный вариант, учитывающий многочастичные взаимодействия. Предложена простая модель кинетики неизотермической нуклеации. Анализируется вопрос о нахождении равновесных функций распределения кластеров по размерам методами статистической физики на основе микромодели кластера. Предложены модели, позволяющие рассчитывать коэффициенты конденсации, испарения и эффективности неупругих ударов.

1. Общее кинетическое уравнение теории кластеризации. А. Рассмотрим изотермическую гомогенную кластеризацию с учетом множественных и немомолекулярных процессов

$$(1.1) \quad (v) + (k) \rightleftharpoons (v + k - k') + (k'),$$

$$(k) \equiv (k_1, k_2, \dots), (k') \equiv (k'_1, k'_2, \dots),$$

$$k \equiv k_1 + k_2 + \dots, k' \equiv k'_1 + k'_2 + \dots, k_i, k'_i \geq 0.$$

Символ (v) означает кластер из v молекул. На временах, много больших времени многочастичного взаимодействия в (1.1) и меньших времени релаксации кластеров по размерам, для функции распределения $n(v, t) \equiv n(v)$ можно записать систему нелинейных уравнений

$$(1.2) \quad \partial_t n(v) = I(v) = \sum_{k, k'} [n(k') n(v + k - k') \omega(v + k - k', k' | k) - (v+k-k' \geq k'_1) - n(k) n(v) \omega(v, k | k')] q(v, k | k'),$$

$$n(k) \equiv n(k_1) n(k_2) \dots, n(k') \equiv n(k'_1) n(k'_2) \dots, n(0) \equiv 1,$$

$$q(v, k | k') = 1 + \sum_{i \geq 1} (\delta_{vk_i} - \delta_{vk'_i}).$$

Здесь $\omega(v, k | k')$ — константа скорости прямой реакции (1.1), ее естественно считать симметричной относительно перестановок внутри групп v, k и k' ($\omega(v, k | k') = \omega(\mathcal{P}[v, k] | \mathcal{P}'[k'])$), $\mathcal{P}, \mathcal{P}'$ — произвольные перестановки). Суммирование в (1.2) с учетом свойства симметрии ω ведется по невозрастающим компонентам векторов k и k' , условие

$v + k - k' \geq k_1$ накладывается по тем же соображениям. Функция q учитывает тот факт, что если у \mathbf{k} есть s компонент с $k_i = v$, а у $\mathbf{k}' - s'$ компонент с $k'_i = v$, то при соответствующем слагаемом в сумме (1.2) нужно поставить коэффициент $(1 + s - s')$.

Система (1.2) представляет собой наиболее общую математическую форму квазихимической модели кинетики кластеризации, включающую в себя ранее использованные [5, 7, 8]:

1) модель Смолуховского $(v) + (k) \rightarrow (v + k)$, для нее

$$I_1(v) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{v-1} n(k) n(v-k) \beta(v-k, k) - \sum_{k \geq 1} n(k) n(v) \beta(v, k), \quad \beta(v, k) = \omega(v, k | 0) (1 + \delta_{vk});$$

2) модель Мелзака $(v) + (k) \rightarrow (v + k)$, $(v) \rightarrow (1) + (1_{v-1})$, для нее

$$(1_v) \equiv \underbrace{(1) + (1) + \dots + (1)}_v, \quad I_2(v) = I_1(v) + I_2^*(v),$$

$$I_2^*(v) = \delta_{v,1} \sum_{k \geq 1} n(k) P(k) k - n(v) P(v), \quad P(v) = \omega(v, 0 | 1_v);$$

3) модель Сциларда — Фаркаша $(v) + (k) \rightleftharpoons (v + k)$, для нее

$$(1.3) \quad I_3(v) = I_1(v) + I_3^*(v), \quad I_3^*(v) = \sum_{k \geq 1} \alpha(v+k, k) n(v+k) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{v-1} \alpha(v, k) n(v), \quad \alpha(v+k, k) = \omega(v+k, 0 | k) (1 + \delta_{vk});$$

4) при $k = 1$ из (1.3) получается мономолекулярная модель Зельдовича;

5) обобщенная модель Сциларда — Фаркаша $(v+k) \rightleftharpoons (v+k-k') + (k')$, для нее

$$I_5(v) = \sum_{\substack{k, k' > 0 \\ (v+k \geq 2k')}} [n(k') n(v+k-k') \omega(v+k-k', k' | k) - n(k) n(v) \omega(v, k | k')] (1 + \delta_{vk}).$$

Модели 1, 2 использовались в теории коагуляции [7, 8], модели 3, 4 — в теории конденсации [4, 5], модель 5 ранее не применялась.

Б. Нелинейная система (1.2) сложна для математического анализа из-за ее большой размерности. Поэтому для кластеров больших размеров ($v \gg k$, $k' = 1$, автоматически выполнено условие $v + k - k' \geq k_1$) эффективен способ перехода от (1.2) к одному квазилинейному уравнению параболического типа (Фоккера — Планка). Ранее такой переход осуществлялся на основе мономолекулярной модели Зельдовича [9]. Приведем наиболее простой вывод диффузионного приближения, используя (1.2). Вводя обозначение $\omega(v, \mathbf{k} | \mathbf{k}') \equiv \omega_v(\mathbf{k} | \mathbf{k}')$, перепишем $I(v)$ в (1.2) при $v \gg k, k'$ в виде

$$(1.4) \quad I(v) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} n(\mathbf{k}) [\omega_{v+k'-k}(\mathbf{k} | \mathbf{k}') n(v+k'-k) - \omega_v(\mathbf{k} | \mathbf{k}') n(v)].$$

Раскладывая первое слагаемое в (1.4) под знаком суммы в ряд Тейлора по $(k' - k)$, получим

$$(1.5) \quad I(v) = \sum_{l \geq 1} \frac{\partial_v^{(l)}}{l!} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} n(\mathbf{k}) n(v) \omega_v(\mathbf{k} | \mathbf{k}') (k' - k)^l.$$

Для больших кластеров обычно выполняются свойства

$$(1.6) \quad |\partial_v \omega_v(\mathbf{k} | \mathbf{k}')| = \epsilon_\omega(v) \omega_v(\mathbf{k} | \mathbf{k}'), \quad |\partial_v n(v)| = \epsilon_n(v) n(v),$$

где $\epsilon_{\omega, n}(v)$ — малые величины при $v \gg 1$ (для модели Зельдовича это показано, например, в [9]). Ограничиваясь в (1.5) квадратичными членами

по $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \varepsilon_{\omega, n}(\nu)$, находим

$$(1.7) \quad \partial_t n(\nu) = -\partial_\nu J(\nu), \quad J(\nu) = A(\nu)n(\nu) - B(\nu)\partial_\nu n(\nu);$$

$$(1.8) \quad A(\nu) = -\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} n(\mathbf{k}) \left[\omega_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') (k' - k) + \partial_\nu \omega_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') \frac{(k' - k)^2}{2} \right],$$

$$B(\nu) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} n(\mathbf{k}) \omega_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') \frac{(k' - k)^2}{2}.$$

Важно, что коэффициенты диффузии $B(\nu)$ и дрейфа $A(\nu)$ учитывают интегральный вклад многочастичных процессов, при этом уравнение (1.7) является квазилинейным. Для мономолекулярной модели 4 имеем из (1.8) известный результат [9]

$$A(\nu) = W_{\nu-1/2}^+ - W_{\nu+1/2}^-, \quad B(\nu) = \frac{1}{2} (W_\nu^+ + W_\nu^-),$$

$$W_\nu^+ = n(1) \omega_\nu(1 | 0), \quad W_\nu^- = \omega_\nu(0 | 1), \quad W_{\nu \pm 1/2}^\pm \simeq W_\nu^\pm \pm \frac{\partial_\nu}{2} W_\nu^\pm.$$

Для кинетики с обратимыми реакциями (1.4) (модели 3—5 такого типа, 1, 2 — другого) введем микроскопический принцип детального баланса по каждому из каналов перехода $(\nu) \rightleftharpoons (\nu') = (\nu + k - k')$

$$(1.9) \quad n^e(\mathbf{k}) n^e(\nu) \omega_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') = n^e(\mathbf{k}') n^e(\nu + k - k') \omega_{\nu+k-k'}(\mathbf{k}' | \mathbf{k})$$

($n^e(\nu)$ — равновесная функция распределения). Для плавных распределений (условие (1.6)) разложим (1.9) в ряд по $(k' - k)$ около точки ν , а также произведем моментную линеаризацию (1.7), положив $n(\mathbf{k}) \simeq n^e(\mathbf{k})$. Вводя нормированные величины $\tilde{n}(\nu) \equiv n(\nu)/n^e(\nu)$, $\tilde{\omega}_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') = \omega_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}') / n^e(\mathbf{k}) n^e(\nu)$, после несложных преобразований вместо (1.7), (1.8) находим

$$(1.10) \quad \partial_t \tilde{n}(\nu) = \partial_\nu [\tilde{B}(\nu) \partial_\nu \tilde{n}(\nu)], \quad \tilde{B}(\nu) = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ (k > k')}} (k - k')^2 \tilde{\omega}_\nu(\mathbf{k} | \mathbf{k}'),$$

т. е. при наличии принципа детального баланса удается избавиться от коэффициента дрейфа. Уравнение (1.10) выводилось также методами неравновесной термодинамики [10]. Настоящее рассмотрение в отличие от [10] позволяет выразить кинетические коэффициенты, учитывающие множественные процессы, через элементарные вероятности, обсуждаемые далее.

В. Рассмотрим обобщение модели 3 на случай учета более детальных процессов $(\nu, E_\nu) + (k, E_k) \rightleftharpoons (\nu + k, E_{\nu+k})$ (E_ν — внутренняя энергия кластера (ν)), лежащих в основе неизоэнтальной кластеризации. Систему кинетических уравнений для функций распределения $n_\nu(E_\nu)$ запишем как

$$(1.11) \quad \partial_t n_\nu(E_\nu) = I_\nu(E_\nu) - I_\nu^H(E_\nu),$$

где $I_\nu(E_\nu)$ — интеграл столкновений для процессов соединения и распада, который получается из (1.3) заменой $\beta(\nu - k, k) \rightarrow \omega_{\nu-k, E_{\nu-k}; k, E_k}^{\nu, E_\nu}$, $\alpha(\nu, k) \rightarrow \omega_{\nu, E_\nu}^{\nu-k, E_{\nu-k}; k, E_k}$ и введением суммирования по $E_{\nu-k}, E_k$; $I_\nu^H(E_\nu)$ — интеграл неупругих столкновений молекул с кластером. Предположим, что $\tau_E \ll \tau_\nu$ ($\tau_{E, \nu}$ — времена релаксации по энергии и размерам), и представим $n_\nu(E_\nu)$ в виде

$$(1.12) \quad n_\nu(E_\nu) = n(\nu) x_\nu(E_\nu), \quad \sum_{E_\nu} x_\nu(E_\nu) = 1.$$

Подставляя (1.12) в (1.11) и суммируя по E_ν , приходим к (1.3) с неравновесными константами скоростей

$$(1.13) \quad \alpha(\nu, k) = \sum_{E_{\nu-k}, E_k, E_\nu} x_\nu(E_\nu) \omega_{\nu, E_\nu}^{\nu-k, E_{\nu-k}; k, E_k} \quad \text{и т. д.}$$

Из (1.11) легко получается система уравнений для плотности внутренней энергии кластеров размера ν ($U_\nu = \sum_{E_\nu} E_\nu n_\nu(E_\nu)$)

$$\partial_t U_\nu = q_\nu - q_\nu^H, \quad q_\nu = \sum_{E_\nu} E_\nu I_\nu(E_\nu), \quad q_\nu^H = \sum_{E_\nu} E_\nu I_\nu^H(E_\nu)$$

(q_ν, q_ν^H — потоки энергии на кластер размера ν за счет процессов соединения — распада и неупругих ударов). Для мономолекулярной модели имеем систему, аналогичную приведенной в [11]:

$$(1.14) \quad \begin{aligned} \partial_t n_\nu &= W_{\nu-1}^+ n_{\nu-1} - W_\nu^- n_\nu - W_\nu^+ n_\nu + W_{\nu+1}^- n_{\nu+1}, \\ \partial_t U_\nu &= j_{\nu-1}^+ n_{\nu-1} - j_\nu^- n_\nu - j_\nu^+ n_\nu + j_{\nu+1}^- n_{\nu+1} + j_\nu^H n_\nu. \end{aligned}$$

Вопрос о микроскопических моделях расчета кинетических коэффициентов $W_\nu^\pm, j_\nu^\pm, j_\nu^H$ обсуждается в п. 3.

2. Равновесные распределения. В рамках неизотермической модели Сциларда — Фаркаша ($\nu - k, E_{\nu-k}$) + (k, E_k) \rightleftharpoons (ν, E_ν) рассмотрим вопрос о нахождении $n_\nu^e(E_\nu)$. Согласно статистической термодинамике, для кластеров любых размеров справедливы соотношения [12]

$$(2.1) \quad n_\nu^e(E_\nu) = n^e(\nu) x_\nu^e(E_\nu), \quad x_\nu^e(E_\nu) = Q_\nu^{-1} g_\nu(E_\nu) \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right);$$

$$(2.2) \quad \mu_k + \mu_{\nu-k} = \mu_\nu, \quad n^e(\nu) = \Lambda_\nu^{-3} Q_\nu \exp\left(\frac{\mu_\nu}{k_B T}\right), \quad \Lambda_\nu = \left[\frac{2\pi\hbar^2}{m_\nu k_B T}\right]^{1/2},$$

где $Q_\nu = \sum_{E_\nu} g_\nu(E_\nu) \exp\left(-\frac{E_\nu}{k_B T}\right)$; g_ν, m_ν, μ_ν — внутренняя статистическая сумма, статистический вес, масса и химический потенциал кластера (ν). Распределение (2.1), (2.2) удовлетворяет микроскопическому принципу детального баланса

$$(2.3) \quad n_k^e(E_k) n_{\nu-k}^e(E_{\nu-k}) \omega_{k, E_k; \nu-k, E_{\nu-k}}^{\nu, E_\nu} = n^e(E_\nu) \omega_{\nu, E_\nu}^{k, E_k; \nu-k, E_{\nu-k}},$$

а усредненные по энергии с функциями $x_\nu^e(E_\nu)$ вероятности ω — макроскопическому принципу детального баланса (закону действующих масс)

$$(2.4) \quad \frac{\beta(\nu-k, k)}{\alpha(\nu, k)} = \frac{n^e(\nu)}{n^e(\nu-k) n^e(k)} = \left(\frac{\Lambda_k \Lambda_{\nu-k}}{\Lambda_\nu}\right)^3 \frac{Q_\nu}{Q_k Q_{\nu-k}} \equiv K_\nu(k).$$

Для мономолекулярной модели из (2.2)–(2.4) следует

$$(2.5) \quad \mu_\nu = \nu \mu_1, \quad n^e(\nu) = [n^e(1)]^\nu \prod_{i=2}^{\nu} K_\nu(1) = \Lambda_\nu^{-3} z^\nu Q_\nu, \quad z \equiv \exp\left(-\frac{\mu_1}{k_B T}\right).$$

Отметим, что для больших кластеров, описываемых термодинамически, соотношение (2.3) не выполняется, а (2.4) остается справедливым. Это означает, что для них не существует микроскопического кинетического уравнения для $n_\nu(E_\nu, t)$, отражающего эволюцию $n_\nu(E_\nu, 0) \rightarrow n_\nu^e(E_\nu)$, но зато есть система связанных уравнений предыдущего пункта для последовательной эволюции $n_\nu(E_\nu, 0) \rightarrow n_\nu^q(E_\nu, t) \equiv n(\nu, t) x_\nu^q(E_\nu, t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} n_\nu^e(E_\nu)$ ($x_\nu^q(E_\nu, t)$ — некоторое квазистационарное распределение по энергиям). Простейшее из них — бoльцмановское распределение $x_\nu^q = Q_\nu^{-1}(T_\nu) g_\nu(E_\nu) \times \exp(-E_\nu/(k_B T_\nu))$ (T_ν — внутренняя температура кластера размера ν). Такое предположение используется, например, в [10, 11]. В термодинамическом пределе $Q_\nu \simeq \exp(-\mathcal{F}_\nu/(k_B T))$ (\mathcal{F}_ν — свободная энергия кластера размера ν). Результаты большинства работ по аппроксимации \mathcal{F}_ν для мономолекулярной модели, следуя [13], можно представить в форме (S_ν — площадь поверхности кластера (ν))

$$(2.6) \quad \mathcal{F}_\nu = \mathcal{F}_\nu + \alpha S_\nu + U_\nu^0, \quad U_\nu^0 = U_1^0 \nu - \varepsilon^0 \nu - \varepsilon_s^0 S_\nu,$$

где \mathcal{F} , ε^0 по физическому смыслу есть объемная плотность свободной энергии и энергии связи (на одну молекулу); α , ε_s^0 — поверхностная плотность свободной энергии и энергии связи; U_1^0 — внутренняя энергия молекулы.

Используя (2.5), (2.6), получаем

$$(2.7) \quad n^e(v) = \Lambda_1^{-3} v^{3/2} \exp(av - bv^{2/3}),$$

$$a = \ln(1 + \zeta), \zeta \equiv n_1^e/n_{1n}^e = 1, b \equiv \frac{4\pi\eta^2}{k_B T} n_{1s}^e \Delta_s;$$

$$(2.8) \quad n_{1n}^e = \Lambda_1^{-3} \exp\left(-\frac{\Delta_v}{k_B T}\right), \eta \equiv \left(\frac{3m_1}{4\pi\rho_l}\right)^{1/3},$$

$$\Delta_s = (n_{1s}^e)^{-1} (\alpha - \varepsilon_s^0), \Delta_v = \varepsilon^0 - \mathcal{F}.$$

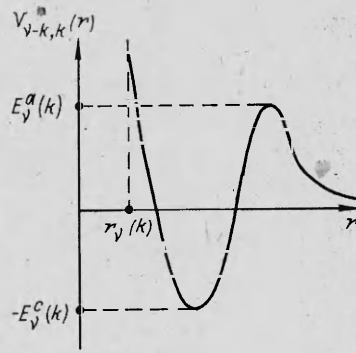
Здесь n_{1n}^e, n_{1s}^e — равновесные плотности насыщенного пара и адсорбированных молекул (n_{1s}^e находится по изотерме Ленгмюра); ζ — пересыщение; Δ_v, Δ_s — теплота испарения молекулы из объема кластера и энергия активации адсорбированной молекулы; ρ_l — плотность жидкости. Важно подчеркнуть, что формула для n_{1n}^e с точностью до предэкспоненты совпадает с законом Клапейрона — Клаузиуса [12], а вместо термодинамических параметров μ и σ (σ — поверхностное натяжение) в (2.7), (2.8) фигурируют прозрачные параметры микромодеи кластера, поддающиеся экспериментальной проверке (см. в связи со свойствами реальных кластеров [14]). Условие $b > 0$ говорит о том, что адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности потенциалом барьерного типа (см. рисунок). Как показано в [13], распределение (2.7) свободно от расходимости при $v \rightarrow \infty$ в термодинамическом пределе и правильно отражает картину расслоения фаз. Там же обсуждаются поправки к (2.7), связанные с более точными методами расчета \mathcal{F}_v (Лоте — Паунда, Райса, Кикучи).

3. Теоретические методы расчета кинетических констант. Вопрос о теоретических подходах к расчетам коэффициентов конденсации — испарения и вероятностей неупругих переходов в кинетике кластеризации менее всего разработан, экспериментальные данные по ним часто различаются на порядок. Поэтому остановимся на этом более подробно. Будем исходить из общего выражения (1.13) для неравновесной константы скорости распада и рассмотрим его некоторые приближенные варианты.

1. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [15], $x_v(E_v) \simeq x_v^e(E_v)$, распад предполагается происходящим посредством механизма активированного комплекса: $(v) \rightleftharpoons (v)^* \rightleftharpoons (v-k) + (k)$. Под $(v)^*$ подразумеваем сферу радиуса $r_v(k)$ (см. рисунок), под $E_v^*(k), E_v^c(k), E_v^a(k)$ — энергию активированного комплекса, энергию связи фрагментов $(v-k)$ и (k) и активационный барьер коагуляции фрагментов $(v-k), (k)$ соответственно, под одномерным путем реакции (при $E_v \simeq E_v^*(k)$) — относительное движение фрагментов $(v-k)$ и (k) в сферическом поле $V_{v-k,k}(r)$ барьерного типа (что согласуется с замечанием п. 2) с энергией ε ($\varepsilon \geq 0, E_v \geq E_v^*(k) = f(E_{v-k}, E_k)$). Исходя из сделанных предположений, представим ω в виде

$$(3.1) \quad \omega_{v,E_v}^{v-k, E_{v-k}; k, E_k} = H(E_v - E_v^*(k)) \Omega_v(\varepsilon) P_v(\varepsilon), \quad H(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases}$$

где $\Omega_v(\varepsilon)$ — частота одномерных колебаний фрагментов $(v-k)$ и (k) в яме; $P_v(\varepsilon)$ — вероятность прохождения потенциального барьера. Используем (2.1) для $x_v^e(E_v)$ и представление (3.1) в (1.13), выделяя таким образом статистические суммы устойчивого кластера (v) Q_v и активированного комп-



лекса $(v)^* Q_v^*$ при $E_v \geq E_v^*(k)$. Сдвигая начало отсчета энергий в Q_v и Q_v^* ($Q_v = \tilde{Q}_v \exp\left(-\frac{E_v^c(k)}{k_B T}\right)$, $Q_v^* = \tilde{Q}_v^* \exp\left(-\frac{E_v^*(k)}{k_B T}\right)$), а также выделяя из Q_v^* одномерную колебательную сумму активированного комплекса Q_1^* ($Q_v^* = Q_1^* Q_v^{**}$), из (1.13) имеем приближенную аппроксимацию

$$(3.2) \quad \alpha(v, k) = D_v (Q_1^* \tilde{Q}_v^{**} / \tilde{Q}_v) \exp\left(-\frac{\Delta E_v^*(k)}{k_B T}\right),$$

$$Q_1^* = \sum_{\varepsilon_n \geq 0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right), \quad \Delta E_v^*(k) \equiv E_v^*(k) - E_v^c(k),$$

$$D_v = \sum_{\varepsilon_n \geq 0} P(\varepsilon_n) \Omega_v(\varepsilon_n) \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right).$$

Формула (3.2) — типичное выражение для константы скорости распада, где D_v — усредненная проницаемость барьера. Рассмотрим теперь три случая: а) в гармоническом приближении $Q_1^* = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\Omega_v}{k_B T}\right)\right]^{-1}$, и при $h\Omega_v \ll k_B T$ (3.2) совпадает с выражением для коэффициента испарения, предложенным в [16]; б) при $h\Omega_v \gg k_B T$ положим $P_v(\varepsilon) = H(\varepsilon - E_v^a(k))$, $\tilde{Q}_v^{**} \simeq \tilde{Q}_v$, тогда (3.2) переходит в известную формулу Вигнера — Поляны [17]

$$\alpha(v, k) \simeq \Omega_v \exp\left(-\frac{\Delta E_v^a(k)}{k_B T}\right); \quad \Delta E_v^a(k) = E_v^a(k) - E_v^c(k);$$

в) полагая движение в яме квазиклассическим ($\sum_{\varepsilon_n \geq 0} \rightarrow \int_0^\infty d\varepsilon$), находим из (3.2) при $\tilde{Q}_v^{**} \simeq \tilde{Q}_v$ и $h\Omega_v \ll k_B T$

$$\alpha(v, k) \simeq \frac{k_B T}{h} D_v(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_v^*(k)}{k_B T}\right), \quad D_v(T) = \int_0^\infty d\varepsilon P_v(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right).$$

Подобное выражение (но без экспоненты) нетрудно получить из наглядных соображений для $\beta(v-k, k)$, так что $\alpha(v, k)$ и $\beta(v-k, k)$ связаны соотношением детального баланса.

2. Для предложенной в п. 1 простой модели неизотермической конденсации ($T_v \neq T$) необходим учет неравновесных эффектов ($x_v(E_v) \neq x_v^e(E_v)$), а также расчет констант скоростей конденсации — испарения и неупругих ударов молекул на поверхности кластера (v). Исследуем этот вопрос, используя картину динамики взаимодействия газа с поверхностью. Пусть $P_v^+(\varepsilon, \varepsilon' | T_v)$, $P_v^-(\varepsilon', \varepsilon | T_v)$ ($\varepsilon > 0$, $\varepsilon' < 0$) есть плотности вероятности процессов адсорбции — десорбции, а $P_v^{\text{H}}(\varepsilon, \varepsilon' | T_v)$ — неупругих ударов ($\varepsilon, \varepsilon' > 0$) на поверхности кластера (v) с температурой T_v . Предполагая $x_v(E_v) = x_v^g(E_v)$, приходим к выражениям для всех кинетических коэффициентов неизотермической модели (1.14):

$$(3.3) \quad W_v^+(T, T_v) = k_B T n_1 S_v \frac{\bar{v}_1}{4} \langle P_v^+ \rangle,$$

$$W_v^-(T, T_v) = k_B T v S_v \langle P_v^- \rangle;$$

$$(3.4) \quad j_v^+(T, T_v) = (k_B T)^2 S_v \frac{\bar{v}_1}{4} \langle (\tilde{\varepsilon} - \tilde{\varepsilon}') P_v^+ \rangle,$$

$$j_v^- = (k_B T v)^2 S_v \langle (\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}') P_v^- \rangle;$$

$$(3.5) \quad j_v^{\text{H}}(T, T_v) = (k_B T)^2 \left(n_1 \frac{\bar{v}_1}{4} + n_T \frac{\bar{v}_T}{4} \right) S_v \langle (\tilde{\varepsilon} - \tilde{\varepsilon}') P_v^{\text{H}} \rangle$$

(индекс γ относится к характеристикам пассивного газа). В формулах (3.3)–(3.5) $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon/k_B T$, $\bar{\varepsilon} = \varepsilon/k_B T_v$, $v_{1,\gamma} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_{1,\gamma}}\right)^{1/2}$, символ $\langle \rangle$ означает усреднение, проводимое следующим образом:

$$\langle P_v^+ \rangle = \int_{\tilde{\varepsilon}_v^a}^{\infty} d\varepsilon e^{-\varepsilon} \int_{-\tilde{\varepsilon}_v^c}^{\tilde{\varepsilon}_v^a} d\varepsilon' P_v^+(\varepsilon, \varepsilon' | T_v),$$

$$\langle P_v^- \rangle = \int_{-\tilde{\varepsilon}_v^c}^{\tilde{\varepsilon}_v^a} d\varepsilon' \Omega_v(\varepsilon') e^{-\varepsilon'} \int_{\tilde{\varepsilon}_v^a}^{\infty} d\varepsilon P_v^-(\varepsilon', \varepsilon | T_v) \text{ и т. д.}$$

При термодинамическом равновесии между газом и кластерами $j_v^H = 0$. Если в выражениях для j_v^\pm вынести из-за знака усреднения $(\varepsilon - \varepsilon')$ своим средним значением, равным $k_B(T - T_v)$, получим аппроксимации

$$(3.6) \quad j_v^+ \simeq k_B(T - T_v)W_v^+; \quad j_v^- \simeq k_B(T - T_v)W_v^-.$$

Подставляя (3.6) в (1.14) и разлагая слагаемые в окрестности точки v , а также полагая для простоты $U_v = c_v n_v T_v$ (c_v — теплоемкость), находим простое релаксационное уравнение для T_v :

$$c_v \partial_t (n_v T_v) = -\partial_v [\kappa(v)(T_v - T)] + n_v j_v^H(T, T_v),$$

$$\kappa(v) = k_B n_v (W_v^- - W_v^+).$$

При расчете \bar{W}_v^\pm можно использовать аналитические формулы для вероятностей неупругих ударов, предлагаемые в работах по взаимодействию газов с поверхностями.

Таким образом, предложенные микроскопические модели полезны при описании кинетики кластеров произвольных размеров. Они дают возможность рассчитывать коэффициенты конденсации — испарения и неупругих ударов методами теории химических реакций и взаимодействия газа с поверхностями. При этом можно более детально изучать взаимодействие молекулы с кластером, взаимное влияние кластеризации и вращательной или колебательной кинетики, а также другие эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kotake S., Glass I. I. Flows with nucleation and condensation // Prog. in Aerospace Sci. — 1981. — V. 19, N 2—4.
2. Комник Ю. Ф. Физика тонких металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979.
3. Анциферов В. П., Бобров Т. В., Дружинин Л. К. и др. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. — М.: Металлургия, 1987.
4. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. — М.: Наука, 1986.
5. Лушников А. А., Сутугин А. Г. Современное состояние теории гомогенной конденсации // Усп. химии. — 1976. — Т. 5, № 3.
6. Abraham F. F. Homogeneous nucleation theory. The pretransition theory of vapour condensation. — N. Y.: Acad. Press, 1974.
7. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции. — Л.: Гидрометеоиздат, 1984.
8. Волощук В. М., Седунов Ю. С. Процессы коагуляции в дисперсных средах. — Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
9. Куни Ф. М., Гринин А. П. Малые параметры макроскопической теории конденсации // Вестн. ЛГУ. Физика, химия. — 1982. — № 22, вып. 4.
10. Башкиров А. П., Фисенко С. П. Вывод уравнений неизотермической нуклеации. — М., 1976. — (Препр./Ин-т проблем механики АН СССР; № 68).
11. Крестинин А. В. Простая модель неизотермической гомогенной конденсации в газах // Хим. физика. — 1986. — Т. 5, № 2.
12. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
13. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Равновесные решения квазихимической модели конденсации. — Л., 1987. — (Препр./ФТИ АН СССР; № 1163).
14. Востриков А. А., Дубов Д. Ю. Реальные свойства кластеров и модель конденсации. — Новосибирск, 1984. — (Препр./ИТФ СО АН СССР; № 112).
15. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярного распада. — М.: Наука, 1982.
16. Mortensen E. M., Eyring H. Transmission coefficients for evaporation and condensation // J. Chem. Phys. — 1960. — V. 64, N 7.
17. Kreuzer H. J., Gortel H. W. Physiosorption kinetics. — Berlin et al.: Springer-Verlag, 1985.