



Таким образом, соотношения (2), (4), (7)–(9) представляют собой замкнутый алгоритм определения $f(r)$ по известной из эксперимента зависимости $\sigma(r_i)$. Для проверки его работоспособности проведены модельные расчеты на ЭВМ. В качестве исходных данных использованы зависимости $\sigma(r_i)$, полученные прямыми расчетами по формуле (1) для заданных $f_i(r)$. Затем эти функции восстанавливались посредством описанной итерационной процедуры,

и найденные распределения $f(r)$ сравнивались с исходными $f_i(r)$.

За нулевое приближение во всех случаях принималась функция $f^{(0)}(r) = \text{const}$. Расчеты показали, что итерационный процесс достаточно быстро сходится — число итераций до установления $5 \div 10$. При правильном выборе характера зависимости $f(r)$ в (9) совпадение восстановленной и исходной $f(r)$ очень хорошее ($\sim 0,1\%$). Внесение значительной погрешности в (9), и, следовательно, в величину z_c приводит к искажению поведения $f(r)$ вблизи r_c ($\leq 50\%$). Однако в целом функция $f(r)$ удовлетворительно восстанавливается и в этом случае, причем наиболее точно — в области малых r , что особенно важно в целом ряде приложений.

В качестве иллюстрации эффективности метода на рисунке представлены результаты восстановления для двух случаев: «одногорбого»

$$f_i(r) = (2r/r_0^2) \exp[-(r/r_0)^2] \quad (r_0 = 10^{-4} \text{ м})$$

и указанного выше «двугорбого»

$$f_i(r) = B^{-1} \{ \exp[-(x - x_1)^2/\Sigma^2] + \exp[-(x - x_2)^2/\Sigma^2] \}$$

($x = r/r_0$, $x_1 = r_1/r_0 = 0,4$, $x_2 = r_2/r_0 = 0,8$, $r_0 = 10^{-4}$ м, $\Sigma = 0,15$, $B = 2\sqrt{\pi}\Sigma r_0$) исходных распределений. В обоих случаях $f_i(r)$ — сплошная линия, а восстановленные распределения — штриховая. Сопоставление кривых $f(r)$ проведено на интервале восстановления $0 \leq r \leq r_c$. Справа от r_c функция $f(r)$ может быть сита в точке c со степенной зависимостью $f(r) \sim r^{-k}$, как отмечалось выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чирков Ю. Г., Черненко А. А. К вопросу об интерпретации результатов ртутной порометрии // Электрохимия. — 1979. — Т. 15, вып. 5.
2. Абдульманов И. Г., Глушко С. П., Кадет В. В., Селяков В. И. Электропорометрический метод восстановления функции распределения капилляров по радиусам // ПМТФ. — 1988. — № 4.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982.
4. Селяков В. И. Проводимость зернистых и кавернозных сред // Изв. АН СССР. Физика Земли. — 1986. — № 12.
5. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. — 1986. — Т. 150, вып. 2.
6. Арсенин В. Я. Методы математической физики и специальные функции. — М.: Наука, 1984.

г. Москва

Поступила 21/VII 1989 г.

УДК 533.6.011+536.423.4

Ю. Е. Горбачев, В. Ю. Круглов

КИНЕТИКА ГОМОГЕННОЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ В РАМКАХ КВАЗИХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Вопросам анализа кинетики гомогенной конденсации посвящено значительное число работ (см., например, обзор [1]), начало которым положено в [2]. Подавляющее большинство из них использует те или иные модификации подхода, заложенного Бек-

кером и Дёрингом [3]. Однако до настоящего времени некоторые предположения этого подхода не могут считаться достаточно корректными. Кроме того, данные расчетов, проводимых в рамках классической модели, лишь качественно совпадают с экспериментальными. Анализ имеющихся экспериментальных работ позволяет утверждать, что удовлетворительные результаты получены только для описания конденсации в диффузионных камерах [4], где скорости изменения пересыщения относительно невелики. Эксперименты же в свободных струях [5] и эффективных теплообменниках показывают значительное отклонение результатов экспериментов от расчетных по классической модели. Отличие величины экспериментально определенного тока зародышеобразования от классической может достигать 8—9 порядков [6]. Поэтому для описания конденсации в подобных системах требуется дальнейшее развитие модели конденсации.

В настоящей работе после перехода к новым переменным [6] в уравнениях квазихимической модели конденсации [7] предлагается выделить в системе быстрые и медленные переменные [8, 9]. При этом процесс нуклеации рассматривается как стадия формирования квазистационарного распределения быстрых переменных. Граница разделения быстрых и медленных переменных, отождествляемая с квазикритическим зародышем, дает значение размера этого зародыша, в некоторых условиях существенно отличающееся от рассчитанного по классической капиллярной теории с использованием формулы Кельвина — Гиббса. Из анализа уравнений для релаксации быстрых переменных получены квазистационарное распределение и формула для тока зародышеобразования.

Отметим, что при ссылке на классическую теорию имеется в виду постулирование в качестве границы квазистационарного распределения критического зародыша, соответствующего максимуму потенциальной энергии кластера.

1. Анализ квазихимической модели конденсации и равновесной функции распределения кластеров по размерам. Квазихимическая модель конденсации широко применяется для описания гомогенной конденсации [7]. Возможность ее использования подтверждается непосредственным расчетом методом молекулярной динамики [10]. Анализ ряда подобных работ позволяет сделать вывод о возможности пренебречь коагуляцией кластеров даже малых размеров, что связано со значительно большей концентрацией мономеров по сравнению с концентрацией кластеров всех размеров.

В связи с тем что на стадии нуклеации можно пренебречь вкладом в изменение числа мономеров в системе вследствие взаимодействия с g -мерами [11], концентрация мономеров изменяется только за счет гидродинамических процессов и определяется внешними макропараметрами системы. При сделанных выше допущениях величина n_g среднего числа кластеров размера g в единице объема удовлетворяет уравнениям

$$(1) \quad \dot{n}_g = I_g - I_{g+1}, \quad I_g = -k_g^- n_g + k_{g-1}^+ n_{g-1} n_1, \quad g = 2, \dots, \infty.$$

Здесь k_g^+ — константа скорости образования кластера размером g из кластера размером $g - 1$; k_g^- — константа скорости обратной реакции. В случае учета энергетической релаксации система (1) дополняется системой уравнений для энергии кластеров, но в данной работе рассмотрена лишь изотермическая нуклеация. Правые части (1) можно переписать, используя связь констант ассоциации и диссоциации через константу равновесия $k_g^- = k_g^0 k_g^+$, $k_g^0 = n_{g-1}^e n_1^e / n_g^e$, что обеспечивает выполнение детального баланса $I_g(n_g^e) = 0$. Равновесное распределение n_g^e найдем ниже. Воспользуемся моделью $k_g^+ = \alpha g^{2/3} = \alpha_k 4\pi r_1^2 (kT/2\pi m_1)^{1/2} g^{2/3}$ (α_k — коэффициент конденсации, r_1 и m_1 — радиус и масса мономеров, T — температура). Тогда

$$(2) \quad I_g = n_1^e \alpha g^{2/3} n_{g-1}^e (\tilde{n}_{g-1} \tilde{n}_1 - \tilde{n}_g), \quad \tilde{n}_g = n_g / n_g^e.$$

Для дальнейшего анализа необходимо рассмотреть вопрос о равновесной функции распределения кластеров по размерам. В качестве n_g^e можно выбрать функцию распределения, соответствующую полному равновесию в системе:

$$(3) \quad n_g^{et} = n_1^e \exp(-\Theta g^{2/3}), \quad \Theta = \Theta(T) = 4\pi r_1^2 \sigma / kT$$

(σ — коэффициент поверхностного натяжения). Константа равновесия принимает вид $k_g^0 = n_{g-1}^{et} n_1^e / n_g^{et}$. Полное равновесие означает, что в си-

стеме отсутствует пересыщение ($S = 1$), которое может быть введено как $S = n_1/n_1^e = \tilde{n}_1$. Заметим, что помимо обычного термодинамического вывода соотношения (3) такое распределение имеем в результате исследования уравнений КХМК (1) для конечной системы при наложении условия нормировки и последующем переходе к термодинамическому пределу. При этом кроме распределения (3) с n_1^e , равной концентрации насыщенного пара, удается получить разделение фаз, т. е. фактически представить фазовый переход [12]. Следующее замечание относительно (3) связано с неадекватностью введения понятия поверхностного натяжения при описании энергии малых кластеров. Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования [13] и молекулярно-динамические расчеты [14], вывести выражение для свободной энергии кластера в рамках единого подхода не удастся. Из результатов имеющихся экспериментальных данных [15] ясно, что поверхностное натяжение можно вводить для кластеров размером $g > 10^2$. Для развиваемой теории, однако, вид зависимости свободной энергии от размера непринципиален, а в целях упрощения дальнейших выкладок удобно пользоваться зависимостью (3).

Рассмотрим переход из одного равновесного состояния с температурой T_0 в другое с температурой T_1 . Подставляя (3) в (2) и полагая $n_g^0 = n_g = n_g^e(T_0)$, найдем

$$(4) \quad \dot{n}_g \simeq \alpha n_1^e n_1^0 (\tilde{n}_1 - 1) 2 \exp(-\Theta_0 g^{2/3}) / 3g^{1/3}$$

($\Theta_0 = \Theta(T_0)$). При выводе (4) использовалось разложение при больших g и тот факт, что $n_{g-1}^{et}/n_g^{et} \sim \exp(2\Theta/3g^{1/3}) = O(1)$. Согласно (4), скорость релаксации n_g с ростом g уменьшается, и при $g \rightarrow \infty$ $n_g \rightarrow 0$. Это полностью соответствует результатам [16], где исследовался рост макроскопических капель в свободномолекулярном режиме. Как отмечено в [11], в большинстве реальных систем изменение газодинамических параметров, в том числе концентрации мономеров n_1 , происходит на временах, намного больших времени релаксации концентраций n_g кластеров малых размеров. В том случае когда $n_1 \gg n_g$ для всех g , говорят о замороженном режиме конденсации, и описание кинетики не представляет значительных трудностей. Нас же будет интересовать ситуация, когда можно выделить такое g_1 , для которого $n_{g_1} \sim n_1$. Тогда из проведенного выше анализа видно, что для $g < g_1$ переменные n_g являются быстрыми по сравнению с n_1 , а при $g > g_1$ — медленными. Равновесная функция распределения есть функция, вообще говоря, всех медленных переменных. Однако в условиях малости концентраций больших кластеров по сравнению с концентрацией мономеров анализ равновесной статистической физики [17] приводит к равновесной функции

$$(5) \quad n_g^e = n_1 \exp(g \ln S - \Theta g^{2/3}).$$

Заметим, что в (5) перед экспонентой стоит n_1 , а не n_1^e , как в (3). Это отражает тот факт, что рассматривается не полное равновесие, а равновесие при фиксированном n_1 . То же касается и константы равновесия $k_g^0 = n_{g-1}^e n_1 / n_g^e$, $k_2^0 = n_1^2 / n_2^e$. Существенное отличие от классического подхода в том, что распределение (5) используется не для кластеров размером меньше критического ($g < g_*$), где $g_* = (2\Theta/3 \ln S)^3$, а для кластеров размером $g < g_1$ (g_1 возникает при разделении переменных на быстрые и медленные). Такое разделение более строго обосновывает оценку области реализации распределения (5) и, как будет видно далее, ведет к существенным отличиям от результатов классического анализа.

Для определения g_1 перейдем в системе КХМК (1) к новым переменным, используя замену [18, 19]

$$(6) \quad F_g = \tilde{n}_g / \tilde{n}_{g-1},$$

приводящую (1) к виду

$$\begin{aligned}
 (7) \quad & \dot{F}_g = R_F(g) + E_F(g) + H_F(g); \\
 (8) \quad & R_F(g) = A_F F_g^2 + B_F F_g + C_F, \quad A_F = (k_{g+1}^+ - k_g^+), \\
 & B_F = -A_F - C_F, \quad C_F = -k_g^- + k_{g+1}^-; \\
 (9) \quad & E_F(g) = k_g^- (1 - F_g/F_{g-1}) - k_{g+1}^+ (1 - F_{g+1}/F_g) F_g^2; \\
 (10) \quad & H_F(g) = (2\dot{\Theta}/3g^{1/3} - \dot{S}/S) F_g.
 \end{aligned}$$

При записи (10) применено разложение при больших g . В отсутствие E_F и H_F уравнение (7) есть уравнение Рикатти, поэтому R_F назовем рикаттиевской частью. E_F (недиагональная часть) задает степень неадиабатичности F_g -переменных [19], а H_F (гидродинамическая часть) отражает влияние скорости изменения макроскопических (гидродинамических) параметров на скорость изменения F_g . Если предположить, что распределение F_g достаточно плавное, т. е. $|F_g/F_{g-1} - 1| \ll 1$, что подтверждается непосредственным численным расчетом [18], то $E_F \ll R_F, H_F$.

Для оценки рикаттиевской части воспользуемся теми же рассуждениями, что и при выводе (4). Поскольку $n_{g-1}^e/n_g^e \sim O(1)$, при достаточно больших g имеем

$$(11) \quad R_F \sim 2n_1\alpha/3g^{1/3}.$$

Если сравнить эту оценку с величиной гидродинамической части H_F , то при условии

$$(12) \quad g < (2\alpha n_1 S / 3\dot{S})^3$$

релаксация F_g определяется рикаттиевской частью R_F , а значит, (7) имеет аналитическое решение

$$(13) \quad \bar{F}_g = \frac{\exp(-t/\tau_F)(1 - F_g^0)C_F/A_F + F_g^0 - C_F/A_F}{\exp(-t/\tau_F)(1 - F_g^0) + F_g^0 - C_F/A_F}, \quad \tau_F^{-1}(g) = C_F - A_F,$$

где $F_g^0 = F_g(t=0)$. Как видно из (13), для $\tau_F > 0$ при $t \rightarrow \infty$ $F_g \rightarrow 1$. Это означает установление квазиравновесного распределения с $I_g = 0$ (см. (6)). При $\tau_F < 0$ решение (7) трудно получить в аналитическом виде, так как в этом случае в (7) нельзя пренебречь влиянием недиагональной части E_F . Из анализа выражения для τ_F следует, что величина τ_F меняет знак при $g = g_*$, причем увеличивается с ростом g , оставаясь положительной при $g < g_*$, и $\tau_F < 0$ в обратном случае. Таким образом, g_* задает границу квазиравновесного распределения, по в рамках выполнения условия (12).

Теперь перейдем к анализу системы (1) при $g > g_*$, для чего воспользуемся другой нелинейной заменой [19]:

$$(14) \quad G_g = I_{g+1}/I_g.$$

В результате имеем систему уравнений, аналогичных (7)–(10):

$$\begin{aligned}
 (15) \quad & \dot{G}_g = R_G(g) + E_G(g) + H_G(g); \\
 & R_G(g) = A_G G_g^2 + B_G G_g + C_G; \\
 & A_G = k_{g+1}^- - k_g^-; \quad B_G = -k_{g+1}^- + k_{g-1}^+ + k_g^- - k_g^+; \quad C_G = k_g^+ - k_{g-1}^+; \\
 & E_G = k_{g-1}^+ (1 - G_g/G_{g-1}) - k_{g+1}^- (1 - G_{g+1}/G_g) G_g^2; \\
 & H_G = -G_g \frac{\tilde{n}_{g-1}\tilde{n}_{g+1} - \tilde{n}_g^2}{(\tilde{n}_g - \tilde{n}_{g+1})(\tilde{n}_{g-1} - \tilde{n}_g)} \left(\frac{\dot{S}}{S} - \frac{2}{3} \frac{\dot{\Theta}}{g^{1/3}} \right).
 \end{aligned}$$

Оценивая гидродинамическую часть H_G , при достаточно больших g получим $\dot{S}/S \gg 2\dot{\Theta}/3g^{1/3}$, кроме того, в рамках предположения о плавности

функции \tilde{n}_g имеем $H_G \simeq -G_g \dot{S}/S$. Оценка R_G аналогична (14): $R_G \simeq \simeq 2n_1 \alpha / 3g^{1/3}$. Учитывая это, можно выделить такой номер g_s , до которого релаксация G_g соответствует рикаттневской части R_G , а после которого — гидродинамической H_G :

$$(16) \quad g_s = (2\alpha n_1 S / (3\dot{S}))^3.$$

При выводе (16) использован тот факт, что при $g \rightarrow g_s$ $G_g \rightarrow 1$ (так как для $g < g_s$ $G_g \rightarrow 1$). Рассмотрим условия, при которых решение уравнения Рикатти для G_g с правой частью в виде R_G стремится к единице. Общий вид (15) в этом случае аналогичен (13):

$$(17) \quad G_g(t) = \frac{\exp(-t/\tau_G)(1 - G_g^0) C_G/A_G + G_g^0 - C_G/A_G}{\exp(-t/\tau_G)(1 - G_g^0) + G_g^0 - C_G/A_G}; \quad \tau_G^{-1} = C_G - A_G,$$

где $G_g = G_g(t=0)$. В результате анализа (17) видно, что $\tau_G > 0$ при $g > g_*$, причем эта величина растет с увеличением g , и $\tau_G < 0$ при $g > g_*$ (т. е. $G_g \rightarrow 1$ при $g > g_*$). Найти решение при $g < g_*$ в аналитической форме не удастся по тем же причинам, что и для F_g -переменных при $g > g_*$. Таким образом, при $g > g_*$ в системе КХМК формируется квазистационарное распределение с $I_g = \text{const}$ (см. (14)). Его граница совпадает с величиной g_s , при переходе через которую релаксация G_g характеризуется только гидродинамическими параметрами.

Поскольку распределение, приводящее к постоянству тока, выстраивается за быстрое время, то наибольший размер g_s , при котором оно устанавливается, естественно отождествлять с границей раздела фаз, а скорость образования жидкой фазы при конденсации рассматривать как ток в пространстве размеров через сечение $g = g_s$.

2. Квазистационарное распределение и ток зародышеобразования.

Для вычисления квазистационарных тока и распределения кластеров по размерам необходимо получить граничные условия для функции распределения. Первое граничное условие заключается в нахождении величины $n_{g_{S+1}}$. Если учесть, что $n_{g_{S+1}}$ — медленная переменная (см. п. 1), то $\tilde{n}_{g_{S+1}} \sim \exp(-(\Theta_e - \Theta_0)(g_S + 1)^{2/3}) \ll 1$, что позволяет пользоваться граничным условием, аналогичным классической теории: $\tilde{n}_{g_{S+1}} = 0$. Другое граничное условие $\tilde{n}_{g_*} = 1$, поскольку при $g = g_*$ формируется квазиравновесное распределение $\tilde{n}_g = 1$. Тогда расчеты, аналогичные [3], дают следующие выражения для квазистационарного тока:

$$(18) \quad I_{st} = \alpha n_1 / J(g_S),$$

$$J(g_S) = \sum_{g=g_*}^{g_S} (g^{2/3} n_g^e)^{-1} \simeq \int_{g_*}^{g_S} (x^{2/3} n_x^e)^{-1} dx,$$

справедливые при $g_S > g_*$. Выражение для I_{st} при $g_S \leq g_*$ требует дополнительного анализа в связи с необходимостью сшивки полученных решений в окрестности точки $g = g_*$. Поскольку в области $g < g_*$ квазистационарное распределение близко к квазиравновесному (см., например, [1]), по-видимому, наиболее простой интерполяционной формулой будет принятие квазистационарного распределения во всей области размеров с $g < g_s$.

Таким образом, при $g_S > g_*$ ток зародышеобразования, задаваемый выражением (18), практически совпадает с классическим, однако размер критического зародыша g_s , определяемый из (16), может значительно отличаться от своего классического значения g_* , причем его величина существенно зависит от скорости изменения пересыщения. Выявление такой зависимости выдвигает более жесткие требования к условиям проведения экспериментов и требует измерения новых параметров, в частности \dot{S} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Kotake S., Glass I. I. Flows with nucleation and condensation // Prog. Aerospace Sci.— 1980.— V. 19.— S. 129.
2. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Z. phys. Chem.— 1926.— Bd 119.— S. 277.
3. Becker B., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten; Dämpfen // Ann. Phys.— 1935.— Bd 24.— S. 719.
4. El-Shall M. S. Vapor phase homogeneous nucleation of silicon tetrachloride // Chem. Phys. Lett.— 1988.— V. 143, N 4.
5. Koppenwalner G., Dankert C. Homogeneous condensation in N₂, Ar and H₂O free jets // J. Phys. Chem.— 1987.— V. 91, N 10.
6. Беданов В. М., Ваганов В. С., Гадияк Г. Б. и др. Экспериментальное определение числа молекул в критическом зародыше. Проверка теории гомогенного зародышеобразования // Хим. физика.— 1988.— Т. 7, № 4.
7. Abraham F. F. Homogeneous nucleation theory.— N. Y.: Acad. Press, 1974.
8. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Квазистационарные решения квазихимической модели конденсации. 1. Пространственно-однородный случай.— Л., 1988.— (Препр./ФТИ АН СССР; № 1265).
9. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Квазистационарные решения квазихимической модели конденсации. 2. Пространственно-неоднородный случай.— Л., 1988.— (Препр./ФТИ АН СССР; № 1266).
10. Zurek W. H., Schieve W. C. Multistep clustering and nucleation // J. Phys. Chem.— 1980.— V. 84, N 12.
11. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах.— М.: Машиностроение, 1974.
12. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. Равновесные решения в квазихимической модели конденсации.— Л., 1987.— (Препр./ФТИ АН СССР; № 1163).
13. Lutsko J. F., Wolf D., Yip S. Molecular dynamics calculation of free energy // J. Chem. Phys.— 1988.— V. 88, N 10.
14. Беданов В. М., Ваганов В. С., Гадияк Г. В. и др. Численное моделирование испарения лэннард-джонсовских кластеров в пересыщенном паре и расчет скорости зародышеобразования в пересыщенном паре // Хим. физика.— 1988.— Т. 7, № 3.
15. Yang S.-N., Lu T. M. The sticking coefficient of Ar on small Ar clusters // Solid State Comm.— 1987.— V. 61, N 6.
16. Turner J. V., Kodas T. T., Friedlander S. K. Monodisperse particle production by vapor condensation in nozzles // J. Chem. Phys.— 1988.— V. 88, N 1.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
18. Дубровский Г. В., Стрельчич В. М. Релаксация ангармонических молекул // ПМТФ.— 1986.— № 3.
19. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Станкус Н. В. Полуаналитический метод исследования кинетики вращательно-неравновесных течений в струях и соплах // Тр. ИОФАН.— 1988.— Т. 12.

г. Ленинград

Поступила 8/II 1989 г.,
в окончательном варианте — 10/XI 1989 г.