

11. Золотарев П. П., Колосов Н. В. Термическое проточное фракционирование в канале с несимметричным профилем скоростей // ЖФХ.— 1987.— Т. 61, № 4.
12. Золотарев П. П., Угрозов В. В., Скорняков Э. П. К теории разделения смесей в «коакспальной» колонке, между стенками которой имеется градиент температуры // ЖФХ.— 1988.— Т. 62, № 7.
13. Де Грот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика.— М.: Мир, 1964.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.— Ч. 1.
15. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред.— М.: Наука, 1978.
16. Пономарев С. Г., Приyman В. Г., Рождественский Б. Л. Статистически-стационарные решения уравнений Навье—Стокса в кольцевом канале. Гидродинамические характеристики и пространственно-временная структура // ЖВММФ.— 1988.— Т. 28, № 9.
17. Богатырев В. Я., Мухин В. А. Экспериментальное исследование течения в мелкой и глубокой кавернах // ПМТФ.— 1984.— № 3.
18. Pearson J. R. A. Wider horizons for fluid mechanics // J. Fluid Mech.— 1981.— V. 106.— P. 229. Рус. пер. Пирсон Дж. Широкие горизонты гидромеханики // Современная гидродинамика. Успехи и проблемы.— М.: Мир, 1984.
19. Мошинский А. И. Эффективная диффузия динамически пассивной примеси в узких траншеях // ПМТФ.— 1987.— № 3.
20. Мошинский А. И. Диффузионная модель при наличии циркуляционных зон в аппаратах // ТОХТ.— 1988.— Т. 22, № 3.
21. Ван-Дайк М. Методы возмущений в механике жидкости.— М.: Мир, 1967.
22. Коул Дж. Методы возмущений в прикладной математике.— М.: Мир, 1972.
23. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Проблемы гидродинамики и их математические модели.— М.: Наука, 1977.
24. Гельфанд И. М. Лекции по линейной алгебре.— М.: Наука, 1966.
25. Белова Н. А., Уфлянд Я. С. Задача Дирихле для тороидального сегмента // ПММ.— 1967.— Т. 31, вып. 1.
26. Уфлянд Я. С. О некоторых новых интегральных преобразованиях и их приложениях к задачам математической физики // Вопросы математической физики.— Л.: Наука, 1976.
27. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции.— М.: Наука, 1973.— Т. 1.
28. Лебедев Н. Н., Скальская И. П. Об одном разложении произвольной функции в интеграл по сферическим функциям // ПММ.— 1966.— Т. 30, вып. 2.
29. Мошинский А. И. Некоторые интегральные разложения произвольной функции по функциям Лежандра // Дифференц. уравнения.— 1990.— Т. 26, № 9.
30. Кафаров В. В., Дорохов И. Н. Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии.— М.: Наука, 1976.
31. Гельберн Н. И., Пebaлк В. Л., Костанян А. Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности.— М.: Химия, 1977.

г. Ленинград

Поступила 9/1 1989 г.,  
в окончательном варианте — 6/IV 1990 г.

УДК 536.423.4

А. Л. Итжин, Е. Г. Колесниченко

## ВЛИЯНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ КЛАСТЕРОВ НА КИНЕТИКУ КОНДЕНСАЦИИ

К настоящему моменту накоплен ряд экспериментальных результатов по гомогенной конденсации паров различных веществ, которые не удается объяснить с позиций классической теории (см. обзор [1]). Одним из факторов, не учитываемых в этой теории, является влияние нарушения равновесного распределения кластеров по внутренним степеням свободы вследствие протекания конденсации на кинетику этого процесса. Методика учета этого эффекта предложена в мономолекулярной модели кинетики конденсации [2, 3]. В этих работах мономер считался бесструктурной частицей. Наличие внутренних степеней свободы у мономера может приводить к целому ряду новых режимов конденсации. Данная статья посвящена их краткому обсуждению.

Первый вопрос, возникающий при учете внутренних степеней свободы у мономера, связан со способом определения различных типов внутренней энергии кластеров. Ясно, что даже малые комплексы (тримеры, тетрамеры и т. д.) могут иметь достаточно большое число колебательных мод, которые удобно разбить на две группы. К первой относятся колебания молекул, входящих в состав кластеров, — межмолекулярные колебания, ко второй — колебания атомов, образующих молекулу (мономер), — внутримолекулярные колебания. Межмолекулярные колебания обычно низкоэнергетичны. Так, для ван-дер-ваальсовых комплексов их харак-

терные частоты лежат в диапазоне  $50 \div 200 \text{ см}^{-1}$ . Что касается внутримолекулярных колебаний, то возможны различные ситуации.

1. Если эти колебания низкочастотные, то они эффективно обмениваются энергией с межмолекулярными колебаниями, что дает возможность ввести полную колебательную энергию кластера  $E_j(k)$  ( $j$  — число молекул в кластере,  $k$  — номер энергетического уровня). Существование различных типов межмолекулярных колебаний при этом не учитывается.

2. Если же мономеры имеют высокочастотные колебательные моды, то их взаимодействие с межмолекулярными колебаниями неэффективно. Тогда внутренние состояния кластера можно задавать квантовыми числами  $k$  и  $l$ , характеризующими полную внутреннюю энергию низкочастотных межмолекулярных колебаний  $E_j(k)$  и высокочастотных внутримолекулярных колебаний  $\mathcal{E}_j(l)$ , а также квантовым числом, характеризующим распределение последней по мономерам кластера (квантовое число связано с вырождением уровня  $(k, l)$ ). Учет взаимодействия приводит к снятию вырождения по этому числу и возникновению мультиплетта близко лежащих уровней, а безызлучательные внутрикластерные переходы [4] быстро приводят к микроканоническому распределению при заданной  $\mathcal{E}_j$ . Здесь ограничимся обсуждением того случая, когда состояние кластера определяется энергией  $E_j(k)$ . Это всегда возможно в первом случае, а во втором — в пренебрежении возбуждением высокочастотных колебаний.

Дальнейшую классификацию режимов конденсации можно провести по соотношению скоростей конденсации и колебательной  $VV$ - и  $VT$ -релаксации мономеров.

Используя метод квазистационарного состояния, аналогичный развитому в [2], можно получить замкнутую систему уравнений для медленных переменных.

1. Для замороженных колебаний и для равновесного распределения заселенностей мономеров, реализующегося, если времена  $VV$ -обмена ( $\tau_{VV}$ ) и  $VT$ -релаксации ( $\tau_{VT}$ ) существенно ниже характерного времени диссоциации димера ( $\tau_d$ ), эти уравнения имеют сходную структуру. Коэффициенты их зависят от температуры  $T$ , однако в последнем случае эта зависимость более сложного вида. В обоих ситуациях, используя метод квазистационарного состояния, удастся получить замкнутую систему уравнений для концентраций кластеров  $n_j$ .

2. Замкнутую систему уравнений, описывающую эволюцию концентраций  $n_j$ , удастся получить и в случае, когда характерные времена связаны соотношением  $\tau_{VV} \ll \tau_{VT} \approx \tau_d$ . При этом структура возникающих уравнений вновь совпадает с рассмотренными выше, однако фигурирующие в них константы становятся двухтемпературными.

3. Наиболее сложна ситуация, когда  $\tau_d \ll \tau_{VV} \approx \tau_{VT}$ . При этом не удастся получить замкнутой системы для концентраций  $n_j$ , а приходится совместно решать уравнения для концентраций  $n_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) и заселенностей  $x_1(k)$  ( $k = 1, \dots, M$ ). При этом константы в уравнениях для  $n_j$  ( $j = 2, \dots, N$ ) сложным образом зависят от  $x_1(k)$  ( $k = 1, \dots, M$ ) и  $n_1$ .

Во всех перечисленных ситуациях уравнения для концентраций  $n_j$  ( $j > r + 1$ ) имеют вид, используемый в модели Сцилларда [1]. Здесь  $r$  — параметр теории, введенный в [2] и характеризующий размер кластера, для которого скорость конденсации сравнима со скоростью колебательной релаксации на верхних уровнях. Однако если в указанной модели константы прилипания (и отрыва) мономера к кластеру  $K_j^+$  и  $K_j^-$  зависят от температуры  $T$ , то в нашем случае это неравновесные константы скоростей, зависящие от заселенностей  $x_1(k)$  ( $k = 1, \dots, M$ ) (п. 3) либо от колебательной температуры  $T_V$  (п. 2) и совпадающие с используемыми в модели Сцилларда лишь для больцмановского распределения мономеров (п. 1).

Однако при  $j \leq r + 1$  уравнения для концентраций  $n_j$  существенно отличаются от модели Сцилларда. Эффекты, связанные с таким различием, обсуждаются в [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы.— М.: Наука, 1986.
2. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О роли неравновесности в кинетике конденсации // ДАН СССР.— 1990.— Т. 311, № 3.
3. Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г. О причинах влияния газа-носителя на кинетику конденсации // Письма в ЖТФ.— 1989.— Т. 12, вып. 7.
4. Колесниченко Е. Г., Иткин А. Л. О кинетическом описании внутримолекулярных процессов в разреженных газах // Неравновесные течения газа с физико-химическими превращениями.— М.: Изд-во МГУ, 1989.

г. Москва

Поступила 24/II 1989 г.,  
в окончательном варианте — 28/III 1990 г.

УДК 536.423.4

А. Л. Иткин, Е. Г. Колесниченко

### МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦИИ И АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как установлено в [1, 2], использование классической и квазихимической моделей конденсации в ряде случаев приводит к рассогласованию с экспериментом. Так, данные молекулярно-пучковых исследований [3], полученные при умеренных температурах и давлениях, показывают, что основное влияние на эволюцию мономеров оказывают кластеры больших размеров, а в [2] на основании аналитического и численного решения уравнений модели Сцилларда эта роль отводится димерам и тримерам.

В [4] предпринята попытка объяснить такое расхождение тем обстоятельством, что в модели Сцилларда не учитывается неравновесность распределения внутренних степеней свободы кластеров. В ней исследованы кинетические уравнения, описывающие эволюцию заселенностей  $x_j(k)$  кластеров из  $j$  молекул с внутренней энергией  $E_j(k)$ . На основании развитого обобщенного метода квазистационарного состояния получены замкнутые уравнения для концентраций кластеров в пределе высоких и низких давлений. Оказалось, что только при больцмановском распределении мономеров по колебательным и вращательным степеням свободы в пределе высоких давлений, соответствующем большим комплексам ( $j > r$ ,  $r$  — параметр теории [4]), данные уравнения совпадают с используемыми в модели Сцилларда. Однако в пределе низких давлений (малые комплексы  $j \leq r$ ) они существенно различны. Систему уравнений, полученную в [4], будем в дальнейшем называть **мономолекулярной моделью конденсации**. Для нее разработан аналитический метод решения, основанный на нелинейной замене переменных, являющейся обобщением замены, использованной в [2].

На основании анализа решений показано, что при обычных давлениях и температурах малые кластеры не влияют на эволюцию мономеров. Эти результаты отчасти схожи с выводами классической жидкокапельной теории нуклеации [1]. При высоких давлениях и температурах, наоборот, эволюция мономеров целиком определяется взаимодействием с малыми кластерами. Полученные аналитические решения мономолекулярной модели конденсации показывают, что в отличие от квазихимической модели при учете неравновесных эффектов возникает несколько режимов конденсации, определяемых соотношением между параметрами  $r$ ,  $j_* = 27j_{*,cl}/8$  и классическим критическим размером  $j_{*,cl}$ . Существование этих режимов позволяет описать ряд экспериментально наблюдаемых эффектов, не описываемых имеющимися моделями: в частности, аномально большие переохлаждения паров воды в области высоких давлений [5], влияние неконденсирующегося газа на скорость нуклеации [6, 7] и наблюдаемую в некоторых экспериментах [8] бимодальность функции распределения кластеров по размерам.