Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Б. Курасов, Форма спектров размеров зародышей в фазовых переходах первого рода, *ТМФ*, 2002, том 131, номер 3, 503–528

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf343>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.224.187.69

26 апреля 2023 г., 15:06:15

ФОРМА СПЕКТРОВ РАЗМЕРОВ ЗАРОДЫШЕЙ В ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

Рассмотрено обобщение аналитической теории фазовых переходов первого рода для случаев произвольного режима роста капель, неизотермического протекания процесса и присутствия в системе гетерогенных центров. Во всех этих случаях установлены схожие формы спектров размеров капель. Такие же формы спектров размеров получены и для стационарного процесса конденсации в пространственно-неоднородной системе.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Выбор описания критического зародыша. Процесс фазового превращения пересыщенного пара в жидкокапельное состояние рассматривается как модель фазового перехода первого рода. Классическая теория нуклеации [1]–[4] дает основу теоретического описания этого процесса. Основным результатом теории является выражение для стационарной скорости нуклеации, которая в ведущем члене обратно пропорциональна экспоненте от свободной энергии критического зародыша. Между тем свободная энергия критического зародыша, выступающая в классической теории нуклеации в качестве внешнего параметра, недостаточно хорошо известна. Существует большое число работ с различными значениями этой величины. Упомянем работы [5]–[9], приведшие к существенному пересмотру представлений о вычислении свободной энергии. Следует отметить, что предложенные модификации классической теории нуклеации не смогли привести теорию в полное согласие с экспериментами по определению скорости нуклеации.

Развитие теоретического описания показало, что даже в вопросе о фиксации центра масс зародыша нет ясной картины. Несмотря на существенный прогресс в понимании термодинамического значения свободной энергии [10], в недавних публикациях дается прямой расчет конфигурационных интегралов [11]–[14]. При таком подходе модельные параметры гамильтониана определяют величину свободной энергии. Когда теория простых жидкостей применяется для вычисления свободной энергии в рамках теории функционала плотности [15], параметры модели жидкого состояния приводят к

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.
E-mail: Victor.Kurasov@pobox.spbu.ru

конкретному значению величины свободной энергии критического зародыша. При этом свободная энергия, а вслед за ней и скорость нуклеации оказываются крайне сложными функциями модельных параметров вещества.

Количество введенных параметров вещества увеличивается и в силу микроскопических поправок, обусловленных кривизной поверхности зародыша. Современная теория искривленных поверхностей [16] не в состоянии дать достоверные результаты для скорости нуклеации без введения большого количества внешних параметров, определяемых веществом.

Все же одно свойство свободной энергии критического зародыша может быть установлено с достоверностью и притом аналитически. Эта свободная энергия является достаточно плавной функцией термодинамических параметров системы и степени метастабильности конденсирующегося вещества.

Точное решение кинетического уравнения с известными кинетическими коэффициентами также может приводить к существенным поправкам [17] в предэкспоненциальном члене для скорости нуклеации. Однако эти поправки достаточно малы по сравнению с неточностями при определении свободной энергии. Поэтому в основном следует говорить о проблемах в вычислении свободной энергии.

Основные положения классической теории нуклеации настолько естественны, что качественные выводы данной теории не вызывают сомнений. Она правильно предсказывает зависимость скорости зародышеобразования от степени метастабильности и естественных термодинамических параметров, хотя при особо малых размерах критических зародышей расхождение между теорией и экспериментом возрастает (поскольку становится неприменимым так называемое капиллярное приближение). Таким образом, в настоящее время нет разумной универсальной альтернативы классической теории нуклеации.

Тем не менее определить предэкспоненциальный множитель в выражении для скорости зародышеобразования (или же логарифмическую поправку к свободной энергии) со сколько-нибудь хорошей относительной точностью на сегодняшний день невозможно. Однако можно утверждать, что данный множитель является относительно медленной функцией термодинамических параметров описания системы.

Заметим, что данное свойство имеет объяснение в рамках теории ансамблей статистической механики. Относительное различие между термодинамическими величинами, подсчитанными в рамках разных термодинамических ансамблей, достаточно мало. Например, различие между аддитивными термодинамическими величинами, подсчитанными в каноническом и большом каноническом ансамблях, составляет величину порядка $\ln \nu / \nu$, где ν – число частиц в системе¹⁾ (в данном случае в качестве такой системы выступает зародыш критического размера). Скорости нуклеации также отличаются

¹⁾ Можно наблюдать частичную компенсацию между объемным и поверхностным вкладами в свободную энергию. Это ведет к пропорциональности этой термодинамической величины $\nu^{2/3}$ (а не ν), где ν обозначает число молекул внутри критического зародыша. Следы данной компенсации наблюдаются также и в разнице соответствующих минимальных работ образования зародыша в различных ансамблях. Но все равно эта разница остается пропорциональной $\ln \nu$.

во много раз. Чтобы дать точный рецепт вычисления свободной энергии критического зародыша, необходимо фиксировать переменные описания (или выбрать специальный объем появления зародыша [11]–[14]), т.е. фиксировать статистический ансамбль. Последние публикации и в классическом подходе [11]–[14], и в теории функционала плотности [18] могут быть как раз интерпретированы в рамках проблемы выбора ансамбля. К сожалению, в современном состоянии теории не существует очевидного способа определить правильный ансамбль. Относительно слабая зависимость предэкспоненциального множителя выражения для скорости нуклеации от термодинамических параметров описания будет использована в дальнейшем.

1.2. Кинетические задачи. Попытка преодоления указанных затруднений в данной работе будет лежать в русле рассмотрения кинетических задач глобальной эволюции системы при фазовом переходе.

Построение теории для стационарной скорости нуклеации позволило исследовать глобальную картину протекания фазового перехода. В начале результаты этих исследований носили по большей части качественный характер [19] и были направлены на обеспечение правильных условий для проведения эксперимента. Позднее появились более реалистичные модели глобальной эволюции. Среди них следует отметить кинетику гомогенного распада метастабильной фазы [20] и кинетику гомогенного фазового перехода при гладкости внешних условий [21], [22].

В работе [22] был установлен эффект слабой зависимости всех характеристик глобальной картины фазового перехода от микроскопических поправок к свободной энергии критического зародыша. Этот результат открывает новые перспективы для классической теории нуклеации. Раньше основные усилия были направлены на изучение стационарной скорости нуклеации как величины, на определение которой и был ориентирован эксперимент. Поскольку обыкновенно величина свободной энергии составляет несколько десятков единиц, то даже относительно малые ошибки в величине свободной энергии ведут к существенным ошибкам в определении скорости нуклеации. Основной результат работы [22] заключался в установлении сильной уравнивающей обратной связи, которая ведет к слабой зависимости характеристик фазового перехода от микроскопических поправок к работе образования, т.е. от относительно малых поправок к свободной энергии. Тот же вывод справедлив и по отношению к вопросу о выборе ансамбля.

Отмеченное свойство было установлено лишь для коллективного поглощения вещества из метастабильной фазы. Коллективное поглощение означает, что каждая капля поглощает вещество из объема, в котором находится достаточно много других капель. Именно данное упрощение и позволило выполнить аналитический анализ столь нелинейной задачи [23].

Формальный анализ изменения режима поглощения пара был предпринят в работах [24], [25] путем простой замены скорости роста капель. На самом же деле просмотр режима поглощения вещества должен сопровождаться изучением формы профилей плотности пара в окрестности растущей капли. Профиль плотности отсутствует

лишь в случае чисто свободномолекулярного поглощения вещества [26] (именно этот режим и был рассмотрен в [21], [22]).

Анализ формы спектра размеров капель поставил вопрос о том, существуют ли переменные, в которых решение представимо в виде независимой от внешних условий и характеристик вещества функции. В случае гомогенной конденсации наличие таких переменных было точно установлено в статье [27]. Конкретная форма уравнения баланса [27] показывает, что выбор таких переменных достаточно прост. Это свойство крайне важно для понимания природы фазового перехода, но оно установлено в [27] лишь для коллективного поглощения пара.

Случай гетерогенной конденсации на одном типе гетерогенных центров не допускает выбора таких переменных [28]. Кажется, что в такой ситуации одинаковость формы спектров не может быть использована. Однако результаты [27] показывают, каким образом использовать схожесть форм спектров размеров в гомогенном случае для изучения случая гетерогенной нуклеации на одном типе гетерогенных центров.

Следующим этапом распространения кинетической картины на произвольный режим поглощения вещества был учет профилей плотности пара, возникающих вокруг капель [26]. Естественно считать, что растущий зародыш новой фазы истощает окружающую метастабильную фазу прежде всего в непосредственной близости от своей границы. В процессе диффузии происходит выравнивание плотности, однако все возрастающая интенсивность потребления метастабильной фазы не допускает полного выравнивания. Таким образом, учет профилей плотности метастабильной фазы является принципиальным. Ранее процесс рассматривался только для случая отсутствия профилей плотности метастабильной фазы.

Одним из свойств, использованных при обосновании теории для профилей плотности, было резкое возрастание интенсивности поглощения пара со временем. Этот же факт лежит в основе приближенного совпадения основных характеристик процесса, подсчитанных на основе первой итерации и на основе точного решения. Данная особенность будет важна в последующем рассмотрении.

В работе [26] кинетика процесса была построена лишь для частного случая гомогенной конденсации. Возникает задача обобщения развитых в [26] построений на произвольный фазовый переход первого рода. Возможность повторения подобных построений приводит в итоге к схожести формы спектра размеров зародышей в весьма различных ситуациях. В этой связи данная публикация направлена и на установление схожести формы спектров размеров как общей черты фазовых переходов первого рода.

Во втором разделе теория профилей плотности [26] распространена на случай неізотермических эффектов конденсации. В третьем разделе установлена схожесть формы спектров при различных режимах поглощения метастабильной фазы. В разделе 4 полученные зависимости обобщены на случай гетерогенной конденсации, а в пятом разделе — на случай стационарной конденсации в пространственно-неоднородной системе.

В данной работе рассматривается система единичного объема с однородными внешними условиями (за исключением раздела 5). Все величины размерности энергии выра-

жены в естественных тепловых единицах. Точность теории оценивается по относительной ошибке в полном числе капель – важнейшей характеристике процесса конденсации.

1.3. Профили плотности метастабильной фазы в кинетике гомогенной нуклеации. Поскольку в дальнейших рассуждениях будут проведены аналогии с использованным в работе [26] подходом, то целесообразно привести здесь основные моменты представленного в [26] теоретического описания кинетики гомогенного перехода.

Сначала строится профиль плотности метастабильной фазы вокруг уединенного растущего зародыша новой фазы. Влияние других зародышей пока игнорируется. Доказывается, что другие зародыши не могут сколько-нибудь существенно влиять на скорость роста рассматриваемого зародыша. Тогда его скорость роста оказывается известной величиной. В [26] зародыш интерпретируется как точечный источник поглощения вещества с заданной интенсивностью. При этом профиль плотности может быть легко установлен на основе формализма функции Грина. Полученная форма профиля плотности обладает замечательным свойством: можно разбить весь окружающий объем на область, интенсивность зародышеобразования в которой не возмущена рассматриваемым зародышем, и на область, интенсивность зародышеобразования в которой пренебрежимо мала (истощенная область). В работе [26] получены законы изменения размеров данных областей. Оказывается, что размер истощенной области растет во времени с резко возрастающей скоростью. Это позволяет говорить о лавинообразности поглощения метастабильной фазы и сформулировать кинетические модели глобальной эволюции всего ансамбля зародышей.

Поставленная в [26] задача описания эволюции ансамбля растущих капель и определения интенсивности возникновения все новых капель достаточно сложна, чтобы сформулировать ее как решение некоторого замкнутого уравнения (способ, который был предложен в случае коллективного поглощения метастабильного вещества в [27]).

Вместо этого в [26] введены несколько моделей, в которых не приняты в расчет либо физические эффекты, замедляющие потребление вещества, либо эффекты, наоборот, ускоряющие это потребление. Рассмотренные модели дают близкие оценки полного количества зародившихся образований новой фазы сверху и снизу. Приближенное совпадение результатов этих моделей свидетельствует о том, что достигнуто удовлетворительное описание процесса. Таким образом, истинный результат оказывается известным с достаточно высокой относительной точностью.

Последним элементом в построении теории должен явиться анализ формального перехода к коллективному потреблению метастабильной фазы зародышами. При этом требуемый переход в [26] достаточно прост, поскольку функциональные формы уравнений одной из моделей совпадают с интегральным уравнением баланса, полученным при коллективном потреблении метастабильной фазы. Остается проверить лишь изменение численных значений параметров в этих уравнениях.

Обобщение представленного подхода на общий случай предполагает выполнение изложенной выше программы. Выполнение всех ее пунктов и приведет к указанному выше результату о схожести спектров размеров зародышей или, что то же самое, функции

распределения зародышей новой фазы по размерам. Под размером зародыша понимается та пространственная характеристика зародыша, скорость роста которой не зависит от самого значения этого размера. При этом функция распределения зародышей по такому размеру движется во времени как единое целое по оси размеров. Именно в этом случае и возможно говорить о форме спектра размеров зародышей как о некоторой сохраняющейся во времени характеристике.

2. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ КОНДЕНСАЦИИ

Фазовый переход первого рода неизбежно сопровождается выделением (или поглощением) теплоты конденсации при переходе каждой молекулы из исходной в новую фазу. Таким образом, неизоэнтальпические эффекты конденсации являются его неотъемлемой чертой. Естественно, в ряде случаев пассивного вещества в системе оказывается столь много, что тепловые эффекты не проявляются сколько-нибудь заметно.

Начнем включение неизоэнтальпических эффектов конденсации в кинетическую картину процесса, описанную в [26], с определения стационарной скорости нуклеации. Полагая, что для околоскритического зародыша справедлив свободномолекулярный режим обмена веществом. Тогда в рамках классической теории нуклеации скорость нуклеации I_s определяется путем перенормировок, представленных в [29], [30], которые приведены ниже.

Степень метастабильности удобно описывать величиной пересыщения ζ , представляющего отношение плотности числа молекул пара n к плотности числа молекул насыщенного пара n_∞ . Для стационарной скорости нуклеации справедлива перенормировка

$$I_s = \frac{I_0}{1 - k}, \quad (1)$$

где I_0 – скорость нуклеации в пренебрежении тепловыми эффектами, параметр k определяется как

$$k = \frac{\alpha\beta^2}{c(1 + p)}, \quad (2)$$

β – средняя теплота конденсации одной молекулы в единицах $k_B T$, T – абсолютная температура (здесь можно взять ее равной температуре среды T_0), c – молекулярная теплоемкость. Параметр p определяется как

$$p = \left(\frac{m}{m_g} \right)^{1/2} \frac{n_g c_g}{nc}, \quad (3)$$

где n_g и c_g – концентрация и теплоемкость молекул пассивного газа, m и m_g – массы молекулы конденсирующегося вещества и молекулы пассивного газа. Конкретная форма перенормировок не существенна, для последующих построений важен только их гладкий характер.

Теперь необходимо связать между собой значения пересыщения и идеального пересыщения в произвольный момент стадии нуклеации, т.е. зарождения образований новой

фазы. Подпересыщением ζ в системе понимается отношение плотности числа молекул в метастабильной фазе к плотности числа молекул фазы, находящейся в фазовом равновесии при той же температуре. Под идеальным пересыщением Φ понимается величина ζ , которая существовала бы в системе без учета зарождения частиц новой фазы. При рассмотрении гомогенной конденсации в работе [26] была использована аппроксимация

$$I_s(\zeta) = I_s(\Phi_*) \exp\left(\Gamma \frac{\zeta - \Phi_*}{\Phi_*}\right), \quad (4)$$

в которой Φ_* — значение идеального пересыщения в некоторый момент времени t_* , принадлежащий стадии зарождения образований новой фазы. Данная аппроксимация основывается на отмеченных во введении свойствах плавной зависимости предэкспоненциального множителя равновесного распределения и свободной энергии критического зародыша как функций термодинамических параметров системы и степени метастабильности исходной фазы. Таким образом, данная аппроксимация является достаточно общей. Параметр Γ приближенно равен числу молекул в критическом зародыше новой фазы и является большой величиной (в условиях применимости капиллярного приближения). Форма данной аппроксимации остается справедливой и при указанных перенормировках, поскольку они достаточно плавные. Параметр Γ остается большой величиной. Тогда относительное изменение пересыщения ζ на стадии нуклеации достаточно мало. Теперь оно вызывается и вариацией плотности числа молекул пара n , и вариацией температуры T , приводящей к изменению плотности числа молекул насыщенного пара n_∞ согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса

$$n_\infty(T) = n_\infty(T_0) \exp\left(\beta \frac{T - T_0}{T_0}\right). \quad (5)$$

Легко показать, что вариации n и n_∞ не могут быть скомпенсированы в выражении для пересыщения. Тогда они также относительно малы. Это позволяет представить приближенную форму вариации пересыщения в виде

$$\Delta\zeta = \frac{\Delta n}{n_\infty} + \frac{\Delta T}{n_\infty} \frac{\beta n}{T_0}, \quad (6)$$

где вариации отсчитываются от некоторых значений, помеченных индексом 0. Удобно взять за эти значения характеристики среды. Таким образом, и в этом случае сколько-нибудь заметное влияние других капель на скорость роста данной капли на стадии нуклеации отсутствует.

Перенормировка (1) справедлива для “чисто свободномолекулярного режима обмена веществом” [26], который выделен в данном случае условием $\Delta\zeta < \zeta/\Gamma$ на границе зарождающейся капли, где левая часть представляет уменьшение пересыщения за счет

поглощения пара и выделения тепла конденсации. Под зарождающейся каплей понимается зародыш с линейным размером в $2 \div 3$ раза большим критического. Этот режим естествен для прикритических зародышей²⁾.

Наличие неизотермических эффектов конденсации означает возникновение профиля температуры вокруг растущего образования новой фазы. Для определения профиля температуры наряду с уравнением диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_f \Delta n, \quad (7)$$

где D_f — коэффициент диффузии, рассмотрим уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \Delta T, \quad (8)$$

где D_t — коэффициент теплопроводности.

В контексте построений, проведенных в работе [26], необходимо воспользоваться законом для скорости роста сверхкритического зародыша новой фазы, т.е. для изменения со временем числа молекул ν в зародыше новой фазы. Достаточно точное выражение для $d\nu/dt$ получено в работе [29]. При этом относительное отклонение температуры определяется соотношением

$$\frac{\beta}{k} \frac{\Delta T}{T_0} = 1 - \exp \left(\frac{dF}{d\nu} + \beta \frac{\Delta T}{T_0} \right). \quad (9)$$

Можно заметить исчезновение зависимости от ν у производной свободной энергии F образования зародыша при фиксированной температуре для сверхкритического зародыша,

$$\frac{dF}{d\nu} \rightarrow -\ln(\zeta + 1). \quad (10)$$

Тогда перенормировочный множитель в законе роста становится независимым от ν и мы приходим к старой функциональной зависимости, установленной в неизотермической ситуации [26], но с несколько другими параметрами. Как следствие все факты, сформулированные в [26] под заголовками *Statements*, остаются справедливыми.

Следующим шагом является построение формализма функций Грина для уравнений диффузии и теплопроводности. Поскольку скорость поглощения молекул пара предполагается известной, то количество выделившегося тепла $\beta k_B T \nu$ также известно. Известна и скорость его выделения. Задачи распространения тепла и диффузии теперь оказались разделены.

²⁾ Основная проблема состоит в неравновесных условиях для критического зародыша. Зародыш имеет температуру, отличную от температуры среды. Тогда можно говорить лишь об аналитическом продолжении для свободной энергии. Эта процедура оправдана в силу квазиизолированности зародыша, но, естественно, является приближенной. Именно это объясняет, почему в отличие от [29] в [30] были рассмотрены лишь слабые эффекты неизотермичности.

В [26] был установлен острый профиль (во времени) интенсивности зародышеобразования как функции времени в некоторой данной пространственной точке (за исключением точек, принадлежащих области, относительный объем которой достаточно мал). Это означает, что скорость нуклеации, основанная на этом профиле может быть приближенно представлена как некоторая функция, пропорциональная функции Хевисайда от сдвинутого аргумента. Изменение численных значений коэффициентов в выражениях для профиля температуры (граничные условия также абсолютно аналогичны) не может привести к исчезновению этого свойства, и скорость нуклеации, основанная на этом профиле, пропорциональна ступенчатой функции. Итак, профили интенсивностей зародышеобразования, основанные только на истощении вещества или только на нагревании среды, пропорциональны ступенчатым функциям.

Согласно аппроксимации (4) для интенсивности зародышеобразования интересен именно профиль пересыщения. Согласно (6) профиль ζ можно приближенно представить как суперпозицию профилей для n и для T . Таким образом, получаем суперпозицию острых профилей и профиль нуклеации будет ступенчатой функцией. Функциональная зависимость этого профиля от ν и от времени остается прежней, но характерные константы меняются. Последующие рассмотрения в [26] основываются исключительно на отмеченном свойстве. Все дальнейшие построения будут абсолютно аналогичны.

Непрерывный переход к коллективному потреблению пара в [26] обусловлен одинаковостью функциональных форм уравнений для случая коллективного потребления пара и для случая существования профилей плотности. Здесь имеет место такая же ситуация. Функции в подынтегральных выражениях, обусловленные режимом роста, также совпадают. Даже если бы они и не совпадали, то требуемое свойство могло бы быть получено на основе уже достаточно точной первой итерации, в которой не наблюдается перекрестного влияния истощения, инициированного различными режимами поглощения вещества. Указанное совпадение упрощает требуемый переход, который становится абсолютно аналогичным ситуации, рассмотренной в [26].

Обобщение модели на неизотермические эффекты базируется исключительно на очевидных чертах описания в непрерывной модели. Такая же картина будет наблюдаться и для всех других дополнительных переменных описания зародыша, влияющих на скорость нуклеации. Роль параметра T может играть другой термодинамический параметр³⁾. Конечно, необходимо проверять справедливость аппроксимации (4) с большим и приблизительно постоянным значением параметра Γ .

Установленное включение неизотермических эффектов в общую процедуру позволяет в дальнейшем говорить лишь о поглощении вещества, предусматривая возможность данного обобщения.

³⁾Заметим, что анализ построения выражения для стационарной скорости неизотермической нуклеации показывает, что на месте температуры могла бы быть любая другая термодинамическая переменная, лишь бы приближенно выполнялось уравнение Клапейрона–Клаузиуса, да и то для весьма малых отклонений характеристик зародышей от характеристик среды.

3. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПЕКТР РАЗМЕРОВ

Динамические условия выделены гладким во времени поведением идеального пересыщения, т. е. пересыщения, которое сформировалось бы в системе при отсутствии зарождения и роста капель. Идеальное пересыщение не зависит от поглощения пара и выделения тепла и определяется исключительно внешними условиями. Естественно полагать его гладкой функцией времени. В динамических внешних условиях при коллективном потреблении вещества метастабильной фазы эволюционное уравнение может быть записано (в рамках одной из предложенных в [26] моделей) в виде

$$cz - \varphi(z) = A \int_{-\infty}^z K(z-x)e^{\varphi(x)} dx \quad (11)$$

с параметрами c , A , неизвестной функцией $\varphi(x)$ и известной функцией K . Функция K получается из закона роста [26]. Известно, что данное уравнение можно решать итерациями и что скорость сходимости итераций зависит от скорости относительного возрастания функции K [28]. Поэтому исследуем относительный рост K в рассматриваемой ситуации. В [26] данная задача решена для диффузионного режима поглощения вещества, что приводило к некоторой известной функции K , которую обозначим за K_{diff} . Проведя полностью аналогичные построения, взяв за основу свободномолекулярный режим роста, мы получим некоторое другое выражение для K , которое обозначим за K_{free} . В произвольной ситуации относительный рост $K(z)$ ограничен двумя предельными случаями — относительным ростом $K_{\text{free}}(z)$ и относительным ростом $K_{\text{diff}}(z)$. Естественно, данное свойство появляется лишь после предварительного “обезразмеривания” уравнения [26].

В случае степенной зависимости в законе роста

$$\frac{dv}{dt} \sim \nu^\alpha \quad (12)$$

функция K дается выражением

$$K(y) \sim (y)^{(1-\alpha)^{-1}}. \quad (13)$$

Тогда эволюционное уравнение допускает полное “обезразмеривание”. Простым масштабным преобразованием добиваемся, что в нем остается только параметр c . Выбором t_* как момента максимума пересыщения ($z = 0$) [21] приходим к уравнению

$$c \sim \frac{1}{1-\alpha} \int_{-\infty}^0 (z-x)^{(1-\alpha)^{-1}-1} e^{\varphi(x)} dx. \quad (14)$$

Решение $\varphi(z)$ не зависит от параметров, определяемых конкретным веществом и внешними условиями. Спектр размеров $f(x)$ пропорционален $e^{-\varphi(x)}$ и также не зависит

от параметров. Естественно, сохраняется зависимость от α , к изучению которой и перейдем.

Можно отметить более простую возможность описания процесса, которая базируется на первой итерации в итерационной процедуре решения интегрального уравнения (11) (данный способ описания соответствует одной из возможных моделей)

$$\varphi_{i+1}(z) = cz - A \int_{-\infty}^z K(z-x) e^{\varphi_i(x)} dx, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad \varphi_0 = cz, \quad (15)$$

причем итерации спектра размеров $f_i(x)$ описываются как $f_i \sim e^{\varphi_i(x)}$ и число капель $N_i(z)$ получается интегрированием f_i от $-\infty$ до z . Первая итерация дается выражением

$$\varphi_1(z) = cz - A \int_{-\infty}^z K(z-x) e^{cx} dx. \quad (16)$$

Функционал в правой части эволюционного уравнения является монотонной функцией, значит, $N_{2i+1}(z) < N(z) < N_{2i}(z)$ и мы можем оценивать точность итераций, поскольку

$$\frac{d(|N_i(\infty) - N_{i+1}(\infty)| N_i^{-1}(\infty))}{d\alpha} < 0. \quad (17)$$

Аналогичная оценка имеет место и для рассмотрения общего режима роста частиц новой фазы. Действительно, если ввести в рассмотрение характерный радиус капли R_k и длину свободного пробега R_{free} в паре, деленную на коэффициент конденсации, то легко получить, что

$$\frac{d(|N_i(\infty) - N_{i+1}(\infty)| N_i^{-1}(\infty))}{d(R_k R_{\text{free}}^{-1})} < 0. \quad (18)$$

Конкретные вычисления в диффузионном режиме⁴⁾ приводят к оценке

$$\frac{N_1(\infty) - N_2(\infty)}{N_2(\infty)} \leq 0.19. \quad (19)$$

Видно, что первая итерация дает для всех режимов достаточно точный результат.

Первую итерацию можно представить в виде

$$\varphi_1 \sim cz - e^{cz} A_1, \quad A_1 = A \int_{-\infty}^0 K(y) e^{cy} dy \quad (20)$$

при любом выборе функции K . Величина константы A_1 определяется из того, что параметр t_* соответствует максимуму пересыщения и амплитудному значению спектра,

$$\left. \frac{d\varphi_1}{dz} \right|_{z=0} = c - A_1 c e^{cz} \Big|_{z=0} = 0. \quad (21)$$

⁴⁾Режим подразумевается с некоторой перенормировкой, связанной с выбором t_* согласно [28], для возможности учета и гетерогенного случая.

Из (21) следует, что

$$A_1 = 1 \quad (22)$$

для всех режимов поглощения пара. Итак, форма спектра размеров для всех режимов поглощения пара имеет вид

$$\varphi \sim e^{x-e^x} \quad (23)$$

и является универсальной функцией естественной переменной ex .

Рассмотрим предпринятые ранее подходы. В работе [23] выбор t_* проводился для каждой итерации отдельно. Поэтому различным итерациям соответствовал различный выбор t_* , что приводило к затруднениям при сравнении итераций, необходимом для получения оценок точности. Решить проблему оценки точности в [23] полностью не удалось, поскольку построенные там приближения оказались смещенными и, следовательно, оценки их сверху и снизу по способу [28] не действовали. Теперь выбор t_* един для всех итераций⁵⁾. Величина t_* определяется после вычисления последней (“точной”) итерации. Иначе можно говорить, что форма спектра размеров определяется с единым сдвигом z , x . Этот сдвиг определяется после вычисления последней (“точной”) итерации. В первой итерации получаем универсальный вид спектра. Этот результат достаточно близок к точному решению интегрального уравнения (оценка для всех режимов поглощения пара получается при учете того, что наихудшим для сходимости итераций является диффузионный режим роста капель). В работе [23] предполагалось, что выражение, аналогичное второй итерации, достаточно точно описывает процесс. В результате этого возможная универсальность спектра оказалась пропущенной. Кроме того, в цитированной работе рассматривался лишь чисто свободномолекулярный режим поглощения пара (по терминологии [26]).

4. ГЕТЕРОГЕННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Гетерогенная конденсация на одном сорте центров не допускает выбора переменных, в которых решение не зависит от внешних условий и характеристик вещества [27]. В то же время можно выполнить подобное требование для центров с непрерывной активностью в случае степенного закона роста капель.

В [27] рассмотрение проводилось только для коллективного режима поглощения метастабильной фазы. Ниже мы получим систему эволюционных уравнений для общего случая. Рассмотрение профиля плотности пара вокруг уединенной капли, образованной на гетерогенном центре, полностью аналогично рассмотрению плотности пара вокруг капли, образованной гомогенно [26]. Следовательно, вновь появляется возможность разделить весь объем системы на область, в которой скорость зародышеобразования практически не отличается от идеальной (получившейся бы в отсутствие образования капель), и область, скорость нуклеации в которой пренебрежимо мала.

⁵⁾ Величина t_* и все величины в момент t_* должны рассматриваться в итерационной процедуре как внешние параметры.

Гетерогенные центры распределены в системе однородно, но по отношению к областям истощения [26] вокруг сверхкритических зародышей они распределены неоднородно. В центре каждой истощенной области находится гетерогенный центр. Все остальные центры распределены приблизительно однородно. При этом необходимо учесть резкую зависимость падения степени метастабильности от времени, аналогичную использованной при оправдании моделей эволюции в работе [26]. Интенсивность зародышеобразования пропорциональна числу свободных гетерогенных центров η и объему W , в котором скорость нуклеации практически не возмущается поглощением пара существующими каплями. Необходимо добавить в интегральные члены всех трех моделей [26] величину числа свободных гетерогенных центров η , определяемую как

$$\eta(t) = \eta(-\infty) \exp\left(-D \int_{-\infty}^t I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) (1 - W) dt\right) \quad (24)$$

для первой модели,

$$\eta(t) = \eta(-\infty) \exp\left(-D \int_{-\infty}^t I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) W dt\right) \quad (25)$$

для второй модели и

$$\eta(t) = \eta(-\infty) \exp\left(-D \int_{-\infty}^t I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) dt\right) \quad (26)$$

для третьей модели. Здесь D обозначает известную константу, зависящую от характеристик конденсирующегося вещества. Эти уравнения соответствуют истощению гетерогенных центров, полное число которых предполагается фиксированным, что вполне естественно в течение относительно кратковременной стадии нуклеации.

Для конденсации на одном типе центров при диффузионном режиме следует замкнуть систему уравнений следующими соотношениями соответственно для первой, второй и третьей модели работы [26]:

$$W \sim \int_{-\infty}^t c_v(t-t')^{3/2} I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) (1 - W) \eta(t') dt', \quad (27)$$

$$\ln W \sim \int_{-\infty}^t c_v(t-t')^{3/2} I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) W(t') \eta(t') dt', \quad (28)$$

$$\ln W \sim \int_{-\infty}^t c_v(t-t')^{3/2} I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) \eta(t') dt'. \quad (29)$$

Здесь c_v — некоторая константа.

Обобщение для общего режима роста зародышей достигается заменой $c_v(t-t')^{3/2}$ на некоторую функцию $K(t-t')$. Эта функция может быть построена следующим образом. Проинтегрировав $d\nu/dt$, найдем $\nu(t)$ (и $t(\nu)$). Эта зависимость позволяет выделить характеристику капли y , которая зависит от ν и имеет постоянную скорость роста.

Величина y для капель, сформированных при $t = t_*$, обозначается z , величина x определяется как $x = z - y$. Зависимость ν от y дает форму функции K . Капли с координатой x сформированы при $t(x)$. Капли, сформированные при t_* , имеют характеристику z в момент t . Тогда соответствие $t(z)$ установлено и координаты z и x становятся эквивалентными. Переменные z, x играют ту же роль, что и переменные t, t' .

Сравнение этих моделей достаточно просто. Процедура аналогична случаю гомогенной конденсации [26] с единственным отличием. Третья модель соответствует теперь не первой итерации для второй модели, а окончательному решению второй модели с первой итерацией для W .

Итерационная процедура для второй модели с двумя параметрами D и E (параметр E аналогичен уже рассмотренному параметру A_1) может быть записана в следующем виде:

$$\ln W_{i+1} = E \int_{-\infty}^t K(t-t') I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) W_i(t') \eta_i(t') dt', \quad (30)$$

$$\eta_{i+1}(t) = \eta(-\infty) \exp\left(-D \int_{-\infty}^t I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) W_i dt\right), \quad (31)$$

$$\eta_0 = \eta(-\infty), \quad W_0 \sim 1. \quad (32)$$

Анализ этой процедуры показывает ее включение при $D \rightarrow 0$ в соответствующую итерационную схему для гомогенной конденсации. Видно, что производная

$$\frac{d(|N_2(\infty) - N_3(\infty)| N_3^{-1}(\infty))}{dD} < 0 \quad (33)$$

или достаточно мала по абсолютной величине, что оценивает погрешность итерационной процедуры, как и в гомогенном случае. Заметим, что возможно чрезвычайно слабое нарушение неравенства (33), что не приводит к существенным эффектам. Первая итерация имеет следующий вид:

$$-\ln W_1 \sim \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) R, \quad (34)$$

$$\eta_1 = \eta(-\infty) \exp\left(-D I_s(\Phi_*) \frac{\Phi_*}{\Gamma c} \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right)\right) \quad (35)$$

с постоянным параметром

$$R = E \int_{-\infty}^0 K(-t') I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) dt' \eta(-\infty). \quad (36)$$

Спектр размеров $f(x)$ в первом приближении дается формулой

$$\begin{aligned} f_1 &= W_1 \eta_1 I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} lx\right) \sim \\ &\sim \eta(-\infty) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} lx - Q \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} lx\right) + R \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} lx\right)\right), \end{aligned} \quad (37)$$

где параметры l и Q определяются выражениями

$$l = \left. \frac{d\Phi}{dz} \right|_{t=t_*}, \quad (38)$$

$$Q = DI_s(\Phi_*) \frac{\Phi_*}{\Gamma c}. \quad (39)$$

Это итерационное приближение учитывает истощение гетерогенных центров только перенормировкой, что и отличает соотношение (37) от гомогенного случая.

В гетерогенном случае нельзя рассматривать t_* как момент максимума пересыщения, поскольку истощение гетерогенных центров может привести к окончанию образования капель без падения пересыщения. В этом случае t_* выбирается как момент, к которому зародилась половина от общего количества капель.

Если использовать для f модифицированное выражение

$$f_i = W_{i-1} \eta_i I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} l x\right), \quad i = 2, \quad (40)$$

то не возникнет сложностей с подсчетом числа капель. Поскольку η_i можно найти аналитически, величина $\int f_i dx$ также допускает аналитическое вычисление,

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{t_0} W_i(t) I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right) \exp\left[-D I_s \int_{-\infty}^t \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) W_i(t') dt'\right] dt \sim \\ & \sim \frac{1}{D} \left[1 - \exp\left[-D \int_{-\infty}^{t_0} I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct'\right) W_i(t') dt'\right]\right], \end{aligned} \quad (41)$$

что соответствует уравнению баланса для гетерогенных центров. Тогда интеграл от спектра размеров может быть записан в виде

$$\int_{-\infty}^{t_0} f(t) dt \sim \eta(-\infty) - \eta(t_0). \quad (42)$$

Во втором приближении спектр размеров дается формулой

$$f_2(t) = W_1 \eta_2 I_s(\Phi_*) \exp\left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} ct\right). \quad (43)$$

После перенормировки $\Gamma ct / \Phi_* \rightarrow t$ получаем

$$f_2 \sim I_s(\Phi_*) e^t e^{-R e^t} \eta(-\infty) \exp\left[-\frac{D}{R} \frac{\Phi_* I_s(\Phi_*)}{\Gamma c} [1 - e^{-R e^t}]\right]. \quad (44)$$

Сдвиг $y = t + \ln R$ дает

$$f_2 \sim \frac{I_s(\Phi_*)}{R} \eta(-\infty) e^y e^{-e^y} \exp[-\Delta [1 - e^{e^y}]], \quad (45)$$

где

$$\Delta \equiv \frac{D}{R} \frac{\Phi_* I_s(\Phi_*)}{\Gamma c}. \quad (46)$$

Казалось бы, что в качестве t_* можно взять момент максимума интенсивности нуклеации (но не максимума пересыщения) и получить соотношение для Δ . Величина Δ при этом была бы выражена только через численные константы, и форма спектра f_2 не зависела бы от параметров процесса. Однако сдвиг при переходе к y уже не допускает дальнейшего сдвига, требуемого выбором t_* , и не удастся получить универсального спектра размеров. Это лишний раз видно из выражения для полного числа капель во втором приближении

$$N_{\text{tot } 2} \sim \int_{-\infty}^{\infty} f_2(t) dt \sim \eta(-\infty) \left[1 - \exp \left[-D I_s(\Phi_*) \frac{\Phi_*}{\Gamma c} \frac{1}{R} \right] \right], \quad (47)$$

в котором имеется зависимость от параметров.

Рассмотрим теперь нуклеацию на непрерывном спектре активностей гетерогенных центров. Можно описать активность гетерогенного центра параметром w , входящим в выражение для вероятности образования капли на гетерогенном центре,

$$I_s = I_+ e^w \exp \left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} c t \right) \eta(w, t), \quad (48)$$

где I_+ представляет некоторую базовую амплитуду спектра. Величина $\eta(w, -\infty)$ играет роль плотности распределения полного числа гетерогенных центров по активности. Считаем, что в существенной для нуклеации области активностей она зависит от w достаточно слабо.

Эволюционное уравнение второй модели переходит в диффузионном режиме в уравнение

$$-\frac{dW}{dt} \sim \frac{3}{2} \int dw I_+ e^w \int_{-\infty}^t c_v (t-t')^{1/2} W(t') \exp \left(\frac{\Gamma}{\Phi_*} c t' \right) \eta(w, t') dt' W(t). \quad (49)$$

Интегрирование данного уравнения совместно с уравнением для η ведет к системе уравнений

$$F = \int dw P e^w \int_{-\infty}^t (t-t')^{3/2} e^{t'-F} \theta_w dt, \quad (50)$$

$$\theta_w = \exp \left[-B e^w \int_{-\infty}^t e^{t'-F} dt' \right], \quad (51)$$

где

$$B = I_+ \frac{\Phi_*}{\Gamma c}, \quad P = \left(\frac{\Phi_*}{\Gamma c} \right)^{5/3} \eta(w, -\infty) I_+ c_v, \quad (52)$$

для функций $F = -\ln W$ и $\theta_w = \eta(w, t)/\eta(w, -\infty)$ от переменных w и $t \rightarrow t\Gamma c/\Phi_*$.

Определим начала отсчета для t и w . В силу неограниченного числа гетерогенных центров момент максимума пересыщения можно положить равным t_* . Начало отсчета w выберем из условия $\theta(w = 0, \infty) = 1/2$. При сделанном выборе получим следующие выражения для констант P и B :

$$P = \left[\int dw e^w \frac{3}{2} \int_{-\infty}^0 (-t')^{1/2} e^{t'-F(t')} \theta_w(t') dt' \right]^{-1}, \quad (53)$$

$$B = \ln 2 \left[\int_{-\infty}^0 e^{t'-F(t')} dt' \right]^{-1}. \quad (54)$$

Очевидно, что величины P и B становятся независимыми и система не содержит параметров. Решение также не содержит параметров. Распределение капель как функция переменных t и w имеет вид

$$f \sim e^{t-F(t)} \theta_w(t) \quad (55)$$

и зависит от режима поглощения вещества.

Данные соотношения аналогичны соотношениям, полученным формальным обобщением закона роста в модели коллективного поглощения вещества, что обеспечивает естественное включение и непрерывный переход к решениям в чисто свободномолекулярном режиме поглощения вещества [26].

Следует также отметить безразмерный характер регуляризации в рассмотрении конденсации на непрерывном спектре гетерогенных центров. Действительно, можно использовать в качестве начального значения $\theta_{w1}(t = -t_{00})$ ($t_{00} \sim 5$ является не параметром, а лишь единым размером обрезания). Тогда

$$\theta_{w1}(-t_{00}) = e^{-Be^w e^{-t_{00}}}. \quad (56)$$

С учетом этого начального условия получаем

$$F = \int dw P e^w e^{-Be^w e^{-t_{00}}} \int_{-t_{00}}^t (t-t')^{3/2} e^{t'-F(t')} \theta_w(t') dt', \quad (57)$$

$$\theta = \exp \left[-Be^w \int_{-t_{00}}^t e^{t'-F(t')} dt' \right] \quad (58)$$

с теми же параметрами. Для P и B имеем другие выражения,

$$B = \ln 2 \left[\int_{-t_{00}}^0 e^{t'-F(t')} dt' \right]^{-1}, \quad (59)$$

$$P = \left[\int dw e^w e^{-Be^w e^{-t_{00}}} \frac{3}{2} \int_{-t_{00}}^t (t-t')^{3/2} e^{t'-F(t')} \theta_w(t') dt' \right]^{-1}. \quad (60)$$

Подчеркнем, что величина параметра регуляризации $t_{00} \sim 5$ возникает уже после перенормировки и сдвига t к моменту максимума пересыщения. Этот анализ применим для всех режимов роста капель.

Все полученные зависимости точны при естественном предположении $\nu_c \rightarrow \infty$ (здесь ν_c – число молекул критического зародыша). Они не содержат параметров вещества и параметров внешних условий. Это позволяет говорить об идентичности форм спектров размеров капель. Но все же они зависят от режима поглощения вещества. Получим теперь приближенную форму спектра размеров образований новой фазы, которая одинакова для всех режимов.

Построим систему уравнений при произвольном режиме роста зародышей. Для этого следует заменить $c_v(t - t')^{3/2}$ на $K(t - t')$. Скорость роста функции K во времени оказывается ограниченной снизу диффузионным режимом и сверху свободномолекулярным режимом. Эти оценки могут быть получены из анализа уравнения Больцмана.

Система уравнений конденсации имеет вид

$$F = \int dw A_0 e^w \int_{-\infty}^t K(t - t') e^{t' - F(t')} \theta_w(t') dt', \quad (61)$$

$$\theta_w = \exp \left[-B e^w \int_{-\infty}^t e^{t' - F(t')} dt' \right], \quad (62)$$

где

$$A_0 = \frac{\Phi_*}{\Gamma_c} \eta(-\infty) I_+ \quad (63)$$

и множитель, возникший от перенормировки, включен в K . Итерационная процедура определяется соотношениями

$$F_{i+1} = \int dw A_0 e^w \int_{-\infty}^t K(t - t') e^{t' - F_i(t')} \theta_{w_i}(t') dt', \quad (64)$$

$$\theta_{w_{i+1}} = \exp \left[-B e^w \int_{-\infty}^t e^{t' - F_i(t')} dt' \right], \quad (65)$$

$$F_0 = 1, \quad \theta_{w_1} = 1. \quad (66)$$

Для реального вычисления итераций целесообразна регуляризация полного относительного числа гетерогенных центров $\theta_{w \text{ tot}}$,

$$\theta_{w \text{ tot}} = e^{-Q e^w}, \quad (67)$$

где

$$Q \sim B e^{-t_{00}}. \quad (68)$$

Тогда

$$F_1 = S e^t \quad (69)$$

с постоянным параметром

$$S = \int dw A_0 e^{-A_1 e^w} e^w \int_0^\infty K(\rho) e^{-\rho} d\rho$$

и

$$\theta_{w2} = \exp \left[-B e^w \frac{1}{S} (e^{-S e^{t_{00}}} - e^{-S e^t}) \right]. \quad (70)$$

Параметр S содержит информацию о режиме роста капель. При конкретном выборе величин $t = 0$ и $w = 0$ имеем для второй аппроксимации

$$S = 1, \quad B = \frac{\ln 2}{e^{-e^{-t_{00}}} - e^{-1}}. \quad (71)$$

В этом случае в выражении для спектра размеров капель, которое имеет вид

$$f(w, t) \sim A_0 e^w e^{t - S e^t} \exp \left[-B e^w \int_{-\infty}^t e^{t' - S e^{t'}} dt' \right], \quad (72)$$

отсутствуют параметры,

$$\frac{f}{\max(t) f} \sim e^w e^{t - e^t} \exp \left[-\frac{\ln 2}{q - e^{-1}} e^w (q - e^{-e^t}) \right]. \quad (73)$$

Здесь $q = 1$ или $q = e^{-e^{-t_{00}}}$.

Оценки для точности второй итерации могут быть получены аналогично уже рассмотренным. Аналогия основывается на отсутствии перекрестных эффектов истощения ядер во втором итерационном приближении. Из оценки (19) видно, что перекрестные эффекты истощения достаточно слабы. Тогда и при гетерогенной конденсации можно наблюдать схожесть спектров размеров.

Подобные рассуждения могут быть применены и при изучении конденсации на одном типе гетерогенных центров. Действительно, уже вторая итерация согласно (19) достаточно точна. Но число капель во второй итерации как раз представляет интеграл от спектра размеров в первом приближении, которое, как было установлено выше, не зависит от параметров. Это свойство может быть установлено при каждом w .

Можно показать, что в переменных, отвечающих обезразмериванию в гомогенном случае, форма спектра размеров при увеличении доли центров, израсходованных в процессе конденсации, меняется от первой итерации до точного решения в гомогенном случае. В произвольной ситуации форма спектра размеров ограничена сверху и снизу точным решением в гомогенном случае и первой итерацией, которые достаточно близки. Это говорит об относительной схожести спектров при различных значениях степени истощенности гетерогенных центров⁶⁾. Таким образом, схожесть спектров при конденсации на одном типе гетерогенных центров также имеет место и не зависит от режима поглощения вещества каплями.

⁶⁾ Можно показать, что спектр оценивается сверху и снизу точным решением при отсутствии истощения центров и первой итерацией.

Вернемся к конденсации на гетерогенных центрах со спектром активностей. Теперь понятно, что все функции $f_w(x) \equiv f(w, x)$ как функции x имеют приближенно одинаковую форму, непрерывно изменяясь от формы первой итерации при $w \ll 1$ до формы точного решения (если допустимо говорить о точном решении) при $w \gg 1$, т.е. форма функции f_w как функции x всегда ограничена точным решением и первой итерацией. Таким образом, она практически не изменяется. Отталкиваясь от формы спектра в первом приближении $f \sim f_* e^{cx - e^{cx}}$, можно говорить об амплитуде f_* и о полуширине $1/c$. Тогда следует отметить, что у всех f_w полуширины одинаковы. При $w \rightarrow -\infty$ амплитуда также не меняется, а при $w \rightarrow \infty$ амплитуда убывает как e^{-w} . Остается лишь описать положение максимума в зависимости от w . При $w \rightarrow -\infty$ оно пропорционально w , а при $w \rightarrow \infty$ — постоянно и соответствует каплям, рожденным при $t = t_*$. Таким образом, и внутри спектра $f(w, x)$ наблюдается схожесть форм отдельных его частей. Различные срезы f_w репродуцируют друг друга.

Та же идея может быть применима и для кинетики распада метастабильного состояния. Центральной аппроксимацией спектра становится прямоугольная аппроксимация. Так же как и в динамических условиях, она является формальным пределом при стремлении к бесконечности степени в интегральном члене уравнения баланса вещества. На языке свободных объемов [26] это соответствует мгновенному переходу для W от 1 до 0. Формальное обобщение моделей полностью аналогично работе [26].

5. КОНДЕНСАЦИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

Применим теорию к стационарному процессу конденсации в неоднородной системе. Широко распространенными примерами таких систем являются конденсация в атмосфере и конденсация в диффузионной камере. Для простоты рассмотрим неоднородную систему в виде диффузионной камеры [31]. Ранее теория строилась только для коллективного поглощения вещества [32], которое в диффузионной камере не может иметь места.

Рассмотрим поглощение пара отдельной каплей. Не будем затрагивать тепловые эффекты — они аналогичны ранее изученным. Обозначим вертикальную ось за h и используем закон Стокса для стационарной скорости движения частицы

$$\left(\frac{dh}{dt} \right)_{\text{st}} = V_0 \rho^2 \quad (74)$$

с характерной константой V_0 , где

$$\rho = \nu^{1/3} \quad (75)$$

и ν — число молекул в капле⁷⁾. Величина ρ — линейный размер капли.

Можно показать, что для скорости движения капли в большинстве случаев приемлемо использовать стационарное приближение.

⁷⁾ Возможно построение теории и при отклонении закона движения капли от стационарного.

Для начала рассмотрим свободномолекулярный режим поглощения вещества. Это позволит охватить как случай наличия профилей плотности, так и случай их отсутствия. Для скорости роста можно записать

$$\frac{d\nu}{dt} = V_1 \rho, \quad (76)$$

где V_1 – некоторая константа. Ниже все известные константы, вычисление которых сводится лишь к алгебраическим преобразованиям, обозначаем символом V с определенным индексом. Тогда приходим к соотношению

$$\frac{dh}{dt} = V_2 \frac{d\nu}{dt} \quad (77)$$

или

$$\frac{d\nu}{dh} = V_2^{-1}. \quad (78)$$

Рассматривая поглощение пара отдельной каплей, приближенно можно считать, что нуклеация отсутствует в некоторой области, имеющей форму цилиндра, и является невозмущенной вне этой области. Кроме того, можно применить известное из классической теории нуклеации выражение для скорости нуклеации. При этом используется вероятностная интерпретация скорости нуклеации.

Из соотношения (78) следует, что диффузия по h мала, поскольку интенсивность поглощения пара на единицу пути капли одна и та же в процессе всей эволюции. Тогда вместо трехмерного случая можно решать задачу на плоскости. Диффузия с доньшка цилиндра (доньшко соответствует моменту образования существенно закритического зародыша, который начинает расти регулярно) существует, но ее влияние незначительно. Радиус этого цилиндра получается на основе использования формализма функций Грина. В действительности знать этот радиус и не нужно, поскольку из-за диффузии профиль должен расплыться во времени. При этом мы приходим к случаю с коллективным потреблением пара, когда влияние профиля несущественно. Здесь необходимо напомнить о схожести функциональной формы эволюционных уравнений второй модели и уравнений для коллективного поглощения вещества, что позволяет в этом случае установить форму спектра размеров капель. Также следует принять во внимание интегральный характер определения границы истощенной области [26], позволяющий говорить формально о границе области истощения и при коллективном характере поглощения пара.

Изучим глобальную эволюцию системы. Теперь все функции зависят только от h . Интенсивность поглощения пара $j dh$ на достаточно коротком отрезке dh известна [27] и имеет вид

$$j \sim \int_{-\infty}^z e^{V_4(n(x) - n_{id*})} dx, \quad (79)$$

где n – плотность числа молекул конденсирующегося вещества, n_{id} – невозмущенное значение n и * отмечает некоторую пространственную точку, аналогичную моменту t_* .

В соотношении (79) под знаком интеграла стоит скорость зародышеобразования, для функционального поведения которой можно воспользоваться аппроксимацией типа (4). Тогда в правой части последнего выражения присутствует полное количество капель, успевших зародиться к высоте z . Все они, как было показано выше, с одинаковой интенсивностью на единицу пути потребляют пар (а движутся, естественно, с разными скоростями).

Можно показать, что основными потребителями пара являются сверхкритические зародыши – капли. Также можно показать, что применима квазистационарная аппроксимация для скорости зародышеобразования там, где это действительно необходимо.

Поскольку уравнение диффузии линейно, можно записать его непосредственно для отклонения Δn плотности n от невозмущенного значения n_{id} . При изучении потребления метастабильного вещества отдельным зародышем диффузия по h не учитывается. При изучении глобальной эволюции рассматриваются другие масштабы длин и характерных времен. В горизонтальной плоскости диффузия имела место на уровне описания поглощения пара отдельной каплей, а при рассмотрении поведения системы в целом диффузия в горизонтальной плоскости отсутствует, что соответствует однородным граничным условиям в этой плоскости. Стационарное уравнение диффузии может быть записано как

$$D_l \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial h^2} = -j, \quad (80)$$

где D_l – коэффициент диффузии. После двух интегрирований⁸⁾ с асимптотиками $n \rightarrow n_{\text{id}}$ и $\partial n / \partial z \rightarrow \partial n_{\text{id}} / \partial z$ при $x \rightarrow -\infty$ получим

$$\Delta n = -V_5 \int_{-\infty}^z (z-x)^2 e^{V_6(n(x)-n_{\text{id}*})} dx. \quad (81)$$

Поскольку $V_6 n_{\text{id}*} \gg 1$, можно показать, что относительные размеры области интенсивного зародышеобразования в диффузионной камере достаточно малы. В этой связи для n_{id} допустимо ограничиться линеаризацией⁹⁾

$$n_{\text{id}} = n_{\text{id}*} + V_7 z. \quad (82)$$

Коэффициент V_7 можно выбором масштаба сделать равным 1.

Подстановка (82) в (81) приводит к уравнению, уже изучавшемуся в работе [27] для степени 2 в гомогенном пределе и разобранным в предыдущих разделах. Соответственно все выводы предыдущих разделов сохраняют силу и здесь.

⁸⁾ Роль переменных z, x аналогична их роли в предыдущих разделах. Теперь z отождествляется с текущим значением h .

⁹⁾ Поскольку величина V_6 достаточно велика (порядка $\Gamma/\Phi_* n_{\text{id}*}$), то зависимость от относительного изменения плотности числа молекул существенна и считать n_{id} постоянным нельзя.

Приближенно опишем конденсацию в более общей ситуации. Ранее нами был избран свободномолекулярный режим, позволивший прийти к формуле (77). Теперь рассмотрим противоположный режим – диффузионный, чтобы охватить все возможные режимы поглощения вещества и оценить ошибки. В этом случае имеем

$$\frac{d\rho}{dh} = \frac{V_8}{\rho} \quad (83)$$

и

$$\frac{d\nu}{dh} = t^{-1/2} = h^{-\alpha}, \quad \alpha = \frac{1}{4}, \quad (84)$$

или

$$\frac{\left(\frac{d\nu}{dh}\right)_{h=h_a}}{\left(\frac{d\nu}{dh}\right)_{h=h_b}} = \left(\frac{h_b}{h_a}\right)^\alpha. \quad (85)$$

Для получения данных формулы использовался стационарный закон Стокса для скорости движения капель. Выражение (74) является аппроксимацией. При отклонении от стационарности скорость оценивается этим выражением снизу. Цилиндр поглощения теперь не имеет постоянного сечения, его радиус r_0 зависит от h как

$$\frac{\left(\frac{dr_0}{dh}\right)_{h=h_a}}{\left(\frac{dr_0}{dh}\right)_{h=h_b}} = \left(\frac{h_b}{h_a}\right)^{\alpha/2} \quad (86)$$

(без учета вертикальной диффузии). Малая величина $\alpha/2$ позволяет применять квазистационарную аппроксимацию и пренебрегать вертикальной диффузией. Все выводы остаются справедливыми, и получается описание, аналогичное описанию нестационарной конденсации в однородной системе. Вместо степени 2 в интегральном соотношении (81) получим степень 3/2, напоминающую конденсацию в однородном случае. Первая итерация в этом случае дает основу для более точных выражений.

Остановимся на границах применимости рассмотренной модели. Стационарный режим можно наблюдать лишь при конденсации типа тумана. Это означает, что в элементарном объеме должно находиться много капель. Определим размеры этого объема. После того как определены параметры спектра, можно установить размер h_0 области интенсивного зарождения. Данный размер приводит к характерному времени t_0 присутствия капли в рассматриваемой области. Тогда характерный горизонтальный размер будет равен $\sqrt{D_l t_0}$, что приводит к объему $V_0 = h_0 D_l t_0$. Необходимо, чтобы число капель в данном объеме было велико. Если число капель в этом объеме N , флуктуации оцениваются как $\sim \sqrt{N}$. Желательно, чтобы относительный вес флуктуаций был меньше ошибки второй итерации.

Схожесть форм спектров показывает, что малые флуктуации не могут существенно влиять на характеристики процесса конденсации. Ситуация аналогична влиянию микроскопических поправок к свободной энергии для нестационарной конденсации в пространственно-однородной системе.

6. ВЫВОДЫ

Основой проведенного рассмотрения явилось предположение об одинаковости форм спектров размеров капель в различных ситуациях. Это предположение позволило решить как проблемы вывода систем уравнений кинетики конденсации, так и получить конкретные результаты.

При рассмотрении случая коллективного поглощения пара построение системы уравнений не зависит от формы спектра размеров. При наличии профилей плотности ситуация другая – одинаковость спектров в различных моделях играет непосредственную роль в их обосновании [26]. Аналитические результаты показывают близость решения гомогенной системы (или второй модели) и первой итерации (или третьей модели), что показано на рисунке, где изображены формы спектров размеров для различных степеней в интегральных членах уравнений баланса. Кривая 1 соответствует степени 3, кривая 2 – степени $3/2$, кривая 3 – аналитическому решению в случае степени 1, кривая 4 – форма первой итерации. По вертикальной оси отложено отношение распределения p к его максимальному значению $p_{\max}$. По горизонтальной оси отложено отклонение x размера, линейно растущего со временем, от значения, соответствующего максимуму распределения, взятое в единицах полуширины распределения.

Общий характер установленных выше закономерностей позволяет рассматривать слабую зависимость результатов от микроскопических поправок к свободной энергии [27] как общую черту фазовых переходов первого рода.

Уравнения (а значит и решения) для стационарной конденсации в неоднородной системе и для нестационарной конденсации в однородной системе одинаковы. Это позволяет рассматривать нестационарную конденсацию в неоднородной системе как простую суперпозицию уже описанных случаев. Аналогичная суперпозиция уже изучена в работе [33] для многокомпонентной конденсации.

Теоретическое определение формы спектра размеров зарождающихся образований новой фазы позволяет провести эксперименты по нахождению этой функции. Для этого достаточно лишь измерить в некоторый момент времени линейные размеры капель и установить, как линейный размер зависит от времени. После этого легко определить новую переменную как функцию линейного размера, скорость изменения которой постоянна во времени, и пересчитать функцию распределения по линейному размеру в функцию распределения по построенной переменной. Именно эта функция и должна иметь универсальную форму, установленную в настоящей работе. Технически проведение подобных экспериментов проще, чем ставших классическими экспериментов по наблюдению стационарной скорости нуклеации, в которых приходится следить за мгновенностью создания и ликвидации метастабильного состояния и стационарностью системы в период нуклеации. Отсутствие экспериментальных данных по описанному здесь процессу вполне объяснимо тем, что в этом случае эксперимент давал бы разрозненную информацию, никак не связанную со свойствами вещества, эффективное использование которой без теории было бы невозможно.

Список литературы

- [1] *R. Becker, W. Doering.* Ann. Phys. 1935. V. 24. P. 749.
- [2] *M. Volmer.* Z. Phys. Chem. 1929. V. 25. P. 555.
- [3] *J. Frenkel.* Kinetic Theory of Liquids. Oxford: Clarendon, 1946.
- [4] *Я. Б. Зельдович.* ЖЭТФ. 1942. Т. 24. С. 749.
- [5] *J. Lothe, G. M. Pound.* J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2082.
- [6] *H. Reiss.* Adv. Colloid. Interface Sci. 1977. V. 7. P. 1.
- [7] *H. Reiss, J. L. Katz, E. R. Cohen.* J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
- [8] *J. Feder, K. C. Russel, J. Lothe, G. M. Pound.* Adv. Phys. 1966. V. 15. P. 111.
- [9] *C. H. Hung, J. L. Katz, M. J. Krasnopoler.* J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1856.
- [10] *H. Reiss, A. Tabazadeh, J. Talbot.* J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 1266.
- [11] *H. M. Ellerby, C. Weakliem, H. Reiss.* J. Chem. Phys. 1991. V. 92. P. 9209.
- [12] *H. M. Ellerby, H. Reiss.* J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 5766.
- [13] *C. Weakliem, H. Reiss.* J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 5374.
- [14] *C. Weakliem, H. Reiss.* J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 2398.
- [15] *X. C. Zeng, D. W. Oxtoby.* J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 4472.
- [16] *Ф. М. Куни, А. К. Щекун, А. И. Русанов.* Коллоидн. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 34.
- [17] *D. Stauffer.* J. Aerosol Sci. 1976. V. 7. P. 319.
- [18] *D. W. Oxtoby, R. Talanquer.* J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5190.
- [19] *H. Wakeshima.* J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1614.
- [20] *Ф. М. Куни, А. П. Гринин, А. С. Кабанов.* Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. С. 440.
- [21] *А. П. Гринин, В. Б. Курасов.* Вестн. ЛГУ. Сер. физика, химия. Вып. 2. 1984. С. 100.

- [22] *А. П. Гринин, Ф. М. Кунн, В. Б. Курасов, В. Б. Совков.* Кинетика конденсации и свойства жидкостей в малом объеме. В сб.: Физика жидкого состояния. Вып. 13. Ред. Ю. И. Шиманский. Киев: Высшая школа, 1985. С. 3.
- [23] *F. M. Kuni.* The kinetics of the condensation under the dynamical conditions. Preprint ITP-84-178E. Kiev: Institute for Theoretical Physics, 1984.
- [24] *А. А. Мелихов, Ф. М. Кунн.* Коллоидн. журн. 1985. Т. 47. С. 77.
- [25] *А. А. Мелихов, И. А. Смирнова, Ф. М. Кунн.* Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Вып. 2. 1986. С. 13.
- [26] *V. B. Kurasov.* Physica A. 1996. V. 226. P. 117.
- [27] *V. B. Kurasov.* Phys. Rev. 1994. V. 49. P. 3948.
- [28] *Ф. М. Кунн, А. П. Гринин, В. Б. Курасов.* Гетерогенная нуклеация в потоке газа. В сб.: Механика неоднородных систем. Ред. Г. В. Гадияк. Новосибирск: СО АН СССР, Институт теоретической и прикладной механики, 1985. С. 86.
- [29] *F. M. Kuni.* Nonisothermal effects of the condensation. Preprint ITP-83-80P. Kiev: Institute for Theoretical Physics, 1983.
- [30] *A. Kantrowitz.* J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1097.
- [31] *J. L. Katz.* J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 4733.
- [32] *А. П. Гринин, П. С. Автономов.* Эффект конденсации капель в стационарных условиях диффузионной камеры. В сб.: Материалы 15-ой Всесоюзной конференции по актуальным проблемам физики аэродисперсных систем. Ред. Г. Н. Липатов. Одесса: Одесский гос. ун-т, 1989. С. 12.
- [33] *V. B. Kurasov.* Physica A. 1994. V. 207. P. 541.

Поступила в редакцию 14.V.2001 г.,
после доработки 10.I.2002 г.