

КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ВОДЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ИОНОВ

Г. В. Аникин, С. Н. Плотников, А. В. Шавлов

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия

Выполнен анализ и расчет на основе полученных ранее аналитических выражений для работы формирования зародышей новой фазы при нуклеации пересыщенных паров в присутствии электрического поля иона. Получены асимптотические аналитические выражения для работы образования зародыша воды и других полярных веществ в электрическом поле иона. Рассчитаны работа формирования кластера молекул воды на ионах хлора из пара и динамическая спинополь (линия обращения работы образования зародыша в нуль) при нуклеации пересыщенных паров воды в электрическом поле иона хлора.

Вода, пар, лед, электрическое поле, ион, зародышеобразование

WATER CLASTERIZATION IN ION ELECTRIC FIELDS

G. V. Anikin, S. N. Plotnikov, A. V. Shavlov

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia

Analyses and calculation have been fulfilled on the basis of previously obtained analytical equations of new phase germ formation work during supersaturated steam nucleation in the presence of ion electric field. The asymptotic analytical equations have been obtained for water germ formation work and for others polar substances in ion electric field. The water molecule cluster formation work on chlorine ions from steam have been calculated as well as the dynamic spinodal (line in which the germ formation work reduces to zero) under the supersaturated water steam nucleation in chlorine ion electric field.

Water, steam, ice, electric field, ion, germ formation

ВВЕДЕНИЕ

Образование новой фазы при конденсации пересыщенного пара привлекает внимание и вызывает большой интерес в связи с необходимостью понимания и теоретического исследования фазовых переходов, которые имеют место не только в атмосфере, но и в различного рода технологических процессах, в частности в процессах, происходящих в сверхзвуковых соплах и трубах при создании ударных волн в поршневых и диффузионных туманных камерах. Эти устройства используются также как инструмент для исследования процесса конденсации на ионах. Так, особое практическое значение имеет проблема активного воздействия на образование и рассеивание облаков с помощью кристаллических аэрозолей. Наиболее сильным и известным реагентом является AgI , который вызывает резкое уменьшение значения критического пересыщения паров воды [Шевкунов, 1994; Шевкунов, Альмухрез, 1995], так как является источником сильных локальных электрических полей. Проблема разрушения озонового слоя непосредственно связана с наличием в стратосфере ионов хлора и их взаимодействием с парами воды, так как согласно [Тон, Турсо, 1991] образование озоновых дыр происходит одновременно с формированием в верхних слоях атмосферы облаков, содержащих микрокристаллы льда. Хлор в химичес-

ки неактивной форме адсорбируется на этих кристаллах, а затем с сезонным потеплением высвобождается и вступает в реакцию с озоном, разрушая его, и так – многократно. Исследованию причин и механизмов высокой адсорбционной способности микрокристаллов льда посвящено достаточно много работ [Chu et al., 1993a,b; Delzeit et al., 1997; Foster et al., 1997; Kroes, Clary, 1992; Wang, Clary, 1996]. В работах [Dang, Smith, 1993; Шевкунов, 2002a,б] методом Монте-Карло выполнено моделирование кластеризации воды на ионах хлора в нормальных условиях и в условиях полярной стратосферы. Одним из выводов данной работы является объяснение поглощения ионов поверхностными слоями микрочастиц льда в стратосфере за счет комплиментарности структуры кластера, формирующегося на ионе хлора, структуре устойчивой конденсированной объемной фазы воды, что облегчает встраивание кластера как целого в приповерхностные слои микрочастиц льда. В июле 2003 г. в журнале Американского геологического общества была опубликована работа астрофизика Н. Шавива и геохимика Я. Вейзера [Shaviv, Veizer, 2003], в которой колебания земной температуры связывались с плотностью потока космических лучей на протяжении последних 550–570 млн лет. В ней показано, что максимальный уровень пото-

ка космических лучей соответствует периодам глобального похолодания. А объясняется это тем, что водяные пары, конденсируясь на ионах, возникающих под воздействием пришедшего космического излучения, образуют нижний облачный слой, плохо пропускающий солнечные лучи, вследствие чего температура атмосферы понижается. Таким образом, не только в чисто научных целях, но и с точки зрения практики очень важно понять механизм поведения ионных гетерокластеров в околокритических областях.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Считается, что зародыши новой фазы в случае конденсации пара возникают вследствие флуктуаций плотности [Фольмер, 1986; Френкель, 1975]. При этом зародыши новой фазы либо исчезают, либо последовательно растут, проходя через свой критический размер, соответствующий максимуму работы зародышеобразования. Величина и ширина этого максимума в конечном счете определяют скорость образования зародышей в паре [Русанов и др., 1993; Куни и др., 1993а,б]. В работах [Куни и др., 1983а,б,в; Щекин и др., 1984] рассмотрено зародышеобразование на заряженных ядрах с использованием метода разложения по параметру кривизны капли в сильном поле заряженного ядра. Полученные формулы представляют собой асимптотическое разложение соответствующих термодинамических величин капли по шести малым безразмерным параметрам. В работе [Аникин, Плотников, 2004] был реализован другой подход, позволяющий рассмотреть влияние электрических полей ионов и свободных электронов на фазовые переходы пар (жидкость)–твердая фаза. При постоянстве температуры и химических потенциалов (а значит, и давления) внешней среды получены аналитические выражения для работы образования зародыша новой фазы в случае нахождения заряда внутри и снаружи зародыша, справедливые как для полярных, так и для неполярных веществ.

В присутствии электрического поля работа, необходимая для образования сферического зародыша новой фазы радиуса R , согласно [Ландау, Лифшиц, 1982; Скрипов, Коверда, 1984], равна

$$W = -\frac{4\pi a R^3}{3} + 4\pi\sigma R^2 + W_e, \quad (1)$$

$$a = \frac{\mu_1 - \mu_2}{V_2},$$

где μ_1 – химический потенциал метастабильной фазы, в которой образуется зародыш новой фазы с химическим потенциалом μ_2 ; V_2 – объем, занимаемый молекулой воды в зародыше; $\sigma > 0$ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз, причем и $a > 0$, так как в области метастабильности $\mu_1 > \mu_2$; W_e – вклад в работу образо-

вания зародыша радиуса R от электрического поля свободного иона. Будем полагать, что плотность заряда внутри иона распределена равномерно по его объему. В ситуации, когда ион находится вне зародыша, W_e задается выражением [Аникин, Плотников, 2004]

$$W_e = \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2 l}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{R}{r_0}\right)^{2(l+1)}, \quad (2)$$

$$x = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1}.$$

Здесь e – заряд иона; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость метастабильной фазы; ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость зародыша; r_0 – радиус-вектор из центра зародыша в центр заряда; l – индекс суммирования. Причем $r_0 \geq R + r_1$ (r_1 – радиус иона). В ситуации, когда ион находится внутри зародыша, W_e задается выражением [Аникин, Плотников, 2004]

$$W_e = \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \left(\frac{R}{r_1} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_1(l+1)}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{r_0}{R}\right)^{2l} \right), \quad (3)$$

где $r_1 \leq r_0 \leq R - r_1$.

Эти выражения справедливы при рассмотрении фазовых переходов пар–жидкость, пар–твердая фаза и жидкость–твердая фаза, причем индекс 1 относится к первой фазе, а индекс 2 – к зародышу новой фазы в каждом из указанных фазовых переходов. Пусть R_0 – радиус критического зародыша новой фазы в отсутствие ионов, тогда поверхностный вклад W_{0s} в работу образования критического зародыша будет иметь вид $W_{0s} = 4\pi\sigma R_0^2$.

Учитывая также, что $\frac{4}{3}\pi a R_0^3 = \frac{2}{3}(4\pi\sigma R_0^2) = \frac{2}{3}W_{0s}$, и вводя обозначения: $y = \frac{R}{R_0}$, $z = \frac{r_0}{R_0}$, $u = \frac{r_1}{R_0}$, $D = \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R_0 W_{0s}}$, разделим обе части выражения

(1) на W_{0s} . С учетом (2) имеем

$$F(y) = \frac{W}{W_{0s}} = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + F_e(y), \quad (4)$$

$$F_e(y) = \frac{D}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2 l}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)}.$$

Здесь $y \leq z - u$, $y \leq 1$, а $D < 0$, так как $x < 0$.

Аналогично из выражения (1) с учетом (3) при $y \geq z + u$ можно получить

$$F(y) = \frac{W}{W_{0s}} = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + F_e(y), \quad (5)$$

$$F_e(y) = \frac{D}{y} \left[\frac{y}{u} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2(l+1)}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} \right].$$

В интервале $z - u \leq y \leq z + u$ значения функции $F(y)$ линейно сращиваются. Функция $F(y)$ очень удобна для работы, так как она полностью описывает поведение работы зародышеобразова-

ния в зависимости от безразмерных параметров y , D , z и u . Величина D характеризует интенсивность влияния электрического поля иона на работу и вероятность зародышеобразования. Если $D < 0$, то электрическое поле уменьшает работу образования зародыша и увеличивает вероятность зародышеобразования. Преобразуем выражения (4), (5) для воды и других полярных жидкостей, для которых выполняется неравенство $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$. В частности, в выражении (4) первый член ряда равен нулю, и можно разложить оставшийся ряд по малому параметру $\alpha = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(1 + \frac{1}{l}\right) \ll 1$. Используя соотношение $\frac{1}{1+\alpha} \approx 1 - \alpha$ (при изменении α в диапазоне $-0,031 \leq \alpha \leq 0,031$ ошибка менее 0,01 %), несложно привести выражение для $F_e(y)$ к виду

$$F_e(y) \equiv \frac{D}{y} \times \left[\left(1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)} - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{1}{l}\right) \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)} \right]. \quad (6)$$

Сделаем следующие замены: $q = (y/z)^2$ и $m = l - 1$. Тогда выражение (6) можно представить в виде

$$F_e(y) \equiv \frac{D}{y} \left[\left(1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) q^2 \sum_{m=0}^{\infty} q^m - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} q \sum_{l=1}^{\infty} \frac{q^l}{l} \right] D. \quad (7)$$

Здесь первый ряд – это геометрическая прогрессия при $q < 1$, его сумма равна $\sum_{m=0}^{\infty} q^m = \frac{1}{1-q}$. Сумма второго ряда $\sum_{l=1}^{\infty} \frac{q^l}{l} = -\ln(1-q)$. Таким образом, окончательно для случая нахождения иона вне зародыша новой фазы асимптотическое приближение для электрического вклада в работу образования зародыша имеет следующий вид:

$$F_e(y) \equiv \frac{D}{y} \times \left[\left(1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) \frac{(y/z)^4}{1 - (y/z)^2} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} (y/z)^2 \ln(1 - (y/z)^2) \right]. \quad (8)$$

Если пренебречь логарифмическим членом и членом с множителем ϵ_1/ϵ_2 , то в этом приближении имеем

$$F_{e1}(y) \equiv \frac{D}{y} \left[\frac{(y/z)^4}{1 - (y/z)^2} \right]. \quad (9)$$

Выражения (8), (9) в первоначальных переменных записываются следующим образом:

$$W_e \equiv \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \times \left[\left(\frac{R}{r_0}\right)^4 \left(1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) \frac{1}{1 - (R/r_0)^2} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{R}{r_0}\right)^2 \ln \left(1 - \left(\frac{R}{r_0}\right)^2\right) \right]; \quad (10)$$

$$W_{e1} \equiv \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \left[\left(\frac{R}{r_0}\right)^4 \frac{1}{1 - (R/r_0)^2} \right]. \quad (11)$$

В случае расположения иона внутри зародыша при $y \geq z + u$ выражение (5) для $F_e(y)$ принимает вид

$$F_e(y) = \frac{D}{y} \left[\frac{y}{u} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2(l+1)}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l\epsilon_2}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l\epsilon_2}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} \right]. \quad (12)$$

Сгруппировав первый и второй ряд в выражении (12), получим

$$F_e(y) = \frac{D}{y} \times \left[\frac{y}{u} - \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l\epsilon_2}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} \right]. \quad (13)$$

Используя то, что в выражении (13) первый ряд – геометрическая прогрессия, а второй ряд равен ряду, разложенному по малому параметру в первом случае, окончательно находим

$$F_e(y) = \frac{D}{y} \times \left[\frac{y}{u} - 1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{(z/y)^2}{1 - (z/y)^2} + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \ln \left(1 - \left(\frac{z}{y}\right)^2\right) \right]. \quad (14)$$

Если пренебречь членами с множителем ϵ_1/ϵ_2 , то в этом приближении имеем

$$F_{e1}(y) = \frac{D}{y} \left[\frac{y}{u} - 1 \right]. \quad (15)$$

Используя выражение (14), полученное для воды и других полярных жидкостей, определим соотношения, справедливые для случая расположения иона вблизи центра зародыша при $(z/y)^2 \leq 0,03$. Разлагая логарифм в этом выражении по малому параметру $(z/y)^2$, несложно получить

$$F_{e0}(y) = \frac{D}{y} \left[\frac{y}{u} - 1 - 2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{z}{y}\right)^2 - \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{z}{y}\right)^4 \right]. \quad (16)$$

Если пренебречь членом с $(z/y)^4$, имеем

$$F_{e10}(y) = \frac{D}{y} \left[\frac{y}{u} - 1 - 2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{z}{y}\right)^2 \right]. \quad (17)$$

В первоначальных переменных выражения (16), (17) принимают вид

$$W_{e0} = \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \times \left[\frac{R}{r_1} - 1 - 2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 - \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{r_0}{R}\right)^4 \right]; \quad (18)$$

$$W_{e10} = \frac{e^2 x}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_2 R} \left[\frac{R}{r_1} - 1 - 2 \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \right]. \quad (19)$$

Теперь в случае расположения иона внутри зародыша в выражение (1) добавим поправочный член W_μ , связанный с формированием первых гидратных слоев и специфическим (химическим) короткодействующим взаимодействием, где модельное рассмотрение зародыша в рамках теории сплошной среды может дать наибольшую ошибку в вычислении работы зародышеобразования. Таким образом, выражение (4) будет иметь вид

$$F(y) = -\frac{2y^3}{3} + y^2 + F_e(y) + F_\mu \quad (20)$$

$$F_\mu = \frac{W_\mu}{W_{0s}}$$

В качестве примера рассмотрим фазовый переход пар-вода при температуре $T = 273$ К, взяв из работ [Рабинович, Хавин, 1978; Сморгин, 1988; Эйзенберг, Кауцман, 1975] обычные значения: $\epsilon_1 = 1$, $\epsilon_2 = 88$, $\sigma = 76 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $r = 1,81$ Å. Величина R_0 и, следовательно, количество молекул $n_0 = \frac{4\pi R_0^3}{3V_2}$ в таком кластере согласно [Фольмер, 1986; Френкель, 1975] определяются выражением

$$R_0 = \frac{2\sigma V_2}{kT \ln(P/P_\infty)} \quad (21)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура, К; P – давление пара в метастабильной фазе; P_∞ – давление насыщенного пара при заданной температуре. Величина пересыщения $\gamma = P/P_\infty$ при соответствующих значениях температуры однозначно определяет R_0 и, следовательно, количество молекул $n = n_0(y^3 - u^3)$ в кластере, формирующемся на ионе.

Для воды $W_\mu > 0$ согласно подгонке на основе выражений (3), (20) к данным численного эксперимента в работах [Шевкунов, 2002а,б], а также согласно [Куни и др., 1983б,в; Щекин и др., 1984]. Величину этой поправки W_μ в области рассматриваемых пересыщений γ вычислим, взяв данные статьи [Шевкунов, 2002а], в которой методом Монте-Кар-

ло с использованием потенциалов Рамана и Стильинжера была рассчитана равновесная работа зародышеобразования на ионе хлора, помещенного в центр зародыша из 20 молекул воды. Результаты таких расчетов с поправкой порядка $W_\mu \approx 0,21$ эВ и с использованием полученных нами аналитических выражений представлены на рис. 1 для трех значений пересыщений $\gamma_1 = 2,6$, $\gamma_2 = 2,9$ и $\gamma_3 = 3,2$. Результаты расчетов показывают, что кривая работы зародышеобразования W имеет для кластеров $Cl^-(H_2O)_n$ на начальном этапе минимум, а с его ростом при достаточно больших размерах (в зависимости от величины пересыщения пара) формируется максимум, отвечающий критическому размеру кластера. Зародыш критического размера находится в неустойчивом равновесии с паром. С ростом давления пара критический размер смещается к меньшим значениям. Уменьшается также работа образования зародыша, которая при достижении достаточно высокого пересыщения обращается в нуль, после чего появление максимума работы зародышеобразования становится невозможным. Вместе с этим становятся невозможными дальнейшее пересыщение пара и его метастабильные состояния. Размеры кластера в точке минимума и максимума работы (критический кластер) зародышеобразования для пересыщений γ_1 , γ_2 и γ_3 составляют $n_{1min} = 13$, $n_{2min} = 14,2$, $n_{3min} = 15,5$, $n_{1max} = 260$, $n_{2max} = 180$ и $n_{3max} = 130$ молекул соответственно. Характерные амплитуды флуктуаций, соответствующие изменению работы зародышеобразования кластера на величину kT , в точке минимума для пересыщений γ_1 , γ_2 и γ_3 составляют 5, 4,7 и 5,5 молекул, а в точке критического размера кластера – 44, 33 и 32 молекулы. Это показывает, что при достаточно больших пересыщениях вблизи критического размера зародыша даже незначительные тепловые флуктуации могут привести к переходу кластера через критический размер и формированию макроскопической конденсированной фазы.

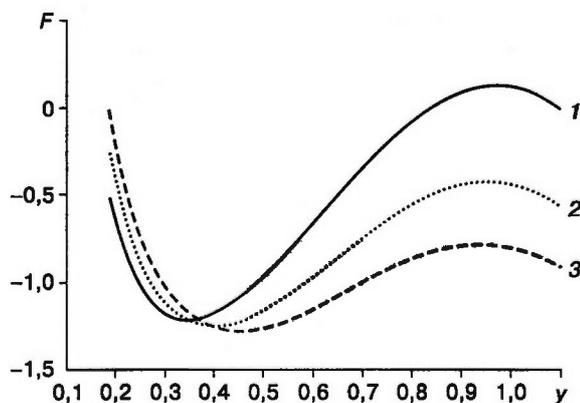


Рис. 1. График функции $F(y)$ для иона хлора при температуре $T = 273$ К.

1 – $\gamma_1 = 2,6$; 2 – $\gamma_2 = 2,9$; 3 – $\gamma_3 = 3,2$.

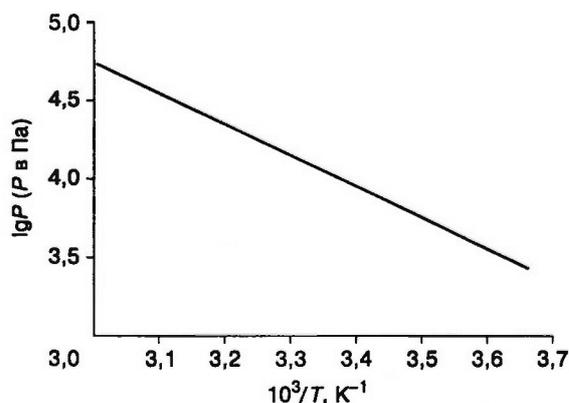


Рис. 2. Зависимость функции $\lg P$ от обратной температуры $10^3/T$ при обращении работы образования зародыша в нуль для иона хлора.

Результаты расчетов динамической спинодали (линии обращения работы образования зародыша в нуль) при нуклеации пересыщенных паров воды в электрическом поле иона достаточно хорошо аппроксимируются уравнением $\lg P = -1989/T + 10,715$, полученным методом наименьших квадратов. Эти результаты приведены на рис. 2. Заметим, что в натуральных экспериментах [Фольмер, 1986; Rabeony, Mirabel, 1987] наблюдаемая нуклеация часто происходит, когда величина работы образования зародыша может еще иметь значение нескольких десятков kT , т. е. задолго до достижения линии динамической спинодали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить, что численное моделирование [Шевкунов, 2002а,б] даже на современных персональных компьютерах требует значительных ресурсов машинного времени (порядка восьми часов при расчете одной точки для кластера из 10 молекул воды). Поэтому расчеты для достаточно больших кластеров становятся трудоемкими. В то же время полученные аналитические выражения, вероятно, с хорошей степенью точности описывают такие кластеры. Так, взяв первую и вторую производные, можно получить в явном виде аналитические выражения для нахождения минимума и максимума работы зародышеобразования, а также найти точку перегиба (инверсии) на кривой работы образования зародыша. Расчет кластеров этих размеров на молекулярном уровне представляет достаточно трудоемкую задачу. Запись этих выражений в явном виде при компьютерном моделировании кластеризации воды на ионах хлора, а также объяснение эффекта вытеснения иона хлора на поверхность при некоторых размерах кластера, меньших критического, выходят за рамки данной публикации и будут предложены в последующих работах.

Литература

Аникин Г.В., Плотников С.Н. Влияние электрических полей ионов на зародышеобразование при фазовых переходах первого рода // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 3, с. 30–33.
 Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах 3 // Коллоид. журн., 1983а, т. 45, № 4, с. 682–688.
 Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах 4 // Коллоид. журн., 1983б, т. 45, № 5, с. 901–907.
 Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах 5 // Коллоид. журн., 1983в, т. 45, № 6, с. 1083–1089.
 Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. Термодинамика конденсации на растворимых ядрах ПАВ при постоянной величине адсорбции // Коллоид. журн., 1993а, т. 55, № 2, с. 64–72.
 Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. Термодинамика конденсации на растворимых ядрах ПАВ при переменной величине адсорбции // Там же, 1993б, с. 73–90.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982, 622 с.
 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., Химия, 1978, 392 с.
 Русанов А.И., Куни Ф.М., Щекин А.К. Основы термодинамики конденсации на растворимых ядрах с учетом адсорбции вещества ядра // Коллоид. журн., 1993, т. 55, № 2, с. 55–63.
 Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., Наука, 1984, 232 с.
 Сморгыгин Г.И. Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск, Наука, 1988, 282 с.
 Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М., Наука, 1986, 204 с.
 Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1975, 592 с.
 Шевкунов С.В. Нуклеация водяного пара на ионах. Численный эксперимент // ЖЭТФ, 1994, т. 105, вып. 5, с. 1258–1279.
 Шевкунов С.В. Компьютерное моделирование кластеризации воды на ионах хлора. 1. Термодинамические свойства // Коллоид. журн., 2002а, т. 64, № 2, с. 262–269.
 Шевкунов С.В. Компьютерное моделирование кластеризации воды на ионах хлора. 2. Микроструктура // Там же, 2002б, с. 270–279.
 Шевкунов С.В., Альмухрез А.А. Гетерогенная нуклеация воды на ионных парах Ag^+I^- . Численный эксперимент // Коллоид. журн., 1995, т. 57, № 1, с. 92.
 Щекин А.К., Русанов А.И., Куни Ф.М. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах 6 // Коллоид. журн., 1984, т. 46, № 3, с. 535–543.
 Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 1975, 279 с.
 Chu L.T., Leu M.T., Keyser L.F. Update of hydrogen chloride in water ice and nitric acid ice films // J. Phys. Chem., 1993а, vol. 97, p. 7779–7785.
 Chu L.T., Leu M.T., Keyser L.F. Heterogeneous reactions of hypochlorous acid + hydrogen chloride. $Cl_2 + H_2O$ and chlorosyle nitrite + HCl. $Cl_2 + HNO_3$ on ice surfaces at polar stratospheric conditions // Ibid, 1993b, p. 12798–12804.
 Dang L.X., Smith D.E. Molecular dynamics simulations of aqueous ionic clusters using polarizable water // J. Chem. Phys., 1993, vol. 99, p. 6950–6956.
 Delzeit L., Powell K., Uras N., Delvin J.P. Ice surface reactions with acids and bases // J. Phys. Chem. B., 1997, vol. 101, p. 2327–2332.
 Foster K.L., Tolbert M.A., George S.M. Interaction of HCl with ice: Investigation of the predicted trihydrate, hexahydrate, and monolayer regimes // J. Phys. Chem. A., 1997, vol. 101, p. 4979–4986.
 Kroes G.-J., Clary D.C. Sticking of hydrogen chloride and chlorine hydroxide to ice: a computational study // J. Phys. Chem., 1992, vol. 96, p. 7079–7088.
 Rabeony H., Mirabel P. Experimental study of vapor nucleation on ions // J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, p. 1815–1818.
 Shaviv N.J., Veizer J. Celestial driver of phanerozoic climate? // Geol. Soc. Amer. Today, 2003, July, p. 4–10.
 Toon O.B., Tupco R.P. Polar stratospheric clouds and ozone depletion // Sci. Amer., 1991, June, p. 68–74.
 Wang L., Clary D.C. Time-dependent wave-packet studies on the sticking of HCl to an surface // J. Chem. Phys., 1996, vol. 104, p. 5663–5673.

Поступила в редакцию
12 мая 2004 г.