

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ВБЛИЗИ ИОНОВ

Г.В. Аникин, С.Н. Плотников

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, plotnikov59@yandex.ru

Предложено кинетическое уравнение, описывающее зародышеобразование вблизи ионов. На основе этого уравнения рассчитано выражение для частоты зародышеобразования.

Ион, зародыш, лед, кинетическое уравнение, энергия

THE KINETIC EQUATION FOR HETEROGENEOUS NUCLEATION NEAR IONS

G. V. Anikin, S. N. Plotnikov

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, plotnikov59@yandex.ru

The kinetic equation for nucleation near ions is suggested. Speed of nucleation is calculated based on the obtained kinetic equation.

Ion, nucleus, ice, kinetic equation, energy

Все криогенные процессы в атмосфере начинаются с зародышеобразования на ионах, которые образуются под действием космических лучей. Для анализа этих процессов надо уметь описывать кинетику зародышеобразования на ионах, что влечет за собой необходимость получения кинетического уравнения, характеризующего данный процесс.

Пусть зародыш образуется в некотором объеме V_{\max} , представляющем собой шар, в центре которого находится ион, r_{\max} – радиус этого шара, r – радиус-вектор, соединяющий центр зародыша с центром иона, x', y', z' – координаты этого вектора в декартовой системе координат $x'y'z'$, N – число молекул в зародыше, R – радиус зародыша. Тогда расстояние от центра иона до центра зародыша r равно

$$r = |r| = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}.$$

Число молекул в зародыше N выражается через радиус зародыша:

$$N = \frac{4\pi R^3}{3v}, \quad (1)$$

где v – объем, приходящийся на одну молекулу в зародыше. Число зародышей dM в единице объема, характеризующееся параметрами N и r , задается выражением

$$dM(N, r, t) = F(N, r, t) dN dx' dy' dz', \quad (2)$$

где t – время; $F(N, r, t)$ – функция распределения по параметрам N и r .

Как следует из работы [Румер, Рывкин, 1977], функция $F(N, r, t)$ удовлетворяет уравнению Фоккера–Планка в пространстве переменных N, x', y', z' :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\frac{\partial j_N}{\partial N} - \text{div} j, \quad (3)$$

где

$$j_N = -D_N \frac{\partial F}{\partial N} + A_N F, \quad j = -D \nabla F + A F. \quad (4)$$

Здесь j_N – поток зародышей по координате N ; j – пространственный поток зародышей в системе координат, связанной с ионом; A, A_N – коэффициенты, явный вид которых определяется ниже; D – коэффициент относительной диффузии иона и зародыша; D_N – коэффициент диффузии по размерам, равный [Петров, 1986]

$$D_N = \frac{\alpha 4\pi R^2 P}{(2\pi m k T)^{1/2}}, \quad (5)$$

m – масса молекулы воды; α – коэффициент порядка единицы; P – давление насыщенного пара; k – постоянная Больцмана; T – температура, К. Для равновесной функции распределения F_0 должны выполняться соотношения

$$j_N = 0, \quad j = 0. \quad (6)$$

Из [Лифшиц, Питаевский, 1979] следует, что

$$F_0 = B \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (7)$$

где B – коэффициент пропорциональности; W – работа образования зародыша. Величина W вычислена в работах [Аникин, 2004; Аникин, Плотников, 2004] и определяется следующими выражениями:

$$W = -\frac{b4\pi}{3} R^3 + 4\pi\sigma R^2 + W_e, \quad (8)$$

где $b = (\mu_1 - \mu_2)/v$; σ – коэффициент поверхностного натяжения воды; μ_1 – химический потенциал пара; μ_2 – химический потенциал новой фазы (воды)

или льда); W_e – электрический вклад в работу образования зародыша;

$$W_e = \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)Z_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1\epsilon_2R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2 l}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)} \quad (9)$$

(если ион находится вне зародыша);

$$W_e = \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)Z_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1\epsilon_2R} \left\{ \frac{R}{r_1} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_1(l+1)}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l} \right\} \quad (10)$$

(если ион находится внутри зародыша).

Здесь ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость пара; ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость воды или льда; r_1 – радиус иона; e – заряд электрона; Z_0 – кратность заряда иона.

В работе [Аникин, Плотников, 2004] выражения (9), (10) вычислены для точечного иона, однако в работе [Аникин, 2004] показано, что выражения (9), (10) справедливы для иона с конечным размером r_1 , удовлетворяющим условию $r_1 < R$.

Подставляя выражение (7) в (4), с учетом (6) получаем

$$A_N = -\frac{D_N}{kT} \frac{\partial W}{\partial N}, \quad A = -\frac{D}{kT} \nabla W. \quad (11)$$

Компоненты четырехмерного вектора (j_N, j) записываются в виде

$$j_N = -D_N \left(\frac{\partial F}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} F \right), \quad (12)$$

$$j = -D \left(\nabla F + \frac{1}{kT} (\nabla W) F \right).$$

Найдем с помощью уравнения (3) частоту зародышеобразования I . Для этого представим функцию F в виде

$$F = qF_0, \quad (13)$$

т. е. будем искать неизвестную функцию q . Четырехмерный вектор потока принимает вид

$$j_N = -D_N \left(\frac{\partial q}{\partial N} F_0 + q \frac{\partial F_0}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} q F_0 \right), \quad (14)$$

$$j = -D \left((\nabla q) F_0 + q (\nabla F_0) + \frac{1}{kT} (\nabla W) q F_0 \right).$$

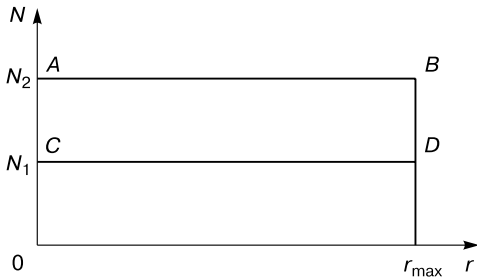


Рис. 1. Область решения уравнения Фоккера–Планка в пространстве переменных (N, r) .

Учитывая, что для F_0 выполняются соотношения (6), выражение (12) для этой функции может быть записано в виде

$$\frac{\partial F_0}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} F_0 = 0, \quad (15)$$

$$\nabla F_0 + \frac{1}{kT} (\nabla W) F_0 = 0.$$

Подставляя (15) в (14), получим окончательное выражение для четырехмерного потока

$$j_N = -D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N}, \quad j = -D F_0 \nabla q. \quad (16)$$

Тогда уравнение (3) принимает вид

$$F_0 \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left(D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \nabla (D F_0 \nabla q). \quad (17)$$

Поскольку данная задача сферически симметрична, функции F, F_0 и q зависят только от r . В сферических координатах получаем

$$\nabla q = \frac{\partial q}{\partial r} e_r, \quad (18)$$

$$\nabla (D F_0 \nabla q) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right),$$

где e_r – вектор единичной длины, направленный по r . Следовательно, имеем

$$F_0 \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left(D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right). \quad (19)$$

Решим уравнение (19) в области $ABCD$, изображенной на рис. 1. Величины N_1 и N_2 удовлетворяют соотношению

$$N_2 > N_1 > N_{кр}, \quad (20)$$

где $N_{кр}$ – количество молекул в критическом зародыше. Поскольку выполняется соотношение (20), общее количество зародышей в области $ABCD$ должно оставаться неизменным. Поэтому

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} F 4\pi r^2 dr = \text{const}$$

или

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} F_0 \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) 4\pi r^2 dr = 0. \quad (21)$$

Подставляя $F_0 \frac{\partial q}{\partial t}$ из (19) в выражение (21), получаем

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 \times \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left(D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right\} dr = 0. \quad (22)$$

Проведя интегрирование первого члена в соотношении (22) по N , а второго члена по r , находим

$$\int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \left[D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_2} - D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_1} \right] dr - \int_{N_1}^{N_2} \left[4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_{\max}} - 4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} \right] dN = 0. \quad (23)$$

Поскольку зародыши в рамках модели не должны выходить за пределы объема V_{\max} , то

$$D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_{\max}} = 0.$$

Кроме того,

$$4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0,$$

так как в этом случае $4\pi r^2 = 0$.

Следовательно, соотношение (23) записывается в виде

$$\int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_1} dr = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_2} dr.$$

Ввиду произвольности выбранных N_1 и N_2 имеем

$$I = - \int_0^{r_{\max}} D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} 4\pi r^2 dr = \text{const}, \quad (24)$$

или с учетом (16)

$$I = \int_0^{r_{\max}} j_N 4\pi r^2 dr = \text{const}. \quad (25)$$

Из (25) следует, что выражение (24) дает частоту зародышеобразования, т. е. число зародышей в единице объема, которые за единицу времени проходят границу CD или границу AB параметрической области $ABCD$ для параметров N и r .

Поскольку интеграл в выражении (24) не зависит от N , можно записать

$$D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} = C_1(r) \quad (26)$$

или

$$q = C_1(r) \int_1^N \frac{dk}{(D_k F_0)} + C_2(r). \quad (27)$$

Поскольку $q = F/F_0$ и при $N = 1$ зародыш представляет собой одну молекулу $F(1, r)$, функция равновесная всегда, т. е.

$$F(1, r) = F_0(1, r), \quad (28)$$

следовательно,

$$\lim_{N \rightarrow 1} q = C_2(r) = 1.$$

В работе [Лифшиц, Путаевский, 1979] имеем

$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{F_0} = 0$, и, значит,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} q = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(C_1(r) \int_1^N \frac{dk}{D_k F_0} + 1 \right) = 0. \quad (29)$$

Отсюда находим

$$C_1(r) \int_1^{\infty} \frac{dk}{D_k F_0} + 1 = 0, \quad (30)$$

$$C_1(r) = - \left(\int_1^{\infty} \frac{dk}{D_k F_0} \right)^{-1}.$$

Выражение (24) для частоты зародышеобразования с учетом (26), (30) записывается в виде

$$I = \int_0^{r_{\max}} \left(\int_1^{\infty} \frac{dN}{D_N F_0} \right)^{-1} 4\pi r^2 dr. \quad (31)$$

Уравнение (31) впервые было получено в работе [Аникин, 2004].

В метастабильном состоянии полное число ассоциатов, имеющих N молекул, $M(N)$ равно

$$M(N) = \int_0^{r_{\max}} F_0(N, r) 4\pi r^2 dr,$$

или с учетом (7)

$$M(N) = B \int_0^{r_{\max}} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) 4\pi r^2 dr,$$

$$M(1) = N_1 = B \frac{4\pi r_{\max}^3}{3},$$

где N_1 – концентрация одиночных молекул. Как следует из выражений (8) и (9), $\lim_{R \rightarrow 0} W = 0$, поэтому

$$B = \frac{3N_1}{4\pi r_{\max}^3}. \quad (32)$$

Здесь полагается, что размер одиночной молекулы мал по сравнению с характерными размерами задачи, и для одиночных молекул можно полагать $R = 0$ [Стрикленд-Констэбл, 1971].

С учетом (7) и (32) выражение (31) можно записать в виде

$$I = N_1 \int_0^{r_{\max}} \left(\int_1^{\infty} \frac{1}{D_N} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) dN \right)^{-1} 4\pi r^2 dr \left/ \left(\frac{4\pi r_{\max}^3}{3} \right) \right. \quad (33)$$

Кроме того, поскольку в объеме $V_{\max} = \frac{4\pi r_{\max}^3}{3}$ находится один ион, введя концентрацию ионов n ,

получим

$$n = \left(\frac{4\pi r_{\max}^3}{3} \right)^{-1},$$

а выражение (33) запишем в виде

$$I = N_1 n \int_0^{r_{\max}} \left(\int_1^{\infty} \frac{1}{D_N} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) dN \right)^{-1} 4\pi r^2 dr. \quad (34)$$

Если использовать выражение (1), то

$$dN = \frac{4\pi R^2}{v} dR.$$

Тогда (34) принимает вид

$$I = N_1 n v \int_0^{r_{\max}} \left(\int_{r_1}^{\infty} \frac{1}{D_N} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) 4\pi R^2 dR \right)^{-1} 4\pi r^2 dr. \quad (35)$$

Как и в работе [Аникин, Плотников, 2005], в рамках метода подобия выразим выражения (8)–(10) через безразмерные величины. Для этого введем величину R_0 , равную радиусу критического зародыша в отсутствие ионов [Ландау, Лифшиц, 1976], $R_0 = \frac{2\sigma}{b}$, а также введем величины

$$\begin{aligned} E_S &= 4\pi\sigma R_0^2, \\ E_V &= \frac{4\pi}{3} b R_0^3, \\ E_{el} &= \left| \frac{Z_0^2 e^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_1 \varepsilon_2 R_0} \right|, \end{aligned} \quad (36)$$

характеризующие соответственно поверхностную, объемную и электрическую энергию в работе образования зародыша. Очевидно, что в этом случае $E_V = \frac{2}{3} E_S$. Используя обозначения

$$y = \frac{R}{R_0}, \quad z = \frac{r}{R_0}, \quad u = \frac{r_1}{R_0}, \quad (37)$$

выражения для W запишем в виде

$$W = E_S \left(-\frac{2}{3} y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left(\frac{y}{z} \right)^{2(l+1)} \right) \quad (38)$$

(если ион внутри зародыша при $z < y - u$),

$$\begin{aligned} W = E_S \left(-\frac{2}{3} y^3 + y^2 - \right. \\ \left. - p \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1 (l+1)}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left(\frac{z}{y} \right)^{2l} \right) \right) \end{aligned} \quad (39)$$

(если ион находится вне зародыша при $z > y + u$),

где

$$p = E_{el} / E_S. \quad (40)$$

Преобразуем выражения (38), (39) для воды и других полярных веществ, у которых выполняется неравенство $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$. В первом приближении можно положить $\varepsilon_1 / \varepsilon_2 = 0$. В этом случае сумма, входящая в (38), записывается в виде

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left(\frac{y}{z} \right)^{2(l+1)} &= \\ = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left(\frac{y}{z} \right)^{2(l+1)} &= \\ = \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{y}{z} \right)^{2(l+1)} = \frac{(y/z)^4}{1 - (y/z)^2}. \end{aligned} \quad (41)$$

Здесь учтены свойства геометрической прогрессии, выражение (38) принимает вид

$$W = E_S \left(-\frac{2}{3} y^3 + y^2 - \frac{p y^3}{z^2 (z^2 - y^2)} \right) \quad (42)$$

при $z > y + u$.

Рассмотрим теперь сумму, входящую в (39). В этом случае получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1 (l+1)}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left(\frac{z}{y} \right)^{2l} &= \\ = \frac{1}{y} \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l+1}{l + (\varepsilon_1 / \varepsilon_2)(l+1)} \left(\frac{z}{y} \right)^{2l} \right) = \frac{1}{y} \end{aligned} \quad (43)$$

при $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 0$.

Следовательно, выражение (39) имеет вид

$$\begin{aligned} W = E_S \left(-\frac{2}{3} y^3 + y^2 + p \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{u} \right) \right) \\ \text{при } z < y - u. \end{aligned} \quad (44)$$

Для случая расположения иона внутри зародыша в (44) добавим поправочный член W_0 , связанный с формированием первых гидратных слоев и специфическим (химическим) короткодействующим взаимодействием. При этом модельное рассмотрение зародыша в рамках подхода сплошной среды может дать наибольшую ошибку в вычисление работы зародышеобразования. Тогда W выглядит следующим образом:

$$W = -b \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi\sigma R^2 + W_e + W_0, \quad (45)$$

или

$$W = E_S \left(-\frac{2}{3} y^3 + y^2 + \frac{p}{y} + q_0 \right), \quad (46)$$

где W_0 – константа; $q_0 = \frac{W_0}{E_S} - \frac{p}{u}$ отражает взаимодействие иона с соседними молекулами вещества, в котором происходит фазовый переход. Очевидно, что в рамках данной модели q_0 является константой.

Таким образом, в рамках метода подобия окончательно получаем

$$W = E_S f(y, z), \quad (47)$$

где

$$f(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{py^3}{z^2(z^2 - y^2)} \quad \text{при } z > y + u, \quad (48)$$

$$f(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} + q_0 \quad \text{при } z < y - u.$$

Как будет показано ниже, для того чтобы получить выражение для частоты зародышеобразования, необходимо знать локальные максимумы по величине y . Чтобы вычислить эти максимумы, исследуем производные $\frac{\partial f}{\partial y}$ и $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$.

При $z < y - u$ получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y} &= -2y^2 + 2y - \frac{p}{y^2}, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= -4y + 2 + \frac{2p}{y^3}. \end{aligned} \quad (49)$$

Из условия $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ следует

$$y^4 - y^3 + \frac{p}{2} = 0. \quad (50)$$

Для нахождения корней уравнения (50) в соответствии с методом Феррари имеем уравнение [Корн, Корн, 1983]

$$x^3 - 2px - \frac{p}{2} = 0. \quad (51)$$

Уравнение (51) имеет единственный действительный корень x_1 , который дается уравнением [Аникин, 2005]

$$x_1 = \left(\frac{p}{4} + \sqrt{\frac{p^2}{16} - \frac{8p^3}{27}} \right)^{1/3} + \left(\frac{p}{4} - \sqrt{\frac{p^2}{16} - \frac{8p^3}{27}} \right)^{1/3}. \quad (52)$$

Этот корень является действительным при выполнении условия $\frac{p^2}{16} > \frac{8p^3}{27}$, т. е. $p < \frac{27}{128}$.

Как показано ниже, при $p = 0,210\,937\,5$ функция $f(x, y)$ не будет иметь максимума, т. е. будет происходить безбарьерный рост зародышей. Следовательно, должно выполняться соотношение

$$p < p_{кр}, \quad p_{кр} = \frac{27}{128} = 0,210\,937\,5. \quad (53)$$

В результате решение уравнения (50) дает два корня [Аникин, 2005]:

$$y_1 = \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right) + \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right)^2 - \frac{x_1}{2} - \sqrt{\frac{x_1^2}{4} - \frac{p}{2}}}, \quad (54)$$

$$y_2 = \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right) - \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right)^2 - \frac{x_1}{2} - \sqrt{\frac{x_1^2}{4} - \frac{p}{2}}}. \quad (55)$$

Корни y_1 и y_2 приведены в таблице для различных значений p . Причем в справедливости данного решения можно убедиться путем подстановки выражений (54), (55) в уравнение (50). Согласно [Аникин, 2005], имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &< 0 \quad \text{при } y = y_1, \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &> 0 \quad \text{при } y = y_2. \end{aligned} \quad (56)$$

Следовательно, при $z < y - u$ линия $y = y_1$ есть линия максимума, а $y = y_2$ – линия минимума. Найдем теперь линии максимумов и минимумов при $z > y + u$. В этом случае $\frac{\partial f}{\partial y}$ и $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ записываются в виде

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -2y^2 + 2y - \frac{3py^2}{z^2(z^2 - y^2)} - \frac{2py^4}{z^2(z^2 - y^2)^2}, \quad (57)$$

Линии максимумов $y = y_1$ и минимумов $y = y_2$ при различных значениях p

p	y_1	y_2
0,05	0,972 847 76	0,334 995 07
0,075	0,957 247 576	0,395 964 489
0,10	0,939 754 127	0,449 511 189
0,125	0,919 643 258	0,50
0,15	0,895 593 156	0,550 542 552
0,175	0,864 633 013	0,605 137 565
0,20	0,615 853 243	0,675 346 707
0,210 937 5	0,75	0,75

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -4y + 2 - \frac{6py}{z^2(z^2 - y^2)} - \frac{14py^3}{z^2(z^2 - y^2)^2} - \frac{8py^5}{z^2(z^2 - y^2)^3}. \quad (58)$$

Условие экстремума $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ с учетом (57) имеет вид

$$\begin{cases} y^4 - y^3 + \gamma = 0, \\ \gamma = \frac{p\theta^2(3-\theta)}{2(1-\theta)^2}, \\ \theta = \frac{y^2}{z^2}. \end{cases} \quad (59)$$

В нашем случае, согласно проведенному в работе [Аникин, 2005] подробному анализу, есть одно решение, удовлетворяющее этим условиям, которое задается следующими соотношениями:

$$z = \frac{y}{\sqrt{\theta}},$$

$$\theta = -2\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha_1}{3}\right)^2} \cos\left(\frac{\varphi}{3} + \frac{\pi}{3}\right) - \frac{\alpha_1}{3} + 1,$$

$$\varphi = \arccos\left[\frac{\left(1 - \frac{\alpha_1}{2} - \left(\frac{\alpha_1}{3}\right)^3\right)}{\left(1 + \left(\frac{\alpha_1}{3}\right)^2\right)^{3/2}}\right], \quad (60)$$

$$\alpha_1 = \frac{2}{p}(y^3 - y^4).$$

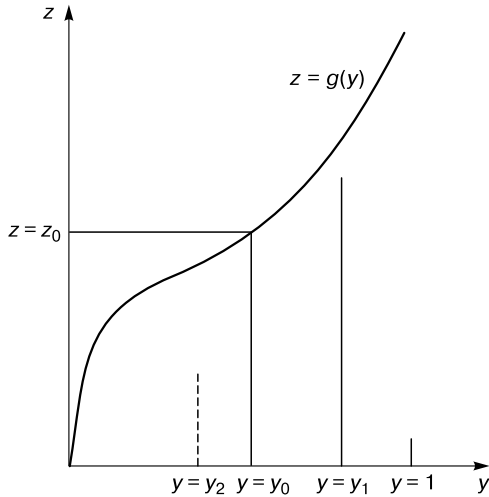


Рис. 2. Линии максимумов (сплошные) и минимумов (штриховая).

В справедливости данного решения можно убедиться путем подстановки выражения (60) в уравнение (57).

Определим максимум или минимум f по y . Он приходится на линию, которая задается соотношениями (57).

С использованием соотношения (59) нетрудно убедиться [Аникин, 2005], что

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} < 0, \text{ если } \frac{\partial f}{\partial y} = 0.$$

Следовательно, линия $z = g(y)$ в плоскости zy , которая задается соотношением (60), есть линия максимума по y . Представив коэффициент диффузии по размерам в виде

$$D_N = \frac{4\pi R^2}{\tau R_0^2}, \quad (61)$$

где τ имеет размерность времени, а затем подставляя выражение (61) в (35), получим

$$I = \frac{N_1 n v}{\tau R_0^2} \int_0^{r_{\max}} \left(\int_{r_1}^{\infty} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) dR \right)^{-1} 4\pi r^2 dr. \quad (62)$$

Перейдя к безразмерным переменным y и z , имеем

$$I = \frac{N_1 n v}{\tau} \int_0^{z_{\max}} \left(\int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy \right)^{-1} 4\pi z^2 dz, \quad (63)$$

где $z_{\max} = \frac{r_{\max}}{R_0}$; $\delta = \frac{r_2}{R_0}$.

Как было показано ранее, функция f имеет максимумы по y при каждом фиксированном z , причем при $z < y_1$ имеется два максимума, а при $z > y_1$ один максимум. Линии максимумов изображены на рис. 2. Используя метод перевала на линии максимумов, можно записать

$$f = f_0 - f_2(y - y_{\max})^2, \quad (64)$$

$$f_2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}, \quad (65)$$

где f_0 – значение функции f на линии максимума (f_0 есть функция только от z , так же как и f_2); y_{\max} – значение y на линии максимума при фиксированном значении z . Учитывая, что $\frac{E_S}{kT} \gg 1$, получим

$$\begin{aligned} & \int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy = \\ & = \exp\left(\frac{E_S f_{01}}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_S f_{21}}{kT}\right) (y - y_{\max 1})^2 dy + \\ & + \exp\left(\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_S f_{22}}{kT}\right) (y - y_{\max 2})^2 dy \quad (66) \end{aligned}$$

при $z < y_1$,

$$\int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy =$$

$$= \exp\left(\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_S f_{22}}{kT}\right) (y - y_{\max 2})^2 dy \quad (67)$$

при $z > y_1$.

Здесь f_{01}, f_{21} – значения функций f_0 и f_2 на линии $y = y_1$; f_{02}, f_{22} – значения функций f_0 и f_2 на другой линии максимумов (эти значения рассчитаны и протабулированы в работе [Аникин, 2005], а здесь не приводятся ввиду ограниченности объема статьи). Используя свойства интегралов вероятности, получим

$$\int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy = \sqrt{\frac{\pi kT}{E_S f_{21}}} \exp\left(\frac{E_S f_{01}}{kT}\right) +$$

$$+ \sqrt{\frac{\pi kT}{E_S f_{22}}} \exp\left(\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) \text{ при } z < y_1, \quad (68)$$

$$\int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy =$$

$$= \sqrt{\frac{\pi kT}{E_S f_{22}}} \exp\left(\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) \text{ при } z > y_1. \quad (69)$$

Подставляя выражения (68), (69) в (63), находим

$$I = \frac{N_1 v}{\tau} \sqrt{\frac{E_S}{\pi kT}} \times$$

$$\times \left(\int_0^{y_1} \left(\frac{1}{\sqrt{f_{21}}} \exp\left(\frac{E_S f_{01}}{kT}\right) + \frac{1}{\sqrt{f_{22}}} \exp\left(\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) \right)^{-1} 4\pi z^2 dz + \right.$$

$$\left. + \int_{y_1}^{z_{\max}} \sqrt{f_{22}} \exp\left(-\frac{E_S f_{02}}{kT}\right) 4\pi z^2 dz \right). \quad (70)$$

При $p = 0$ и $q_0 = 0$

$$f(y, z) = -\frac{2}{3} y^3 + y^2,$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -2y^2 + 2y, \quad (71)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -4y + 2.$$

В этом случае имеется только один максимум, для которого

$$f_0 = \frac{1}{3}, \quad f_2 = 1,$$

$$\int_{\delta}^{\infty} \exp\left(\frac{E_S f}{kT}\right) dy = \sqrt{\frac{\pi kT}{E_S}} \exp\left(\frac{E_S}{3kT}\right). \quad (72)$$

Подставляя интеграл (72) в выражение (63), получаем частоту гомогенного зародышеобразования I_0 :

$$I_0 = \frac{N_1 v}{\tau R_0^3} \sqrt{\frac{E_S}{\pi kT}} \exp\left(-\frac{E_S}{3kT}\right). \quad (73)$$

Сравним (73) с известным выражением для частоты гомогенного зародышеобразования [Стрикленд-Констэбл, 1971]:

$$I_0 = 2N_1 v j_c \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \exp\left(-\frac{E_S}{3kT}\right), \quad (74)$$

где

$$j_c = \alpha_0 (2\pi m kT)^{-1/2} N_1 kT; \quad (75)$$

α_0 – коэффициент порядка единицы; m – масса молекулы вещества, в котором идет фазовый переход. Сравнивая (73) и (74), находим величину τ :

$$\tau = \frac{1}{R_0^3 j_c}. \quad (76)$$

Как показано в работе [Аникин, 2005], данная модель справедлива при $q_0 \leq q_{0x}$, поскольку при $q_0 > q_{0x}$ на линии $y = z$ возникают дополнительные максимумы по y , рассчитать которые невозможно ввиду того, что функция $f(y, z)$ на линии $y = z$ не определена.

Данное условие накладывает ограничение на размеры иона

$$\frac{W_0 - p}{E_S} < q_{0x}.$$

Здесь величина W_0 нам не известна и может использоваться как подгоночный параметр при сравнении теоретической модели с экспериментальными данными. При этом p задается однозначно формулой

$$p = \frac{E_{el}}{E_S} = \frac{e^2 Z_0^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 4\pi \sigma R_0^3}, \quad (77)$$

а R_0 может быть найдено по известному выражению [Стрикленд-Констэбл, 1971]:

$$R_0 = \frac{2\sigma v}{kT \ln(N_1/N_{1\infty})}, \quad (78)$$

где $N_{1\infty}$ – концентрация молекул в насыщенном паре.

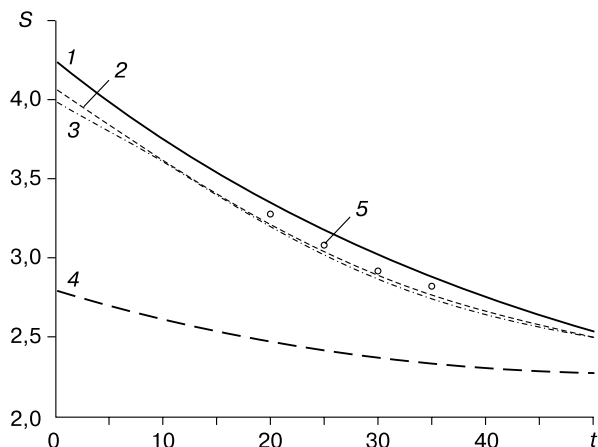


Рис. 3. Зависимости пересыщения водяного пара (S), при которых наблюдается нуклеация на ионах, от температуры (t , °C):

1–3 – расчеты на основе модели авторов (1 – гомогенная нуклеация, 2 – нуклеация при концентрации ионов $n = 10^{10}$ в 1 м^3 , 3 – нуклеация при концентрации ионов $n = 10^{11}$ в 1 м^3); 4, 5 – результаты работы [Rabeony, Mirabel, 1987] (4 – расчеты по модели Томсона нуклеации на ионах, 5 – экспериментальные точки).

Фазовый переход считается наблюдаемым, когда $I = 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [Стрикленд-Констэбл, 1971]. Подгонка под экспериментальные данные работы [Rabeony, Mirabel, 1987] с помощью формулы (70) при условии $I = 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ показала, что экспериментальные значения пересыщения пара ($S = N_1/N_{1\infty}$) достаточно хорошо согласуются с теоретическими значениями пересыщения, причем наилучшее соответствие достигалось при $q_0 = q_{0x}$. Результаты данного сравнения приведены на рис. 3. К сожалению, экспериментальных данных

при отрицательных температурах в [Rabeony, Mirabel, 1987] не имеется, но из хорошего согласия эксперимента и теории при положительных температурах можно сделать вывод, что предложенная теория может быть использована и для области отрицательных температур. Более детальный анализ полученных выражений предполагается провести в последующих работах.

Литература

- Аникин Г.В. Кинетика зародышеобразования вблизи ионов. М., 2004. Деп. в ВИНТИ 10.02.04, № 218-В2004, 42 с.
- Аникин Г.В. Инициация ионами фазовых переходов в сильнополярных веществах. М., 2005. Деп. в ВИНТИ 24.03.05, № 386-В2005, 76 с.
- 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.
- Аникин Г.В., Плотников С.Н. Влияние электрических полей ионов на работу образования зародыша при фазовых переходах первого рода // Журн. физ. химии, 2005, т. 79, № 2, с. 363.
- Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М., Наука, 1983, 831 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М., Наука, 1976, 582 с.
- Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М., Наука, 1979, 527 с.
- Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М., Наука, 1986, 367 с.
- Румер Ю.Б., Рывкин Н.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., Наука, 1977, 551 с.
- Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., Недра, 1971, 310 с.
- Rabeony Н., Mirabel Р. Experimental study of vapor nucleation on ions // J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, p. 1815–1819.

Поступила в редакцию
24 июня 2006 г.