НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 2, с. 47–51 **http://www.izdatgeo.ru**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 54.12

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ ВБЛИЗИ ПРОИЗВОЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА ИОНОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

Г.В. Аникин, В.В. Феклистов*

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, ул. Малыгина, 86, а/я 1230, Россия, anikin@ikz.ru
** ТО “СургутНИПИнефть”, 625003, Тюмень, ул. Розы Люксембург, 12, Россия*

Рассматривается математическая модель, учитывающая влияние электрических полей от произвольного числа ионов, находящихся вблизи образующегося зародыша при фазовых переходах вода (пар)–лед. Получены аналитические выражения, позволяющие определить вклад электрических полей многих ионов в работу образования критического зародыша. В найденном решении учтены случаи, когда при возникновении зародыша внутри него оказывается лишь часть ионов.

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

NUCLEATION NEARBY ARBITRARY NUMBER OF IONS AT THE FIRST-ORDER PHASE TRANSITION

G.V. Anikin, V.V. Feklistov*

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, Malygina str., 86, P/O box 1230, Russia, anikin@ikz.ru
** Surgut Scientific and Research Institute “SurgutNIPIneft”, 625003, Tyumen, Rose Luxemburg str., 12, Russia*

Considered is the mathematical model taking into account the influence of the electric fields of the arbitrary number of ions nearby nucleus during the water (vapor)–ice phase transitions. Analytical expressions are derived which allow determining of the contributions of electric fields of many ions in the critical nucleation work. In the obtained solution the cases are considered when only part of ions are incorporated into the nucleus.

Water, vapor, ice, electric field, ion, nucleation, nucleus

При изучении процессов, протекающих в криосфере Земли, и их взаимосвязи с глобальными процессами в атмосфере, одно из ведущих мест принадлежит фазовым переходам воды (пара) в лед. Несмотря на то что исследования по данному вопросу имеют многолетнюю историю, далеко не все его аспекты в достаточной мере разработаны. Среди них можно выделить зародышеобразование вблизи произвольного количества ионов, имеющих заряды различной величины и знака, происходящее под влиянием их электрических полей. Кроме фундаментального значения для теории фазовых переходов и процессов в криосфере Земли данный аспект имеет и большое практическое значение. Так, дальнейшая разработка теории зародышеобразования и управления этим процессом позволит подойти с позиций нанотехнологии к проблеме моделирования процессов конденсации и совершенствования качественных показателей работы парожидкостных термосифонов [*Макаров, 1985*], широко применяемых в настоящее время для стабилизации мерзлых грунтов под фундаментами зданий и сооружений.

В предыдущей работе [*Аникин, Плотников, 2004*] была рассмотрена задача, когда вблизи зародыша находится только один ион, влияние электрического поля которого принимается во внимание. Рассмотрим теперь задачу, когда зародыш образуется вблизи нескольких точечных кулоновских зарядов.

Пусть ε_1 – диэлектрическая проницаемость пространства вне зародыша до и после его появления, ε_2 – внутри него, i – номер иона $(1 \le i \le K)$. Предположим, что при образовании зародыша внутри него оказалось M ионов с номерами $1 \le i \le M$ и зарядами $Z_i e$, где e – элементарный электрический заряд; Z_i – кратность заряда i-го иона. Область вне зародыша будет индексироваться римской цифрой I, а внутри зародыша – цифрой II. До появления зародыша потенциал φ_1 дается выражением

$$\varphi_1 = \sum_{i=1}^{K} \frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор в точке, в которой измеряется потенциал; $\mathbf{r}_{0i}$ – радиус-вектор, направленный из центра зародыша в центр иона с номером i.

Потенциал φ_2, который возникает после появления зародыша, ищем в виде

$$\varphi_2 = \varphi_0 + \sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|}, \qquad (2)$$

где φ_0 – величина, которую необходимо вычислить. Очевидно, что $\Delta\varphi_1 = 0$, $\Delta\varphi_2 = 0$ и $\Delta\varphi_0 = 0$.

Решение уравнения Лапласа в сферических координатах с началом в центре зародыша для сред I, II и потенциала φ_0 может быть записано в виде

$$\varphi_{0\mathrm{II}} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l \sum_{m=-l}^{l} \gamma_{\mathrm{II}lm} Y_{lm}(\Omega), \qquad (3)$$

$$\varphi_{0\mathrm{I}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{r^{l+1}} \sum_{m=-l}^{l} \gamma_{\mathrm{I}lm} Y_{lm}(\Omega), \qquad (4)$$

где $A_l, B_l, \gamma_{\mathrm{II}lm}, \gamma_{\mathrm{I}lm}$ – некоторые постоянные коэффициенты, подлежащие определению; r^l, r^{l+1} – длины векторов $\mathbf{r}^l$, $\mathbf{r}^{l+1}$; $Y_{lm}(\Omega)$ – сферические функции [*Варшалович и др., 1975*]; Ω – набор углов θ и φ данного вектора в рассматриваемой сферической системе координат.

Пусть R – радиус зародыша, тогда на границе областей I и II выполняется соотношение $\varphi_{2\mathrm{I}} = \varphi_{2\mathrm{II}}$.

Учитывая, что все заряды полностью находятся либо в области I, либо в области II, так как в противном случае расчет невозможно провести [*Аникин, 2004*], и исходя из определения φ_2 получим

$$\varphi_{0\mathrm{I}} = \varphi_{0\mathrm{II}},$$

$$A_l R^l \gamma_{\mathrm{II}lm} = \frac{B_l \gamma_{\mathrm{I}lm}}{R^{l+1}}. \qquad (5)$$

Поскольку условие (5) при заданном l выполняется для всех m, получаем

$$\gamma_{\mathrm{I}lm} = \gamma_{\mathrm{II}lm} = \gamma_{lm} \qquad (6)$$

и, следовательно,

$$A_l R^l = \frac{B_l}{R^{l+1}}.$$

Отсюда находим

$$B_l = A_l R^{l+1}. \qquad (7)$$

Условие (7), которое выполняется при $r = R$, как следует из [*Аникин, 2004*], можно записать в виде

$$\varepsilon_2 \left.\frac{\partial\varphi_{2\mathrm{II}}}{\partial r}\right|_{r=R} = \varepsilon_1 \left.\frac{\partial\varphi_{2\mathrm{I}}}{\partial r}\right|_{r=R}. \qquad (8)$$

Если ввести обозначение $\varphi_2 = \varphi_0 + \varphi_x$, где

$$\varphi_x = \sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|}, \qquad (9)$$

соотношение (8) может быть записано в виде

$$\left(\varepsilon_2 \frac{\partial\varphi_{0\mathrm{II}}}{\partial r} - \varepsilon_1 \frac{\partial\varphi_{0\mathrm{I}}}{\partial r}\right)_{r=R} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left.\frac{\partial\varphi_x}{\partial r}\right|_{r=R}. \qquad (10)$$

Находим, что при $1 \le i \le M$ [*Варшалович и др., 1975*]

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|} = \frac{4\pi}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_{0i}}{r}\right)^l \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega),$$

а при $M+1 \le i \le K$

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{0i}|} = \frac{4\pi}{r_{0i}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r}{r_{0i}}\right)^l \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega),$$

где r_{0i} и Ω_{0i} – сферические координаты вектора $\mathbf{r}_{0i}$. Далее получаем

$$\frac{\partial\varphi_{0\mathrm{II}}}{\partial r} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l l r^{l-1} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\Omega) \gamma_{lm}, \qquad (11)$$

$$\frac{\partial\varphi_{0\mathrm{I}}}{\partial r} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{-B_l(l+1)}{r^{l+2}} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\Omega) \gamma_{lm}, \qquad (12)$$

$$\frac{\partial\varphi_x}{\partial r} = \sum_{i=1}^{M} \frac{-Z_i e}{\varepsilon_0\varepsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1) r_{0i}^l}{(2l+1) r^{l+2}} \times \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega) + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e}{\varepsilon_0\varepsilon_1} \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l r^{l-1}}{(2l+1) r_{0i}^{l+1}} \sum_{m=-l}^{l} Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega). \qquad (13)$$

Подставляя (7), (11), (12) и (13) в (10), получим

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1(l+1))}{R^{l+2}} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}(\Omega) \gamma_{lm} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left(-\sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i e (l+1) r_{0i}^l Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y(\Omega)}{\varepsilon_0\varepsilon_2 (2l+1) R^{l+2}} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e l R^{l-1} Y^*_{lm}(\Omega_{0i}) Y(\Omega)}{\varepsilon_0\varepsilon_1 (2l+1) r_{0i}^{l+1}} \right).$$

Отсюда находим

$$\gamma_{lm} B_l = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \times \left(-\sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i e (l+1) r_{0i}^l Y_{lm}^*(\Omega_{0i})}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 (2l+1)} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e l R^{2l+1} Y_{lm}^*(\Omega_{0i})}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 (2l+1) r_{0i}^{l+1}} \right), \quad (14)$$

$$\gamma_{lm} A_l = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \times \left(-\sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i e (l+1) r_{0i}^l Y_{lm}^*(\Omega_{0i})}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 (2l+1) R^{2l+1}} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i e l Y_{lm}^*(\Omega_{0i})}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 (2l+1) r_{0i}^{l+1}} \right). \quad (15)$$

Подставляя выражения (14), (15) в (3) и (4), с учетом (6) получаем

$$\varphi_{0\mathrm{II}} = \frac{ex}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 R} \times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left(-\sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i \varepsilon_1 (l+1) r_{0i}^l r^l Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1) R^{2l}} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i \varepsilon_2 l R r^l Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1) r_{0i}^{l+1}} \right),$$

$$\varphi_{0\mathrm{I}} = \frac{ex}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 R} \times \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left(-\sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i \varepsilon_1 (l+1) r_{0i}^l R Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1) r^{l+1}} + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i \varepsilon_2 l R^{2(l+1)} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1) r_{0i}^{l+1} r^{l+1}} \right),$$

где $x = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1}$.

Найдем теперь величину U_{0j}, которая определяется выражениями:

$$U_{0j} = \frac{e Z_j \varphi_{0\mathrm{II}}(\mathbf{r}_{0j})}{2}$$

при $1 \le j \le M$;

$$U_{0j} = \frac{e Z_j \varphi_{0\mathrm{I}}(\mathbf{r}_{0j})}{2}$$

при $M+1 \le j \le K$.

С учетом (9) при $1 \le j \le M$ получаем

$$U_{0j} = \frac{e^2 x}{2\varepsilon_0 \varepsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1 (l+1)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1)} \times \left(\frac{r_{0i}}{R}\right)^l \left(\frac{r_{0j}}{R}\right)^l \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega_{0j}) + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1)} \times \left(\frac{R}{r_{0i}}\right) \left(\frac{r_{0j}}{r_{0i}}\right)^l \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega_{0j}) \right). \quad (16)$$

Далее, с учетом (10) при $M+1 \le j \le K$ получаем

$$U_{0j} = \frac{e^2 x}{2\varepsilon_0 \varepsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1 (l+1)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1)} \times \left(\frac{r_{0i}}{r_{0j}}\right)^l \left(\frac{R}{r_{0j}}\right) \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega_{0j}) + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))(2l+1)} \times \left(\frac{R}{r_{0i}}\right)^{l+1} \left(\frac{R}{r_{0j}}\right)^{l+1} \sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega_{0j}) \right). \quad (17)$$

Как следует из работы [*Варшалович и др., 1975*],

$$\sum_{m=-l}^{l} Y_{lm}^*(\Omega_{0i}) Y_{lm}(\Omega_{0j}) = \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\theta_{ij}), \quad (18)$$

где $P_l(\theta_{ij})$ – полиномы Лежандра; θ_{ij} – угол между векторами $\mathbf{r}_{0i}$ и $\mathbf{r}_{0j}$.

Учитывая выражение (18), для (16) и (17) выводим следующие соотношения:

$$U_{0j} = \frac{e^2 x}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\sum_{i=1}^{M} \frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1 (l+1)}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))} \times \left(\frac{r_{0i}}{R}\right)^l \left(\frac{r_{0j}}{R}\right)^l P_l(\theta_{ij}) + \sum_{i=M+1}^{K} \frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1))} \left(\frac{R}{r_{0i}}\right) \left(\frac{r_{0j}}{r_{0i}}\right)^l P_l(\theta_{ij}) \right) \quad (19)$$

при $1 \le j \le M$;

$$U_{0j} = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\sum_{i=1}^{M}\frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1(l+1)}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times\right.$$

$$\times\left(\frac{r_{0i}}{r_{0j}}\right)^l\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)P_l(\theta_{ij})+$$

$$\left.+\sum_{i=M+1}^{K}\frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\left(\frac{R}{r_{0i}}\right)^l\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)^l P_l(\theta_{ij})\right) \quad (20)$$

при $M+1 \le j \le K$.

Просуммировав U_{0j} по j, определяем величину U_0, равную

$$U_0 = \sum_{j=1}^{K} U_{0j}.$$

С учетом (19), (20) получаем

$$U_0 = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=1}^{M}\frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1(l+1)}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times\right.$$

$$\times\left(\frac{r_{0i}}{R}\right)^l\left(\frac{r_{0j}}{R}\right)^l P_l(\theta_{ij})+$$

$$+\sum_{j=1}^{M}\sum_{i=M+1}^{K}\frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\left(\frac{R}{r_{0i}}\right)\left(\frac{r_{0j}}{r_{0i}}\right)^l P_l(\theta_{ij})+$$

$$+\sum_{j=M+1}^{K}\sum_{i=1}^{M}\frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1(l+1)}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\left(\frac{r_{0i}}{r_{0j}}\right)^l\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)P_l(\theta_{ij})+ \quad (21)$$

$$+\sum_{j=M+1}^{K}\sum_{i=M+1}^{K}\frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times$$

$$\left.\times\left(\frac{R}{r_{0i}}\right)^{l+1}\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)^{l+1} P_l(\theta_{ij})\right).$$

Заменив i на j во втором члене выражения (21), окончательно имеем

$$U_0 = \frac{e^2 x}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 R}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{-Z_i Z_j \varepsilon_1(l+1)}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times\right.$$

$$\times\left(\frac{r_{0i}}{R}\right)^l\left(\frac{r_{0j}}{R}\right)^l P_l(\theta_{ij})+$$

$$+\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=M+1}^{K}\frac{(\varepsilon_2 l-\varepsilon_1(l+1))Z_i Z_j}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times \quad (22)$$

$$\times\left(\frac{r_{0i}}{r_{0j}}\right)^l\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)P_l(\theta_{ij})+$$

$$+\sum_{i=M+1}^{K}\sum_{j=M+1}^{K}\frac{Z_i Z_j \varepsilon_2 l}{(\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1))}\times$$

$$\left.\times\left(\frac{R}{r_{0i}}\right)^{l+1}\left(\frac{R}{r_{0j}}\right)^{l+1} P_l(\theta_{ij})\right).$$

Рассмотрим теперь распределение потенциала внутри заряда с номером j. Будем считать, что плотность заряда распределена равномерно и равна ρ, а диэлектрическая проницаемость внутри заряда равна ε. Тогда

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}.$$

Решая данное уравнение в сферических координатах с центром, находящимся в центре заряда, получаем

$$\varphi = -\frac{r^2\rho}{6\varepsilon\varepsilon_0} - \frac{c_1}{r} + c_2.$$

Поскольку потенциал в центре заряда должен быть конечен, $c_1 = 0$. Учитывая, что

$$\rho = \frac{3Z_j e}{4\pi {r_{1j}}^3},$$

где r_{1j} – радиус заряда, находим

$$\varphi = -\frac{eZ_j r^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_{1j}^3} + c_2. \quad (23)$$

Выражение (23) характеризует распределение потенциала внутри заряда. Вне заряда распределение потенциала имеет вид

$$\varphi = \frac{eZ_j}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_e r} + \varphi_0 + \varphi_{x1}, \quad (24)$$

где ε_e – диэлектрическая проницаемость вне заряда, а φ_{x1} определяется выражением

$$\varphi_{x1} = \sum_{i=1, i\ne j}^{M}\frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{0i}|} +$$

$$+\sum_{i=1, i\ne j}^{K}\frac{Z_i e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{0i}|}.$$

Очевидно, что на границе при $r = r_{1j}$ выражения (23) и (24) должны совпадать, если учесть, что заряд точечный, и в области заряда φ_0 и φ_{x1} можно считать постоянными величинами. Тогда получаем

$$c_2 = \frac{eZ_j}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon r_{1j}} + \frac{eZ_j}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_e r_{1j}} + \varphi_0 + \varphi_{x1}. \quad (25)$$

Изменение энергии заряда при образовании зародыша и неизменном ρ дается выражением

$$\delta U_j = \frac{1}{2}\int\rho\delta\varphi dV, \quad (26)$$

где интегрирование ведется по объему заряда. Выражение (26) можно записать в виде

$$\delta U_j = \frac{1}{2}\int \rho \delta c_2 dV,$$

или для точечного заряда

$$\delta U_j = \frac{eZ_j \delta c_2}{2}.$$

Отсюда с учетом (25) получаем

$$\delta U_j = \frac{e^2 Z_j^2}{8\pi\varepsilon_0 r_{1j}} \delta\left(\frac{1}{\varepsilon_e}\right) + \frac{eZ_j \varphi_0}{2} + \frac{eZ_j \delta\varphi_{x1}}{2}. \quad (27)$$

Рассмотрим ситуацию, когда $1 \le j \le M$ и выполняются соотношения

$$\delta\left(\frac{1}{\varepsilon_e}\right) = \frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1} = \frac{x}{\varepsilon_2},$$

$$\delta\varphi_{x1} = \sum_{i=1,\, i\neq j}^{M} \frac{Z_i e x}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}_{0i}\right|}.$$

Тогда для δU_j получаем

$$\delta U_j = \frac{e^2 Z_j^2 x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 r_{1j}} +$$

$$+ \sum_{i=1,\, i\neq j}^{M} \frac{Z_i Z_j e^2 x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}_{0i}\right|} + \frac{eZ_j \varphi_{0\mathrm{II}}}{2} \quad (28)$$

при $1 \le j \le M$.

Когда $M + 1 \le j \le K$, выполняются соотношения

$$\delta\left(\frac{1}{\varepsilon_e}\right) = 0, \quad (29)$$

$$\delta\varphi_{x1} = \sum_{i=1}^{M} \frac{e^2 Z_i Z_j x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}_{0i}\right|}. \quad (30)$$

Учитывая (29) и (30), получаем

$$\delta U_j = \frac{eZ_j \varphi_{0\mathrm{I}}}{2} + \sum_{i=1}^{M} \frac{Z_i Z_j e^2 x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}_{0i}\right|} \quad (31)$$

при $M + 1 \le j \le K$.

Проводя суммирование по j, находим величину δU, заданную выражением

$$\delta U = \sum_{j=1}^{K} \delta U_j.$$

Отсюда

$$\delta U = \sum_{j=1}^{M} \frac{e^2 Z_j^{\,2} x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 r_{1j}} +$$

$$+ \sum_{j=1}^{K} \sum_{i=1,\, i\neq j}^{M} \frac{e^2 Z_i Z_j x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0j} - \mathbf{r}_{0i}\right|} + U_0. \quad (32)$$

Если ввести в рассмотрение энергию M_j локального взаимодействия иона с ближайшими молекулами, когда ион находится внутри зародыша, а также величину Q_j, равную

$$Q_j = M_j + \frac{e^2 Z_j^{\,2} x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 r_{1j}}, \quad (33)$$

то по аналогии с работой [*Аникин, 2004*] можно δU записать в виде

$$\delta U = \sum_{i=1}^{M} Q_i + \sum_{j=1}^{K} \sum_{i=1,\, i\neq j}^{M} \frac{e^2 Z_i Z_j x}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left|\mathbf{r}_{0i} - \mathbf{r}_{0j}\right|} + U_0. \quad (34)$$

Общая работа образования зародыша, согласно [*Ландау, Лифшиц, 1982; Скрипов, Коверда, 1984*], имеет вид

$$W = -\frac{a 4\pi R^3}{3} + 4\pi\sigma R^2 + \delta U, \quad (35)$$

где W – общая работа образования зародыша; δU – вклад в работу образования зародыша со стороны электрического поля; R – радиус зародыша; σ – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз; $a = (\mu_1 - \mu_2)/V_2 > 0$; μ_1 – химический потенциал молекулы воды в метастабильной фазе; μ_2 – химический потенциал молекулы воды в зародышевой фазе; V_2 – объем, занимаемый молекулой воды в зародыше.

Таким образом, для зародышеобразования вблизи произвольного количества ионов, происходящего под влиянием их электрических полей, получены выражения, позволяющие определить работу образования критического зародыша при фазовом переходе первого рода. Выражения, позволяющие определить скорость образования зародышей и охарактеризовать другие аспекты кинетики зародышеобразования, будут представлены нами в последующих работах.

Литература

Аникин Г.В. Кинетика зародышеобразования вблизи ионов. М., 2004. Деп. в ВИНИТИ 10.02.04, № 218-В2004, 42 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.

Варшалович Д.А., Маскалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., Наука, 1975, 436 с.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982, 622 с.

Макаров В.И. Термосифоны в северном строительстве. Новосибирск, Наука, 1985, 169 с.

Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., Наука, 1984, 232 с.

Поступила в редакцию
6 марта 2007 г.