Криосфера Земли, 2010, т. XIV, № 1, с. 63–68 **http://www.izdatgeo.ru**

УДК 54.12

ЧАСТОТА ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПАР–ВОДА (ЛЕД) В МНОГОИОННОЙ ЗАДАЧЕ

Г.В. Аникин, С.Н. Плотников

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

Рассматривается математическая модель, описывающая кинетику гетерогенной нуклеации в присутствии произвольного числа ионов при фазовых переходах пар–вода (лед). Получены аналитические выражения для частоты гетерогенного зародышеобразования.

Вода, пар, лед, ион, нуклеация, электрическое поле

NUCLEATION RATE AT THE VAPOR–WATER (ICE) PHASE TRANSITION IN THE POLYIONIC TASK

G.V. Anikin, S.N. Plotnikov

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

Considered is the mathematical model describing the kinetics of the heterogeneous nucleation nearby an arbitrary number of ions during the vapor–water (ice) phase transition. Analytical expressions are derived for the rate of heterogeneous nucleation.

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

Одним из основных факторов, определяющих процессы, протекающие в криосфере Земли, являются фазовые переходы пар–вода (лед). Особый интерес представляет кинетика гетерогенной нуклеации вблизи произвольного количества ионов, имеющих заряды различных величины и знака. Данные процессы контролируют гигантское количество энергии, поглощаемой (выделяемой) в атмосфере при фазовых переходах пар–вода (лед).

Ранее в работах Г.В. Аникина, С.Н. Плотникова [*Anikin, Plotnikov, 2006*], а также [*Аникин, Поденко, 2008*] была рассмотрена кинетика гетерогенной нуклеации в электрическом поле иона для случая высоко- и слабополярных соединений. Влияние ионов на процессы промерзания в грунтах были представлены в статье [*Колунин, Колунин, 2008*]. Работа образования зародыша вблизи произвольного количества ионов была рассмотрена в [*Аникин, Феклистов, 2008*]. В настоящей работе рассматривается кинетика зародышеобразования вблизи произвольного количества ионов.

Рассмотрим стационарную задачу о росте капель. Согласно [*Аникин, 2007*], частота гетерогенного зародышеобразования I определяется так:

$$I = I_0 \int_V \left(\int_{N_1}^{\infty} \frac{1}{D_N} \exp\left(\frac{W}{kT}\right) dN \right)^{-1} \exp\left(-\frac{L_0}{kT}\right) \prod_{i=1}^{K} d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) \Bigg/ \int_V \left(\int_{N_1}^{\infty} \frac{1}{D_N} \exp\left(\frac{W_0}{kT}\right) dN \right)^{-1} \exp\left(-\frac{L_0}{kT}\right) \prod_{i=1}^{K} d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0), \quad (1)$$

где I_0 – частота гомогенного зародышеобразования; k – постоянная Больцмана; T – температура, К; D_N – коэффициент диффузии зародыша в пространстве частиц по переменной N (числу частиц); K – общее количество ионов в сосуде; $\mathbf{r}_0$ – радиус-вектор центра зародыша; $\mathbf{r}_i$ – радиус-векторы ионов с соответствующими номерами; V – область интегрирования, содержащая ионы и зародыши. Величины W_0, L_0, W задаются выражениями

$$W_0 = -\frac{4\pi}{3} a R^3 + 4\pi\sigma R^2,$$

$$L_0 = \sum_{j=1}^{K} \sum_{i=1,\, i\neq j}^{K} \frac{Z_i Z_j e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

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

где R – радиус зародыша; σ – коэффициент поверхностного натяжения; $a = (\mu_1 - \mu_2)/v \geq 0$; μ_1 – химический потенциал пара; μ_2 – химический потенциал новой фазы (воды или льда); v – объем, приходящийся на одну молекулу в новой фазе. Величина δU дается выражением

$$\delta U = \sum_{i=1}^{M} Q_i + \sum_{j=1}^{K} \sum_{i=1,i\neq j}^{M} \frac{Z_i Z_j e^2 (1/\varepsilon_2 - 1/\varepsilon_1)}{8\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + U_0,$$

где Z_i – кратность заряда; Q_i – энергия локального взаимодействия иона номером i с ближайшими молекулами; e – заряд электрона; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_1, ε_2 – диэлектрические проницаемости пара и жидкости соответственно. Величина U_0 дается выражением

$$U_0=\frac{e^2\left(1/\varepsilon_1-1/\varepsilon_2\right)}{8\pi\varepsilon_0 R}\times$$

$$\times\sum_{l=0}^{\infty}\left(-\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{M}\frac{Z_iZ_j\varepsilon_1(l+1)}{\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1)}\left(\frac{r_i}{R}\right)^l\left(\frac{r_j}{R}\right)^l P_l\left(\theta_{ij}\right)+\right.$$

$$+\sum_{j=M+1}^{K}\sum_{i=1}^{M}\frac{Z_iZ_j\left(\varepsilon_2 l-\varepsilon_1(l+1)\right)}{\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1)}\left(\frac{r_i}{r_j}\right)^l\left(\frac{R}{r_j}\right)P_l\left(\theta_{ij}\right)+$$

$$\left.+\sum_{j=M+1}^{K}\sum_{i=M+1}^{K}\frac{Z_iZ_j\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l+\varepsilon_1(l+1)}\left(\frac{R}{r_i}\right)^{l+1}\left(\frac{R}{r_j}\right)^{l+1}P_l\left(\theta_{ij}\right)\right),$$

где M – количество ионов, находящихся внутри зародыша; $P_l\left(\theta_{ij}\right)$ – полиномы Лежандра; θ_{ij} – угол между $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_j$; $\mathbf{r}_i=\left|\mathbf{r}_i\right|$; $1\le i\le M$ – номера ионов, находящихся внутри зародыша; $M+1\le i\le K$ – номера ионов, находящихся вне зародыша.

Пусть R_0 – радиус критического зародыша при гомогенном зародышеобразовании. Тогда можно ввести следующие величины:

$$\mathbf{x}_i=\left(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_0\right)/R_0,\quad x_i=\left|\mathbf{x}_i\right|,\quad y=\frac{R}{R_0},\quad E_s=4\pi\sigma R_0^2. \quad (2)$$

Кроме того, получаем

$$dN=\frac{4\pi R^2 dR}{v},\quad D_N=\frac{4\pi R^2}{R_0^2\tau}, \quad (3)$$

где τ – параметр, имеющий размерность времени.

С учетом (2), (3) выражение (1) может быть записано в виде

$$I=I_0\int_V\left(\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_s f}{kT}\right)dy\right)^{-1}\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\prod_{i=1}^{K}dx_i\Bigg/$$
$$\Bigg/\left(\int_V\left(\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_s f_0}{kT}\right)dy\right)^{-1}\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\prod_{i=1}^{K}dx_i\right), \quad (4)$$

где $f_0(y)$, $g(\mathbf{X})$ даются выражениями

$$f_0(y)=-\frac{2}{3}y^3+y^2,$$

$$g(\mathbf{X})=\sum_{i=1}^{K}\sum_{j=1,i\ne j}^{K}\frac{pZ_iZ_j\left(1-\varepsilon_1/\varepsilon_2\right)^{-1}}{\left|\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j\right|}, \quad (5)$$

а $\mathbf{X}=(x_1, x_2, ..., x_N)$ – многомерный вектор. Поскольку в рассматриваемом случае выполняется соотношение [*Аникин, 2007*]

$$\frac{E_s}{kT}>>1,$$

вклад в интеграл по y дают только области вблизи максимумов функции f.

Пусть при фиксированном векторе $\mathbf{X}$ функция f имеет $f_{\max}(\mathbf{X})$ максимумов, каждый из которых имеет номер j и значение y, равное $y_{\max j}$. Тогда f вблизи максимума записывается в виде

$$f=f_j-f_{2j}\left(y-y_{\max j}\right)^2; \quad (6)$$

$$f_j=f\left(y_{\max j},\mathbf{X}\right),\quad f_{2j}=-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 f\left(y_{\max j},\mathbf{X}\right)}{\partial y^2}. \quad (7)$$

С учетом (6), (7) получаем

$$\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_s f}{kT}\right)dy=\sum_{j=1}^{j_{\max}(\mathbf{X})}\exp\left(\frac{E_s f_j}{kT}\right)\times$$
$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{E_s f_{2j}(y-y_{\max j})^2}{kT}\right)d\left(y-y_{\max j}\right),$$

или, сделав замену переменных

$$t_j=\sqrt{\frac{2E_s f_{2j}}{kT}\left(y-y_{\max j}\right)^2},$$

находим

$$\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_s f}{kT}\right)dy=\sum_{j=1}^{j_{\max}(\mathbf{X})}\sqrt{\frac{kT}{2E_s f_{2j}}}\exp\left(\frac{E_s f_j}{kT}\right)\times$$
$$\times\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{t_j^2}{2}\right)dt=\sqrt{\frac{\pi kT}{E_s}}\sum_{j=1}^{j_{\max}(\mathbf{X})}\exp\left(\frac{E_s f_j}{kT}\right)\Bigg/\sqrt{f_{2j}}. \quad (8)$$

Для f_0 имеется только один максимум, для которого выполняются соотношения

$$j=1,\quad f_1=\frac{1}{3},\quad y_{\max 1}=1,\quad f_{12}=1,\quad j_{\max}(\mathbf{X})=1, \quad (9)$$

и, следовательно,

$$\int_0^{\infty}\exp\left(\frac{E_s f_0}{kT}\right)dy=\sqrt{\frac{\pi kT}{E_s}}\exp\left(\frac{E_s}{3kT}\right). \quad (10)$$

Подставляя (8), (10) в (4), получим

$$I=I_0\int_V\left(\sum_{j=1}^{j_{\max}(\mathbf{X})}\exp\left(\frac{E_s f_j}{3kT}\right)\Bigg/\sqrt{f_{2j}}\right)^{-1}\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\prod_{i=1}^{K}d\mathbf{x}_i\Bigg/$$
$$\Bigg/\left(\int_V\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\prod_{i=1}^{K}d\mathbf{x}_i\right). \quad (11)$$

Для дальнейших вычислений перейдем к сферическим координатам, сделав замену

$$d\mathbf{x}_i=x_i^2 dx_i d\Omega_i,\quad d\Omega_i=\sin\left(\theta_i\right)d\theta_i d\varphi_i, \quad (12)$$

где θ_i, φ_i – полярные углы вектора $\mathbf{x}_i$. С учетом (12) выражение (11) можно записать в виде

$$I=I_0\left\{1+\int d\Omega_1\int_0^{\infty}x_1^2dx_1...\int d\Omega_K\int_0^{\infty}x_K^2dx_K F_c\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\Bigg/\right.$$
$$\left.\Bigg/\left(\int d\Omega_1\int_0^{\infty}x_1^2dx_1...\int d\Omega_K\int_0^{\infty}x_K^2dx_K\exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right)\right)\right\}, \quad (13)$$

где

$$F_c = \left(\sum_{j=1}^{j_{\max}(\mathbf{X})} \exp\left(\frac{E_s f_j}{3kT} \right) \Big/ \sqrt{f_{2j}} \right)^{-1} - 1.$$

Всегда можно выбрать достаточно большой радиус сферы R_x, окружающей зародыш, так что, если все ионы находятся вне этой сферы, то их влиянием на образование данного зародыша можно пренебречь, т. е. имеет место гомогенное образование зародыша. В математических терминах это условие записывается следующим образом: всегда найдется величина $\delta = R_x/R_0$, такая что при выполнении условия $x_i \ge \delta$ $(1 \le i \le K)$ выполняется условие (9), и, следовательно, можно записать

$$F_c = 0 \text{ при } x_i \ge \delta \quad (1 \le i \le K). \tag{14}$$

Разобьем интеграл по каждой координате x_i на два интеграла следующим образом:

$$\int_0^\infty F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) x_i^2 dx_i =$$
$$= \int_0^\delta F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) x_i^2 dx_i + \int_\delta^\infty F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) x_i^2 dx_i.$$

Подставляя данное разбиение в выражение (13), приходим к формуле

$$I = I_0 \left(1 + \sum_{l=0}^{K} J_{l,K} \right),$$

где $J_{l,K}$ задаются выражениями вида

$$J_{0,K} = \left[\int d\Omega_1 \int_\delta^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_\delta^\infty x_i^2 dx_i \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_\delta^\infty x_K^2 dx_K F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \Bigg/ \left[\int d\Omega_1 \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_0^\infty x_i^2 dx_i \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_0^\infty x_K^2 dx_K \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right]; \tag{15}$$

$$J_{1,K} = \left[\sum_i \int d\Omega_1 \int_\delta^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_0^\delta x_i^2 dx_i \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_\delta^\infty x_K^2 dx_K F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \Bigg/ \left[\int d\Omega_1 \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_0^\infty x_i^2 dx_i \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_0^\infty x_K^2 dx_K \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right]; \tag{16}$$

$$J_{2,K} = \left[\sum_{i,j} \int d\Omega_1 \int_\delta^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_0^\delta x_i^2 dx_i \int d\Omega_j \int_0^\delta x_j^2 dx_j \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_\delta^\infty x_K^2 dx_K F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \Bigg/ \left[\int d\Omega_1 \int_0^\infty x_1^2 dx_1 \ldots \int d\Omega_i \int_0^\infty x_i^2 dx_i \ldots \ldots \int d\Omega_K \int_0^\infty x_K^2 dx_K \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \tag{17}$$

и так далее. Поскольку выполняется условие (14), можно записать

$$J_{0,K} = 0,$$

и, следовательно,

$$I = I_0 \left(1 + \sum_{l=1}^{K} J_{l,K} \right).$$

Для дальнейших вычислений введем множество выборок из K значений индексов по l, обозначенное как $\{l\}$, и его элемент $\{l, m\}$, имеющий количество индексов l и номер m. С учетом этих обозначений выражения (15)–(17) принимают вид

$$J_{0,K} = \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_\delta^\infty x_{\{K\}}^2 dx_{\{K\}} F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \Bigg/ \left(\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_0^\infty x_{\{K\}}^2 dx_{\{K\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right) = 0; \tag{18}$$

$$J_{1,K} = \left[\sum_{\{1,m\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K-1,m\}} \int_\delta^\infty x_{\{K-1,m\}}^2 dx_{\{K-1,m\}} \times \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{1,m\}} \int_0^\delta x_{\{1,m\}}^2 dx_{\{1,m\}} F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \Bigg/ \left[\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_0^\infty x_{\{K\}}^2 dx_{\{K\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right]; \tag{19}$$

$$J_{2,K} = \left[\sum_{\{2,m\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K-2,m\}} \int_\delta^\infty x_{\{K-2,m\}}^2 dx_{\{K-2,m\}} \times \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{2,m\}} \int_0^\delta x_{\{2,m\}}^2 dx_{\{2,m\}} F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right] \Bigg/ \left[\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_0^\infty x_{\{K\}}^2 dx_{\{K\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT} \right) \right]. \tag{20}$$

Аналогично для $J_{l,K}$ можно записать

$$J_{l,K} = \left[\sum_{\{l,m\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K-l,m\}} \int_\delta^\infty x^2_{\{K-l,m\}} dx_{\{k-l,m\}} \times \right.$$

$$\left. \times \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,m\}} \int_0^\delta x^2_{\{l,m\}} dx_{\{l,m\}} F_c \exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right) \right] \Bigg/ \tag{21}$$

$$\Bigg/ \left[\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_0^\infty x^2_{\{K\}} dx_{\{K\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right) \right],$$

суммирование в выражениях (18)–(21) ведется по всем выборкам $\{l, m\}$, а выборка $\{K - l, m\}$ есть разность множества $\{K\}$ всех значений индексов и выборки $\{l, m\}$, индекс m для этих двух выборок одинаков. Таким образом,

$$\{K-l,m\} = \{K\} \setminus \{l,m\}.$$

В выражениях (18)–(21) подразумевается, что

$$\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,m\}} = \int_0^{2\pi} d\varphi_{\{l,m\}} \int_0^\pi \sin\theta_{\{l,m\}} d\theta_{\{l,m\}}.$$

С учетом введенных обозначений формула (18) записывается в виде

$$J_{l,K} = \frac{R_0^{3l}}{V^l} \sum_{\{l,m\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,m\}} \int_0^\delta dx_{\{l,m\}} x^2_{\{l,m\}} w_{\{K-l,m\},\delta} F_c, \tag{22}$$

где $w_{\{K-l,m\},\delta}$ даются выражением

$$w_{\{K-l,m\},\delta} =$$

$$= \frac{V^l}{R_0^{3l}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K-l,m\}} \int_\delta^\infty dx_{\{K-l,m\}} x^2_{\{K-l,m\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right) \Bigg/ \tag{23}$$

$$\Bigg/ \left(\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{K\}} \int_0^\infty dx_{\{K\}} x^2_{\{K\}} \exp\left(-\frac{E_s g}{kT}\right) \right)$$

и при $\delta = 0$ совпадают с известными корреляционными функциями Боголюбова для плазмы.

Введем теперь сорта ионов. Пусть индекс s задает определенный сорт, N_s – количество ионов данного сорта, n_s –концентрация ионов данного сорта, Z_s – заряд ионов данного сорта. Тогда выполняются соотношения

$$\sum_{s=1}^{sm} N_s = K, \quad \sum_{s=1}^{sm} n_s = n,$$

где sm – количество сортов ионов (максимальное значение индекса s); n – суммарная концентрация всех ионов. В каждой выборке размером l может быть k_s ионов сорта s, тогда

$$\sum_{s=1}^{sm} k_s = l, \quad \mathbf{k} = (k_1, k_2, ..., k_{sm}).$$

Две выборки $\{l, m_1\}$ и $\{l, m_2\}$ идентичны, если они имеют одинаковый вектор $\mathbf{k}$ и, следовательно, вносят одинаковый вклад в $J_{l,K}$ в выражении (22). Поэтому в дальнейшем каждую выборку будем обозначать как $\{l, \mathbf{k}\}$. Общее число выборок $\{l, \mathbf{k}\}$ обозначим как $N_{\{l,\mathbf{k}\}}$, общее число выборок объема l – как $N_{\{l\}}$, вероятность найти выборку $\{l, \mathbf{k}\}$ среди всех выборок объема l обозначим как $P_{\{l,\mathbf{k}\}}$. Тогда они запишутся в виде

$$N_{\{l,\mathbf{k}\}} = \prod_{s=1}^{sm} \frac{N_s!}{k_s!(N_s - k_s)!},$$

$$N_{\{l\}} = \frac{K!}{l!(K-l)!}, \quad P_{\{l,\mathbf{k}\}} = \frac{N_{\{l,\mathbf{k}\}}}{N_{\{l\}}}.$$

С учетом того, что N_s и K являются очень большими величинами, легко получаем соотношения

$$N_{\{l,\mathbf{k}\}} = \prod_{s=1}^{sm} \frac{N_s^{k_s}}{k_s!}, \quad N_{\{l\}} = \frac{K^l}{l!},$$

$$P_{\{l,\mathbf{k}\}} = l! \prod_{s=1}^{sm} \left(\frac{N_s}{K}\right)^{k_s} \frac{1}{k_s!} = l! \prod_{s=1}^{sm} \left(\frac{n_s}{n}\right)^{k_s} \frac{1}{k_s!}. \tag{24}$$

Выражение (22) с учетом (24) может быть записано либо в виде

$$J_{l,K} = \frac{\left(nR_0^3\right)^l}{l!} \sum_{\{l,\mathbf{k}\}} P_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^\delta dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} w_{\{K-l,\mathbf{k}\},\delta} F_c, \tag{25}$$

либо в виде

$$J_{l,K} =$$

$$= \sum_{\{l,\mathbf{k}\}} \left(\prod_{s=1}^{sm} \frac{\left(n_s R_0^3\right)^{k_s}}{k_s!} \right) \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^\delta dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} w_{\{K-l,\mathbf{k}\},\delta} F_c. \tag{26}$$

Пусть J_l – предельное значение $J_{l,K}$ при K стремящемся к бесконечности:

$$J_l = \lim_{K\to\infty} J_{l,K}.$$

Тогда выражения (25), (26) переписываются в виде

$$J_l = \frac{\left(nR_0^3\right)^l}{l!} \sum_{\{l,\mathbf{k}\}} P_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^\delta dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta} F_c,$$

$$J_l = \sum_{\{l,\mathbf{k}\}} \left(\prod_{s=1}^{sm} \frac{\left(n_s R_0^3\right)^{k_s}}{k_s!} \right) \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}} \int_0^\delta dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta} F_c,$$

где $w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta}$ дается соотношением вида

$$w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta} = \lim_{K\to\infty} w_{\{K-l,\mathbf{k}\},\delta}.$$

Расчет функций $w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta}$ представляет собой отдельную задачу, которая будет рассмотрена в последующих работах. Здесь мы рассмотрим только нулевой порядок этих функций, считая что ионы не взаимодействуют друг с другом. В этом случае полагаем $g = 0$ и из (23) получаем

$$w_{\{K-l,\mathbf{k}\},\delta} = \left(1 - \frac{4\pi\delta^3 R_0^3}{3V}\right)^{K-l} = \left(1 - \frac{4\pi\delta^3 R_0^3 n}{3K}\right)^{K-l}. \quad (27)$$

Из (27) легко получить выражение для $w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta}$:

$$w_{\{l,\mathbf{k}\},\delta} = \exp\left(-\frac{4\pi\delta^3 R_0^3 n}{3}\right). \quad (28)$$

Окончательно с учетом (28) имеем

$$J_l = \exp\left(-\frac{4\pi\delta^3 R_0^3 n}{3}\right)\frac{\left(nR_0^3\right)}{l!}\times$$
$$\times\sum_{\{l,\mathbf{k}\}} P_{\{l,\mathbf{k}\}}\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}}\int_0^{\delta} dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} F_c, \quad (29)$$

$$J_l = \exp\left(-\frac{4\pi\delta^3 R_0^3 n}{3}\right)\times$$
$$\times\sum_{\{l,\mathbf{k}\}}\left(\prod_{s=1}^{sm}\frac{\left(n_s R_0^3\right)^{k_s}}{k_s!}\right)\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}}\int_0^{\delta} dx_{\{l,\mathbf{k}\}} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} F_c.$$

Выражение (29) может быть записано в виде

$$J_l = \exp(-A)Q_l(A),$$

$A = \dfrac{4\pi R_0^3\delta^3 n}{3}$ обозначим через $smi = l - \sum_{i=1}^{sm-1} k_i$. Тогда

$$Q_l(A) = \frac{\left(nR_0^3\right)^l}{l!}\times$$
$$\times\sum_{k_{sm}=0}^{smi}\ldots\sum_{k_2=0}^{l-k_1}\sum_{k_1=0}^{l}\frac{p_{sm}^{k_{sm}}}{k_{sm}!}\ldots\frac{p_2^{k_2}}{k_2!}\frac{p_1^{k_1}}{k_1!}\, l!\, Q_{\{l,\mathbf{k}\}}, \quad (30)$$

где

$$Q_{\{l,\mathbf{k}\}} = \int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l,\mathbf{k}\}}\int_0^{\delta} x^2_{\{l,\mathbf{k}\}} dx_{\{l,\mathbf{k}\}} F_c, \quad p_i = \frac{n_i}{n}. \quad (31)$$

Путем прямого дифференцирования несложно получить

$$\frac{dQ_{\{l,\mathbf{k}\}}}{d\delta} = 4\pi\delta^2\times$$
$$\times\sum_{s=1}^{sm} k_s\int_0^{4\pi} d\Omega_{\{l-1,\mathbf{k}-\mathbf{es}\}}\int_0^{\delta} x^2_{\{l-1,\mathbf{k}-\mathbf{es}\}} dx_{\{l-1,\mathbf{k}-\mathbf{es}\}} F_c, \quad (32)$$

где векторы **es** даются следующими соотношениями:

$$\mathbf{e1} = (1, 0, 0, \ldots, 0), \quad \mathbf{e2} = (0, 1, 0, \ldots, 0), \quad \mathbf{esm} = (0, 0, \ldots, 1).$$

С учетом (31) выражение (32) принимает вид

$$\frac{dQ_{\{l,\mathbf{k}\}}}{d\delta} = 4\pi\delta^2\sum_{s=1}^{sm} k_s Q_{\{l-1,\mathbf{k}-\mathbf{es}\}}.$$

При фиксированном значении вектора **k** можно записать

$$P_{\{l,\mathbf{k}\}}\frac{dQ_{\{l,\mathbf{k}\}}}{d\delta} =$$
$$= l4\pi\delta^2\sum_{s=1}^{sm} p_s\left(\prod_{q=1,q\neq s}^{sm}\frac{p_q^{k_q}}{k_q!}\right)\frac{p_s^{k_s-1}}{(k_s-1)!}(l-1)!\,Q_{\{l-1,\mathbf{k}-\mathbf{es}\}}.$$

Тогда получаем

$$\sum_{\{l,k\}} P_{\{l,k\}}\frac{dQ_{\{l,\mathbf{k}\}}}{d\delta} = l4\pi\delta^2\sum_{s=1}^{sm} p_s Q_s, \quad (33)$$

где величина Q_s дается следующим выражением при $S \neq 1$ и $S \neq sm$:

$$Q_s = \sum_{k_{sm}=0}^{smi}\ldots\sum_{k_1=0}^{l-k_S}\sum_{k_s=1}^{l}\frac{p_{sm}^{k_{sm}}}{k_{sm}!}\ldots\frac{p_1^{k_1}}{k_1!}\frac{p_S^{k_s-1}}{(k_S-1)!}(l-1)!\,Q_{\{l,\mathbf{k1}\}}. \quad (34)$$

Здесь суммирование по k_S ведется от единицы, поскольку при $k_S = 0$ выражение под знаком суммы равно нулю. Вектор **k1** равен

$$\mathbf{k1} = (k_{sm}, k_{sm-1}, \ldots, k_s - 1, \ldots, k_1). \quad (35)$$

Очевидно, что для вектора **k1** выполняется соотношение

$$\sum_{s=1}^{sm}\mathbf{k1}_s = l - 1. \quad (36)$$

С учетом (35), (36) для (34) получаем

$$Q_s = \sum_{k1_{sm}=0}^{smi1}\ldots\sum_{k1_1=0}^{l1-k1_s}\sum_{k1_s=0}^{l1}\frac{p_{sm}^{k1_{sm}}}{k1_{sm}!}\ldots\frac{p_2^{k1_1}}{k1_1!}\frac{p_1^{k1_s}}{k1_s!}(l1)!\,Q_{\{l1,\mathbf{k1}\}}, \quad (37)$$

где

$$smi1 = l1 - \sum_{i=1}^{sm-1} k1_i, \quad l1 = l - 1. \quad (38)$$

Подставляя (37), (38) в (30), находим

$$\frac{\left(nR_0^3\right)^{l-1}}{(l-1)!}Q_s = Q_{l-1}.$$

С учетом того, что $\sum_{s=1}^{sm} p_s = 1$, из (33) получаем

$$\frac{dQ_l}{d\delta} = \frac{\left(nR_0^3\right)^l}{l!}\sum_{\{l,\mathbf{k}\}} P_{\{l,\mathbf{k}\}}\frac{dQ_{\{l,\mathbf{k}\}}}{d\delta} = 4\pi\delta^2\left(nR_0^3\right)Q_{l-1}$$

или, что то же самое,

$$\frac{dQ_l}{dA} = Q_{l-1}.$$

Выражение для частоты зародышеобразования в пределе $K \to \infty$ записывается в виде

$$I = I_0\left(1 + \sum_{l=1}^{\infty} J_l\right), \qquad (39)$$

и, следовательно, легко получить

$$\frac{dI}{dA} = I_0\left(-\exp(-A)\sum_{l=1}^{\infty} Q_l + \exp(-A)\sum_{l=1}^{\infty}\frac{dQ_l}{dA}\right) = $$
$$= I_0 \exp(-A)\left(-\sum_{l=1}^{\infty} Q_l + \sum_{l=2}^{\infty} Q_{l-1}\right) = 0. \qquad (40)$$

При выводе выражения (40) учтено, что выполняется соотношение

$$\frac{dQ_1}{dA} = 0.$$

Данное соотношение выполняется потому, что радиальная координата единственного иона, находящегося внутри сферы с радиусом $R_0\delta$, расположена достаточно далеко от центра зародыша $F_c = 0$, и, следовательно, Q_1 не зависит от δ при достаточно больших δ. Из (40) видно, что частота зародышеобразования не зависит от размера умозрительно выбранной сферы, и, таким образом, корреляционные функции (27) соответствуют требованию независимости от δ.

Так как $J_l = \exp(-A)Q_l(A)$ и $A = \frac{4\pi}{3}R_0^3\delta^3 n << 1$, то $\exp(-A) \cong 1$.

Рассмотрим, к чему сводится выражение (39) при $l = 1$, в присутствии ионов двух сортов с концентрациями n_1 и n_2, зарядами z_1 и z_2, векторами $\mathbf{k}_1 = (1, 0)$ и $\mathbf{k}_2 = (0, 1)$, $sm = 2$. Получаем

$$P_{\{1,\mathbf{k}_1\}} = 1!\prod_{s=1}^{2}\left(\frac{n_s}{n}\right)^{k_s}\frac{1}{k_s!} = \left(\frac{n_1}{n}\right)^1\left(\frac{n_2}{n}\right)^0\frac{1}{1!}\frac{1}{0!} = \frac{n_1}{n},$$

аналогично

$$P_{\{1,\mathbf{k}_2\}} = \left(\frac{n_1}{n}\right)^0\left(\frac{n_2}{n}\right)^1\frac{1}{1!}\frac{1}{0!} = \frac{n_2}{n}.$$

Далее, находим $d\Omega_{\{1,\mathbf{k}_1\}} = d\Omega_1$, $d\Omega_{\{2,\mathbf{k}_2\}} = d\Omega_2$, $x_{\{1,\mathbf{k}_1\}} = x_1$, $x_{\{2,\mathbf{k}_2\}} = x_2$, $dx_{\{1,\mathbf{k}_1\}} = dx_1$, $dx_{\{2,\mathbf{k}_2\}} = dx_2$. Тогда

$$J_1 = R_0^3\left\{n_1\int_0^{4\pi} d\Omega_1\int_0^{\infty} x_1^2 dx_1\left[\left(\frac{\exp(E_s f_1/3)}{\sqrt{f_{21}}}\right)^{-1} - 1\right] + \right.$$
$$\left. + n_2\int_0^{4\pi} d\Omega_2\int_0^{\infty} x_2^2 dx_2\left[\left(\frac{\exp(E_s f_2/3)}{\sqrt{f_{22}}}\right)^{-1} - 1\right]\right\},$$

т. е. частота зародышеобразования в данном случае имеет вид

$$I = I_0(1 + J_1). \qquad (41)$$

Точно такие же выражения для частоты зародышеобразования I по аналогии легко получаются для нуклеации при любом количестве не взаимодействующих друг с другом ионов разных сортов.

Литература

Аникин Г.В. Задача о нуклеации вблизи нескольких ионов. М., 2007. Деп. в ВИНИТИ 11.01.07, № 11-В2007.

Аникин Г.В., Поденко Л.С. Кинетика гетерогенной нуклеации в присутствии ионов при фазовых переходах пар–жидкость // Журн. физ. химии, 2008, т. 82, № 12, с. 2230–2234.

Аникин Г.В., Феклистов В.В. Зародышеобразование вблизи произвольного количества ионов при фазовых переходах первого рода // Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 2, с. 47–51.

Колунин В.С., Колунин А.В. Термоэлектрополяризация льда с пористыми частицами. I. Диффузионный механизм // Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 3, с. 41–49.

Anikin G.V., Plotnikov S.N. Kinetics of nucleation in highly substances in the presence of ions // Rus. J. Phys. Chem., 2006, vol. 80, suppl. I, p. S85.

Поступила в редакцию
14 апреля 2009 г.