

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 544.015.2

ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ

В.А. Власов, Г.В. Аникин

*Институт криосферы Земли СО РАН,
625000, Тюмень, а/я 1230, Россия; vlasov.ikz@gmail.com, anikin@ikz.ru*

Изложена теория нуклеации в присутствии ионов, произвольно расположенных относительно зародышей новой фазы. При этом принято во внимание, что ионы могут находиться вне зародышей. В случае, когда ионы находятся внутри зародышей, явно учтена энергия их взаимодействия с окружающими молекулами. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных по конденсации пересыщенных паров.

Гетерогенная нуклеация, ионы, работа образования зародышей, частота зародышеобразования

THEORY OF NUCLEATION IN THE PRESENCE OF IONS

V.A. Vlasov, G.V. Anikin

*Institute of the Earth Cryosphere, SB RAS,
625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia; vlasov.ikz@gmail.com, anikin@ikz.ru*

A theory of nucleation on ions randomly placed relative to new-phase nuclei has been presented. It has been taken into account that the ions can occur outside of the nuclei. In cases when the ions are located inside the nuclei, the energy of their interaction with the surrounding molecules is evidently taken into account. The comparison of the theory with experimental data on condensation of supersaturated vapor has been carried out.

Heterogeneous nucleation, ions, nucleation work, nucleation rate

ВВЕДЕНИЕ

Конденсация, десублимация и кристаллизация воды являются важными объектами изучения физики криогенных процессов. Одна из ключевых ролей при этом отводится исследованию стадии нуклеации [Анисимов, 2003]. Особую значимость стадия нуклеации приобретает при рассмотрении процессов, происходящих в земной атмосфере, например таких, как формирование облаков и последующее образование снега из переохлажденных облаков [Матвеев, 1965]. Здесь необходимо учитывать, что эти процессы протекают при наличии ионов, которые образуются в атмосфере под действием космического излучения.

На сегодняшний день имеется множество теоретических работ, в которых в рамках классического термодинамического подхода рассматривается влияние ионов на процесс нуклеации [Воробьев, Малышенко, 2001; Thomson, Thomson, 1933; Tohmfor, Volmer, 1938; Russell, 1969; Kortzeborn, Abraham, 1973; Rusanov, 1979; Rusanov, Kuni, 1984; Tshshev, 2002; Nadykto, Yu, 2004; Fisenko et al., 2005].

В них анализируется ситуация, когда ионы находятся в центре кластеров новой фазы (модель Томсона). Между тем существуют такие фазовые переходы первого рода, при которых следует учитывать нахождение ионов вне этих кластеров. Так, хорошо известен факт, что в процессе кристаллизации воды образующийся лед выталкивает примеси (в том числе ионы) из своего объема [Hobbs, 1974]. Более того, в результате компьютерного моделирования процесса конденсации паров воды на ионах хлора было установлено, что и в этом случае может происходить вытеснение иона на периферию кластера новой фазы [Шевкунов, 2002а, б; Dang, Smith, 1993]. Еще одним существенным недостатком теоретических работ, базирующихся на модели Томсона, является то, что в них не учитывается специфическая энергия взаимодействия ионов с молекулами новой фазы в кластере [Kusaka et al., 1995а,б; Brodskaya et al., 2002; Nadykto et al., 2006].

Таким образом, необходимо разработать такую теорию, в рамках которой устранялись бы все

указанные недостатки. Желательно, чтобы она носила универсальный характер, т. е. была применима ко всем типам фазовых переходов первого рода. Именно такая теоретическая модель представлена в данной работе.

ТЕОРИЯ

Работа образования кластера. Как показано в [Аникин, 2004; Аникин, Плотников, 2005], работа образования сферического кластера новой фазы в объеме старой может быть представлена в виде

$$W_{\text{out}} = E_s \left\{ -\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{new}}^l}{\epsilon_{\text{new}}^l + \epsilon_{\text{old}}(l+1)} \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)} \right\},$$

$$z > y + u, y > 0, \quad (1)$$

когда ион целиком находится вне кластера (рис. 1, а), и в виде

$$W_{\text{in}} = E_s \left\{ -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{old}}(l+1)}{\epsilon_{\text{new}}^l + \epsilon_{\text{old}}(l+1)} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} + q_0 \right\},$$

$$z < y - u, y > u, \quad (2)$$

когда ион целиком находится внутри кластера (рис. 1, б).

Здесь ϵ_{old} – статическая диэлектрическая проницаемость старой фазы; ϵ_{new} – статическая диэлектрическая проницаемость новой фазы; q_0 – безразмерная величина, характеризующая взаимодействие иона с молекулами новой фазы, а также учитывающая геометрические размеры иона и тип фазового перехода;

$$E_s = 4\pi\sigma R_0^2, \quad p = \frac{(eZ)^2(\epsilon_{\text{new}} - \epsilon_{\text{old}})}{32\pi^2\epsilon_0\epsilon_{\text{new}}\epsilon_{\text{old}}\sigma R_0^3},$$

$$y = \frac{R}{R_0}, \quad z = \frac{r}{R_0}, \quad u = \frac{R_{\text{ion}}}{R_0},$$

где e – элементарный электрический заряд; Z – кратность заряда иона; ϵ_0 – электрическая постоянная; σ – коэффициент поверхностного натяжения между старой и новой фазой; R_0 – критический радиус гомогенной нуклеации ($p = q_0 = u = 0$); R – радиус кластера новой фазы; R_{ion} – радиус иона; r – расстояние между центром кластера и центром иона (см. рис. 1). Величина E_s имеет смысл поверхностной энергии критического зародыша в случае гомогенной нуклеации.

Запишем (1) и (2) следующим образом:

$$W_{\text{out}} = E_s f_{\text{out}}(y, z), \quad z > y + u, y > 0; \quad (3)$$

$$W_{\text{in}} = E_s f_{\text{in}}(y, z), \quad z < y - u, y > u, \quad (4)$$

где

$$f_{\text{out}}(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{new}}^l}{\epsilon_{\text{new}}^l + \epsilon_{\text{old}}(l+1)} \left(\frac{y}{z}\right)^{2(l+1)}; \quad (5)$$

$$f_{\text{in}}(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_{\text{old}}(l+1)}{\epsilon_{\text{new}}^l + \epsilon_{\text{old}}(l+1)} \left(\frac{z}{y}\right)^{2l} + q_0. \quad (6)$$

В случае, когда ион находится на границе сферического кластера со старой фазой (см. рис. 1, в), предположим, что работу образования можно представить в виде

$$W_{\text{inter}} = E_s f_{\text{inter}}(y, z), \quad y - u \leq z \leq y + u, y > u, \quad (7)$$

где функцию $f_{\text{inter}}(y, z)$ аппроксимируем полиномом третьей степени:

$$f_{\text{inter}}(y, z) = a(z) + b(z)y + c(z)y^2 + d(z)y^3.$$

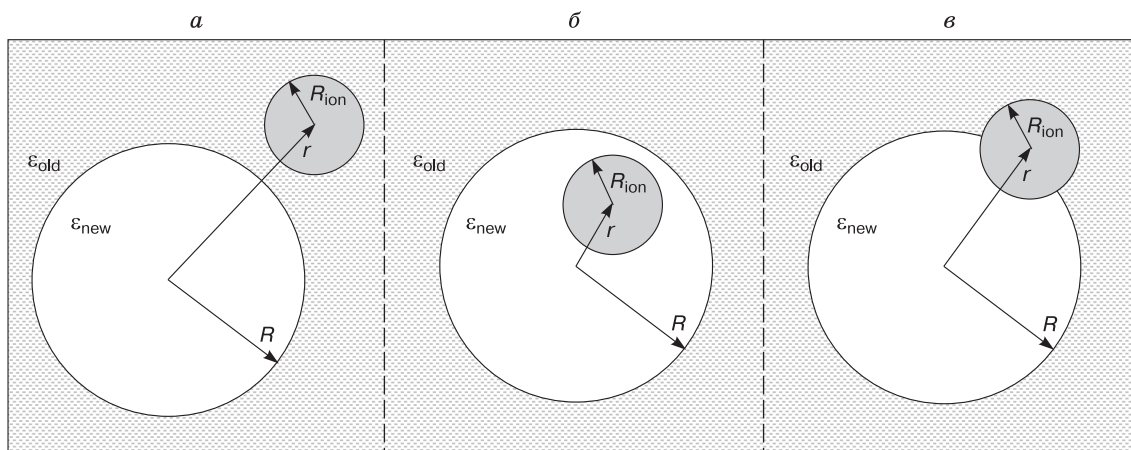


Рис. 1. Геометрия задачи об образовании сферического кластера новой фазы в объеме старой в случае, когда ион находится вне (а), внутри (б) и на границе (в) кластера.

Неизвестные коэффициенты, входящие в это уравнение, получим из условия непрерывности функции работы образования кластера и ее первой производной по y при $y = z + u$ и $y = z - u$:

$$\begin{aligned} f_{in}(y, z)|_{y=z+u} &= f_{inter}(y, z)|_{y=z+u}, \\ f_{inter}(y, z)|_{y=z-u} &= f_{out}(y, z)|_{y=z-u}, \\ \frac{\partial f_{in}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z+u} &= \frac{\partial f_{inter}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z+u}, \\ \frac{\partial f_{inter}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z-u} &= \frac{\partial f_{out}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z-u}. \end{aligned} \quad (8)$$

Разрешив систему уравнений (8) относительно неизвестных коэффициентов, получим

$$\begin{aligned} d(z) &= \frac{1}{4u^2} \left(\frac{\partial f_{in}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z+u} + \frac{\partial f_{out}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z-u} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{u} f_{out}(y, z)|_{y=z-u} - \frac{1}{u} f_{in}(y, z)|_{y=z+u} \right), \\ c(z) &= \\ &= \frac{1}{4u} \left(\frac{\partial f_{in}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z+u} - \frac{\partial f_{out}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z-u} \right) - 3zd(z), \quad (9) \\ b(z) &= \frac{\partial f_{out}(y, z)}{\partial y} \Big|_{y=z-u} - 2(z-u)c(z) - 3(z-u)^2 d(z), \\ a(z) &= f_{out}(y, z)|_{y=z-u} - (z-u)b(z) - \\ &\quad - (z-u)^2 c(z) - (z-u)^3 d(z). \end{aligned}$$

Принимая во внимание (5) и (6), нетрудно получить выражения для величин (9) в явном виде.

Экстремумы. Как будет показано ниже, для построения теории нуклеации в присутствии ионов нужно определить локальные экстремумы функций W_{in} , W_{out} и W_{inter} . С учетом (3), (4) и (7) эта задача сводится к отысканию локальных экстремумов функций $f_{in}(y, z)$, $f_{out}(y, z)$ и $f_{inter}(y, z)$. Далее будем считать, что $p > 0$ ($\varepsilon_{new} > \varepsilon_{old}$).

Введя параметр $\theta = (z/y)^2$, можно показать, что функция $f_{in}(y, z)$ достигает своих локальных экстремумов на следующих параметрически заданных линиях:

$$\begin{aligned} y_{in1}(\theta) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x(\theta)} + \\ &+ \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x(\theta)} \right)^2 - \frac{x(\theta)}{2} - \sqrt{\frac{x^2(\theta)}{4} - \frac{pF_1(\theta)}{2}}}, \\ z_{in1}(\theta) &= y_{in1}(\theta) \sqrt{\theta}, \quad 0 \leq \theta \leq \theta_{in2}; \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_{in2}(\theta) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x(\theta)} - \\ &- \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x(\theta)} \right)^2 - \frac{x(\theta)}{2} - \sqrt{\frac{x^2(\theta)}{4} - \frac{pF_1(\theta)}{2}}}, \\ z_{in2}(\theta) &= y_{in2}(\theta) \sqrt{\theta}, \quad 0 \leq \theta \leq \theta_{in2}, \quad (11) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} x(\theta) &= \sqrt[3]{\frac{pF_1(\theta)}{4} + \sqrt{\frac{p^2 F_1^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3 F_1^3(\theta)}{27}}} + \\ &+ \sqrt[3]{\frac{pF_1(\theta)}{4} - \sqrt{\frac{p^2 F_1^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3 F_1^3(\theta)}{27}}}, \\ F_1(\theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{old}(l+1)(2l+1)\theta^l}{\varepsilon_{new}l + \varepsilon_{old}(l+1)}. \end{aligned}$$

Причем при $0 \leq \theta \leq \theta_{in1}$ линия (10) является линией локальных максимумов, а при $\theta_{in1} \leq \theta \leq \theta_{in2}$ линией локальных минимумов. Линия (11) является линией локальных минимумов. Величины θ_{in1} и θ_{in2} являются корнями трансцендентных уравнений вида

$$\begin{aligned} y_{in1}^3(\theta_{in1}) - 2y_{in1}^4(\theta_{in1}) + pF_2(\theta_{in1}) &= 0, \\ pF_1(\theta_{in2}) &= p_{cr} = 0,210\,937\,5, \quad (12) \end{aligned}$$

где

$$F_2(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{old}(l+1)^2(2l+1)\theta^l}{\varepsilon_{new}l + \varepsilon_{old}(l+1)},$$

а p_{cr} – критический параметр (при $p_{cr} \leq pF_1(\theta)$ происходит безбарьерное зародышеобразование). Решив уравнения (12), можно найти значения θ_{in1} и θ_{in2} .

Анализ положения локальных экстремумов функции $f_{out}(y, z)$ приводит к выводу о наличии у этой функции только линий локальных максимумов, которые задаются параметрически как

$$\begin{aligned} y_{out1}(\theta) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + g(\theta)} + \\ &+ \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + g(\theta)} \right)^2 - \frac{g(\theta)}{2} - \sqrt{\frac{g^2(\theta)}{4} - \frac{pQ(\theta)}{2}}}, \\ z_{out1}(\theta) &= y_{out1}(\theta) \sqrt{\theta}, \quad \theta_{out} \leq \theta; \quad (13) \\ y_{out2}(\theta) &= \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + g(\theta)} - \\ &- \sqrt{\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + g(\theta)} \right)^2 - \frac{g(\theta)}{2} - \sqrt{\frac{g^2(\theta)}{4} - \frac{pQ(\theta)}{2}}}, \\ z_{out2}(\theta) &= y_{out2}(\theta) \sqrt{\theta}, \quad \theta_{out} \leq \theta, \quad (14) \end{aligned}$$

где

$$g(\theta) = \sqrt[3]{\frac{pQ(\theta)}{4} + \sqrt{\frac{p^2Q^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3Q^3(\theta)}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{pQ(\theta)}{4} - \sqrt{\frac{p^2Q^2(\theta)}{16} - \frac{8p^3Q^3(\theta)}{27}}},$$

$$Q(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{new}}(2l+1)\theta^{-(l+1)}}{\varepsilon_{\text{new}}l + \varepsilon_{\text{old}}(l+1)}.$$

Линии (13) и (14) являются ветвями одной кривой и соединяются при $\theta = \theta_{\text{out}}$. Значение θ_{out} находится из решения трансцендентного уравнения вида

$$pQ(\theta_{\text{out}}) = p_{\text{cr}} = 0,2109375.$$

У функции $f_{\text{inter}}(y, z)$, как можно показать, в области ее определения ($y - u \leq z \leq y + u$, $y > u$) имеется только линия локальных максимумов, которая задается уравнением

$$y_{\text{inter}}(z) = -\frac{1}{3} \left(\frac{c(z) + \sqrt{c^2(z) - 3d(z)b(z)}}{d(z)} \right),$$

$$y_{\text{inter}}(z) - u \leq z \leq y_{\text{inter}}(z) + u. \quad (15)$$

Линии локальных экстремумов, рассчитанные согласно (10), (11), (13)–(15) для конкретного случая, представлены на рис. 2.

Зная положение линий локальных экстремумов, можно найти значения функций $f_{\text{in}}(y, z)$, $f_{\text{out}}(y, z)$ и $f_{\text{inter}}(y, z)$, соответствующих этим линиям. В частности, получаем

$$f_{\text{in}}^{\text{max}} = f_{\text{in}}^{\text{max}}(\theta) = -\frac{2}{3}y_{\text{in1}}^3(\theta) + y_{\text{in1}}^2(\theta) + \frac{p}{y_{\text{in1}}(\theta)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{old}}(l+1)\theta^l}{\varepsilon_{\text{new}}l + \varepsilon_{\text{old}}(l+1)} + q_0,$$

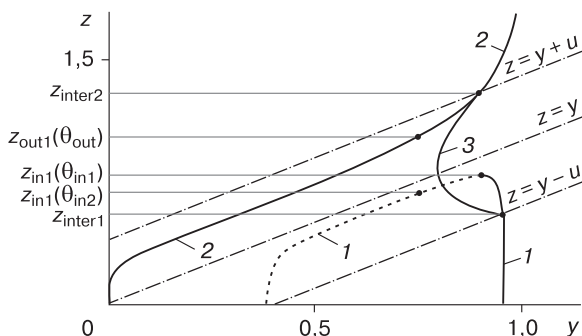


Рис. 2. Локальные экстремумы функций $f_{\text{in}}(y, z)$ (кривая 1), $f_{\text{out}}(y, z)$ (кривая 2) и $f_{\text{inter}}(y, z)$ (кривая 3).

Сплошные кривые – линии локальных максимумов, пунктирные – линии локальных минимумов; $p = 0,07$, $\varepsilon_{\text{new}}/\varepsilon_{\text{old}} = 40$, $q_0 = -0,27$, $u = 0,4$.

$$0 \leq \theta \leq \theta_{\text{in1}};$$

$$f_{\text{out}}^{\text{max1}} = f_{\text{out}}^{\text{max1}}(\theta) = -\frac{2}{3}y_{\text{out1}}^3(\theta) + y_{\text{out1}}^2(\theta) - \frac{p}{y_{\text{out1}}(\theta)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{new}}l\theta^{-(l+1)}}{\varepsilon_{\text{new}}l + \varepsilon_{\text{old}}(l+1)},$$

$$\theta_{\text{out}} \leq \theta;$$

$$f_{\text{out}}^{\text{max2}} = f_{\text{out}}^{\text{max2}}(\theta) = -\frac{2}{3}y_{\text{out2}}^3(\theta) + y_{\text{out2}}^2(\theta) - \frac{p}{y_{\text{out2}}(\theta)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{new}}l\theta^{-(l+1)}}{\varepsilon_{\text{new}}l + \varepsilon_{\text{old}}(l+1)},$$

$$\theta_{\text{out}} \leq \theta;$$

$$f_{\text{inter}}^{\text{max}} = f_{\text{inter}}^{\text{max}}(z) = a(z) + b(z)y_{\text{inter}}(z) + c(z)y_{\text{inter}}^2(z) + d(z)y_{\text{inter}}^3(z),$$

$$y_{\text{inter}}(z) - u \leq z \leq y_{\text{inter}}(z) + u.$$

Значения функции $f_{\text{in}}(y, z)$ на линиях локальных минимумов находятся аналогично.

Частота зародышеобразования. В работе [Аникин, Плотников, 2007] показано, что выражение для частоты образования зародышей новой фазы в объеме старой в присутствии ионов может быть записано в виде

$$J = N_1 m \nu R_0^2 j \int_0^{\delta} \left(\int_{\delta}^{\infty} \exp\left[-\frac{W(y, z)}{kT}\right] dy \right)^{-1} 4\pi z^2 dz, \quad (16)$$

где N_1 – концентрация одиночных молекул в старой фазе; n – концентрация ионов; ν – объем, приходящий на одну молекулу в новой фазе; j – поток молекул, присоединяющихся к зародышу, который зависит от внешних термодинамических условий, природы вещества, испытывающего фазовый переход, и типа фазового перехода; $W(y, z)$ – работа образования кластера, которая в зависимости от области определения задается выражениями (3), (4), (7), и в общем виде может быть представлена как $W(y, z) = E_s f(y, z)$; k – постоянная Больцмана; T – температура;

$$z_{\text{max}} = \frac{1}{R_0} \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}, \quad \delta = \frac{1}{R_0} \sqrt[3]{\frac{3\nu}{4\pi}}.$$

Частота зародышеобразования, записанная в виде (16), не зависит от типа фазового перехода. В этом смысле выражение (16) для этой величины является наиболее общим.

Найдем отношение частоты зародышеобразования в присутствии ионов J к частоте гомогенного зародышеобразования J_0 . Для этого учтем, что выражение для частоты гомогенного зародышеобразования в общем виде можно представить следующим образом [Стрикленд-Констэбл, 1971]:

$$J_0 = 2N_1 j \nu \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right]. \quad (17)$$

Для сферического зародыша это выражение можно записать в виде

$$J_0 = \frac{N_1 j \nu}{R_0} \sqrt{\frac{E_s}{\pi kT}} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right]. \quad (18)$$

Преобразуем (16) с учетом (18):

$$\begin{aligned} J &= N_1 n \nu R_0^2 j \int_0^{z_{\max}} \left(\int_{\delta}^{\infty} \exp\left[\frac{E_s f(y, z)}{kT}\right] dy \right)^{-1} 4\pi z^2 dz + J_0 - J_0 = \\ &= J_0 + N_1 n \nu R_0^2 j \sqrt{\frac{E_s}{\pi kT}} \left(\sqrt{\frac{\pi kT}{E_s}} \int_0^{z_{\max}} \left(\int_{\delta}^{\infty} \exp\left[\frac{E_s f(y, z)}{kT}\right] dy \right)^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times 4\pi z^2 dz - \frac{4\pi z_{\max}^3}{3} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right] \right). \end{aligned}$$

Разделив последнее выражение на (18), получим искомое отношение:

$$\begin{aligned} \frac{J}{J_0} &= 1 + n R_0^3 \exp\left[\frac{E_s}{3kT}\right] \left[\sqrt{\frac{\pi kT}{E_s}} \int_0^{z_{\max}} \left(\int_{\delta}^{\infty} \exp\left[\frac{E_s f(y, z)}{kT}\right] dy \right)^{-1} \right. \\ &\quad \left. \times 4\pi z^2 dz - \frac{4\pi z_{\max}^3}{3} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right] \right]. \quad (19) \end{aligned}$$

Выражение (19) весьма показательно, поскольку оно позволяет количественно сопоставить интенсивность нуклеации в присутствии ионов с интенсивностью нуклеации при их отсутствии (спонтанное зародышеобразование), т. е. с помощью (19) можно явно установить, как на частоту зародышеобразования влияет присутствие ионов.

Выражение (19), так же как и (16), является основным в излагаемой теории. Двойной интеграл, входящий в это выражение, может быть вычислен только численно. Но от численного вычисления двойного интеграла можно перейти к численному интегрированию функций одной переменной, воспользовавшись методом перевала. Согласно этому методу,

$$\begin{aligned} \int_{\delta}^{\infty} \exp\left[\frac{E_s f(y, z)}{kT}\right] dy &\approx \\ &\approx \sqrt{\frac{2\pi kT}{E_s}} \exp\left[\frac{E_s f_{\max}}{kT}\right] \left(\sqrt{\left| \frac{\partial^2 f(y_{\max}, z)}{\partial y^2} \right|} \right)^{-1}. \quad (20) \end{aligned}$$

Данное приближение, вообще говоря, справедливо при $E_s f_{\max}/(kT) \gg 1$. Подставляя (20) в (19) и учитывая области определения функций $f_{\text{in}}(y, z)$, $f_{\text{out}}(y, z)$ и $f_{\text{inter}}(y, z)$, получаем выражение, соответствующее случаю $p > 0$:

$$\begin{aligned} \frac{J}{J_0} &= 1 + n R_0^3 \exp\left[\frac{E_s}{3kT}\right] \times \\ &\times \left(\int_0^{z_{\text{inter1}}} \sqrt{\frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 f_{\text{in}}(y_{\max}, z)}{\partial y^2} \right|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{in}}^{\max}}{kT}\right] 4\pi z^2 dz + \right. \\ &+ \int_{z_{\text{inter1}}}^{z_{\text{inter2}}} \sqrt{\frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 f_{\text{inter}}(y_{\max}, z)}{\partial y^2} \right|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{inter}}^{\max}}{kT}\right] 4\pi z^2 dz + \\ &+ \int_{z_{\text{inter2}}}^{z_{\max}} \sqrt{\frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 f_{\text{out}}(y_{\max}, z)}{\partial y^2} \right|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{out}}^{\max1}}{kT}\right] 4\pi z^2 dz - \\ &\quad \left. - \frac{4\pi z_{\max}^3}{3} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right] \right), \end{aligned}$$

где z_{inter1} – координата по z точки пересечения линии локальных максимумов функции $f_{\text{in}}(y, z)$ с линией $z = y - u$; z_{inter2} – координата по z точки пересечения линии локальных максимумов функции $f_{\text{out}}(y, z)$ с линией $z = y + u$ (см. рис. 2). Перейдем в первом и третьем интеграле последнего выражения от интегрирования по переменной z к интегрированию по θ , учитывая при этом, что интегрирование осуществляется по линии локальных максимумов:

$$\begin{aligned} \frac{J}{J_0} &= 1 + n R_0^3 \exp\left[\frac{E_s}{3kT}\right] \times \\ &\times \left(\int_0^{\theta_{\text{inter1}}} 4\pi \sqrt{|f'_{\text{in}}(\theta)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{in}}^{\max}(\theta)}{kT}\right] y_{\text{in1}}^2(\theta) \theta \left(\frac{dz}{d\theta}\right)_{\text{in}}^{\max} d\theta + \right. \\ &+ \int_{z_{\text{inter1}}}^{z_{\text{inter2}}} 4\pi \sqrt{|f'_{\text{inter}}(z)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{inter}}^{\max}(z)}{kT}\right] z^2 dz + \\ &+ \int_{\theta_{\text{inter2}}}^{\theta_{\max}} 4\pi \sqrt{|f'_{\text{out}}(\theta)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{out}}^{\max1}(\theta)}{kT}\right] y_{\text{out1}}^2(\theta) \theta \left(\frac{dz}{d\theta}\right)_{\text{out}}^{\max} d\theta - \\ &\quad \left. - \frac{4\pi z_{\max}^3}{3} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right] \right), \quad (21) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} f'_{\text{in}}(\theta) &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_{\text{in}}(y_{\max}, z)}{\partial y^2} = \\ &= 1 - 2y_{\text{in1}}(\theta) + \frac{p}{y_{\text{in1}}^3(\theta)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{old}}(l+1)^2 (2l+1)\theta^l}{\varepsilon_{\text{new}} l + \varepsilon_{\text{old}}(l+1)}, \\ f'_{\text{inter}}(z) &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_{\text{inter}}(y_{\max}, z)}{\partial y^2} = c(z) + 3d(z)y_{\text{inter}}(z), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f''_{\text{out}}(\theta) &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_{\text{out}}(y_{\text{max}}, z)}{\partial y^2} = \\
 &= 1 - 2y_{\text{out1}}(\theta) - \frac{p}{y_{\text{out1}}^3(\theta)} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{new}} l^2 (2l+1) \theta^{-(l+1)}}{\varepsilon_{\text{new}} l + \varepsilon_{\text{old}} (l+1)}, \\
 \left(\frac{dz}{d\theta} \right)_{\text{in}}^{\text{max}} &= \left[4y_{\text{in1}}^4(\theta) - 3y_{\text{in1}}^3(\theta) - p \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{old}} (l+1)(2l+1) l \theta^l}{\varepsilon_{\text{new}} l + \varepsilon_{\text{old}} (l+1)} \right] \times \\
 &\quad \times \left[8\sqrt{\theta} y_{\text{in1}}^3(\theta) - 6\sqrt{\theta} y_{\text{in1}}^2(\theta) \right]^{-1}, \\
 \left(\frac{dz}{d\theta} \right)_{\text{out}}^{\text{max}} &= \\
 &= \left[4y_{\text{out1}}^4(\theta) - 3y_{\text{out1}}^3(\theta) + p \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\text{new}} (l+1)(2l+1) l \theta^{-(l+1)}}{\varepsilon_{\text{new}} l + \varepsilon_{\text{old}} (l+1)} \right] \times \\
 &\quad \times \left[8\sqrt{\theta} y_{\text{out1}}^3(\theta) - 6\sqrt{\theta} y_{\text{out1}}^2(\theta) \right]^{-1}.
 \end{aligned}$$

Значения величин z_{inter1} , z_{inter2} , θ_{inter1} и θ_{inter2} находятся из решения следующих систем трансцендентных уравнений:

$$\begin{cases}
 y_{\text{in1}}(\theta_{\text{inter1}}) = z_{\text{inter1}} + u, \\
 y_{\text{in1}}(\theta_{\text{inter1}}) \sqrt{\theta_{\text{inter1}}} = z_{\text{inter1}}, \\
 y_{\text{out1}}(\theta_{\text{inter2}}) = z_{\text{inter2}} - u, \\
 y_{\text{out1}}(\theta_{\text{inter2}}) \sqrt{\theta_{\text{inter2}}} = z_{\text{inter2}},
 \end{cases}$$

а значение величины θ_{max} находится из решения трансцендентного уравнения вида

$$y_{\text{out1}}(\theta_{\text{max}}) \sqrt{\theta_{\text{max}}} = z_{\text{max}}.$$

Запишем выражение (21) следующим образом:

$$\frac{J}{J_0} = 1 + nR_0^3 \exp\left[\frac{E_s}{3kT}\right] I, \quad (22)$$

где

$$I = I_{\text{in}} + I_{\text{inter}} + I_{\text{out}} - I_{\text{add}}. \quad (23)$$

В выражении (23):

$$\begin{aligned}
 I_{\text{in}} &= \int_0^{\theta_{\text{inter1}}} 4\pi \sqrt{|f''_{\text{in}}(\theta)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{in}}^{\text{max}}(\theta)}{kT}\right] \times \\
 &\quad \times y_{\text{in1}}^2(\theta) \theta \left(\frac{dz}{d\theta} \right)_{\text{in}}^{\text{max}} d\theta; \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$I_{\text{inter}} = \int_{z_{\text{inter1}}}^{z_{\text{inter2}}} 4\pi \sqrt{|f''_{\text{inter}}(z)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{inter}}^{\text{max}}(z)}{kT}\right] z^2 dz; \quad (25)$$

$$\begin{aligned}
 I_{\text{out}} &= \int_{\theta_{\text{inter2}}}^{\theta_{\text{max}}} 4\pi \sqrt{|f''_{\text{out}}(\theta)|} \exp\left[-\frac{E_s f_{\text{out}}^{\text{max1}}(\theta)}{kT}\right] \times \\
 &\quad \times y_{\text{out1}}^2(\theta) \theta \left(\frac{dz}{d\theta} \right)_{\text{out}}^{\text{max}} d\theta; \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$I_{\text{add}} = \frac{4\pi z_{\text{max}}^3}{3} \exp\left[-\frac{E_s}{3kT}\right]. \quad (27)$$

Интегралы (24)–(26) вычисляются только численно. Величины I_{in} , I_{inter} и I_{out} пропорциональны вкладу в частоту зародышеобразования J со стороны ионов, которые находятся внутри, на границе и вне зародышей соответственно. Таким образом, выражение (22) является намного более информативным, чем (19), в котором фигурирует двойной интеграл. Данное обстоятельство оправдывает использование метода перевала.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Изложенная выше теоретическая модель была применена в случае фазового перехода пар–жидкость. Для фазового перехода этого типа имеют место следующие соотношения (если справедливо термическое уравнение состояния идеального газа) [Стрикленд-Констэбл, 1971]:

$$N_1 = \frac{P}{kT}, \quad R_0 = \frac{2\sigma v}{kT \ln S}, \quad j = \frac{\alpha P}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad S = \frac{P}{P_{\text{eq}}},$$

где α – коэффициент конденсации, мало отличающийся от единицы; m – масса молекулы вещества, претерпевающего фазовый переход; S – пересыщение пара; P – давление пара; P_{eq} – давление равновесия пар–жидкость. Вариация параметра q_0 , неявно входящего в выражение (21), позволила найти такие значения величины $q = E_s q_0$ для ряда веществ, при которых наблюдается хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными данными по критическому пересыщению пара S_{cr} при $n = 5,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$. Критическое пересыщение пара S_{cr} соответствует случаю, когда $J = 1 \text{ см}^{-3}/\text{с}$.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные работ [Rabeony, Mirabel, 1987] и результаты расчета при фиксированном значении q . Кроме того, для сравнения на рис. 3 приведена кривая гомогенной нуклеации, рассчитанная с помощью формулы (17), а также кривая гетерогенной нуклеации на ионах, рассчитанная на основе модели Томсона [Фольмер, 1986; Kashchiev, 2000], при условии, что каждый ион образует устойчивый ассоциат и является центром нуклеации. Несмотря на то что на рис. 3 расчетные кривые получены при $q = \text{const}$, наилучшего соответствия теоретических предсказаний экспериментальным данным удавалось добиться при варьировании этим параметром. В таблице для ряда веществ приведены значения величины q , при которых наблюдается наилучшее согласие теории с экспериментом. На основе данных этой таблицы можно сделать важный вывод о том, что величина q для каждого вещества, вообще говоря, является функцией температуры.

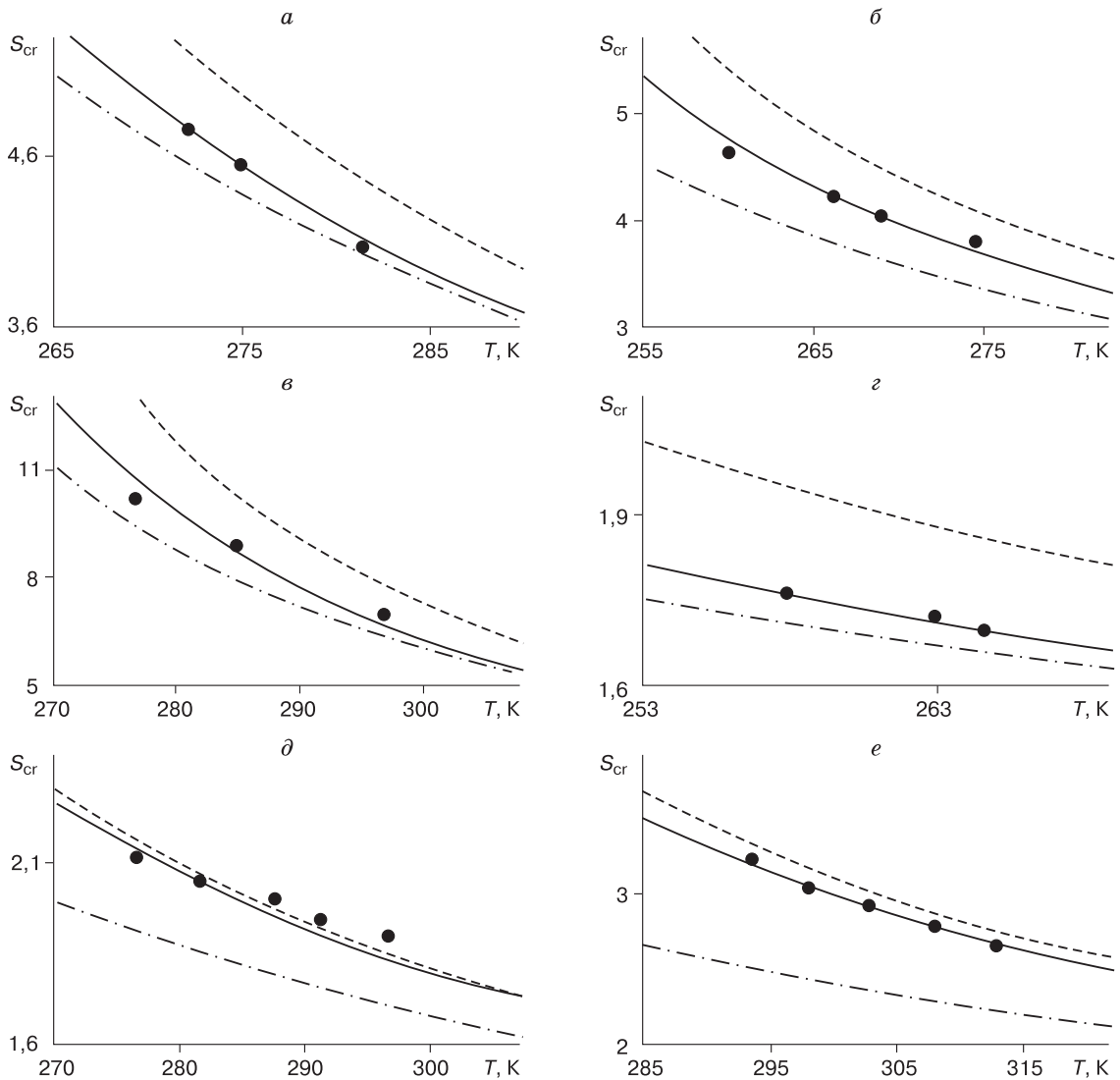


Рис. 3. Зависимость критического пересыщения паров тетрахлорметана (а), хлороформа (б), о-ксилола (в), метанола (г), этанола (д) и воды (е) от температуры при $n = 5,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.

Точки – экспериментальные данные [Rabeony, Mirabel, 1987]; сплошная линия – расчетная кривая при $q = -1,30 \text{ эВ}$ (а), $q = -1,45 \text{ эВ}$ (б), $q = -1,43 \text{ эВ}$ (в), $q = -1,70 \text{ эВ}$ (г), $q = -1,34 \text{ эВ}$ (д), $q = -1,84 \text{ эВ}$ (е); штрихпунктирная линия – кривая гетерогенной нуклеации на ионах, полученная на основе модели Томсона; штриховая линия – кривая гомогенной нуклеации ($n = 0$).

Следует отметить, что большинство расчетов было проведено при $u = 0,4$. Данный безразмерный радиус (в единицах R_0) соответствует характерному радиусу ассоциированного иона, т. е. иона, окруженного молекулами. О существовании подобных устойчивых ассоциатов свидетельствует наличие линии локальных минимумов на рис. 2. Численные расчеты показали, что значение величины u мало сказывается на конечных результатах. Например, при изменении значений только этой величины от 0,3 до 0,5 значения q менялись не более чем на 0,01 эВ.

Значения величины q , при которых наблюдается наилучшее согласие теории с экспериментальными данными [Rabeony, Mirabel, 1987]

Тетрахлорметан		Хлороформ		О-ксилол		Метанол	
T , К	q , эВ	T , К	q , эВ	T , К	q , эВ	T , К	q , эВ
272,1	-1,29	260,0	-1,51	276,9	-1,49	258,0	-1,71
274,9	-1,30	266,2	-1,46	284,9	-1,42	263,0	-1,69
281,4	-1,32	268,8	-1,44	296,7	-1,39	264,6	-1,70
–	–	274,4	-1,39	–	–	–	–

ВЫВОДЫ

Теория однокомпонентной нуклеации в присутствии ионов, изложенная в данной статье, носит самый общий характер. Она может применяться при любом типе фазового перехода первого рода. Ее кардинальное отличие от всех других теорий подобного рода состоит в том, что здесь учитывается ситуация, когда ион может находиться не только внутри зародыша, но и вне него. Кроме того, явно (посредством величины q) учитывается энергия локального взаимодействия иона с окружающими его молекулами. Определение энергии этого взаимодействия является самостоятельной исследовательской задачей, однако сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволяет оценить ее в рамках теории.

В статье подробно рассмотрен случай образования зародышей новой фазы при условии, что их статическая диэлектрическая проницаемость больше, чем статическая диэлектрическая проницаемость старой фазы, окружающей эти зародыши. Между тем подобное исследование (с применением метода перевала) можно провести и для случая, когда зародыши новой фазы характеризуются меньшей статической диэлектрической проницаемостью по сравнению со старой фазой.

Литература

- Аникин Г.В. Зародышеобразование на объемных ионах // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 54–55.
- 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. 363–367.
- Аникин Г.В., Плотников С.Н. Кинетическое уравнение гетерогенного зародышеобразования вблизи ионов // Криосфера Земли, 2007, т. XI, № 3, с. 63–70.
- Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии, 2003, т. 72, № 7, с. 664–705.
- Воробьев В.С., Мальшенко С.П. Образование зародышей новой фазы в электрических полях // ЖЭТФ, 2001, т. 120, № 4, с. 863–870.
- Матвеев Л.Т. Основы общей метеорологии. Физика атмосферы / Л.Т. Матвеев. Л., Гидрометеиздат, 1965, 876 с.
- Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стрикленд-Констэбл. Л., Недра, 1971, 312 с.
- Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. М., Наука, 1986, 208 с.
- 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 // Коллоид. журн., 2002б, т. 64, № 2, с. 270–279.
- Brodskaya E., Lyubartsev A.P., Laaksonen A. Investigation of water clusters containing OH^- and H_3O^+ ions in atmospheric conditions. A molecular dynamics simulation study // J. Phys. Chem. B, 2002, vol. 106, No. 25, p. 6479–6487.
- Dang L.X., Smith D.E. Molecular dynamics simulations of aqueous ionic clusters using polarizable water // J. Chem. Phys., 1993, vol. 99, No. 9, p. 6950–6956.
- Fisenco S.P., Kane D.B., El-Shall M.S. Kinetics of ion-induced nucleation in a vapor-gas mixture // J. Chem. Phys., 2005, vol. 123, No. 10, article 104704 (10 p.).
- Hobbs P.V. Ice Physics / P.V. Hobbs. Oxford, Oxford Univ. Press, 1974, 837 p.
- Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications / D. Kashchiev. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2000, 530 p.
- Kortzeborn R.N., Abraham F.F. Multistate kinetics in non-steady-state nucleation of water on gaseous ions // J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, No. 4, p. 1529–1534.
- Kusaka I., Wang Z.-G., Seinfeld J.H. Ion-induced nucleation: A density functional approach // J. Chem. Phys., 1995a, vol. 102, No. 2, p. 913–924.
- Kusaka I., Wang Z.-G., Seinfeld J.H. Ion-induced nucleation. II. Polarizable multipolar molecules // J. Chem. Phys., 1995b, vol. 103, No. 2, p. 8993–9009.
- Nadykto A.B., Al Natsheh A., Yu F. et al. Quantum nature of the sign preference in ion-induced nucleation // Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 96, No. 12, article 125701 (4 p.).
- Nadykto A.B., Yu F. Dipole moment of condensing monomers: A new parameter controlling the ion-induced nucleation // Phys. Rev. Lett., 2004, vol. 93, No. 1, article 016101 (4 p.).
- Rabeony H., Mirabel P. Experimental study of vapor nucleation on ions // J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, No. 7, p. 1815–1818.
- Rusanov A.I. Thermodynamic theory of nucleation on charged particles // J. Colloid Interface Sci., 1979, vol. 68, No. 1, p. 32–47.
- Rusanov A.I., Kuni F.M. Reformulation of the thermodynamic theory of nucleation on charged particles // J. Colloid Interface Sci., 1984, vol. 100, No. 1, p. 264–277.
- Russell K.C. Nucleation on gaseous ions // J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, No. 4, p. 1809–1816.
- Thomson J.J., Thomson G.P. Conduction of Electricity through Gases. 3rd ed. / J.J. Thomson, G.P. Thomson. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1933, 608 p.
- Tohmfor G., Volmer M. Die Keimbildung unter dem Einfluss elektrischer Ladungen // Ann. Phys., 1938, vol. 425, No. 2, p. 109–131.
- Toshev B.V. Condensation on ions // Electron. J. Math. Phys. Sci., 2002, vol. 1, No. 1, p. 120–126.

Поступила в редакцию
1 июня 2012 г.