

01;03

©1994 г.

КИНЕТИКА ПЕРВОЙ СТАДИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ СИНХРОННОМ ДОСТИЖЕНИИ МАКСИМУМА МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ. МЕТОД ИТЕРАЦИЙ КУНИ

Ю.Ш. Джикаев

Северо-Кавказский горно-металлургический институт,
362004, Владикавказ
(Поступило в Редакцию 10 марта 1993 г.
В окончательной редакции 3 июня 1994 г.)

Для гомогенной двухкомпонентной конденсации в динамических условиях при синхронном достижении максимума метастабильности исследована стадия формирования существенной части спектра линейных размеров капель (режим конденсации считается изотермическим). Показано, что использование известного метода итераций Куни с высокой относительной точностью позволяет уже на первом шаге итерационной процедуры построить спектр линейных размеров двухкомпонентных капель и найти полное количество капель, образующихся в единице объема в процессе двухкомпонентной конденсации.

Кинетическая теория двухкомпонентной конденсации (процесса зарождения и роста капель жидкого раствора двух веществ в метастабильной смеси паров этих веществ) развивалась до последнего времени только для случая мгновенного создания метастабильности смеси паров [1-8]. В то же время кинетическая теория двухкомпонентной конденсации в динамических условиях (т.е. при постепенном нарастании метастабильности двухкомпонентной смеси паров) практически не исследовалась вовсе.

В работе [9] предложено распространить на двухкомпонентную теорию развитый Ф.М. Куни в [10,11] метод описания кинетики конденсации однокомпонентного пара в динамических условиях. В представляемой работе с помощью метода итераций Куни [10,11] продолжается построение кинетики двухкомпонентной конденсации в динамических условиях в случае синхронного достижения максимума метастабильности смеси паров (когда реальные пересыщения отдельных компонентов смеси паров одновременно достигают своих максимумов). Задача решается для этапа формирования спектра линейных размеров двухкомпонентных капель. Гомогенность — отсутствие гетерогенных центров конденсации в смеси паров и изотермичность режима конденсации подразумеваются.

Конденсирующуюся систему выбираем так, что у нее отсутствует обмен каплями с окружением. Рассматриваем при этом как материально открытые системы, в которых имеется равномерный по объему приток конденсирующихся веществ, так и материально закрытые системы. Температуру T и объем V материально открытой системы считаем заданными. В материально закрытой системе (например, камере Вильсона) процесс конденсации вызывается именно изменением T и V , которое, естественно, будем учитывать.

Обозначим через $\zeta_i (i = 1, 2)$ пересыщение пара i -го компонента над плоской поверхностью своей жидкой фазы

$$\zeta_i = \frac{n_i}{n_{i\infty}} \quad (i = 1, 2). \quad (1)$$

Здесь n_i — плотность числа молекул пара i -го компонента; $n_{i\infty}$ — зависящая от температуры T плотность числа молекул пара i -го компонента, насыщенного над плоской поверхностью своей жидкой фазы. Введем величину

$$\Phi_i = \frac{n_{itot}}{n_{i\infty}} \quad (i = 1, 2), \quad (2)$$

где n_{itot} — отнесенное к единице объема системы полное количество молекул i -го компонента и в смеси паров и в каплях.

Очевидно, $\Phi_i (i = 1, 2)$ представляет “идеальное пересыщение” i -го компонента, которое было бы в системе при тех же внешних условиях, если бы потребление этого компонента каплями отсутствовало. В материально открытой системе T , V , $n_{1\infty}$ и $n_{2\infty}$ постоянны, так что Φ_1 и Φ_2 меняются (возможно, независимо друг от друга) только в результате поступления соответствующих компонентов извне. В материально закрытой системе неизменным остается (отсутствие химических реакций в системе подразумеваем) полное количество молекул каждого компонента $Vn_{itot} (i = 1, 2)$.

Целиком определяясь внешними условиями, в которых находится конденсирующаяся система, идеальные пересыщения $\Phi_i (i = 1, 2)$ в отличие от пересыщений $\zeta_i (i = 1, 2)$ поддаются управлению извне. Обеспечение контролируемого во времени включения идеальных пересыщений — задача любой экспериментальной установки. При этом предметом исследования кинетической теории является реакция конденсирующейся системы на заданное включение идеальных пересыщений.

Зависимость идеального пересыщения $\Phi_i (i = 1, 2)$ от времени t может быть хорошо аппроксимирована соотношениями

$$\Phi_i = \begin{cases} \left(\frac{t}{t_{\infty i}}\right)^{m_i} & (t < t_{oi}), \\ \Phi_{oi} = \left(\frac{t_{oi}}{t_{\infty i}}\right)^{m_i} & (t \geq t_{oi}) \quad (i = 1, 2), \end{cases} \quad (3)$$

в которых фигурируют независимые положительные параметры m_i , $t_{\infty i}$ и $t_{oi} (i = 1, 2)$. Время отсчитывается от момента, в который идеальные пересыщения были равны нулю. Момент t_{oi} соответствует стабилизации идеального пересыщения Φ_i ; на достигнутом им к этому моменту максимальном значении Φ_{oi} (для материально закрытой системы $t_{o1} = t_{o2}$).

Пересыщения компонентов в отдельности определяют метастабильность конденсирующейся системы в целом. Поскольку интенсивность зарождения капель чрезвычайно чувствительна к метастабильности, а теорию ориентируем на наиболее точное вычисление полного количества зарождающихся при конденсации капель, то очевидно, что точность аппроксимаций (3) должна быть особенно высока на протяжении эффективного зарождения капель.

Каплями будем называть закритические частицы жидкой фазы, после своего зарождения растущие уже регулярно (безфлуктуационно). Только такие частицы и принимают участие в потреблении молекул смеси паров.

Обозначим через ν_1 и ν_2 числа содержащихся в капле молекул первого и второго компонентов соответственно. В качестве независимых переменных состояния капли возьмем переменные ρ и χ , определяемые согласно

$$\rho = (\nu_1 + \nu_2)^{1/3}, \quad \chi = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}. \quad (4)$$

Переменная ρ представляет линейный размер капли, а переменная χ — концентрацию молекул первого компонента в капле. Через $n(\rho, \chi, t)$ обозначим отнесенную к единице объема и выраженную в единицах $n_{1\infty}$ функцию распределения капель по переменным ρ и χ в момент времени t .

Распределение $n(\rho, \chi, t)$ в интересующей нас существенно закритической области размеров капель имеет вид

$$n(\rho, \chi, t) = p(\rho, t) [2\pi(\Delta\chi)^2]^{-1/2} \exp \left[-\frac{(\chi - \chi_0)^2}{2(\Delta\chi)^2} \right], \quad (5)$$

где функция $p(\rho, t)$ представляет отнесенное к единице объема и выраженное в единицах $n_{1\infty}$ одномерное распределение капель по переменной ρ в момент времени t ; $\Delta\chi$ — равновесная среднеквадратичная флуктуация концентрации раствора в капле; χ_0 — среднее значение концентрации раствора в капле, определяемое условием квазистационарности $\dot{\chi} \equiv d\chi/dt = 0$, которое приводит к уравнению [6-8]

$$\alpha_{k1} v_{T1} n_{1\infty} (1 - \chi_0) [\zeta_1 - \chi_0 f_1(\chi_0)] = \alpha_{k2} v_{T2} n_{2\infty} \chi_0 [\zeta_2 - (1 - \chi_0) f_2(\chi_0)], \quad (6)$$

где α_{ki} и v_{Ti} ($i = 1, 2$) — коэффициент конденсации и средняя тепловая скорость молекул i -го компонента смеси паров; $f_1(\chi)$ и $f_2(\chi)$ — коэффициенты активности первого и второго компонентов в растворе с концентрацией χ .

Обозначим через t_* момент времени, в который интенсивность зарождения капель максимальна. Для гомогенной двухкомпонентной конденсации этот момент совпадает с моментом максимума метастабильности смеси паров, т.е. с моментом минимума работы образования критического зародыша. Звездочкой будем помечать значения величин в момент времени t_* .

Определим координату $z \equiv z(t)$ согласно

$$\frac{dz}{dt} = \frac{n_{1\infty}}{n_{1\infty*}} \frac{\alpha_{k1}}{\tau_{1*}} [\zeta_1 - \chi_0 f_1(\chi_0)] + \frac{n_{2\infty}}{n_{2\infty*}} \frac{\alpha_{k2}}{\tau_{2*}} [\zeta_2 - (1 - \chi_0) f_2(\chi_0)], \quad (7)$$

$$\tau_i = \left[v_{T_i} n_{i\infty} (\pi v^2 / 48)^{1/3} \right]^{-1} \quad (i = 1, 2); \quad z(t)|_{t=t_*} = 0, \quad (8)$$

где $v \equiv v(x)$ — объем, приходящийся на одну молекулу в капле.

Подразумеваем, что $z < 0$ при $t < t_*$ и $z > 0$ при $t > t_*$. Координата z движется по оси ρ со скоростью, равной скорости $\dot{\rho} \equiv d\rho/dt$ роста во времени линейного размера существенно закритической капли. Как видно из (7), эта скорость не зависит от ρ . Из (7), (8) следует, что координата z в текущий момент времени характеризует линейный размер капли, зародившейся в момент максимума метастабильности. Вместо переменной ρ введем переменную

$$x = z - \rho \quad (x \leq z). \quad (9)$$

Поскольку z и ρ растут с одинаковой скоростью, то каждой капле в течение всего ее роста с момента зарождения соответствует свое значение переменной x . Момент зарождения капли, характеризуемой значением x , обозначим через $t(x)$. Вместе с $t(x)$ функциями x будут и зависящие от времени величины.

Для одномерного распределения $p(\rho, t)$ можно получить выражение

$$p(\rho, t) = \frac{n_{1\infty} V_*}{n_{1\infty} V} \theta(z - x) f(x), \quad (10)$$

где $\theta(u)$ — тэта-функция ("ступенчатая" функция); функция $f(x)$ характеризует спектр размеров капель.

Обозначим через $f_s(\zeta_1, \zeta_2)$ не зависящее от ρ одномерное стационарное распределение капель при мгновенных значениях пересыщений ζ_1, ζ_2 . Распределение $f_s(\zeta_1, \zeta_2)$ имеет вид [6-8]

$$f_s(\zeta_1, \zeta_2) = K(\zeta_1, \zeta_2) \exp[-F(\zeta_1, \zeta_2)], \quad (11)$$

где зависимость предэкспоненциального множителя $K(\zeta_1, \zeta_2)$ от ζ_1 и ζ_2 степенная; $F(\zeta_1, \zeta_2)$ — выраженная в единицах $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана) работа образования критического зародыша при текущих значениях пересыщений ζ_1 и ζ_2 .

Можно показать, что

$$f(x) = f_s(\zeta_1(x), \zeta_2(x)), \quad (12)$$

где $\zeta_i(x)$ ($i = 1, 2$) — значение пересыщения ζ_i в момент времени $t(x)$ зарождения капли с данным x .

Обозначим через g_i ($i = 1, 2$) отнесенное к единице объема и взятое в единицах $n_{i\infty}$ количество сконденсированного ансамблем капель молекул i -го компонента. В отсутствие химических реакций в конденсирующейся системе выполняются законы сохранения количества молекул обоих компонентов

$$\Phi_i = \zeta_i + g_i \quad (i = 1, 2). \quad (13)$$

Определим параметры Γ_1, Γ_2 и Γ согласно

$$\Gamma_1 = \Phi_{1*} \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta} \right) \Big|_{\zeta_2} \Big|_{\zeta_1 = \Phi_{1*}, \zeta_2 = \Phi_{2*}}, \quad \Gamma_2 = -\Phi_{2*} \left(\frac{\partial F}{\partial \zeta_2} \right) \Big|_{\zeta_1} \Big|_{\zeta_1 = \Phi_{1*}, \zeta_2 = \Phi_{2*}}, \quad (14)$$

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \frac{1 - \chi_0}{\chi_0} \frac{\Phi_{1*}}{\Phi_{2*}} \frac{n_{1\infty}}{n_{2\infty}}, \quad (15)$$

где $F \equiv F(\zeta_1, \zeta_2)$.

В условиях применимости макроскопического описания конденсации выполняются оценки

$$\Gamma_i \gg 1 \quad (i = 1, 2), \quad \Gamma \gg 1. \quad (16)$$

Введем величины c_1 , c_2 и c в соответствии с

$$c_i = \frac{\Gamma_*}{\Phi_{i*}} \frac{d\Phi_i(x)}{dx} \Big|_{x=0} \quad (i = 1, 2), \quad c = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_*} c_1 + \frac{\Gamma_2}{\Gamma_*} c_2, \quad (17)$$

где $\Phi_i(x)$ ($i = 1, 2$) — значение идеального пересыщения Φ_i в момент $t(x)$ зарождения капли с данным x .

Дальше будет показана справедливость оценок

$$|\zeta_{i*} - \Phi_{i*}| / \Phi_{i*} \ll 1 \quad (i = 1, 2). \quad (18)$$

Учитывая, что на первой стадии двухкомпонентной конденсации с высокой точностью можно считать $n_{i\infty} = n_{i\infty*}$ ($i = 1, 2$), $V = V_*$ и $\chi_0 = \chi_{0*}$, а также, принимая во внимание (5), (10)–(19), получаем выражения

$$f(x) = f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \exp \left[cx - \frac{\Gamma_*}{\Phi_{1*}} g_1(x) \right], \quad (19)$$

$$g_1(z) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 \exp \left[cx - \frac{\Gamma}{\Phi_{1*}} g_1(x) \right], \quad (20)$$

$$g_2(z) = \frac{1 - \chi_{0*}}{\chi_{0*}} \frac{n_{1\infty*}}{n_{2\infty*}} g_1(z). \quad (21)$$

Соотношения (5)–(7), (10)–(13) совместно с (3), (19)–(21) образуют замкнутую систему уравнений двухкомпонентной конденсации. В этой системе, однако, фигурируют неизвестные параметры Φ_{1*} и Φ_{2*} . Для случая синхронного достижения максимума метастабильности (когда пересыщения ζ_1 и ζ_2 одновременно, в момент t_* , достигают своих максимумов) при продолжающемся росте идеальных пересыщений Φ_1 и Φ_2 получаем линейно независимые относительно Φ_{1*} и Φ_{2*} уравнения

$$g'_1(0) = \frac{\Phi_{1*}}{\Gamma_*} c_1, \quad g'_2(0) = \frac{\Phi_{2*}}{\Gamma_*} c_2 \quad (22)$$

(штрих означает производную), из которых с учетом (15), (17) вытекает уравнение

$$g'_1(0) = \frac{\Phi_{1*}}{\Gamma_*} c. \quad (23)$$

Соотношения (20), (23) образуют замкнутую систему уравнений для нахождения $g_1(z)$, $f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*})$. Для решения этой системы применим

итерационный метод, развитый в [10,11] при построении кинетической теории конденсации однокомпонентного пара в динамических условиях.

Построим первое приближение, отвечающее подстановке равенства $g_1(x) = 0$ в правую часть (20). В этом приближении накопление вещества каплями происходит заведомо быстрее, чем оно происходит в действительности. Имеем

$$g_1(z) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 e^{cx}, \quad (24)$$

$$g_1'(0) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \frac{6}{c^3},$$

а в силу (23) также и

$$f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) = \frac{\Phi_{1*}}{6\Gamma_* \chi_{0*}} c^4. \quad (25)$$

С учетом (25) и равенства

$$\int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 e^{cx} = \frac{6}{c^4} e^{cz} \quad (26)$$

из (24) следует

$$g_1(z) = \frac{\Phi_{1*}}{\Gamma_*} e^{cz}. \quad (27)$$

Предположим в дальнейшем выполненным естественное для двухкомпонентной конденсации условие

$$0.1 \lesssim \frac{1 - \chi_0}{\chi_0} \frac{n_{1tot}}{n_{2tot}} \lesssim 10. \quad (28)$$

Привлекая (13) при $x = 0$, равенства (27) и (21) позволяют получить соотношения

$$\zeta_{1*} = \Phi_{1*} \left[1 - \frac{1}{\Gamma_*} \right], \quad \zeta_{2*} = \Phi_{2*} \left[1 - \frac{1 - \chi_{0*}}{\chi_{0*}} \frac{\Phi_{1*}}{\Phi_{2*}} \frac{n_{1\infty*}}{n_{2\infty*}} \frac{1}{\Gamma_*} \right], \quad (29)$$

которые ввиду (15), (16), (28) обосновывают оценки (18) на первом шаге итерационной процедуры.

Построим второе приближение, отвечающее подстановке (27) в правую часть (20). В этом приближении накопление вещества каплями происходит медленнее, чем оно происходит в действительности. Имеем

$$g_1(z) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 \exp [cx - e^{cx}], \quad (30)$$

$$g'_1(0) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \frac{3b_2}{c^3}, \quad (31)$$

а в силу (23) также и

$$f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) = \frac{\Phi_{1*}}{3b_2 \Gamma_* \chi_{0*}} c^4, \quad (32)$$

где

$$b_q = \int_0^{\infty} d\xi \xi^q \exp[-\xi - e^{-\xi}] \quad (q = 0, 1, 2, \dots). \quad (33)$$

Численные расчеты [10,11] показывают, что

$$b_0 = 1 - 1/e = 0.632, \quad b_1 = 0.797, \quad b_2 = 1.78, \quad b_3 = 5.66. \quad (34)$$

Обозначая символом δ изменения величины при переходе от первого приближения ко второму, с учетом (3) можно установить

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Phi_{1*}}{\Phi_{1*}} &= \left(\frac{2}{b_2} - 1 \right) \frac{1}{\Gamma_1 + \frac{m_2}{m_1} \Gamma_2} = \frac{0.12}{\Gamma_1 + \frac{m_2}{m_1} \Gamma_2}, \\ \frac{\delta \Phi_{2*}}{\Phi_{2*}} &= \left(\frac{2}{b_2} - 1 \right) \frac{1}{\frac{m_1}{m_2} \Gamma_1 + \Gamma_2} = \frac{0.12}{\frac{m_1}{m_2} \Gamma_1 + \Gamma_2}. \end{aligned} \quad (35)$$

Подставляя (32) в (30) и используя (33), получим

$$g_1(z) = \frac{\Phi_{1*}}{3b_2 \Gamma_*} c^4 \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 \exp[cx - e^{cx}], \quad (36)$$

$$g_1(0) = \frac{b_3}{3b_2} \frac{\Phi_{1*}}{\Gamma_*}. \quad (37)$$

Привлекая (13) при $x = 0$, равенства (37) и (21) позволяют получить соотношения

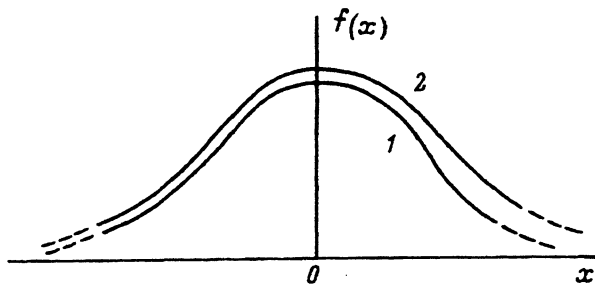
$$\zeta_{1*} = \Phi_{1*} \left[1 - \frac{b_3}{3b_2} \frac{1}{\Gamma_*} \right], \quad \zeta_{2*} = \Phi_{2*} \left[1 - \frac{1 - \chi_{0*} \Phi_{1*} n_{1\infty*} b_3}{\chi_{0*} \Phi_{2*} n_{2\infty*} 3b_2} \frac{1}{\Gamma_*} \right], \quad (38)$$

которые ввиду (15), (16), (28) и (33) обосновывают оценки (18) на втором шаге итерационной процедуры.

Помечая верхними индексами 0, 1, 2, ... величины, относящиеся к соответствующему приближению, сравним первое и второе приближения. Из (3) и (35) следует

$$\frac{\delta t_*}{t_*} = \left(\frac{2}{b_2} - 1 \right) \frac{1}{m_1 \Gamma_1 + m_2 \Gamma_2}, \quad (39)$$

благодаря более медленному накоплению вещества каплями во втором приближении момент $t_*^{(2)}$ стал чуть больше момента $t_*^{(1)}$ (исключаем из



Первое и второе приближения к спектру линейных размеров капель (при едином выборе начала оси z).

1 — первое приближение $f^{(1)}(x)$,
2 — второе приближение $f^{(2)}(x)$.

рассмотрения лишь весьма малые m_1 и m_2 , считая, что по крайней мере один из этих параметров больше 0.1). Увеличение продолжительности роста капель проясняет вытекающий из (27), (37) и (34) результат $g_1^{(2)}(0) > g_1^{(1)}(0)$.

Подставляя (25), (27) и соответственно (32), (36) в (19), найдем спектр размеров $f(x)$ в первом и втором приближениях

$$f^{(1)}(x) = \frac{\Phi_{1*}}{6\Gamma_*\chi_{0*}} c^4 \exp [cx - e^{cx}], \quad (40)$$

$$f^{(2)}(x) = \frac{\Phi_{1*}}{3b_2\Gamma_*\chi_{0*}} c^4 \exp \left\{ cx - \frac{c^4}{3b_2} \int_{-\infty}^x dx' (x - x')^3 \exp [cx' - e^{cx'}] \right\} \quad (41)$$

(ввиду (35), (16) считаем одинаковыми в первом и втором приближениях χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} и зависящие от них параметры Γ_* и c). Поведение $f^{(1)}(x)$ и $f^{(2)}(x)$ показано на рисунке.

Из (7), (8) и (39) с учетом (3) следует, что при переходе от первого приближения ко второму начало оси z сдвигается на

$$\delta z = \left(\frac{2}{b_2} - 1 \right) \frac{1}{c} = \frac{0.12}{c}. \quad (42)$$

Переходя в (27) и (40) к переменным z и x , соответствующим второму приближению, и учитывая (26), получим

$$g_1^{(1)}(z) = \frac{\Phi_{1*}}{3b_2\Gamma_*} c^4 \int_{-\infty}^z dx (z - x)^3 e^{cx}, \quad (43)$$

$$f^{(1)}(x) = \frac{\Phi_{1*}}{3b_2\Gamma_*\chi_{0*}} c^4 \exp \left[cx - \frac{c^4}{3b_2} \int_{-\infty}^x dx' (x - x')^3 e^{cx'} \right]. \quad (44)$$

Сравнивая (36) и (41) соответственно с (43) и (44), заключаем, что $g_1^{(2)}(z) < g_1^{(1)}(z)$ и $f^{(2)}(x) > f^{(1)}(x)$. Эти неравенства остались бы верны

и при использовании переменных z , x , соответствующих произвольно-
му, но единому выбору начала оси z . При едином выборе оси справед-
ливы также оценки

$$g_1^{(2)}(z) < g_1(z) < g_1^{(1)}(z), \quad (45)$$

$$f^{(2)}(x) > f(x) > f^{(1)}(x), \quad (46)$$

где $g_1(z)$ и $f(x)$ отвечают строгому решению системы уравнений (20),
(23).

Величина $1/c$ характеризует масштаб, задающий ширину суще-
ственной части спектра. Поэтому в силу (42) нарушениями мажори-
рующих оценок (45), (46), вносимыми сдвигом t_* на δt_* в условии (8),
можно пренебречь и считать, что оценка (46) справедлива и тогда, ко-
гда функции $f^{(1)}(x)$ и $f^{(2)}(x)$ даются равенствами (40) и (41). В таком
смысле и будем понимать данные функции ниже. Определим левую и
правую полуширины спектра Δ_-x и Δ_+x как

$$f(-\Delta_-x) = \frac{f(0)}{e}, \quad f(\Delta_+x) = \frac{f(0)}{e}. \quad (47)$$

В интервале $-\Delta_-x < x < \Delta_+x$ заключена относительно существе-
нная часть спектра. В первом приближении, согласно (40), имеем

$$\Delta_-x = \frac{1.84}{c}, \quad \Delta_+x = \frac{1.15}{c}. \quad (48)$$

С помощью (40), (41) и (48) можно получить ^[10,11] соотношения

$$\begin{aligned} \frac{f^{(2)}(x) - f^{(1)}(x)}{f^{(1)}(x)} &= \frac{2}{b_2} - 1 = 0.12 \quad (-cx \gg 1), \\ \frac{f^{(2)}(0) - f^{(1)}(0)}{f^{(1)}(0)} &= \frac{2}{b_2} \exp\left(1 - \frac{b_3}{3b_2}\right) - 1 = 0.059; \\ \frac{f^{(2)}(\Delta_+x) - f^{(1)}(\Delta_+x)}{f^{(1)}(\Delta_+x)} &= 0.30 \end{aligned} \quad (49)$$

и оценку

$$\frac{f^{(2)}(x)}{f^{(2)}(0)} < \exp\left[-\frac{b_1}{b_2}c^2x^2 - \frac{b_0}{3b_2}c^3x^3\right] \quad (x > 0), \quad (50)$$

анализ которых позволяет заключить, что уже первое приближение к
спектру, даваемое выражением (40), является весьма точным. Этим
приближением и ограничимся в дальнейшем.

Наиболее доступной для экспериментального определения характе-
ристикой двухкомпонентной конденсации является образующееся по-
сле окончания первой стадии полное количество капель N в единице
объема. Это количество, согласно (5), (9) и (10), линейно зависит от
спектра размеров капель посредством интегральной величины

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x). \quad (51)$$

Следовательно, точность нахождения величины I имеет особо важное значение. Чтобы оценить точность нахождения величины I , изложенную выше итерационную процедуру слегка изменим, считая χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} и $f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*})$ (а с ними Γ_* и c) одинаковыми для всех итераций, т.е. определяемыми подстановкой последней из используемых итераций в условия (22), (23). При выбранных единым образом χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} и $f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*})$ можно уже с гарантией утверждать, что правая часть уравнения (20) тем больше, чем меньше функция $g_1(x)$ в его правой части. Это свойство дает возможность построить итерации $g_1^{(j)}$ ($j = 0, 1, \dots$), которые приближаются монотонно снизу и сверху к истинному решению уравнения (20) с выбранными χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} и $f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*})$. Это свойство гарантирует и единственность истинного решения.

Возьмем, как и прежде, в качестве нулевой итерации $g_1^{(0)} = 0$. Такой выбор заведомо обеспечит $g_1 > g_1^{(0)}$, где g_1 — истинное решение уравнения (20). Каждая следующая итерация находится путем подстановки в правую часть (20) предыдущей итерации

$$g_1^{(j+1)}(z) = \chi_{0*} f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 \exp \left[cx - \frac{\Gamma_*}{\Phi_{1*}} g_1^{(j)}(x) \right] \\ (j = 0, 1, \dots). \quad (52)$$

Используя указанное свойство правой части (20) и принимая во внимание очевидные неравенства $g_1 > g_1^{(0)}$ и $g_1^{(2)} > g_1^{(0)}$, заключаем

$$g_1 < g_1^{(1)}, \quad g_1 > g_1^{(2)}, \quad g_1 < g_1^{(3)}, \dots, \quad (53)$$

$$g_1^{(3)} < g_1^{(1)}, \quad g_1^{(4)} > g_1^{(2)}, \quad g_1^{(5)} < g_1^{(3)}, \dots, \quad (54)$$

где учтено, что нахождение правой части (20) с помощью истинного решения g_1 приводит к самому же решению g_1 .

Согласно (53) и (54), итерации $g_1^{(1)}$, $g_1^{(3)}$, ... нечетного порядка монотонно приближаются к g_1 сверху, а итерации $g_1^{(2)}$, $g_1^{(4)}$, ... четного порядка монотонно приближаются к g_1 снизу. Таким образом, соседние итерации все более высоких порядков все жестче зажимают истинное решение уравнения (20).

Для итераций к спектру $f^{(l)}(x)$ ($l = 1, 2, \dots$), даваемых правой частью (19) при замене в ней $g_1(x)$ на $g_1^{(l)}(x)$

$$f^{(l)}(x) = f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*}) \exp \left[cx - \frac{\Gamma_*}{\Phi_{1*}} g_1^{(l)}(x) \right] \quad (l = 1, 2, \dots), \quad (55)$$

имеем в соответствии с (53), (54)

$$f > f^{(1)}, \quad f < f^{(2)}, \quad f > f^{(3)}, \dots, \quad (56)$$

$$f^{(3)} > f^{(1)}, \quad f^{(4)} < f^{(2)}, \quad f^{(5)} > f^{(3)}, \dots \quad (57)$$

Очевидно, что аналогичные неравенства имеют место и для итераций к интегральной характеристике спектра $I^{(l)}$ ($l = 1, 2, \dots$), даваемых правой частью (51) при замене в ней $f(x)$ на $f^{(l)}(x)$,

$$I > I^{(1)}, \quad I < I^{(2)}, \quad I > I^{(3)}, \dots, \quad (58)$$

$$I^{(3)} > I^{(1)}, \quad I^{(4)} < I^{(2)}, \quad I^{(5)} > I^{(3)}, \dots. \quad (59)$$

Построим итерации по описанному способу. Вводя величину

$$h = \frac{6\Gamma_*\chi_{0*}}{\Phi_{1*}c^3} \quad (60)$$

и для краткости обозначая $f_s(\Phi_{1*}, \Phi_{2*})$ через f_{s*} , имеем в первом приближении

$$g_1^{(1)}(z) = \frac{\Phi_{1*}h}{\Gamma_*c} f_{s*} e^{cx}, \quad (61)$$

$$f^{(1)}(x) = f_{s*} \exp \left[cx - \frac{h}{c} f_{s*} e^{cx} \right], \quad (62)$$

$$I^{(1)} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp(\xi - e^\xi) = \frac{1}{h}. \quad (63)$$

Во втором приближении получим

$$g_1^{(2)}(x) = \chi_{0*} f_{s*} \int_{-\infty}^z dx (z-x)^3 \exp \left[cx - \frac{h}{c} f_{s*} e^{cx} \right], \quad (64)$$

$$f^{(2)}(x) = f_{s*} \exp \left[cx - \frac{hc^3}{6} f_{s*} \cdot \int_{-\infty}^x dx' (x-x')^3 \exp \left(cx' - \frac{h}{c} f_{s*} e^{cx'} \right) \right], \quad (65)$$

$$I^{(2)} = \frac{\Psi}{h}, \quad (66)$$

где

$$\xi = cx + \ln \left(\frac{h}{c} f_{s*} \right), \quad (67)$$

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp \left\{ \xi - \frac{1}{6} \int_{-\infty}^{\xi} d\xi' (\xi - \xi')^3 \exp(\xi' - e^{\xi'}) \right\} = 1.15. \quad (68)$$

На первом шаге итерационной процедуры (обрываемом на первой итерации) нахождение f_{s*} из условия (23) осуществляется с помощью (61). Это приводит к прежним формулам (25), (27), (40). На втором шаге итерационной процедуры (обрываемом на второй итерации) для

нахождения f_{s*} из условия (23) используется уже (64). При этом и в первой, и во второй итерациях наблюдается небольшое отличие от прежних результатов. В соответствии с (63), (66) и (68) справедливо

$$\frac{I^{(2)} - I^{(1)}}{I^{(1)}} = \Psi - 1 = 0.15. \quad (69)$$

Принимая во внимание (58), можем написать

$$I^{(2)} > I > I^{(1)}, \quad (70)$$

где I отвечает истинному решению уравнения (20) (с теми же χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} и f_{s*}).

Соотношения (69), (70) гарантируют соблюдение неравенства

$$\frac{I - I^{(1)}}{I^{(1)}} < \Psi - 1 = 0.15, \quad (71)$$

которое позволяет заключить, что выражение (63) аппроксимирует интегральную характеристику I с относительной погрешностью, меньшей, чем 0.15.

Учитывая явный вид $[1,3-5,9]$ зависимости работы образования F критического зародыша от пересыщений ζ_1 и ζ_2 , из соотношений (60), (14), (15) и (17) следует, что стоящая в правой части (63) величина $1/h$ является сравнительно плавной функцией от χ_{0*} , Φ_{1*} , Φ_{2*} . Поэтому практически точное вычисление величины $1/h$ достигается уже на первом шаге итерационной процедуры. На первом шаге, следовательно, уже и находим интегральную характеристику I , а значит, и количество капель N с относительной погрешностью, меньшей, чем 0.15.

В заключение отметим, что, опираясь на методы $[10,11]$, можно исследовать также случай несинхронного достижения максимума метастабильности смеси паров при продолжающемся росте идеальных пересыщений отдельных компонентов.

Список литературы

- [1] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 6. P. 840-848.
- [2] Stauffer D. // J. Aerosol Sci. 1976. Vol. 7. N 4. P. 319-333.
- [3] Melikhov A.A., Kurasov V.B., Djikaev Yu.Sh., Kuni F.M. Preprint Inst. Theor. Phys. Acad. Sci. Ukr. SSR. N ITP-89-77E. Kiev, 1989.
- [4] Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Кунь Ф.М. // Хим. физ. 1990. Т. 9. № 12. С. 1713-1722.
- [5] Мелихов А.А., Курасов В.Б., Джикаев Ю.Ш., Кунь Ф.М. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 27-34.
- [6] Джикаев Ю.Ш. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 7. С. 60-68.
- [7] Джикаев Ю.Ш. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 7. С. 69-78.
- [8] Мелихов А.А., Кабисов Р.С. // Хим. физ. 1992. Т. 11. № 10. С. 1437-1448.
- [9] Курасов В.Б. / Деп. в ВИНТИ 1.08.90. № 4439-B90. 44 с.
- [10] Kuni F.M. Preprint Inst. Theor. Phys. Acad. Sci. Ukr. SSR. N ITP-84-179E. Kiev, 1984.
- [11] Проблемы теоретической физики / Под ред. Ю.Н. Демкова и др. Вып. 3. Л., 1988. С. 192-236.