

01; 03

© 1991 г.

КИНЕТИКА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ НУКЛЕАЦИИ

А. А. Мелихов, В. Б. Курасов, Ю. Ш. Джикаев, Ф. М. Куни

Найден нормировочный множитель равновесного распределения зародышей с учетом того, что образование зародыша происходит в действительности не в каком-то заданном месте объема смеси паров, а на одной из ее молекул, которая и является центром образования зародыша. Введены имеющие ясный физический смысл переменные описания зародыша в окрестности седловой точки, которые позволяют диагонализировать работу образования зародыша в этой окрестности. На основе метода полного разделения переменных в двухмерной кинетической теории фазовых переходов первого рода достигнуто сведение задачи о кинетике двухкомпонентной нуклеации к задаче о кинетике однокомпонентной нуклеации. Найден время установления стационарного состояния двухкомпонентных зародышей, и распределение зародышей в этом состоянии. Найдена скорость двухкомпонентной нуклеации. Разработанный подход к кинетике двухкомпонентной нуклеации применим к любому из возможных каналов нуклеации.

Введение

Двухкомпонентная нуклеация — образование зародышей жидкого раствора двух веществ в метастабильной смеси паров этих веществ (неизотермическими эффектами нуклеации пренебрегаем) может носить многоканальный характер. Поскольку в каждом из каналов зародыши преодолевают [1] только один перевал активационного барьера, то в добарьерной (докритической) области распределение зародышей имеет вид равновесного распределения Гиббса, в показателе экспоненты которого стоит взятая со знаком минус работа образования зародыша F (здесь и далее все энергетические величины выражаем в единицах тепловой энергии среды).

Для нахождения нормировочного множителя равновесного распределения, следуя [1], распространим идеи о рассмотрении гомогенной нуклеации как гетерогенной [2] на двухкомпонентную нуклеацию. Относя все рассуждения к единице объема системы и опираясь на [1], получим следующее выражение для равновесного распределения зародышей $f_e(v_1, v_2)$ по переменным v_1, v_2 , (v_1 и v_2 — числа молекул первого и второго компонентов в зародыше):

$$f_e(v_1, v_2) = (1/v(\chi)) \exp(-F), \quad (1)$$

где $\chi \equiv v_1/(v_1+v_2)$ — концентрация раствора в зародыше; $v(\chi)$ — объем зародыша на одну его молекулу (подробнее см. [1]).

В окрестности седловой точки величина $v(\chi)$ практически совпадает с $v_c \equiv v(\chi_c)$ (индексом c помечаем все величины, соответствующие седловой точке). Нормировочный множитель равновесного распределения $f_e(v_1, v_2)$, согласно (1), в $[(n_1+n_2)v_c]^{-1}$ раз больше принятого в [3, 4] нормировочного множителя (n_1 и n_2 — плотности числа молекул первого и второго компонентов смеси паров).

Кинетическое уравнение нуклеации [1, 3] имеет вид

$$\partial_t f(v_1, v_2, t) = \left\{ W_1 \partial_{v_1} \left[\partial_{v_1} + \left(\frac{\partial F}{\partial v_1} \right) \right] + W_2 \partial_{v_2} \left(\frac{\partial F}{\partial v_2} \right) \right\} f(v_1, v_2, t). \quad (2)$$

Приняты сокращенные обозначения $\partial_t = \partial/\partial t$ и т. д. для операторов дифференцирования; подразумевается, что операторы действуют на все выражение

справа от них; t — момент времени; $f(v_1, v_2, t)$ — распределение зародышей по v_1 и v_2 в момент времени t . Коэффициенты W_1 и W_2 представляют числа молекул первого и второго компонентов смеси паров, которые критический зародыш поглощает за единицу времени. В режиме свободномолекулярного обмена, который и реализуется при малых размерах критического зародыша, W_1 и W_2 даются газокинетическими выражениями

$$W_1 = \frac{1}{4} \alpha_{k1} v_{T1} S_c n_1, \quad W_2 = \frac{1}{4} \alpha_{k2} v_{T2} S_c n_2. \quad (3)$$

Здесь α_{ki} и v_{Ti} ($i=1, 2$) — коэффициент конденсации и тепловая скорость молекулы i -го компонента, S_c — площадь поверхности критического зародыша. Работа образования в окрестности седловой точки аппроксимируется билинейной формой

$$F = F_c + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v_1^2} \right)_c (v_1 - v_{1c})^2 + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v_1 \partial v_2} \right)_c (v_1 - v_{1c})(v_2 - v_{2c}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v_2^2} \right)_c (v_2 - v_{2c})^2. \quad (4)$$

То, что в уравнении (2) поглощательные способности W_1 и W_2 относятся к критическому зародышу и пренебрегается производными третьего и более высокого порядков, а производные $\partial F / \partial v_1$ и $\partial F / \partial v_2$ аппроксимируются линейными суперпозициями отклонений $v_1 - v_{1c}$ и $v_2 - v_{2c}$, отвечает точности, с которой и можно ругаться за уравнение (2) в окрестности седловой точки. Эта точность соответствует приближению Фоккера—Планка [5], хорошо соблюдающемуся и обычно применяемому в кинетике фазовых переходов первого рода [6].

Далее мы будем интересоваться окрестностью седловой точки. При многоканальном характере нуклеации наши рассуждения будут относиться к любому из каналов.

Каноническая форма кинетического уравнения нуклеации

Равновесное распределение зародышей используется для формулировки граничных условий к кинетическому уравнению, однако переменные v_1, v_2 не разделяются ни в равновесном распределении, ни в кинетическом уравнении. Нашей глобальной задачей будет разделение переменных и в кинетическом уравнении, и в равновесном распределении. Вначале перейдем к переменным, которые разделяются в равновесном распределении, но не разделяются в кинетическом уравнении. Определим их как

$$x = c_{11}(v_1 - v_{1c}) + c_{12}(v_2 - v_{2c}), \quad y = c_{21}(v_1 - v_{1c}) + c_{22}(v_2 - v_{2c}), \quad (5)$$

где

$$c_{11} = \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_c \right]^{1/2} \left(\frac{\partial x}{\partial v_1} \right)_c, \quad c_{12} = \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_c \right]^{1/2} \left(\frac{\partial x}{\partial v_2} \right)_c, \\ c_{21} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_c \right]^{1/2} \left(\frac{\partial y}{\partial v_1} \right)_c, \quad c_{22} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_c \right]^{1/2} \left(\frac{\partial y}{\partial v_2} \right)_c, \quad (6)$$

$$x = (S\gamma)^{3/2} = 6\pi^{1/2} (v_1 + v_2) \gamma^{3/2} v(\chi), \quad (7)$$

$$F = x^{3/2} - B(\chi)x, \quad B(\chi) = [\chi b_1 + (1 - \chi)b_2] [6\pi^{1/2} \gamma^{3/2} v(\chi)], \quad (8)$$

$$b_1 = \ln(n_1/n_{1\infty}^{(1)}) - \ln[\chi f_1(\chi)], \quad b_2 = \ln(n_2/n_{2\infty}^{(2)}) - \ln[(1 - \chi)f_2(\chi)], \quad (9)$$

γ — поверхностное натяжение зародыша в единицах тепловой энергии среды $n_{1\infty}^{(1)}$ и $n_{2\infty}^{(2)}$ — плотности числа молекул в чистых парах первого и второго компонентов, которые находятся в равновесии с чистыми жидкостями; $f_1(\chi)$ и $f_2(\chi)$ — коэффициенты активности первого и второго компонентов в растворе с концентрацией χ .

Билинейная форма (4) для F в переменных x, y примет вид

$$F = F_c - x^2 + y^2. \quad (10)$$

Распределение зародышей по переменным x и y в момент времени t обозначим через $n(x, y, t)$. Очевидно, что

$$n(x, y, t) = v_c C f(v_1, v_2, t),$$

$$C = \left\{ 6\pi^{1/2} \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right)_c \right]^{1/2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \chi^2} \right)_c \right]^{1/2} \frac{\gamma^{3/2}}{v_{1c} + v_{2c}} v_c^2 \right\}^{-1}. \quad (11)$$

Для равновесного распределения зародышей $n_e(x, y)$ по x, y имеем выражение

$$n_e(x, y) = C e^{-F c e^{x^2} e^{-y^2}}, \quad (12)$$

где учтено, что в окрестности седловой точки можно заменить $v(\chi)$ на v_c .

Таким образом, в равновесном распределении переменные x и y разделились. Это позволило опознать, что одна из них (x) неустойчивая, а другая (y) устойчивая.

Перейдем к переменным x и y в кинетическом уравнении (2). Учитывая (5), (10), (11), получим уравнение

$$\partial_t n(x, y, t) = a \{ \partial_x (\partial_x - 2x) - \varepsilon^{-1} [\partial_x (\partial_y + 2y) + \partial_y (\partial_x - 2x)] + \varepsilon^{-2} (1 + p) \partial_y (\partial_y + 2y) \} n(x, y, t), \quad (13)$$

где положительные параметры a и p и вещественный параметр ε определяются равенствами

$$a = W_1 c_{11}^2 + W_2 c_{12}^2, \quad \varepsilon = -(W_1 c_{11}^2 + W_2 c_{11}^2) / (W_1 c_{11} c_{21} + W_2 c_{12} c_{22}),$$

$$p = W_1 W_2 (c_{11} c_{22} - c_{12} c_{21})^2 / (W_1 c_{11} c_{21} + W_2 c_{12} c_{22})^2. \quad (14)$$

Двумерное кинетическое уравнение нуклеации (13) имеет каноническую форму уравнения Фоккера—Планка. Коэффициенты при вторых производных в кинетическом уравнении образуют недиагональную матрицу коэффициентов диффузии

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} a & -a\varepsilon^{-1} \\ -a\varepsilon^{-1} & a\varepsilon^{-2}(1+p) \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Симметричность матрицы \hat{A} есть следствие принципа взаимности Онзагера. Из $a > 0$, $p > 0$ и $\text{Im } \varepsilon = 0$ следует, что матрица \hat{A} положительно определена.

Кинетическое уравнение (13) можно представить как двумерное уравнение неразрывности

$$\partial_t n(x, y, t) = -\partial_x j_x - \partial_y j_y, \quad (16)$$

где j_x и j_y — потоки зародышей вдоль осей x и y . Равновесное распределение обращает в нуль эти потоки.

Приведем теперь матрицу коэффициентов диффузии к диагональному виду при сохранении диагональности выражения (10), что обеспечит полное разделение переменных и в равновесном распределении, и в кинетическом уравнении. При этом будем опираться на работы [1, 7, 8].

Метод полного разделения переменных

Идея метода состоит в применении преобразования Лоренца, поскольку оно оставляет инвариантной разность квадратов переменных. Преобразование Лоренца имеет вид

$$\xi = (1 - \alpha^2)^{-1/2} (x + \alpha y), \quad \eta = (1 - \alpha^2)^{-1/2} (y + \alpha x), \quad (17)$$

где ξ, η — преобразованные переменные; α — параметр преобразования, ограниченный условием $-1 < \alpha < 1$.

Переходя в (10), (12) и (13) от x, y к ξ, η и замечая, что благодаря равенству единице якобиана преобразования (17) справедливо

$$n(x, y, t) = n(\xi, \eta, t), \quad (18)$$

получим

$$F = F_0 - \xi^2 + \eta^2, \quad (19)$$

$$n_0(\xi, \eta) = C e^{-F_0} e^{\xi^2} e^{-\eta^2}, \quad (20)$$

$$\partial_t n(\xi, \eta, t) = a \varepsilon^{-2} (1 - \alpha^2)^{-1} \{ [(\varepsilon - \alpha)^2 + \alpha^2 p] \partial_{\xi} (\partial_{\xi} - 2\xi) - [(\varepsilon - \alpha)(1 - \varepsilon\alpha) - \alpha p] \times \\ \times [\partial_{\xi} (\partial_{\eta} + 2\eta) + \partial_{\eta} (\partial_{\xi} - 2\xi)] + [(1 - \varepsilon\alpha)^2 + p] \partial_{\eta} (\partial_{\eta} + 2\eta) \} n(\xi, \eta, t). \quad (21)$$

Определим параметр преобразования α из равенства

$$(\varepsilon - \alpha)(1 - \varepsilon\alpha) = \alpha p, \quad (22)$$

обеспечивающего обращение в нуль коэффициента при перекрестном члене в уравнении (21). Оба корня в уравнении (22) вещественны. Выберем корень

$$\alpha = (1/2\varepsilon) \{ \varepsilon^2 + 1 + p - [(\varepsilon^2 + 1 + p)^2 - 4\varepsilon^2]^{1/2} \}, \quad (23)$$

удовлетворяющий ограничению $-1 < \alpha < 1$.

Используя (22), сведем (21) к

$$\partial_t n(\xi, \eta, t) = A \left[\partial_{\xi} (\partial_{\xi} - 2\xi) + \frac{(1 - \varepsilon\alpha)^2}{\varepsilon^2 p} \partial_{\eta} (\partial_{\eta} + 2\eta) \right] n(\xi, \eta, t), \quad (24)$$

где

$$A = a(1 - \alpha/\varepsilon) = (a/2\varepsilon^2) \{ \varepsilon^2 - 1 - p + [(\varepsilon^2 + 1 + p)^2 - 4\varepsilon^2]^{1/2} \}. \quad (25)$$

Очевидно, $A > 0$ (значение $A = 0$ достигается лишь в пределе $p = 0$, когда $\alpha = \varepsilon$ при $|\varepsilon| < 1$ и $\alpha = 1/\varepsilon$ при $|\varepsilon| > 1$).

Из (19) видно, что равенства $\xi = 0$ и $\eta = 0$ определяют линии «водораздела» и «водослива» активационного барьера двухкомпонентной нуклеации в переменных ξ (неустойчивая) и η (устойчивая). Соответственно к уравнению (24) ставятся граничные условия ступенчатого типа

$$\frac{n(\xi, \eta, t)}{n_0(\xi, \eta)} \simeq \begin{cases} 1 & (\xi \leq -1), \\ 0 & (\xi \geq 1). \end{cases} \quad (26)$$

Значения устойчивой переменной η здесь произвольны.

Сведение двумерной теории к одномерной

Перепишав (20) как

$$n_0(\xi, \eta) = \pi^{-1/2} \rho_0(\xi) e^{-\eta^2}, \quad \rho_0(\xi) = C \pi^{-1/2} e^{-F_0} e^{\xi^2}, \quad (27)$$

убеждаемся, что решение (24) с граничными условиями (26) есть

$$n(\xi, \eta, t) = \pi^{-1/2} \rho(\xi, t) e^{-\eta^2}, \quad (28)$$

в котором функция $\rho(\xi, t)$ развивается по одномерному кинетическому уравнению

$$\partial_t \rho(\xi, t) = A \partial_{\xi} (\partial_{\xi} - 2\xi) \rho(\xi, t) \quad (29)$$

и подчиняется граничным условиям

$$\frac{\rho(\xi, t)}{\rho_0(\xi)} \simeq \begin{cases} 1 & (\xi \leq -1), \\ 0 & (\xi \geq 1). \end{cases} \quad (30)$$

Разумеется, при замене требований $\xi \leq -1$ и $\xi \geq 1$ на $\xi \rightarrow -\infty$ и $\xi \rightarrow \infty$ следует в (26) и (30) заменить приближенное равенство на строгое.

Распределение (28) имеет гауссовский вид зависимости от η , который гарантирует стремление распределения к нулю при удалении от области $\eta^2 < \xi^2$ и обеспечивает соблюдение равенства

$$\rho(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\eta n(\xi, \eta, t), \quad (31)$$

показывающего, что $\rho(\xi, t)$ есть распределение зародышей по неустойчивой переменной ξ .

Представив уравнение (24) в форме двумерного уравнения неразрывности

$$\partial_t n(\xi, \eta, t) = -\partial_\xi j_\xi - \partial_\eta j_\eta, \quad (32)$$

где j_ξ и j_η — потоки зародышей вдоль осей ξ и η , видим, что распределение (28) обращает в нуль поток j_η . В переменных ξ, η , таким образом, двумерный поток зародышей направлен вдоль оси ξ .

Уравнение (29) равносильно

$$\partial_t \rho(\xi, t) = -\partial_\xi J_\xi, \quad J_\xi = -A(\partial_\xi - 2\xi)\rho(\xi, t), \quad (33)$$

где $J_\xi = J_\xi(\xi, t)$ — проинтегрированный по устойчивой переменной одномерный поток зародышей вдоль оси ξ .

Привлекая результаты одномерной теории, получим

$$\partial_\xi - 2\xi \simeq -2\xi \quad (\xi \geq 1), \quad \partial_\xi \sim \xi \sim 1 \quad (\xi \leq 1). \quad (34)$$

Из (33) и (34) имеем

$$J_\xi \simeq \dot{\xi} \rho(\xi, t), \quad \dot{\xi} = 2A\xi \quad (\xi \geq 1), \quad (35)$$

где $\dot{\xi}$ — скорость регулярного роста во времени неустойчивой характеристики ξ отдельного зародыша.

Флуктуационное формирование зародышей завершается, следовательно, в области $|\xi| \leq 1$ переменных ξ и η .

Для характерного времени t_n изменения распределения зародышей в околокритической области $|\xi| \leq 1$ имеем из (28), (29) и (34) оценку

$$t_n \sim A^{-1}. \quad (36)$$

При соблюдении граничных условий (30) за время t_n происходит и установление финального, стационарного, состояния зародышей во всей околокритической области $|\xi| \leq 1$.

Наконец, из (30) и (33) имеем в финальном стационарном состоянии, в котором J_ξ не зависит от ξ (и от t),

$$(J_\xi)_s = \pi^{-1/2} A \rho_s(\xi) |_{\xi=0}, \quad \rho_s(\xi) = \pi^{-1/2} \rho_s(\xi) \int_{\xi}^{\infty} d\xi' e^{-\xi'^2}. \quad (37)$$

Стационарные значения помечаем индексом s .

Инвариантность к выбору неустойчивой переменной

Положим

$$\sigma = (1 - \alpha^2)^{1/2}. \quad (38)$$

Очевидно, $0 < \sigma \leq 1$.

Согласно (17), (18), (28), имеем для $n(x, y, t)$

$$n(x, y, t) = \pi^{-1/2} \rho\left(\frac{x + \alpha y}{\sigma}, t\right) \exp\left[-\left(\frac{y + \alpha x}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (39)$$

Распределение (39) является решением (24) с граничными условиями

$$\frac{n(x, y, t)}{n_s(x, y)} = \begin{cases} 1 & (x \rightarrow -\infty), \\ 0 & (x \rightarrow \infty), \end{cases} \quad (40)$$

стремящимся экспоненциально к нулю при $y \rightarrow \pm\infty$. Очевидно, равенство

$$g(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dyn(x, y, t) \quad (41)$$

определяет одномерное распределение зародышей $g(x, t)$ по x . Подставляя (39) в (41) и учитывая (38), получим

$$g(x, t) = \frac{\sigma}{\pi^{1/2}|\alpha|} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left[-\left(\frac{\xi - \sigma x}{\alpha}\right)^2\right] \rho(\xi, t). \quad (42)$$

Переписав (42) в виде

$$n_e(x, y) = \pi^{-1/2} g_e(x) e^{-y^2}, \quad g_e(x) = C \pi^{1/2} e^{-F\sigma e x^2}, \quad (43)$$

закключаем из (27), (28), (42) и (43) с учетом (38)

$$\frac{g(x, t)}{g_e(x)} = \begin{cases} 1 & (x \rightarrow -\infty), \\ 0 & (x \rightarrow \infty). \end{cases} \quad (44)$$

Продифференцировав (42) с помощью (33) по t , имеем

$$\partial_t g(x, t) = -\frac{\sigma}{\pi^{1/2}|\alpha|} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left[-\left(\frac{\xi - \sigma x}{\alpha}\right)^2\right] \partial_\xi J_\xi. \quad (45)$$

Проинтегрируем (45) по частям, учитывая равенство нулю внеинтегральных членов. Замечая, что в применении к экспоненте оператор ∂_ξ равносильен оператору $-\sigma^{-1}\partial_x$, который можно вынести за знак интеграла, получим

$$\partial_t g(x, t) = -\partial_x J_x, \quad J_x = \frac{1}{\pi^{1/2}|\alpha|} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left[-\left(\frac{\xi - \sigma x}{\alpha}\right)^2\right] J_\xi, \quad (46)$$

где $J_x \equiv J_x(x, t)$ — проинтегрированный по устойчивой переменной одномерный поток зародышей вдоль оси x .

Подставим (33) в (46) и снова проинтегрируем по частям, учитывая равенство нулю внеинтегральных членов. Замечая, что в применении к экспоненте оператор $\partial_\xi + 2\xi$ равносильен, согласно (38), оператору $-\sigma(\partial_x - 2x)$, который можно вынести за знак интеграла, учитывая (42), получим

$$J_x = -A(\partial_x - 2x)g(x, t). \quad (47)$$

Среднее значение $\bar{y}(x)$ устойчивой переменной y определяется как

$$\bar{y}(x, t) = \frac{1}{g(x, t)} \int_{-\infty}^{\infty} dy dyn(x, y, t). \quad (48)$$

Подставляя (39) в (48) и учитывая (38), имеем

$$\bar{y}(x, t) = \frac{\sigma^2}{\pi^{1/2}|\alpha|g(x, t)} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi (\xi - \sigma^{-1}x) \exp\left[-\left(\frac{\xi - \sigma x}{\alpha}\right)^2\right] \rho(\xi, t). \quad (49)$$

Замечая, что умножение экспоненты в (49) на $\xi - \sigma^{-1}x$ равносильно применению к ней оператора $(\alpha^2/2\sigma)(\partial_x - 2x)$, который опять можно вынести за знак интеграла, учитывая при этом (41) и (47), получим

$$\bar{y}(x, t) = -\frac{\alpha}{2Ag(x, t)} J_x. \quad (50)$$

Вводимые обратным преобразованием

$$x = \sigma^{-1}(\xi - \alpha\eta), \quad y = \sigma^{-1}(\eta - \alpha\xi) \quad (51)$$

переменные x , y и определяемую с помощью (38) постоянную σ можно отнести к произвольному значению α , ограниченному лишь условием $-1 < \alpha < 1$. Формулы (51) дают наиболее общее совместимое с диагональностью выражения (10) определение неустойчивой x и устойчивой y характеристик зародыша. Соотношения (43), (44), (46) и (47) утверждают инвариантность теории к выбору неустойчивой характеристики зародыша.

В стационарном состоянии на основании (27), (37)–(39) и (43) имеем

$$n_s(x, y) = \pi^{-1/2} n_s(x, y) \int_{\frac{x+\alpha y}{\sigma}}^{\infty} d\xi' e^{-\xi'^2}. \quad (52)$$

Переходя в выражении (52) с помощью преобразования сдвига к интегрированию по переменной, лежащей в пределах от 0 до ∞ , интегрируя это выражение в согласии с (41) по y от $-\infty$ до ∞ и учитывая (38) и (43), получим

$$g_s(x) = \pi^{-1/2} g_s(x) \int_x^{\infty} dx' e^{-x'^2}. \quad (53)$$

Сравнивая (53) и (37), видим, что наряду с равновесными распределениями $g_s(x)$ и $\rho_s(\xi)$ одинаково зависят от неустойчивой переменной также и стационарные распределения $g_s(x)$ и $\rho_s(\xi)$. Из (33), (47), (50) при этом следует

$$(J_x)_s = (J_\xi)_s, \quad \bar{y}_s(x) = -\frac{\alpha}{2A g_s(x)} (J_\xi)_s. \quad (54)$$

Поскольку $A > 0$, а ввиду (37) и $(J_\xi)_s > 0$, то знак $\bar{y}_s(x)$ противоположен знаку α , а значит, и знаку ϵ .

Формулировка основных результатов и численные расчеты

Определяемый формулой (33) одномерный поток $(J_\xi)_s$ определяет вместе с тем и стационарную скорость всей двухкомпонентной нуклеации. Полагая для краткости $(J_\xi)_s = J_s$ и учитывая (27), (43), представим (33), (53), (54) так:

$$J_s = A C e^{-F\epsilon}, \quad (55)$$

$$g_s(x) = C e^{-F\epsilon} e^{x^2} \int_x^{\infty} dx' e^{-x'^2}, \quad (56)$$

$$\bar{y}_s(x) = -\alpha e^{-x^2} / 2 \int_x^{\infty} dx' e^{-x'^2}. \quad (57)$$

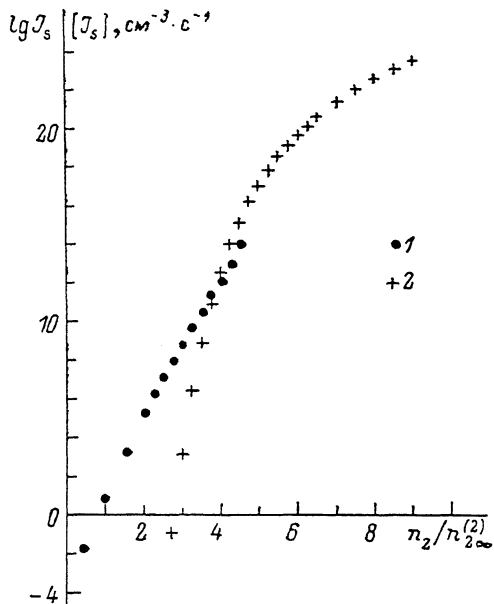
Для стационарного режима, который только и изучался ранее [3, 4, 9–11], формулы (55)–(57) аккумулируют наши главные результаты в кинетике двухкомпонентной нуклеации. Определению фактора Зельдовича в стационарной скорости нуклеации были посвящены широко цитируемые публикации [3, 4]. В [3] для определения фактора Зельдовича использовалось предположение, что направление двумерного вектора потока зародышей в окрестности седловой точки определяется только термодинамической характеристикой — работой образования зародыша, что приводило к ошибке.

В [4] для определения фактора Зельдовича вводилось дополнительное предположение, постулировалось, что направление двухмерного вектора потока зародышей во всей околосредственной области постоянно. Это предположение делает недостаточно обоснованным нахождение фактора Зельдовича в [4]. Существенность данного предположения видна уже из того, что при сведениях

двумерной кинетической задачи к одномерной в [4] граничные условия не использовались вовсе. Между тем, как известно, роль граничных условий к уравнению столь же велика, как и роль самого уравнения.

Примененный в настоящем сообщении метод полного разделения переменных в описании кинетики двухкомпонентной нуклеации является принципиально новым. Использование этого метода позволило в отличие от [3, 4] строго и обоснованно описать кинетику процесса двухкомпонентной нуклеации как в нестационарном, так и в стационарном ее вариантах.

Изложенные результаты кинетики двухкомпонентной нуклеации можно проиллюстрировать численными расчетами. В работе [1] достаточно полно и



наглядно приведены результаты численного моделирования процесса двухкомпонентной нуклеации в системе метанол (первый компонент) — циклогексан (второй компонент) при температуре $T=298.15$ К. В данной работе приведем только график зависимости J_s от $n_2/n_2^c(2)$ при фиксированном $n_1/n_1^c(1)=1.5$ (см. рисунок). Ясно видно, что в некотором интервале значений $n_2/n_2^c(2)$ сосуществуют две седловые точки активационного барьера нуклеации: седловая точка I с преобладающим содержанием молекул первого компонента (метанола) в кри-

Зависимость стационарной скорости нуклеации J_s от пересыщения циклогексана $n_2/n_2^c(2)$ в системе метанол (первый компонент) — циклогексан (второй компонент) при $T=298.15$ К, $n_1/n_1^c(1)=1.5$.
1 — $\lg J_s^I$, 2 — $\lg J_s^{II}$.

тическом зародыше и седловая точка II с преобладающим содержанием молекул второго компонента (циклогексана) в критическом зародыше. Величины, соответствующие седловой точке I, помечаем верхним индексом I, а величины, соответствующие седловой точке II, помечаем верхним индексом II. Концентрации χ_c^I и χ_c^{II} критических зародышей существенно различны (например, $\chi_c^I=0.862$ и $\chi_c^{II}=0.137$ при $n_2/n_2^c(2)=3.25$), причем с изменением $n_2/n_2^c(2)$ разность $\chi_c^I - \chi_c^{II}$ меняется незначительно.

Список литературы

- [1] Melikhov A. A., Kurasov V. B., Djikaev Yu. Sh., Kuni F. M. Preprint ITP. N 89-215E. Kiev, 1989. 52 p.
- [2] Русанов А. Н., Куни Ф. М., Щекин А. К. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 2. С. 309—315.
- [3] Reiss H. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 6. P. 840—848.
- [4] Stauffer B. // J. Aerosol Sci. 1976. Vol. 7. N 4. P. 319—333.
- [5] Kramers H. // Physica. 1940. Vol. 7. N 2. P. 284—290.
- [6] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- [7] Куни Ф. М., Мелихов А. А. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 373—376.
- [8] Куни Ф. М., Мелихов А. А. Препринт ИТФ АН УССР. № 88-97P. Киев, 1988. 25 с.
- [9] Renninger R. G., Hiller F. C., Bone R. C. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. N 3. P. 1584—1586.
- [10] Wilemski G. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. N 3. P. 1370—1372.
- [11] Wilemski G. // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 91. N 10. P. 2492—2498.

Ленинградский
государственный университет

Поступило в Редакцию
5 декабря 1989 г.