

01; 03

© 1992 г.

КИНЕТИКА ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ НУКЛЕАЦИИ.
 ВЫХОД ЗА РАМКИ ПРИБЛИЖЕНИЯ ФОККЕРА—ПЛАНКА
 И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НУКЛЕАЦИИ

А. П. Гринин, Ю. Ш. Джикаев, Ф. М. Куни

Задача о кинетике изотермической двухкомпонентной нуклеации при наличии иерархии масштабов времен развития переменных состояния зародыша исследована безотносительно применимости приближения Фоккера—Планка в кинетическом уравнении. Аналитически описаны стадия концентрационной релаксации (на которой распределение зародышей по концентрации раствора в зародыше приближается к квазиравновесному гауссовскому распределению) и последующая эволюция системы. Найдены все основные характеристики кинетики двухкомпонентной нуклеации: время установления стационарного состояния двухкомпонентных зародышей и распределение зародышей в этом состоянии, среднее значение устойчивой характеристики зародыша при заданном значении его неустойчивой характеристики, стационарная скорость двухкомпонентной нуклеации.

Двухкомпонентная нуклеация — зарождение капель жидкого раствора двух веществ в метастабильной смеси паров этих веществ — широко распространенный в природе и важный для технических приложений физический процесс.

Кинетическое уравнение двухкомпонентной нуклеации Рейса, исследуемое, например, в работах [1—4], является результатом сведения дискретного уравнения баланса двухкомпонентной нуклеации к континуальному виду. При этом, оказывается, реальные ситуации, когда невозможно ограничиться рамками приближения Фоккера—Планка, как сделано в уравнении Рейса. Задача, исследуемая в данной работе, как раз и является примером такой ситуации.

Обозначим через ν_1 и ν_2 числа содержащихся в зародыше молекул первого и второго компонентов. Концентрацию χ раствора в зародыше определим как $\chi = \nu / (\nu_1 + \nu_2)$. Температуру зародыша полагаем фиксированной и равной температуре среды.

Если в конденсирующейся смеси паров плотность n_2 числа молекул недосыщенного пара второго компонента значительно больше плотности n_1 числа молекул пересыщенного пара первого компонента, то для любого фиксированного ν_1 между зародышем и смесью паров быстро

устанавливается квазиравновесие по второму компоненту. Через $\nu_2^{(0)} \equiv \nu_2^0(\nu_1)$ обозначим значение переменной ν_2 , обеспечивающее для данного ν_1 равновесную концентрацию χ_c раствора в зародыше $\chi_c = \nu_1 / (\nu_1 + \nu_2^{(0)})$. Значение χ_c концентрации χ определяется условием равенства химических потенциалов второго компонента в зародыше и в смеси паров.

Для описания зародыша возьмем пару переменных ν_1, z , где $z = \chi - \chi_c$. Через $g(\nu_1, z)$ обозначим двухмерную функцию распределения зародышей по ν_1, z (зависимость величин от времени t для простоты не указываем). Полагая, что материальный обмен зародышей со смесью паров осуществляется путем присоединения и испускания одиночных молекул, запишем для $g(\nu_1, z)$ двухмерное уравнение баланса типа уравнения Зельдовича—Френкеля в дискретной форме его записи

$$\frac{\partial g(\nu_1, z)}{\partial t} = D_1 + D_2, \quad (1)$$

где

$$D_1 = W_1^+(\nu_1 - 1, z - z_1)g(\nu_1 - 1, z - z_1) - W_1^-(\nu_1, z)g(\nu_1, z) - W_1^+(\nu_1, z)g(\nu_1, z) + W_1^-(\nu_1 + 1, z + z_1)g(\nu_1 + 1, z + z_1), \quad (2)$$

$$D_2 = W_2^+(\nu_1, z - z_2)g(\nu_1, z - z_2) - W_2^-(\nu_1, z)g(\nu_1, z) - W_2^+(\nu_1, z)g(\nu_1, z) + W_2^-(\nu_1, z + z_2)g(\nu_1, z + z_2), \quad (3)$$

$W_i^-(\nu_1, z)$ и $W_i^+(\nu_1, z)$ ($i = 1, 2$) — числа молекул i -го компонента, которые поглощает и соответственно испускает за единицу времени зародыш (ν_1, z) ; z_i ($i = 1, 2$) — изменение переменной z при изменении переменной ν_i на 1

$$z_1 = \chi_c (1 - \chi_c) / \nu_1, \quad z_2 = -\chi_c^2 / \nu_1, \quad (z / \chi_c \ll 1). \quad (4)$$

Введем величины ν_{1c} , $\Delta\nu_{1c}$ и Δz согласно

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \nu_1} \right)_{\nu_2} \bigg|_{\substack{\nu_1 = \nu_{1c} \\ z = 0}} = 0, \quad \Delta\nu_{1c} = \left| \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \nu_1^2} \right)_{\nu_2} \right|^{-1/2} \bigg|_{\substack{\nu_1 = \nu_{1c} \\ z = 0}},$$

$$\Delta z = \chi_c \nu_1^{-1/2} \left| \partial \mu_2 / \partial z \right|^{-1/2} \bigg|_{z=0}, \quad (5)$$

где F — работа образования зародыша (здесь и далее все энергетические величины выражаем в единицах $k_B T$, k_B — постоянная Больцмана, T — температуры среды); μ_i — химический потенциал i -го компонента в зародыше ($i = 1, 2$).

Область $|v_1 - v_{1c}| \geq \Delta v_{1c}$, $|z| \geq \Delta z$ на плоскости переменных v_1 , z назовем областью нуклеации. Рассмотрением этой области и ограничимся в дальнейшем.

Как было показано в [5], при построении кинетики двухкомпонентной нуклеации в рассматриваемой постановке задачи необходимо учитывать эффект флуктуаций концентрации раствора в зародыше. Суть этого эффекта в том, что, хотя при каждом v_1 зародыш находится в квазиравновесии по v_2 и обладает равновесной концентрацией раствора, флуктуации величины v_2 около $v_2^{(0)}$ приводят к флуктуациям концентрации z раствора в зародыше, влияющим на способность зародыша испускать молекулы первого компонента.

В работе [6] был выявлен и исследован еще один микроскопический (обусловленный малыми размерами зародышей) эффект двухкомпонентной нуклеации — эффект материальной квазиизолированности зародыша. Суть этого эффекта в том, что поскольку реальный акт испускания зародышем молекулы i -го компонента происходит не мгновенно и в течение этого акта концентрация раствора в зародыше меняется от значения z до значения $z - z_i$, то остается неясным, каким значением концентрации из интервала от z до $z - z_i$ определяется испускательная способность W_i^- . Заметим, что в рассматриваемой постановке задачи эффектом материальной квазиизолированности зародыша по отношению ко второму компоненту влиянием флуктуаций концентрации раствора в зародыше на испускательную способность W_2^- можно пренебречь.

Перейдем от переменной z к переменной

$$\xi = z / (2^{1/2} \Delta z) \quad (6)$$

и введем (учитывая результаты работы [5]) функцию $P(v_1, \xi)$ согласно

$$g(v_1, z) \equiv [2\pi(\Delta z)^2]^{-1/2} e^{-\xi^2} P(v_1, \xi). \quad (7)$$

Полагая $\alpha_i \equiv z_i / (2^{1/2} \Delta z)$ ($i = 1, 2$) и принимая во внимание соотношение Гиббса—Дюгема, учитывая в главных порядках влияние на W_1^- эффекта флуктуаций концентрации раствора в зародыше и эффекта материальной квазиизолированности зародыша, получим тождество

$$W_1^-(v_1, z+z_1) g(v_1, z+z_1) \equiv [2\pi(\Delta z)^2]^{-1/2} e^{-\xi^2} W_1^+(v_1, 0) e^{F'} P(v_1, \xi+\alpha_1), \quad (8)$$

где

$$F'_1 \equiv F'_1(\nu_1) \equiv \mu_1 \Big|_{z=0} - \tilde{\mu}_1, \quad (9)$$

$\tilde{\mu}_1$ — химический потенциал первого компонента в смеси паров.

Тождество (8) совместно с (9) показывает, что совместный учет эффекта флуктуаций концентрации раствора в зародыше и эффекта материальной квазиизолированности зародыша в главных порядках приводит к их взаимокompенсации.

Можно показать, что величина F'_1 , даваемая равенством (9), представляет выраженную в переменных ν_1 , ξ производную по ν_1 (при фиксированном ν_2) от работы образования зародыша, находящегося в квазиравновесии со средой по второму компоненту. Полагая в дальнейшем выполненными естественные для макроскопической теории нуклеации условия

$$1/\Delta\nu_{1c} \ll 1, \quad \Delta\nu_{1c}/\nu_{1c} \ll 1, \quad \Delta z/\chi_c \ll 1, \quad (10)$$

будем считать, что параметр α_2 удовлетворяет сильному неравенству

$$2^{1/2}\alpha_2 \ll 1, \quad (11)$$

а параметр α_1 — только слабому неравенству

$$2^{1/2}\alpha_1 \ll 1. \quad (12)$$

Переходя в дискретном уравнении баланса (1) с (2), (3) к континуальной по ν_1 и z форме записи, получим с учетом (6)–(8), (10)–(12) дифференциальное уравнение, управляющее эволюцией во времени „двухмерной функции распределения“ $P(\nu_1, \xi)$, и

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial \nu_1} \left[\hat{L} - W_1^+ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_1^m}{m!} \frac{\partial^m}{\partial \xi^m} \right] P + \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \alpha_1^m}{m!} \hat{L} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right)^m P - \\ & - W_1^+ \sum_{m \neq m'=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \alpha_1^{m+m'}}{m! m'!} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right)^m \frac{\partial^m}{\partial \xi^m} P + \\ & + W_1^+ \left[\frac{q+1}{q} \alpha_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right) - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(-1)^m \alpha_1^{2m}}{m! m!} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right)^m \frac{\partial^m}{\partial \xi^m} \right] P, \quad (13) \end{aligned}$$

$$q \equiv (W_1^+/W_2^+)(1 - \chi_c)^2/\xi_c^2, \quad W_i^+ \equiv W_i^+(v_1) = W_i^+(v_1, 0) \quad (i = 1, 2), \quad (14)$$

$$\hat{L} \equiv -W_1^+ F_1' W_1^+ \frac{\partial}{\partial v_1}. \quad (15)$$

Оператор \hat{L} удовлетворяет операторному соотношению

$$\frac{1}{W_1^+} \hat{L} \approx -F_1' (v_1 - v_{1c} \geq \Delta v_{1c}) \quad (16)$$

и операторным оценкам

$$\frac{1}{W_1^+} \hat{L} \sim \frac{\partial}{\partial v_1} \sim \frac{1}{\Delta v_{1c}} \quad (|v_1 - v_{1c}| \leq \Delta v_{1c}). \quad (17)$$

В уравнении (13) для краткости опущены независимые аргументы v_1 и ξ . Правая часть уравнения записана в главном порядке по малому параметру $1/\Delta v_{1c}$, кроме члена $\partial LP/\partial v_1$, который имеет второй порядок малости по $1/\Delta v_{1c}$, но будет существен. Ввиду оценок $\xi \sim 1$, $\partial/\partial \xi \sim 1$ (характеризующих степень размытия зародышей по концентрации раствора в зародыше) параметром разложения в рядах по m и m' является α_1 .

Удерживая все члены рядов, мы распространяем теорию на значения $\alpha_1 \sim 1$ и тем самым выходим за рамки фоккер-планковского приближения.

Впервые уравнение типа уравнения (13) было получено и строго исследовано в работе [7] при построении кинетики неизотермической однокомпонентной нуклеации. На работу [7] и будет опираться дальнейшее изложение.

Учитывая оценки (10), (12), (17), $\xi \sim 1$, $\partial/\partial \xi \sim 1$ и полагая выполняемым условие

$$\alpha_1 q/2(q+1) \ll 1, \quad (18)$$

закключаем, что из всех четырех слагаемых правой части управляющего уравнения (13) главным является последнее слагаемое, а первый член в этом слагаемом является основным.

В эволюции функции P по уравнению (13) можно выделить стадию концентрационной релаксации, на которой распределение зародышей по концентрации раствора в зародыше приближается к квазиравновесному гауссовскому распределению. На этой стадии развития системы в правой части уравнения (13) можно пренебречь первыми тремя слагаемыми, оставляя только главное, последнее, слагаемое, и пользоваться уравнением

$$\frac{\partial P}{\partial t} = W_1^+ \left[\frac{q+1}{q} \alpha_1^2 \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right) \frac{\partial}{\partial \xi} - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(-1)^m \alpha_1^{2m}}{m! m!} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} - 2\xi \right)^m \frac{\partial^m}{\partial \xi^m} \right] P, \quad (19)$$

Решением уравнения (19) при заданном в начальный момент времени $t = 0$ двумерном распределении $P|_{t=0}$ является релаксационный ряд

$$P = g + \sum_{l=1}^{\infty} \exp(-2\alpha_1^2 i \lambda_1 W_1^+ t) g_l H_l, \quad (20)$$

$$\lambda_1 = \frac{q+1}{q}, \quad \lambda_l = \frac{q+1}{q} + (l+1)! \sum_{m=2}^l \frac{(2\alpha_1^2)^{m-1}}{m! m! (l-m)} \quad (l \geq 2), \quad (21)$$

$H_l \equiv H_l(\xi)$ — полиномы Эрмита — собственные функции оператора главного слагаемого правой части (13) $H_0 = 1$, $H_1 = 2\xi$, $H_2 = 4\xi^2 - 2$, ... g и g_l не зависят от ξ , t и выражаются через начальное двумерное распределение как

$$g = (H_0, P) = (H_0 P|_{t=0}) \quad g_l = (2^l l!)^{-1} (H_l P|_{t=0}) \quad (22)$$

при следующем определении скалярного произведения (Ψ, Φ) функций Ψ и Φ от ξ :

$$(\Psi, \Phi) = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-\xi^2} \Psi \Phi. \quad (23)$$

Функция $g \equiv g(v_1)$ имеет смысл одномерного распределения зародышей по v_1 .

По окончании стадии концентрационной релаксации имеем

$$P \approx g \quad (t \geq T_{\xi}), \quad (24)$$

$$t_{\xi} = 1/2\alpha_1^2 \lambda_1 W_1^+ = g/2(q+1)\alpha_1^2 W_1^+, \quad (25)$$

$$t_v \sim (\Delta v_{1c})^2 / W_1^+, \quad t_{\xi}/t_v \sim q/2(q+1)(\Delta v_{1c})^2 \alpha_1^2 \ll 1, \quad (26)$$

где t_{ξ} — главное время концентрационной релаксации, t_v — характерное время изменения одномерного распределения g .

Выражаемая неравенством $t_{\xi}/t_v \ll 1$ иерархия времен как раз и позволила выделить стадию концентрационной релаксации, на которой распределение по ξ успевает приблизиться к квазиравновесному, а распределение по v_1 не успевает измениться.

Поскольку квазиравновесное распределение является собственной функций главного оператора управляющего уравнения (13) с нулевым

собственным значением, то по окончании стадии концентрационной релаксации становятся существенными и операторы первых трех слагаемых правой части (13). Оператор последнего слагаемого остается все же главным в применении к отклонению $P - g$, которое ортогонально его собственной функции с нулевым собственным значением.

Выбирая за нулевое приближение квазиравновесное распределение, к которому истинное распределение приближается по окончании стадии концентрационной релаксации, построим решение управляющего уравнения (13) методом Энскога—Чепмена. Ограничиваясь (ввиду (10)) первым шагом метода Энскога—Чепмена, используя далее метод последовательных приближений, будем иметь

$$P = g + \sum_{i=1}^{\infty} (2\alpha_1)^{-i} x_i(g) H_i, \quad (27)$$

$$x_i(g) = \sum_{l=1}^{\infty} x_i^{(l)}(g) \quad (28)$$

(аргумент g указывает, что зависимость поправочных членов от времени осуществляется функционально через одномерное распределение g : верхний индекс обозначает номер приближения, а нижний — номер моды),

$$x_i^{(1)}(g) = \frac{(2\alpha_1^2)^{i-1}}{i! i! \lambda} \frac{1}{W_1^+} \hat{L} g, \quad x_i^{(l)}(g) = \sum_{j=1}^{\infty} \gamma_{ij} x_i^{(l-1)}(g) \quad (l \geq 2). \quad (29)$$

Штрих в сумме по j исключает слагаемое с $j = i$. Коэффициенты перехода γ_{ij} к более высокому приближению не зависят от g и от номера приближения и описывается согласно

$$\gamma_{ij} = \frac{j!}{i! \lambda} \sum_{m=\gamma_{ij}}^i \frac{(2\alpha_1^2)^{i-j+m-1}}{m!(i-j+m)!(j-m)!}, \quad \gamma_{ij} = \begin{cases} 1 & (i > j), \\ 1-i+j & (i < j). \end{cases} \quad (30)$$

Скорость J двухкомпонентной нуклеации дается выражением

$$J = \hat{L}g - W_1^+ \sum_{i=1}^{\infty} x_i(g). \quad (31)$$

Одномерное распределение g развивается во времени согласно одномерному кинетическому уравнению

$$\frac{\partial g}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v_1} J \quad (32)$$

и подчиняется одномерным граничным условиям Зельдовича—Френкеля ступенчатого вида

$$g/g_e = \begin{cases} 1 (\nu_1 \leq \nu_{1c} - \Delta\nu_{1c}) \\ 0 (\nu_1 - \nu_{1c} \geq \Delta\nu_{1c}) \end{cases} (g_e = Me^{-F}), \quad (33)$$

где $g_e = g_e(\nu_1)$ — одномерное равновесное распределение; $M = \nu_1/\chi^2 \nu$ — нормировочный множитель равновесного распределения зародышей по переменным ν_1, z [4] ($\nu \equiv \nu(\chi)$ — объем зародыша, приходящийся на одну его молекулу); $F \equiv F(\nu_1)$ — работа образования зародыша, находящегося в квазиравновесии со смесью паров по второму компоненту.

Согласно (10), в области нуклеации в главном порядке по малым параметрам теории можно считать, что

$$M = \nu_{1c}/\chi_c^2 \nu_c (\nu_c = \nu(\chi_c)). \quad (34)$$

После несложных преобразований (с учетом независимости Γ_{ij} от номера приближения) разложения (28), (29), (31) принимают вид

$$x_i(g) = \left(\delta_{i1} \frac{q}{q+1} + \frac{1}{q+1} b_i \right) \frac{1}{W_1^*} \hat{L} g, \delta_{i1} = \begin{cases} 1 (i=1) \\ 0 (i>1) \end{cases}, b_i = \sum_{l=1}^{\infty} b_l^{(i)}, \quad (35)$$

$$b_l^{(1)} = (1 - \delta_{l1}) \frac{(2\alpha_1^2)^{l-1}}{l! l \lambda_l}, b_l^{(i)} = \sum_{j=1}^{\infty} \Gamma_{ij} b_j^{(i-1)} (l \geq 2), \quad (36)$$

$$J = \frac{1}{q+1} (1 + \delta) \hat{L} g, \delta = - \sum_{l=1}^{\infty} b_l. \quad (37)$$

Формулы (27), (32), (33), (35)–(37) дают алгоритм нахождения двухмерного распределения P , потока J и их зависимости от времени в любом приближении метода возмущений.

В силу (35), (36) и независимости Γ_{ij} от номера приближения суммирование всех приближений равносильно решению уравнений

$$b_l = \sum_{j=1}^{\infty} \Gamma_{lj} b_j + (1 - \delta_{l1}) \frac{(2\alpha_1^2)^{l-1}}{l! l \lambda_l}. \quad (38)$$

При этом параметр суммирования d , определяемый разностью 1 и детерминанта системы, ограничен уже только слабым условием $d < 1$, т.е. достаточно, чтобы четвертое слагаемое правой части управляющего уравнения (13) превышало хотя бы слегка (а не сильно) третье ее слагаемое.

Уравнения (38) удобны для нахождения b_l в виде асимптотик по α_1^2 . Используя (21) и (30), пренебрегая членами порядка $\alpha_1^6, \alpha_1^8, \dots$, решая затем уравнения (38), находим

$$b_1 = \frac{\alpha_1^2}{2} \left(\frac{q}{q+1} \right)^{2\lambda_1} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(1 + \alpha_1^2 \beta_1 \right), \quad b_2 = \frac{\alpha_1^2}{2} \frac{q}{q+1} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(1 + \alpha_1^2 \beta_1 \right),$$

$$b_3 = \frac{2\alpha_1^4}{9} \frac{q}{q+1} \frac{\lambda_1}{\lambda_3} \left(1 - \frac{3}{2\lambda_2} \right), \quad (39)$$

$$\beta_1 = \frac{4\lambda_2}{9\lambda_3} - \frac{4}{3\lambda_3} + \frac{1}{2\lambda_1\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_2\lambda_3}, \quad \beta_2 = \frac{2}{3\lambda_3} + \frac{1}{2\lambda_1\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_2\lambda_3}, \quad (40)$$

(величины b_4, b_5, \dots имеют пренебрежимый порядок $\alpha_1^6, \alpha_1^8, \dots$; такой же порядок имеют и их вклады в существенные первые три из уравнений (38)).

С помощью (30), (21) и (37) находим также

$$\delta = \frac{1}{q} b_1 = \frac{\alpha_1^2}{2} \frac{q}{(q+1)^2} \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \left(1 + \alpha_1^2 \beta_1 \right). \quad (41)$$

Легко видеть, что асимптотики (39), (41) практически уже применимы, если соблюдается

$$\alpha_1^2 = \frac{\chi_c (1 - \chi_c)}{2\nu_1} \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \right|_{z=0} < 1/2. \quad (42)$$

Выражения (27), (35), (39), (41) позволяют найти среднюю концентрацию раствора в зародышах и (в главном порядке по $1/\Delta\nu_{1c}$) квадрат средней квадратичной флуктуации концентрации раствора в зародышах (соответственно $\bar{\xi}$ и $\bar{\xi}^2$)

$$\bar{\xi} = \frac{1}{2\alpha_1} \frac{q}{q+1} (1 + \delta) \frac{1}{W_1^+ g} \hat{L}g,$$

$$\bar{\xi}^2 = \frac{1}{2} + \frac{q}{4(q+)^2} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \left(1 + \alpha_1^2 \beta_2 \right) \frac{1}{W_1^+ g} \hat{L}g. \quad (43)$$

Заметим, что во всей области $|\nu_1 - \nu_{1c}| \ll \Delta\nu_{1c}$ можем (в главном порядке по $1/\Delta\nu_{1c}$) положить

$$\alpha_1^2 = \frac{\chi_c (1 - \chi_c)}{2\nu_{1c}} \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (44)$$

Тогда α_1, λ_1, b_1 и δ_1 будут постоянными величинами.

Из (16) и (37) имеем для потока J

$$J \approx \dot{\nu}_1 g, \quad \dot{\nu}_1 = -\frac{1}{q+1} (1+\delta) W_1^+ F'_1 (\nu_1 - \nu_{1c}, \geq \Delta\nu_{1c}), \quad (45)$$

где $\dot{\nu}_1$, очевидно, есть не зависящая от распределения зародышей положительная скорость регулярного роста во времени числа молекул первого компонента в отдельном зародыше.

Это и показывает, что флуктуационное формирование зародышей действительно завершается в области $|\nu_1 - \nu_{1c}| \leq \Delta\nu_{1c}$. В ней, естественно, формируется и сам поток зародышей J . Области, которые расположены по оси ν_1 левее и правее области $|\nu_1 - \nu_{1c}| \leq \Delta\nu_{1c}$, играют роль закритической и докритической.

Из (32) и (37) с учетом постоянства члена δ имеем

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{1}{q+1} (+\delta) \frac{\partial}{\partial \nu_1} \hat{L}g. \quad (46)$$

Это уравнение определяет развитие во времени одномерного распределения g , а с ним и всего двухмерного распределения P , выражаемого через g формулами (27), (35), (36), (30).

Учитывая поправочный характер члена δ , получаем из (17), (25) и (46) для характерного времени t_ν изменения одномерного распределения g

$$t_\nu \sim (q+1)(\Delta\nu_{1c})^2/W_1^+, \quad t_\xi/t_\nu \sim q/2(q+1)^2(\Delta\nu_{1c})^2\alpha_1^2 \ll 1. \quad (47)$$

Сравнивая это с (26), видим, что по окончании стадии концентрационной релаксации время t_ν увеличилось в $q+1$ раз и соответственно отношение t_ξ/t_ν уменьшилось в $q+1$ раз. Существенно и то, что по окончании стадии концентрационной релаксации время t_ν стало характерным для изменений уже всего двухмерного распределения P (функционала от g). Соответственно развитие переменных ν и ξ стало самосогласованным.

Уравнение (46) с граничными условиями (33) сводит задачу о кинетике двухкомпонентной нуклеации к задаче о кинетике однокомпонентной нуклеации. Таким образом, используя известные результаты одномерной теории нуклеации, можно найти все основные характеристики двухкомпонентной нуклеации: время t установления стационарного режима двухкомпонентной нуклеации, распределение g_s зародышей в стационарном состоянии и скорость J_s двухкомпонентной нуклеации в стационарном режиме

$$t_s \sim t_\nu \sim (q+1)(\Delta\nu_{1c})^2/W_1^+, \quad (48)$$

$$g_s + J_{s0} \int_{\nu_1}^{\infty} \frac{d\nu'}{W_1^+(\nu')} \exp [F(\nu'_1) - F(\nu_1)], \quad (49)$$

$$J_{s0} \equiv \hat{L}g_s = M \left[W_1^+(\nu_{1c}) / (2\pi)^{1/2} \Delta\nu_{1c} \right] \exp[-F(\nu_{1c})], \quad (50)$$

$$J_s = \frac{1}{q+1} (1 + \delta) J_{s0}. \quad (51)$$

В заключение отметим, что в исходной постановке задачи необходимость выхода за рамки приближения Фоккера-Планка в кинетическом уравнении возникает и в случае, когда параметры α_1 и α_2 удовлетворяют не соотношениям (11), (12), а соотношениям

$$2^{1/2} \alpha_1 \ll 1, \quad (52)$$

$$2^{1/2} \alpha_2 \ll 1. \quad (53)$$

Решению задачи о кинетике двухкомпонентной нуклеации в этом случае будут посвящены дальнейшие исследования.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 6. P. 840—848.
- [2] *Hirschfelder J.O.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. N 7. P. 2690—2694.
- [3] *Stauffer D.* // J. Aerosol Sci. 1976. Vol. 7. N 4. P. 319—333.
- [4] *Melikhov A.A., Kurasov V.B., Djikaev Yu.Sh., Kuni F.M.* Preprint ИТР-89-77Е. Inst. Theor. Phys. Acad. Sci. Ukr. Kiev. 1989 45 p.
- [5] *Гринин А.П., Куни Ф.М., Джикаев Ю.Ш.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ., хим. 1989. Вып. 2 (№ 11). С. 93—96.
- [6] *Гринин А.П., Джикаев Ю.Ш., Куни Ф.М.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ., хим. 1990. Вып. 3 (№ 18). С. 79—81.
- [7] *Гринин А.П., Куни Ф.М.* // ТМФ. 1989. Т. 80. № 3. С. 418—434.

Северо-Осетинский университет
им. К. Л. Хетагурова
Владикавказ

Поступило в Редакцию
8 июля 1991 г.