

01;03

Эволюция распределения кластеров по размерам в процессе нуклеации при быстром изменении газодинамических процессов

© Ю.Е. Горбачев, И.С. Никитин

Институт высокопроизводительных вычислений и баз данных,
198005 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: gorbachev@hm.csa.ru ivan@fn.csa.ru

(Поступило в Редакцию 10 января 2000 г. В окончательной редакции 27 апреля 2000 г.)

Получено нестационарное решение уравнения Зельдовича для функции распределения кластеров по размерам. Построенное решение справедливо во всей области размеров кластеров. Найдены и проанализированы время релаксации квазистационарного распределения и парциальные времена задержки образования кластеров. Проанализирована зависимость этих времен от размера кластера. Получено выражение для квазистационарного потока и для времени индукции. Точность полученных выражений подтверждается сравнением с численными расчетами других авторов.

Введение

Задачи, связанные с нестационарными эффектами в процессе конденсации, в частности постепенный выход тока зародышеобразования на свое стационарное значение, исследовались уже давно [1]. Вопрос об отклонении процесса нуклеации от стационарного режима анализировался в основном в двух направлениях. С одной стороны, делались шаги для упрощения постановки нестационарной задачи, а с другой стороны, предпринимались попытки получить поправки к результатам стационарной теории.

При построении теории гомогенной конденсации для изотермического случая в работах [2,3] впервые было введено представление о стадиях процесса и произведена оценка времени релаксации к стационарному распределению (кинетическое время релаксации). При этом вопрос о приближении к стационарному режиму оставался до конца не решенным. В большинстве работ определялось так называемое время задержки (time lag) [1,4–6], под которым понимается время выхода потока в пространстве размеров на свое стационарное значение. Ряд работ был посвящен численному исследованию уравнений нестационарной нуклеации [7].

Наиболее существенные результаты по анализу эволюции функции распределения кластеров по размерам в процессе конденсации были получены в работах [8,9]. Помимо определения характерных времен релаксации к квазистационарному состоянию там были найдены квазистационарное распределение кластеров, соответствующий ему критический ток зародышеобразования и предложена замкнутая система уравнений конденсации.

В работах [10–12] с использованием различных подходов делалась попытка рассмотрения процесса нуклеации в рамках квазихимической модели и переформулировки классической теории нуклеации Вольмера–Вебера–Беккера–Деринга–Френкеля–Зельдовича, а также аппарата кинетической теории, основанного на вы-

делении быстро и медленно меняющихся параметров системы [13–15].

Классическая теория нуклеации помимо ряда предположений, сформулированных, например, в [16], основывается на предположении о большом различии во временных масштабах, на которых меняются концентрации мономеров и g -меров с $g \geq 2$. В [17] авторы отмечают, что рассматриваемая как равновесная вероятность флуктуационного возникновения зародышей (а следовательно, и функция распределения) не соответствует полному статистическому равновесию, а может рассматриваться лишь на временах, малых по сравнению со временем образования критических зародышей.

При исследовании процесса нуклеации выделяют два характерных распределения кластеров по размерам: равновесное, n_g^e , обращающее в нуль ток кластеров в пространстве размеров ($j(n_g^e) = 0$), и стационарное, n_g^s , определяемое соотношением $j(n_g^s) = \text{const}$. В последнем случае для $g \geq 2$ имеем $\dot{n}_g = 0$, однако $\dot{n}_1 \neq 0$. Обе рассмотренные функции n_g^e и n_g^s определяются набором газодинамических переменных, описывающих макроскопическое состояние системы. Увеличение скорости изменения одной из них, например концентрации мономеров, приведет к отклонению функции распределения от его стационарного значения, причем решение будет зависеть от производной от функции, полученной в нулевом приближении по малому параметру (в нашем случае от \dot{n}_g^s). Данные, свидетельствующие, что протекание процесса нуклеации зависит не только от газодинамических параметров, но и от скорости их изменения, обсуждались в [10,11].

В настоящей работе предлагается метод нахождения функции распределения, зависящей от скорости изменения газодинамических параметров системы, основанный на подходе к сокращенному описанию системы путем выделения в ней быстрых и медленных процессов, предложенного в работах [13–15]. Получено выражение для функции распределения, которую мы будем называть квазистационарной. Проанализировано временное

поведение функции распределения при приближении к своему квазистационарному значению. Введены индивидуальные времена задержек формирования квазистационарного распределения кластеров и найдена их связь со временем задержки формирования квазистационарного тока зародышеобразования.

Постановка задачи

Будем исходить из дифференциальной формы уравнения для функции распределения кластеров по размерам $n_g(g, t)$

$$\frac{\partial n_g}{\partial t} = -\frac{\partial j_g}{\partial g}, \quad (1)$$

где поток j_g определяется следующим выражением:

$$j_g = -D_g n_g^e \frac{\partial}{\partial g} \left(\frac{n_g}{n_g^e} \right) = -D_g \left(\frac{\partial n_g}{\partial g} + \frac{n_g}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial g} \right), \quad (2)$$

D_g — коэффициент диффузии; $n_g^e = n_1 \exp(-\Phi/kT)$ — равновесная функция распределения кластеров по размерам; $\Phi(g)$ — минимальная работа образования капли, состоящей из g мономеров; T — температура пара.

Малым параметром теории считается величина ε

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{g_*} \ll 1, \quad \Delta = \left(-\frac{1}{2kT} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial g^2} \Big|_* \right)^{-1/2}. \quad (3)$$

Здесь Δ — полуширина функции Φ , а звездочка означает, что соответствующая величина вычислена при $g = g_*$, где g_* — критический размер кластера, определяемый из условия достижения функции Φ своего максимального значения: $\partial \Phi / \partial g|_* = 0$. В стационарном случае, когда $j = \text{const}$, функция распределения имеет известный вид

$$\begin{aligned} n_g^s &= j^s n_g^e \int_g^\infty (D_g n_g^e)^{-1} dg = n_g^e \left(1 - j^s \int_1^g (D_g n_g^e)^{-1} dg \right) \\ &\simeq \frac{1}{2} n_g^e \operatorname{erfc} \left(\frac{g - g_*}{\Delta} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

При выводе последнего соотношения используется квадратичная аппроксимация для работы образования $\Phi(g)/kT = \Phi(g_*)/kT - (g - g_*)^2/\Delta^2$. Стационарный ток j^s задается соотношением

$$j^s = \left(\int_1^\infty (D_g n_g^e)^{-1} dg \right)^{-1} \simeq \frac{D_* n_*^e}{\Delta \sqrt{\pi}}. \quad (5)$$

Для выяснения характера приближения функции распределения к ее квазистационарному значению большой интерес представляет нестационарная функция распределения $n_g(g, t)$. Для ее нахождения из уравнения (1) введем новую величину \tilde{n}_g [10]

$$\tilde{n}_g = n_g / n_g^s. \quad (6)$$

Эта функция имеет ряд преимуществ по сравнению с обычно используемой величиной n_g/n_g^e , которые будут обсуждены ниже. Одно из них можно указать сразу же. Оно заключается в том, что \tilde{n}_g является более гладкой функцией g , чем n_g/n_g^e , что существенно расширяет область применимости диффузионного приближения в закритической области. Перепишем уравнение (1) в новых переменных

$$\frac{\partial \tilde{n}_g}{\partial t} = \dot{g} \frac{\partial \tilde{n}_g}{\partial g} + \frac{\partial}{\partial g} D_g \frac{\partial \tilde{n}_g}{\partial g} - \tilde{n}_g \frac{\partial \ln n_g^s}{\partial t}, \quad (7)$$

где

$$\dot{g} = -\frac{j^s}{n_g^s} + D_g \frac{\partial \ln n_g^s}{\partial g} = -\left(\frac{2j^s}{n_g^s} + \frac{D_g}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial g} \right). \quad (8)$$

Коэффициент при первой производной, обозначаемый обычно \dot{g} , имеет смысл скорости сноса в пространстве размеров. Подчеркнем его отличие от эйнштейновского выражения $\dot{g} = -D_g \Phi'_g / kT$. Как показано в [12], если в докритической области оба выражения практически совпадают, то в закритической области выражение (8) уменьшается, в то время как эйнштейновское растет, меняя знак при $g \simeq g_*$. Важным свойством выражения (8) является то, что оно не обращается в нуль ни в какой точке области изменения g , что существенно упрощает анализ уравнения (7). Граничные условия для нашей задачи имеют вид

$$\tilde{n}_g(g, t)|_{g=1} = 1; \quad \tilde{n}_g(g, t) \rightarrow 0, \quad g \rightarrow \infty, \quad (9)$$

первое следует из того, что при $g \rightarrow 1$, $n_g \rightarrow n_1^s = n_1$ (для пара реализуется равновесное распределение). Второе отражает тот факт, что в системе существуют кластеры максимального размера, что подтверждается дальнейшим анализом.

Целью нашего дальнейшего анализа будет исследование полученного уравнения (7) с граничными условиями (9) для определения характерных этапов временной эволюции описываемой им системы и выяснения поведения его решения на больших временах.

Анализ основного уравнения

Проведем обезразмеривание уравнения (7), учитывая физический смысл каждого из его членов. Первые два слагаемых в его правой части определяют ход кинетических процессов и характеризуются кинетическим временем релаксации τ^k . В качестве которого используем величину, соответствующую времени релаксации критического зародыша [2,3],

$$\tau^k = \frac{\pi \Delta^2}{4D_*}. \quad (10)$$

Как будет видно из анализа, проведенного ниже, именно эта величина является одной из основных характеристик, определяющих временную зависимость концентраций g -меров (см. (23)).

Последнее слагаемое в правой части уравнения (7) можно назвать газодинамическим источником, поскольку оно определяет отклонение функции распределения от его стационарного значения за счет изменения газодинамических величин (понятие которых будет уточнено). Это слагаемое характеризуется временным масштабом, зависящим от размера кластера g , который будем называть газодинамическим (поскольку n_g^s есть функция только газодинамических переменных)

$$\tau_g^{gd} = \left| \frac{d \ln n_g^s}{dt} \right|^{-1}. \quad (11)$$

Для малых кластеров $\tau_g^{gd} \sim 1/g$, а поскольку для закритических размеров $n_g^s \simeq n_*^e/2 + Ag^{-\alpha}$, $\alpha > 0$, то для них $\tau_g^{gd} \sim \tau_*^{gd} = |d \ln n_*^e/dt|^{-1}$. Таким образом, характерное газодинамическое время, убывая в докритической области, выходит на свое постоянное значение в закритической области.

Обезразмерим t на величину T , определяемую масштабом времени, на котором изучается поведение системы. Введем безразмерные параметры Sh , μ_g и $\tilde{\mu}_g$

$$Sh = \tau^k/T, \quad \mu_g = \tau^k/\tau_g^{gd}, \\ \tilde{\mu}_g = \mu_g \text{sign} \{d \ln n_g^s/dt\}. \quad (12)$$

Окончательно наше уравнение, записанное в безразмерном виде (t' — безразмерное время, $u = g/g_*$), примет вид $(\partial/\partial t' \rightarrow (1/T)\partial/\partial t' - ug_*^{-1}\dot{g}_*\partial/\partial u)$, $\partial/\partial g \rightarrow g_*^{-1}\partial/\partial u$, $\dot{g}_* = \partial g_*/\partial t$)

$$Sh \frac{\partial \tilde{n}_u}{\partial t'} = \varepsilon \sqrt{\pi} \tilde{g} \frac{\partial \tilde{n}_u}{\partial u} + \varepsilon^2 \frac{\pi}{4} \frac{\partial D_u}{\partial u} \frac{\partial \tilde{n}_u}{\partial u} - \tilde{\mu}_u \tilde{n}_u, \\ \tilde{g} = (\dot{g} + u\dot{g}_*)/|g_{\max}|. \quad (13)$$

Здесь скорость сноса обезразмерена на абсолютную величину своего максимального значения (см. (18)). Поскольку коэффициенты уравнения (13) зависят от газодинамических переменных, то для дальнейшего анализа необходимо выяснить скорость изменения этих параметров. К газодинамическим переменным относятся пересыщение $s = p/p_e$ (здесь p — давление пара, p_e — давление равновесного пара при тех же условиях) и температура пара T , а следовательно, и концентрация мономеров. При учете конвективных эффектов, когда в левой части уравнения (7) возникает слагаемое $\nabla(\tilde{n}_g v)$, к ним относится и скорость v . Эволюция этих переменных определяется соответствующими уравнениями, из которых выпишем лишь уравнение для концентрации мономеров в связи с его особой ролью

$$\partial n_1/\partial t = j_1 + \sum_{g=1}^{\infty} j_g \approx \int_1^{\infty} j_g dg. \quad (14)$$

Анализ правой части этого уравнения будет проведен ниже.

Если временные масштабы изменения газодинамических и кинетических величин (к последним относятся концентрации g -меров с $g \geq 2$) различны, то в описании системы возможно существенное упрощение. В зависимости от того, какой газодинамический процесс является самым быстрым, систему следует анализировать, вводя соответствующий временной масштаб. Для простоты будем характеризовать перечисленные газодинамические переменные одним временным масштабом, а именно величиной τ_1^{gd} (см. (11)). Без потери общности можно также положить $T = \tau_1^{gd}$, что приведет к равенству $Sh = \mu_1$.

В результате удастся оценить скорость изменения кинетических и газодинамических величин

$$\mu_1 \frac{\partial \tilde{n}_u}{\partial t'} = O(1) + O(\mu_g), \quad \frac{\partial \ln n_1}{\partial t'} = O(1).$$

При $\mu_1 \ll \max\{1, \mu_g\}$ эти уравнения имеют обычный вид сингулярно возмущенной системы [18] и можно говорить о разделении кинетического и газодинамического временных масштабов, т.е. анализировать уравнение (13) при слабо меняющихся газодинамических параметрах. В этом случае удастся проследить временную эволюцию его решения. Для решения уравнения (13) ниже будет использован метод преобразования Лапласа, лаплас-образ функции распределения обозначим через $N(g, p)$.

Воспользуемся наличием другого малого параметра ε . Если величина \tilde{g} не становится малой порядка ε во время всего процесса нуклеации, то диффузионным членом в (13) можно пренебречь при любых g . Чтобы получить равномерное приближение, пригодное и при малых \tilde{g} , будем рассматривать уравнение (13) в трех характерных областях: а) докритической $1 \ll g < g_*(1 - \varepsilon) = g_-$, б) околокритической $|g - g_*| \leq \varepsilon g_* = \Delta$, в) закритической $g_*(1 + \varepsilon) = g_+ < g$, в каждой из которых оно сводится к более простому.

В области докритических размеров a диффузионным слагаемым в уравнении (13) можно пренебречь, что дает

$$-\mu_1 \tilde{n}(0, g) + (\mu_1 p + \tilde{\mu}_g)N - (\dot{g} + g\dot{g}_*/g_*)\tau^k \frac{dN}{dg} = 0,$$

$$\dot{g} \simeq -\frac{D_g}{kT} \frac{\partial \Phi}{\partial g}. \quad (15)$$

Учитывая граничное условие $N(g, p)|_{g \rightarrow 1} = 1/p$, являющееся следствием первого из соотношений (9), получим следующее решение этого уравнения (выражение для $\Lambda^{(a)}$ приведено в Приложении 1):

$$N^{(a)}(g, p) = \frac{1}{p} \exp(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_g)\tau_a(g)/\tau^k) + \Lambda^{(a)}, \\ \tau_a(g) = -\int_1^g (\dot{g} + g\dot{g}_*/g_*)^{-1} dg', \quad (16)$$

величина $\tau_a(g)$ имеет смысл времени распада зародыша размера g и, как будет видно из дальнейшего анализа,

одновременно является временем задержки формирования стационарной функции распределения в рассматриваемой области.

В области околокритических размеров b первое и второе слагаемое в правой части уравнения (13) могут стать одного порядка. Тогда, переписывая уравнение (13) в новых переменных $z = (u - 1)/\varepsilon$, получим

$$\mu_1 \frac{\partial \tilde{n}_z}{\partial t} - \tau^k (\dot{g}(g_*) + \dot{g}_*) \frac{\partial \tilde{n}_z}{\partial z} - \frac{\pi}{4} \frac{\partial^2 \tilde{n}_z}{\partial z^2} + \tilde{\mu}_* \tilde{n}_z = 0, \quad z = \frac{g - g_*}{\varepsilon g_*}. \quad (17)$$

Здесь D_g , μ_g и \dot{g} заменены на их значения в точке g_* , что соответствует нулевому приближению по параметру ε . Величина \dot{g} достигает своего максимального значения в области (b) вблизи точки g_* . С точностью до ε имеем (учтем, что $n_*^e = 2n_*^s$ и соотношение (5))

$$\dot{g}(g_*) \simeq \dot{g}_{\max} \simeq -\frac{4D_*}{\Delta\sqrt{\pi}} \simeq -\frac{4j^s}{n_*^e}. \quad (18)$$

Применяя преобразования Лапласа к уравнению (17), находим, что решение, удовлетворяющее требованию убывания при $z \gg 1$, имеет вид (выражение для $\Lambda^{(b)'}$ приведено в Приложении 1)

$$N^{(b)}(z, p) = C_1 \exp\left(2\xi \times \left(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2}(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*)}\right) z / \sqrt{\pi}\right) - \Lambda^{(b)}, \quad \xi = \left(1 + \frac{\sqrt{\pi} \dot{g}_* \tau^k}{4}\right). \quad (19)$$

Константа C_1 определяется из условия совпадения решений (19) и (16) на границе областей a и b в точке $z = -1$ или $g_- = g_*(1 - \varepsilon)$.

В области закритических размеров c диффузионное слагаемое в уравнении (13) становится несущественным, и им, как и в случае докритических размеров, можно пренебречь. Поэтому получаем (величина $\Lambda^{(c)'}$ определяется выражением (42))

$$N^{(c)}(g, p) = C_2 \exp(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*) \tau_c'(g) / \tau^k) + \Lambda^{(c)'}, \quad \tau_c'(g) = -\int_{g_+}^g \frac{dg}{\dot{g} + g \dot{g}_* / g_*}, \quad g_+ = g_*(1 + \varepsilon). \quad (20)$$

Константу C_2 находим из условия совпадения решений $N^{(b)}$ и $N^{(c)}$ на границе областей b и c в точке g_+ .

Для удобства дальнейшего анализа введем величины

$$\tau_b = \tau_a(g_-), \quad \tau_c(g) = \tau_b + \tau_c'(g), \quad (21)$$

которые также имеют смысл времен распада зародыша размера g и одновременно времен задержки формирования стационарной функции распределения. Запишем все

три решения в окончательном виде

$$N^{(i)}(g, p) = \frac{1}{p} \exp\left(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_i) \frac{\tau_i}{\tau^k} + \left(\frac{2\xi}{\sqrt{\pi}} \times \left(1 - \sqrt{1 + \frac{(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*)}{\xi^2}}\right) (z_i + 1)\right)\right) + \Lambda^{(i)}, \quad i = a, b, c, \quad (22)$$

где $\tilde{\mu}_a = \tilde{\mu}_g$, $\tilde{\mu}_{b,c} = \tilde{\mu}_*$, а $z_a = -1$, $z_b = z$, $z_c = +1$. $\Lambda^{(i)}(g, p)$ определены формулами (40), (44) в Приложении 1.

Вернемся к исходной переменной t , выполняя обратное преобразование Лапласа. Для $n^{(a)}$ можно получить аналитическое выражение, $n^{(b)}$ и $n^{(c)}$ представляются в виде квадратур, для которых удастся построить асимптотические выражения при $t \rightarrow \infty$ (см. Приложение 2). Обратные преобразования Лапласа для $\Lambda^{(i)}$, $i = a, b, c$ приведены в Приложении 1, где также показано, что при временах, больших, чем τ_a , τ_b и τ_c соответственно, начальные условия вносят малый вклад, которым в дальнейшем будем пренебрегать.

Окончательно для приведенной функции распределения получаем следующее представление (время здесь является размерной величиной):

$$\tilde{n}^{(i)}(g, t) = \Theta(t - \tau_i) \tilde{n}^{qs(i)}(g) (1 + G_i(g_i, t)) \quad (i = a, b, c), \quad G_i(g_i, t) = \exp(2\xi \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*} (z_i + 1) / \sqrt{\pi}) \times \frac{\xi (z_i + 1)}{\pi (1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*)} \left(\frac{\tau^k}{t - \tau_i}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\left(1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*\right) \frac{t - \tau_i}{\tau^k}\right), \quad (23)$$

где $g_a = g_-$, $g_b = g$, $g_c = g_+$, а z_i соответствуют g_i (поэтому $G_a(g_a, t) = 0$).

Квазистационарное распределение задается соотношением

$$\tilde{n}^{qs(i)}(g) = \exp\left(-\tilde{\mu}_i \tau_i / \tau^k + 2\xi (z_i + 1) \times \left(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_i} / \sqrt{\pi}\right)\right) \quad (i = a, b, c), \quad (24)$$

где $\tilde{\mu}_i$ определены после (22).

Асимптотики (23) (при $i = b, c$) получены в предположении, что $t - \tau_b \gg \tau^k$ и $t - \tau_c(g) \gg \tau^k$ соответственно. Из формулы (23) (при $i = b$), в частности, видно, что кинетическое время в квазистационарном случае отличается от введенного в (10) и определяется соотношением $\tau^{rk} = \tau^k / (1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*)$, что согласуется с результатом, полученным в [8]. Из этих же соотношений видно, что время задержки формирования квазистационарного распределения τ_d может быть определено для кластеров всех размеров составной формулой

$$\tau_d = \tau_a(g) \quad \text{при} \quad 1 \leq g \leq g_-,$$

$$\tau_d = \tau_b = \tau(g_-) \quad \text{при} \quad g_- < g < g_+,$$

$$\tau_d = \tau_c(g) \quad \text{при} \quad g_+ \leq g, \quad (25)$$

а соотношение $\tau_c(g_+) = \tau_a(g_-)$ обеспечивает его непрерывность как функции g . В течение времени τ_d капли в системе не зарождаются и поток в пространстве размеров отсутствует. Здесь же следует отметить, что, поскольку τ_d не зависит от $\tilde{\mu}_g$ в отсутствие влияния изменения газодинамических параметров на процесс нуклеации ($\tilde{\mu}_g \rightarrow 0$), та же самая величина τ_d будут означать время задержки формирования стационарного распределения кластеров по размерам.

Время задержки для квазистационарной функции распределения

Вычислим времена $\tau_a(g)$, τ_0 и $\tau_c(g)$, используя следующее приближенное выражение для работы образования кластеров Φ :

$$\Phi(g)/kT = a(g-1)^{2/3} - b(g-1), \quad (26)$$

где $a = 4\pi\sigma(3\nu/4\pi)^{2/3}/kT$ определяется поверхностными эффектами; σ — коэффициент поверхностного натяжения; ν_l — объем, приходящийся на мономер в жидкой фазе; $b = \ln s$, s — пересыщение.

Тогда из определения (3) следует, что $\Delta = 3g_*^{2/3}/\sqrt{a}(g_* = (2a/3b)^3)$.

Коэффициент диффузии D_g связан с размером зародыша через константы ассоциации K_g^+ , $D_g = K_g^+ n_1 \sim K_1^+ n_1 g^{2/3}$, где K_g^+ — количество молекул, присоединяемых к кластеру за единицу времени, а $K_1^+ = \pi\alpha_k(3\nu_l/4\pi)^{2/3}\sqrt{8kT/\pi m}$, α_k — коэффициент конденсации.

Величина $\tau_a(g)/\tau^k$, имеющая смысл при $2 \leq g \leq g_-$, определяется выражением (16). Вторые слагаемые в знаменателях как этого выражения, так и аналогичного выражения для $\tau_c(g)/\tau^k$ (21), имеют порядок ε^2 , поэтому при вычислении времен задержки ими можно пренебречь. Тогда для $\tau_a(g)$ получаем ($u = g/g_*$)

$$\tau_a(g)/\tau^k = \frac{2}{\pi} \left(\frac{1-g^{1/3}}{g_*^{1/3}} + \ln \frac{1-(1/g_*)^{1/3}}{1-(g/g_*)^{1/3}} \right). \quad (27)$$

На указанном промежутке изменения g эта величина возрастает от $2(2^{5/3}-1)/(5\pi g_*^{5/3})$ до своего максимального значения, достигаемого на границе докритической и окологкритической областей $\tau_b/\tau^k \simeq 2/\pi(\ln 3/\varepsilon - 11/6)$.

При нахождении $\tau_c(g)$ воспользуемся определением (21). При $g \geq g_+$ диффузионное слагаемое в потоке (2) становится несущественным (n_g^s очень слабо зависит от g в рассматриваемой области изменения размеров кластера), и мы можем записать $j_{st}/n_g^s = -D_g\Phi'_g/kT$. Тогда $\dot{g} = D_g\Phi'_g/kT$, что приводит к следующему

выражению для $\tau_c(g)$:

$$\begin{aligned} \tau_c(g)/\tau^k &= \frac{2}{\pi} \left[\frac{1-g_-^{1/3} + g^{1/3} - g_+^{1/3}}{g_*^{1/3}} \right. \\ &+ \ln \frac{(1-(1/g_*)^{1/3})((g/g_*)^{1/3} - 1)}{(1-(g_-/g_*)^{1/3})((g_+/g_*)^{1/3} - 1)} \\ &\left. \simeq \frac{2}{\pi} \left[\ln \left(\frac{9}{\varepsilon^2} ((g/g_*)^{1/3} - 1) \right) + (g/g_*)^{1/3} \right] \right]. \quad (28) \end{aligned}$$

Из проведенных расчетов видно, что с ростом номера g время задержки τ_d монотонно растет, поэтому в каждый фиксированный момент времени t уравнение $\tau_d(g) = t$ имеет единственное решение $g = g_m(t)$. Учитывая ступенчатый вид функции распределения, задаваемый соотношением (23), кластер размера g_m естественно называть максимальным в момент времени t .

При малых g $\tau_d \ll \tau^k$, поэтому существует некоторый размер кластера g_k , для которого выполняется равенство $\tau_d(g_k) = \tau^k$. Если $g_k < g_-$, то $g_k/g_* \simeq (1-e^{-2})^3$, в противоположном случае $g_k/g_* \simeq (1+e^{-2})^3$. При $\varepsilon < 3e^{-2}$ имеет место второй случай. Исходя из малости ε , это позволяет сказать, что в докритической области время задержки меньше кинетического времени, а следовательно, выход концентрации кластеров в этой области размеров на свое квазистационарное значение регламентируется исключительно кинетическим временем τ^k . В закритической области τ_d продолжает расти и при некотором размере кластера g_M сравнивается с газодинамическим, которое в этом диапазоне размеров слабо зависит от g : $\tau_d(g_M) = \tau_*^{gd}$. Последнее соотношение может быть переписано в виде $\tau_d(g_M)/\tau^k = \mu_*^{-1}$. Таким образом, кластеры размера больше g_M образуются только на газодинамических временах, когда функция распределения по размерам уже сформировалась. В этом смысле можно говорить о кластерах размера g_M как о максимальных, образовавшихся в процессе нуклеации. Существование максимального размера кластера позволяет говорить о корректности использованных граничных условий при $g \rightarrow \infty$ и о корректности уравнения для мономеров (14), используемого для замыкания квазихимической модели конденсации [1,12]. Мы остановимся на этом вопросе подробнее в следующем разделе.

Поток j

Рассмотрим теперь такую важную характеристику процесса нуклеации, как ток g -меров j_g . Его можно записать в виде [12]

$$j(g, t) = j^s \tilde{j}(g, t), \quad \tilde{j}(g, t) = \tilde{n}_g \left(1 - D_g \frac{n_g^s}{j^s} \frac{\partial \ln \tilde{n}_g}{\partial g} \right). \quad (29)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать нормированный ток $\tilde{j}(g, t)$.

Как отмечалось выше, в докритической и околокритической областях система успевает выйти на свое квазистационарное значение на временах, меньших τ^k . Тогда, интересуясь лишь временами, большими кинетического, для квазистационарного тока $\tilde{j}^{qs(a)}(g, t)$ в докритической области ($g \leq g_-$) получим

$$\tilde{j}^{qs(a)}(g) = \tilde{n}^{qs(a)}(g) \left(1 + \sqrt{\pi} \varepsilon g_* \frac{D_g n_g^s}{D_* n_*^e} \frac{\partial \tilde{\mu}_g \tau_a(g) / \tau^k}{\partial g} \right). \quad (30)$$

Из полученного соотношения следует, что за счет большой величины отношения n_g^s/n_*^e , даже при малых $\tilde{\mu}_g$ поток g -меров в докритической области может существенно отклоняться от своего стационарного значения. В околокритической области имеем

$$\tilde{j}^{qs(b)}(g) = \tilde{n}^{qs(b)}(g) \left[1 - \xi \frac{n_g^s}{n_*^e} (1 - \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*}) \right]. \quad (31)$$

В частности, для кластеров критического размера $g = g_*$ квазистационарный ток будет иметь вид

$$\tilde{j}_*^{qs} = (1 - \xi(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*})) \times \exp(-\tilde{\mu}_* \tau_b / \tau^k + 2\xi(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*}) / \sqrt{\pi}). \quad (32)$$

Для закритической области, до тех пор пока $\tau^k / \tau_c > \mu_1$, получаем

$$\tilde{j}^{qs(c)}(g) = \tilde{n}^{qs(c)} \left[1 - \varepsilon \tilde{\mu}_* \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{D_g n_g^s}{D_* n_*^e} \frac{(g/g_*)^{-1/3}}{(1 - (g/g_*)^{1/3})} \right] \simeq \tilde{n}^{qs(c)}(g). \quad (33)$$

Поскольку для закритической области $\tau_c(g)/\tau^k > 1$, то зависимость от параметра $\tilde{\mu}_g$, входящая практически только через $\tilde{n}^{qs(c)}(g)$, усиливается.

Таким образом, оказывается, что при различных g изменение газодинамических параметров по-разному сказывается на отклонении тока g -меров от его стационарного значения. В докритической области, особенно при малых размерах, зависимость от $\tilde{\mu}_g$ оказывается сильней и отклонение тока может быть большим даже при малом газодинамическом источнике в уравнении (7). В околокритической области зависимость от $\tilde{\mu}_g$ существенна, лишь если эта величина не мала. В закритической области зависимость от $\tilde{\mu}_g$ для $g < g_m(t)$ усиливается, в то время как в противоположном случае ток просто отсутствует.

Следует также отметить, что нестационарные эффекты могут приводить как к увеличению потока, так и к его уменьшению, в зависимости от знака $\tilde{\mu}_g$.

Вернемся теперь к уравнению (14). При приближении к стационарному состоянию $j_g \rightarrow \text{const}$ и интеграл в правой части этого уравнения должен был бы расходиться. Наличие максимального размера позволяет ограничить верхний предел интегрирования величиной g_m и снять проблему расходимости. При дискретном

описании (квазихимическая модель) соответствующую замену следует делать при суммировании токов. Заметим, что этот вопрос в литературе не обсуждался, так же как и проблема последовательного вывода уравнений конденсации (для массы конденсата) из уравнений квазихимической модели. При возрастании g_m условие малости μ_1 будет нарушаться, что приведет к резкому изменению как n_1 , так и функции распределения n_g , что естественно интерпретировать как скачок конденсации.

Время индукции для потока t_{ind}

Отдельный интерес представляет время задержки формирования квазистационарного тока в пространстве размеров. В литературе [4,5,8] рассматривается время выхода только на стационарное значение тока. Определенная нами ниже величина характеризует выход на квазистационарное значение тока и является более общей характеристикой, поскольку "стационарное" время индукции реализуется лишь в случаях, когда в течение всего процесса нуклеации $\mu_g \ll 1$. Определенная нами величина, естественно, переходит в свое "стационарное" значение при $\mu_g \rightarrow 0$.

Время индукции определяется как координата точки пересечения полного потока $N(g, t) = \int_0^t dt j(g, t)$ при больших временах (парциальный поток $j(g, t)$ выходит на свое квазистационарное значение, а следовательно, $N(g, t)$ выходит на линейную зависимость от времени) с временной осью

$$\lim_{t \rightarrow \infty} N(g, t) / [t - t_{\text{ind}}] = j_g^{qs}. \quad (34)$$

При нахождении t_{ind} для околокритической области воспользуемся интегральным представлением для функции распределения (54) (см. Приложение 2)

$$\tilde{n}^{(b)}(z, t) = n^{qs(b)}(g) - f(g, \mu) I(t),$$

$$f(g, \mu) = \frac{\xi(z+1)}{\pi} \exp\left(-\frac{\tilde{\mu}_* \tau_b}{\tau^k} + \frac{2\xi(1+z)}{\sqrt{\pi}}\right) \Theta(t - \tau_b), \quad (35)$$

$$I(t) = \int_0^{\tau^k/(t-\tau_b)} dx x^{-1/2} \exp\left(-\frac{a_1}{x} - a_2 x\right),$$

$$a_1 = 1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*, \quad a_2 = (\xi(z+1))^2 / \pi,$$

где параметр ξ определяется формулой (19).

Используя определение тока (2) и тождество (29), запишем полный поток в виде

$$N(g, t) = (t - \tau_b) \left(j^s n^{qs(b)}(g) - D_g n_g^s \frac{\partial}{\partial g} n^{qs(b)}(g) \right) - j^s f(g, \mu) \int_{\tau_b}^t I(t) dt + D_g n_g^s \frac{\partial}{\partial g} \left(f(g, \mu) \int_{\tau_b}^t I(t) dt \right).$$

Коэффициент при $(t - \tau_b)$ есть не что иное, как квазистационарный поток $j^{qs(b)}$. Поскольку при $t \rightarrow \infty$ полный поток аппроксимируется линейной функцией от времени (34), то для времени задержки в околоскритической области можно получить следующую формулу:

$$t_{\text{ind}}^{(b)}(g) = \tau_b + \frac{\tau^k \xi}{\sqrt{\pi(1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*)}} \left[(z + 1) - \sqrt{\pi} \frac{D_g n_g^s}{D_* n_*^e} \left(1 - \xi \frac{n_g^s}{n_*^e} (1 - \sqrt{1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*}) \right)^{-1} \right]. \quad (36)$$

В частности, для стационарного случая получим

$$t_{\text{ind}}^{(b)}(g)|_{\tilde{\mu}_*=0} = \tau_b + \frac{\tau^k \xi}{\sqrt{\pi}} \left[(z + 1) - \sqrt{\pi} \frac{D_g n_g^s}{D_* n_*^e} \right]. \quad (37)$$

Аналогичным образом для закритической области получаем

$$t_{\text{ind}}^{(c)}(g) = \tau_c + \frac{2\xi \tau^k}{\sqrt{\pi(1 + \xi^{-2} \tilde{\mu}_*)}}. \quad (38)$$

Для докритической области, непосредственно используя выражение (23) (при $i = a$), получаем

$$t_{\text{ind}}^{(a)}(g) = \tau_a(g). \quad (39)$$

В докритической области определенное таким образом время индукции совпадает с временем задержки кластера соответствующего размера (и, следовательно, мало) и не зависит от μ_g , т.е. от скорости протекания газодинамических процессов. В околоскритической и особенно в закритической области, когда $\tau_d \gg \tau^k$, t_{ind} также мало отличается от соответствующего индивидуального времени задержки, а зависимость от μ падает с ростом g . Нестационарные эффекты могут как уменьшать, так и увеличивать время индукции в зависимости от знака $\tilde{\mu}_g$.

Расчеты и обсуждение результатов

В этом разделе приведены результаты расчетов ряда характеристик процесса нуклеации. Во всех расчетах значения основных параметров были выбраны теми же, что и в [4]: критический размер $g_* = 52$; параметр, ответственный за поверхностные эффекты в работе образования (см. (26)) $a = 11.81$. При этом оказывается $\Delta = 12.2$, $\varepsilon = 0.23$, $g_- = 39$, $g_+ = 64$, кинетическое время $\tau^k = 2.6 \cdot 10^{-6}$ s, а время задержки в околоскритической области $\tau_b = 2.4 \cdot 10^{-6}$ s.

Результаты расчета зависимости времени задержки выхода функции распределения на свое квазистационарное значение от размера кластера представлены на рис. 1. Как следует из (28), в закритической области при $g/g_* > 3 \ln(9/\varepsilon^2)$ время задержки выходит на свою асимптотическую зависимость от g : $\tau_b(g)/\tau^k \sim (2\pi)(g/g_*)^{1/3}$.

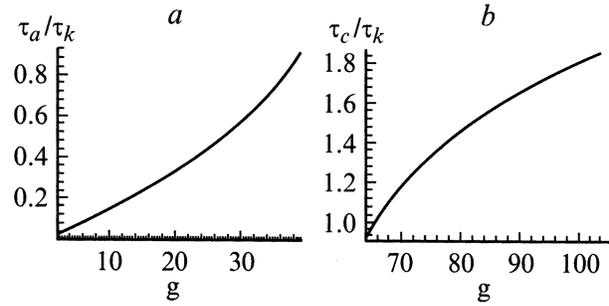


Рис. 1. Зависимость времени задержки τ_d выхода функции распределения на квазистационарное значение от размера кластера: a — для докритической области ($\tau^{(a)}$), b — для закритической области ($\tau^{(c)}$).

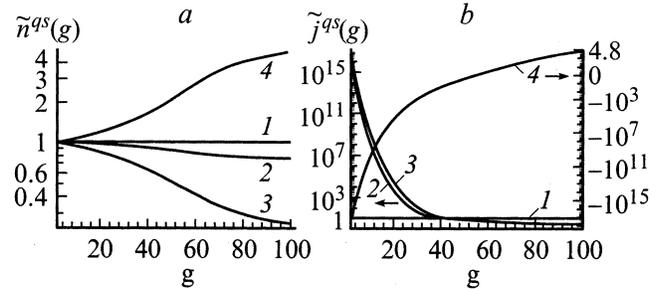


Рис. 2. Зависимости приведенного квазистационарного распределения \tilde{n}^{qs} (a) и приведенного квазистационарного потока \tilde{j}^{qs} (b) от размера кластера g при $\tilde{\mu}$: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.5, 4 — -0.5. Для 1 совмещены два графика с разными масштабами, для $g \leq 30$ и $g > 30$.

На рис. 2 приведена зависимость приведенного квазистационарного распределения $\tilde{n}^{qs}(g)$ и приведенного квазистационарного тока $\tilde{j}^{qs}(g) = j^{qs}(g)/j^s$ при различных значениях параметра μ .

С ростом размера кластера квазистационарное распределение экспоненциально, но относительно медленно отходит от своего стационарного значения, причем в закритической области скорость изменения падает. Квазистационарный ток в пространстве размеров ведет себя совершенно иначе. При положительных μ происходит быстрый рост малых кластеров, значительно превосходящий стационарный. При этом в докритической области ток резко (на десятки порядков) падает до своего стационарного значения и далее, в закритической области, слабо убывает, оставаясь ниже стационара. Это является причиной того, что в закритической области квазистационарная концентрация кластеров оказывается ниже стационарной. Таким образом, в докритической области для компенсации изменения газодинамических параметров, обеспечивающей стационарность процесса, необходима значительно большая величина тока, чем в закритической. В некотором смысле противоположная картина складывается при отрицательных μ . Малые кластеры быстро испаряются (ток становится отрица-

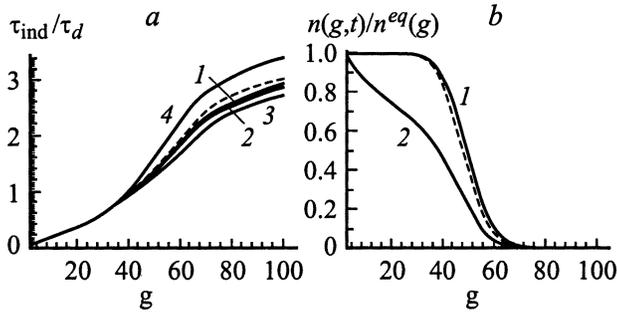


Рис. 3. Зависимость t_{ind}/τ_d (a) и функции распределения $n(g, t)$ (b) от размера кластера. Штриховая кривая — данные из работы [4]; $\tilde{\mu} = 0$ (1), 0,5 (2).

тельным и большим по величине), в то время как за критические медленно растут со скоростью, лишь в несколько раз превышающей стационарное значение. Это приводит к превышению в за критической области функции распределения своего стационарного значения. Такой процесс не может продолжаться слишком долго, поскольку возникнет нехватка кластеров около критического размера, обеспечивающих ток в за критическую область. Это является физической причиной неустойчивости процесса при больших отрицательных μ .

На рис. 3 приведены результаты расчетов времени индукции (времени задержки формирования квазистационарного тока) при различных значениях μ ($|j^{qs}|_{\tilde{\mu}=0} = j^s$), выполненных по аналитическим выражениям (36), (38), (39), и приведенной функции распределения в момент времени $t = 0.009$ s, выполненных также по аналитическим выражениям (23). В обоих случаях получено хорошее согласие с результатами расчетов аналогичных величин, для которых при $\mu = 0$ в [4] были предложены выражения в виде квадратур. Из расчетов также видно, что с усилением влияния газодинамических эффектов в за критической области при положительных μ время индукции слабо падает, а при отрицательных — растет. Правый график указывает на то, что, варьируя скоростью изменения газодинамических параметров, можно управлять функцией распределения кластеров по размерам.

Выводы

В настоящей работе путем выделения быстрых и медленных переменных получено нестационарное решение (в виде квадратур) уравнения Зельдовича для функции распределения кластеров по размерам на временах, больших кинетического τ^k , определенного соотношением (10). Построенное решение справедливо во всей области размеров кластеров. Для времени $(t - \tau_d) \gg \tau^k$ получены соответствующие асимптотические аналитические выражения. Найдены и проанализированы время релаксации к квазистационарному распределению и

парциальные времена задержки образования кластеров. Проанализирована зависимость этих времен от размера кластера. Получено выражение для квазистационарного потока и для времени индукции. Точность полученных выражений подтверждается сравнением с численными расчетами других авторов.

Анализ поведения времени задержки позволил сделать следующие выводы. Поскольку для докритической области время индукции меньше кинетического, то для таких кластеров эволюция как функции распределения, так и всех остальных характеристик определяется величиной τ^k . Таким образом, существенно упрощается описание эволюции докритических кластеров. С другой стороны, для большинства приложений имеем $\mu_1 < 1$, что позволяет для таких кластеров пользоваться квазистационарным значением параметров. Все эти величины вычислены в настоящей работе и имеют вид, существенно более простой, чем полученный в работах [4,6,8].

Картина принципиально меняется в за критической области, где определяющим становится время индукции и квазистационарное поведение нарушается, начиная с некоторого размера. Задержка в эволюции функции распределения приводит к существованию кластера "максимального" размера, что позволяет корректно интерпретировать уравнение для мономеров.

Проведенный анализ позволил прояснить картину эволюции функции распределения к своему квазистационарному значению, выявить основной параметр, управляющий формой квазистационарного распределения.

Приложение 1

$$\Lambda^{(a)}(g, p) = -\frac{\mu_1}{\tau^k} \int_1^g dg' \frac{\tilde{n}(0, g')}{\dot{g}(g') + g\dot{g}^*/g_*} \times \exp\left(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_g)(\tau_a(g) - \tau_a(g'))/\tau^k\right), \quad (40)$$

$$\Lambda^{(b)'}(g, p) = \frac{-\mu_1}{\sqrt{\pi}\sqrt{1 + \mu_1 p + \tilde{\mu}_*}} \int_{-1}^z dz' \times \exp\left(2\xi\left(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2}(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*)}\right)\right) \times (z - z')/\sqrt{\pi} \tilde{n}(0, z'), \quad (41)$$

$$\Lambda^{(c)'}(g, p) = -\frac{\mu_1}{\tau^k} \int_{g_+}^g dg' \frac{\tilde{n}(0, g')}{\dot{g}(g') + g'\dot{g}^*/g_*} \times \exp\left(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_g)(\tau_c'(g) - \tau_c'(g'))/\tau^k\right), \quad (42)$$

$$\Lambda^{(b)}(g, p) = \frac{\mu_1}{\tau^k} \exp\left(2\xi\left(1 - \sqrt{1 + \xi^{-2}(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*)}\right)\right) \times (1+z)/\sqrt{\pi} \int_1^{g^-} dg' \frac{\tilde{n}(0, g')}{\dot{g}(g') + g' \dot{g}_*/g_*} \times \exp\left(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_g)(\tau_a(g) - \tau_a(g'))/\tau^k\right) - \Lambda^{(b)'}, \quad (43)$$

$$\Lambda^{(c)}(g, p) = \exp\left(-(\mu_1 p + \tilde{\mu}_*)\tau'_c(g)/\tau^k\right) \times \Lambda^{(b)}(g_+, p) + \Lambda^{(c)}(g, p)'. \quad (44)$$

Приведем без вывода результаты обратного преобразования Лапласа функций $\Lambda^{(i)}(g, p) \rightarrow \lambda^{(i)}(g, t)$, $t = a, b, c$.

При вычислении интеграла по g' воспользуемся свойством δ -функции $\delta(t - \tau(g')) = d\tau/dg'^{-1} \delta(t(g') - g')$, тем что $\dot{g} < 0$, а также выражением (16) для $\tau_a(g)$. В результате получим (время размерное)

$$\lambda^{(a)} = -\tilde{n}(0, g_0(t)) \exp(-\tilde{\mu}_* t/\tau^k). \quad (45)$$

Это равенство имеет место, если g_0 принадлежит отрезку $[1, g]$, а если это условие не выполняется, то $\lambda^a = 0$. Здесь g_0 — значение g' , при котором $t - \tau_a(g) - \tau_a(g') = 0$ ($g_0 = g$ при $t = 0$). Таким образом, максимальное время, при котором $\lambda^{(a)}$ отлично от нуля, равно $\tau_a(g)$, то есть затухание начального распределения определяется не экспоненциальным, а первым сомножителем в (45).

Выражения для $\lambda^{(b)}$ и $\lambda^{(c)}$ получены в предположении, что $t - \tau_d \gg \tau^k$.

$$\lambda^{(b)} = -\frac{z+1}{\pi\tau^k} \int_1^{g^-} dg' \frac{\tilde{n}(0, g')}{\dot{g}(g') + g' \dot{g}_*/g_*} \left(\frac{t - \hat{\tau}(g')}{\tau^k}\right)^{-3/2} \times \exp\left(\frac{\hat{\tau}(g') - (\tilde{\mu}_* + 1)t}{\tau^k} + \frac{(z+1)^2\tau^k}{\pi(\hat{\tau}(g') - t)} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}(z+1)\right) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\tau^k}{t}} \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_* + 1}{\tau^k} t\right) \int_{-1}^z dz' \tilde{n}(0, z') \times \exp\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}(z - z') - \frac{\tau^k}{\pi t}(z - z')^2\right), \quad (46)$$

т.е. при $t > \tau = \max\{\tau^k, \tau_b\}$, $\lambda^{(b)}$ пренебрежимо мало,

$$\lambda^{(c)} = l^{(c)} - \frac{2}{\pi\tau^k} \int_1^{g^-} dg' \frac{\tilde{n}(0, g')}{\dot{g}(g') + g' \dot{g}_*/g_*} \times \left(\frac{t - (\tau_c(g) - \tau_a(g'))}{\tau^k}\right)^{-3/2} \times \exp\left(\frac{(\tau_c(g) - \tau_a(g')) - (\tilde{\mu}_* + 1)t}{\tau^k}\right)$$

$$+ \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{\tau^k}{(\tau_c(g) - \tau_a(g')) - t}\right) - \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 dz' \tilde{n}(0, z') \left(\frac{t - \tau'_c(g)}{\tau^k}\right)^{-1/2} \times \exp\left(\frac{\tau'_c(g) - (\tilde{\mu}_* + 1)t}{\tau^k} + \frac{(1 - z')^2\tau^k}{\pi(\tau'_c(g) - t)} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}(1 - z')\right), \quad (47)$$

где величина $l^{(c)}$ равна $l^{(c)} = \tilde{n}(0, \tilde{g}_0(t)) \exp(-\tilde{\mu}_* t/\tau^k)$, если \tilde{g}_0 принадлежит отрезку $[g_+, g]$, и равна нулю в противном случае; \tilde{g}_0 — значение g' , при котором $t - (\tau_c(g) - \tau_c(g')) = 0$, т.е. максимальное время, при котором $l^{(a)}$ отлично от нуля, равно $\tau_c(g)$; таким образом, при $t > \tau_c(g)$ величиной $\lambda^{(c)}$ можно пренебречь.

Асимптотики для $\tilde{n}^{(b)}(g, t)$ и $\tilde{n}^{(c)}(g, t)$ получены при более сильных условиях, поэтому в дальнейшем мы не будем учитывать влияние начальной функции распределения.

Приложение 2

Обратное преобразование Лапласа для функций $N^{(b)}(z, p)$ и $N^{(c)}(z, p)$

Рассмотрим функцию $N^{(b)}(z, p)$

$$N^{(b)}(z, p) = p^{-1} \exp\left(2\pi^{-1/2}(1 - \sqrt{1 + \mu_1 p + \tilde{\mu}_*})\right) \times (1+z) - (\mu_1 p + \tilde{\mu}_*) \frac{\tau_b}{\tau^k}. \quad (48)$$

Введем обозначения $\alpha = 2\sqrt{\mu_1/\pi}(z+1)$, $b = (1 + \tilde{\mu}_*)/\mu_1$, $\gamma = \mu_1\tau_b/\tau^k$, $\beta = \tilde{\mu}_*\tau_b/\tau^k - 2\pi^{-1/2}(z+1)$, тогда $N^{(b)}(p)$ запишется в виде $N^{(b)}(p) = F(p)G(p)$, где $F(p) = p^{-1} \exp(-\beta - \gamma p)$, $G(p) = \exp(-\alpha\sqrt{p+b})$. Используя правило изображения свертки [19], получим для $\tilde{n}^{(b)}(t')$

$$\tilde{n}^{(b)}(t') = (f \cdot g)(t') = \int_0^{t'} d\tau f(\tau)g(t' - \tau), \quad (49)$$

где $f(t')$ и $g(t')$ — обратные преобразования Лапласа для функций $F(p)$ и $G(p)$ соответственно.

Для $f(t')$ и $g(t')$ находим

$$f(t') = \exp(-\beta)\Theta(t' - \gamma),$$

$$g(t') = \exp(-t'b) \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{t'^{3/2}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4t'}\right). \quad (50)$$

В итоге для $\tilde{n}^{(b)}(t')$ имеем следующее интегральное представление:

$$\tilde{n}^{(b)}(t') = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \exp(-\beta) \int_0^{t'} d\tau \Theta(\tau - \gamma) (t' - \tau)^{-3/2} \times \exp\left(- (t' - \tau)b - \frac{\alpha^2}{4(t' - \tau)}\right). \quad (51)$$

Делая в (51) замену $x = \xi^{-2}\mu_1(t' - \tau)^{-1}$ и переходя к размерному времени $t' - \gamma = \mu_1(t - \tau_b)/\tau_1^{qd}$, получаем

$$\tilde{n}^{(b)}(z, t) = \frac{\xi(z+1)}{\pi^{3/2}} \exp(-\beta) \Theta(t - \tau_b) \times \int_{q/\lambda}^{\infty} dx x^{-1/2} \exp\left(-\frac{a_1}{x} - a_2x\right), \quad (52)$$

где $\lambda = (t - \tau_b)/\tau^k$, $a_1 = (1 + \xi^{-2}\tilde{\mu}_*)$, $a_2 = (\xi(z+1))^2/\pi$.

Поскольку нас будет интересовать предел при больших t , когда $\lambda > 1$, то интеграл (52) удобно записать в виде разности $\int_{1/\lambda}^{\infty} = \int_0^{\infty} - \int_0^{1/\lambda}$. Первый интеграл выражается через модифицированную функцию Бесселя второго рода $K_{1/2}(x)$

$$\int_0^{\infty} dx x^{-1/2} \exp\left(-\frac{a_1}{x} - a_2x\right) = 2\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/4} \times K_{1/2}(2\sqrt{a_1a_2}) = \sqrt{\frac{\pi}{a^2}} \exp(-2\sqrt{a_1a_2}). \quad (53)$$

Тогда функцию распределения можно представить в следующем виде:

$$\tilde{n}^{(b)}(z, t) = \Theta(t - \tau_b) \tilde{n}^{qs(b)}(g) \left[1 - \frac{\xi(z+1)}{\pi}\right] \times \exp\left(2\xi \sqrt{\frac{1 + \xi^{-2}\tilde{\mu}_*}{\pi}}(1+z)\right) \times \int_0^{\tau^k/(t-\tau_b)} dx x^{-1/2} \exp\left(-\frac{a_1}{x} - a_2x\right), \quad (54)$$

где квазистационарное распределение $\tilde{n}^{qs(b)}(g)$ имеет вид (24).

Рассмотрим оставшийся интеграл при $\lambda \rightarrow \infty$, т. е. при $t - \tau_b \gg \tau^k$. Запишем его в виде ($y = \lambda x$)

$$\int_0^{1/\lambda} dx \dots = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_0^1 dy f(y) \exp(\lambda F(y, \lambda)), \quad (55)$$

$$F(y, \lambda) = -\frac{a_1}{y} - \frac{a_2y}{\lambda^2}, \quad f(y) = y^{-1/2}.$$

Функция $F(u, \lambda)$ имеет максимум в точке $y_m(\lambda) = \lambda\sqrt{a_1/a_2}$, таким образом, при $\lambda \geq \sqrt{a_2/a_1}$ $F(y, \lambda)$ в интервале интегрирования $[0; 1]$ достигает своего максимального значения при $y_0 = 1$. Тогда главный член асимптотики интеграла (55) при $\lambda \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\int_0^1 dy f(y) \approx -\frac{f(y_0) \exp(\lambda F(y_0, \lambda))}{\lambda F'_y(y_0, \lambda)}, \quad (56)$$

где $F(y_0, \lambda) = -a_2/\lambda^2 - a_1$, $f(y_0) = 1$, $F'_y(y_0, \lambda) = -a_2/\lambda^2 + a_1$.

В итоге для $\tilde{n}^{(b)}(z, t)$ при $t \rightarrow \infty$ получаем асимптотическое представление (23) (при $i = b$). Аналогично для $\tilde{n}^{(c)}(z, t)$ получаем интегральное представление

$$\tilde{n}^{(c)}(g, t) = \tilde{n}^{qs(c)}(g) \Theta(t - \tau_c(g)) \times \left[\left(1 - \frac{2\xi}{\pi}\right) \exp\left(4\xi \sqrt{\frac{1 + \xi^{-2}\tilde{\mu}_*}{\pi}}\right) \times \int_0^{\tau^k/(t-\tau_c(g))} \frac{dx}{\sqrt{x}} \exp\left(-\frac{(1 + \xi^{-2}\tilde{\mu}_*)}{x} - \frac{4\xi^2x}{\pi}\right) \right] \quad (57)$$

с квазистационарным распределением $\tilde{n}^{qs(c)}(g)$ (24) и асимптотику (23) ($i = c$).

Список литературы

- [1] Abraham F.F. Homogeneous nucleation theory. New York: Academic Press, 1974. 264 p.
- [2] Кунн Ф.М. // Проблемы теоретической физики III. Изд-во ЛГУ, 1988.
- [3] Kuni F.M. Preprint N ИТР-84-178 E. Kiev. 1984.
- [4] Shizgal B., Barrett J.C. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 91. N 10. P. 6505–6518.
- [5] Wu D.T. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 2644–2650.
- [6] Shneidman V.A., Weinberg M.C. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. P. 3621–3628.
- [7] Lippman D., Schive W.C. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. N. 7. P. 4426–4432.
- [8] Shneidman V.A. // Sov. Phys. Technol. Phys. 1987. Vol. 32. P. 76–81.
- [9] Shneidman V.A. // Phys. Rev. A. 1991. Vol. 44. P. 2609–2611.
- [10] Gorbachev Yu.E., Kruglov V.Yu. Sov. Tech. Phys. Lett. 1990. Vol. 16. P. 283–284.
- [11] Горбачев Ю.Е., Круглов В.Ю. // ЖПМТФ. 1991. № 1. С. 146–151.
- [12] Gorbachev Yu.E. // Rep. on 20th Intern. Symposium on Rarefied Gas Dynamics. Beijing (China), 1996.
- [13] Колесниченко Е.Г. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1981. № 3. С. 96–105.
- [14] van Kampen N.G. // Phys. Rep. 1985. Vol. 124. P. 69–160.
- [15] van Kampen N.G. // J. Stat. Phys. 1987. Vol. 46. P. 709–727.

- [16] *Френкель Я.И.* // Собрание избранных трудов. Т. III. М.; Л.: АН СССР, 1959. С. 358–407.
- [17] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [18] *Ломов С.А.* Введение в общую теорию сингулярных возмущений. М.: Наука, 1981. 400 с.
- [19] *Федорюк М.В.* Метод перевала. М.: Наука, 1977. 368 с.