

01

## Теоретическое обоснование закона фон Веймарна при гомогенной конденсации в свободномолекулярном режиме

© В.Б. Курасов

Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: Victor.Kurasov@gmail.com; Victor\_Kurasov@yahoo.com

Поступило в Редакцию 13 октября 2015 г.

Закон фон Веймарна устанавливает степенную зависимость радиуса образовавшихся капель от изначально созданного в системе пересыщения пара. Дан теоретический вывод этого закона на основе классического подхода Фольмера–Беккера–Деринга–Зельдовича–Френкеля. Для всех коэффициентов в этом законе получены аналитические выражения.

Еще в 1926 году фон Веймарн установил экспериментально [1] степенную зависимость среднего радиуса капель от пересыщения, создаваемого изначально в системе. С этих пор предпринимались регулярные попытки обосновать эту закономерность, но теоретический вывод данного закона отсутствует. Наибольшее продвижение было достигнуто Людвигом и Шмельцером в работе [2], где достаточно реалистичная модель уравнений химической кинетики явилась предметом компьютерного моделирования. Вычисления дали результаты, которые в частных случаях подтверждают закон фон Веймарна. При этом аналитическое обоснование отсутствовало.

Целью настоящей публикации является аналитический вывод данного закона при свободномолекулярном режиме роста зародышей новой фазы. Отправной точкой в рассуждениях будет подход Фольмера–Беккера–Деринга–Зельдовича–Френкеля [3–7]. В данной работе будут приняты следующие предположения при построении модели: 1) среда является пространственно-однородной; 2) режим обмена веществом между зародышами и окружением предполагается свободномолекулярным; 3) тепловые эффекты конденсации не рассматриваются, не принимаются в расчет коагуляция и коалесценция ( см., в частности, [8]).

В последующих рассуждениях все величины отнесены к единице объема конденсирующейся системы. Все величины, в размерность которых входит энергия, будут измеряться в естественных тепловых единицах  $k_B T$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана и  $T$  — абсолютная температура в системе.

Предметом исследования будет средний радиус  $R$  капель в системе. Закон фон Веймарна имеет следующий вид

$$\frac{R(\xi_1)}{R(\xi_2)} = \left( \frac{\xi_1}{\xi_2} \right)^w, \quad (1)$$

где  $\xi_1$  и  $\xi_2$  являются двумя различными значениями начального пересыщения и  $w$  — некая постоянная величина. Пересыщение определяется здесь посредством выражения

$$\xi = \frac{n}{n_\infty} \quad (2)$$

и представляет собой отношение плотностей реального пара и насыщенного пара. Иногда пересыщение определяют как отношение плотности реального пара к плотности насыщенного пара за вычетом единицы. Ниже мы увидим, что и при таком определении пересыщения закон фон Веймарна приближенно сохранит силу.

В законе фон Веймарна  $w$  является некоторым постоянным параметром, про значение которого ничего не известно. При теоретическом выводе для этого параметра будет получено выражение для него.

Необходимые факты из современного описания протекания нуклеации [9–11] можно суммировать следующим образом:

1. Полное число капель  $N$ , образующихся в системе, пропорционально величине

$$N(\xi) \approx f_0^{3/4}, \quad (3)$$

где  $f_0$  является амплитудным значением спектра линейных размеров зародышей.

2. Все капли оказываются образованными (как существенно за критические зародыши, растущие уже в основном регулярно) в течение достаточно короткого промежутка времени по сравнению с длительностью периода, в течение которого они регулярно растут, и по сравнению с длительностью периода, когда их размеры не изменяются, но процесс коалесценции еще не проявляется. Кстати, это свойство лежит в основе

того, что радиус зародышей  $R$  оказывается приблизительно одинаковым для всех капель и является наблюдаемой величиной.

3. Можно рассматривать только существенно закритические капли, т.е. капли, у которых ограничиваемся только ведущим членом в регулярном законе роста.

4. Спектр линейных размеров таких капель является практически монодисперсным (в данном случае необходимо тщательно проверять скорость роста капель. Свободномолекулярный характер скорости роста является существенным упрощением, при конденсации более сложных объектов в более специфических системах законы роста могут оказаться существенно сложнее [12,13]).

5. Приближение стационарной скорости нуклеации действительно справедливо.

Капиллярное приближение дает следующее выражение для свободной энергии критического зародыша:

$$F = \frac{a}{3} v_c^{2/3}, \quad (4)$$

где  $a$  является обезразмеренным поверхностным натяжением (см. [3,4]) и

$$v_c = \frac{2a}{3\ln(\xi)} \quad (5)$$

является числом молекул в критическом зародыше. Капиллярное приближение вместе со свойствами 1–5 справедливо, когда

$$v_c \gg 1. \quad (6)$$

Выражение для стационарного распределения зародышей по размерам, которое применимо согласно свойству 5, имеет в подходе Фольмера–Беккера–Деринга–Зельдовича–Френкеля следующий вид [5]:

$$f_{s\ hom}(\xi) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\xi^2}{\xi - 1} \exp(-F(\xi)). \quad (7)$$

Можно заметить, что основная часть зависимости имеет экспоненциальную форму и тогда (7) может быть приближенно переписано как

$$\frac{f_0(\xi_1)}{f_0(\xi_2)} = \exp(F(\xi_1) - F(\xi_2)). \quad (8)$$

Согласно свойству 1 последнее соотношение ведет к

$$\frac{N(\xi_1)}{N(\xi_2)} = \exp\left(\frac{3}{4}(-F(\xi_1) + F(\xi_2))\right). \quad (9)$$

Из последнего уравнения следует, что характерный размер области пересыщений  $\xi$ , соответствующих увеличению числа капель  $N$  от пренебрежимого значения в одну-две капли (при этом следует пользоваться другими подходами к кинетике процесса) до значений, соответствующих туману (порядка сотни капель), дается величиной

$$|F(\xi_1) - F(\xi_*)| \leq (2 \sim 3), \quad (10)$$

где  $\xi_*$  является центром этой области. В этой области с высокой точностью выполняется следующее приближение:

$$F(\xi_2) - F(\xi_1) \approx v_c \ln\left(\frac{\xi_1}{\xi_2}\right). \quad (11)$$

Поправочный член имеет характерное значение

$$\delta_1 = \frac{3}{4 \ln(\xi_1)} v_c^{-1} = \frac{9}{4a} v_c^{-2/3}. \quad (12)$$

Согласно (6) поправочный член действительно пренебрежим, и аппроксимация (11) справедлива в области (10). Принимая во внимание выражение для скорости роста капель

$$\frac{dv^{1/3}}{dt} \sim \xi - 1, \quad (13)$$

ограниченное ведущим членом согласно свойству (3), можно получить в силу свойств (2) и (3) средний радиус  $R$  из уравнения баланса

$$N \frac{4\pi}{3\rho_{liquid}} R^3 = \xi - 1, \quad (14)$$

где  $\rho_{liquid}$  является плотностью жидкости. Комбинация (9) и (14) приводит к

$$\frac{R^3(\xi_1)}{R^3(\xi_2)} = \frac{\xi_1 - 1}{\xi_2 - 1} \left(\frac{\xi_2}{\xi_1}\right)^{3v_c/4} \quad (15)$$

во всем интервале (10). Согласно (6) можно удерживать только степенной член, что приводит к следующему соотношению

$$\frac{R(\xi_1)}{R(\xi_2)} = \left( \frac{\xi_2}{\xi_1} \right)^{v_c/4}. \quad (16)$$

Легко заметить, что последнее соотношение представляет собой в точности закон фон Веймарна. Величина  $v_c$  не является резкой функцией пересыщения и может быть взята в любой точке интервала (10).

Выше был представлен только краткий вывод искомого соотношения. В полной версии вывода можно показать, что вклады от поправок высшего порядка в разложении свободной энергии, от исключения объема в силу роста капель, от отклонения закона роста капель от идеального, от внеэкспоненциальных членов в зависимости скорости нуклеации от пересыщения и т.д. достаточно малы и ведут к пренебрежимо малым поправкам в окончательном результате. Соотношение (16) дает форму закона фон Веймарна и соотношение (5) дает значение степени в этом законе. Заметим, что относительное изменение пересыщения в области (10) достаточно мало (составляет величину порядка  $v_c^{-1}$ ). Поэтому, определяем ли мы пересыщение как (2) или же уменьшаем данное значение на единицу, это не изменит степенной вид закона фон Веймарна. В данной связи уместно сделать еще одно уточнение. В соотношении (15) наряду с отношением  $\frac{\xi_2}{\xi_1}$  присутствует и дробь  $\frac{\xi_2-1}{\xi_1-1}$ . Формально требование  $v_c \rightarrow \infty$  означает требование  $\xi \rightarrow 0$ . Тогда, безусловно, функциональная зависимость, содержащаяся в отношении  $\frac{\xi_2-1}{\xi_1-1}$ , и является основной. Но именно этой зависимостью мы и пренебрегли. Дело в том, что требование  $\xi \rightarrow 0$  ведет к  $F \rightarrow \infty$  и полному прекращению нуклеации. Таким образом, макроскопическое описание критического зародыша и сколько-нибудь интенсивное протекание нуклеации находятся в противоречии. Спасает достаточно большая величина плотности числа молекул насыщенного пара. При этом даже для достаточно большого числа молекул в критическом зародыше скорость нуклеации заметна. Таким образом, кажется, что действительно пересыщение должно стремиться к единице (к нулю в другом определении). Все же большая величина константы  $a$  ( $a \approx 10$  для воды в термодинамических условиях повседневного мира) приводит к тому, что для сколько-нибудь заметной нуклеации величина пересыщения заметно отличается от единицы. Таким образом,

проведенный вывод оказывается правильным. Говоря о радиусе капель, мы неизбежно сталкиваемся с проблемой уширения спектра размеров капель в ходе эволюции [14–16]. Результаты [14–16] показывают, что, хотя уширение спектра размеров зародышей и имеет место, все же на определенном этапе эволюции можно говорить о не столь большом размытии спектра по радиусам капель. В этой связи использование единого радиуса капель, фигурирующего в законе фон Веймарна, представляется оправданным.

## Список литературы

- [1] *von Weimarn P.P.* // Chem. Rev. 1926. V. 2. P. 217.
- [2] *Ludwig F.P., Schmelzer J.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 181. P. 503–510. Art. 0407.
- [3] *Volmer M.* // Z. Phys. Chem. 1929. V. 25. P. 555.
- [4] *Becker R., Doering W.* // Ann. Phys. 1935. V. 24. P. 749.
- [5] *Zeldovitch J.B.* // J. Exp. Theor. Phys. (USSR). 1942. V. 24. P. 749.
- [6] *Frenkel J.* Kinetic Theory of Liquids. New York: Oxford University Press, 1977.
- [7] *Kashchiev D.* Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- [8] *Dubrovskii V.G., Kazansky M.A., Nazarenko M.V., Adzhemyan L.T.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 094 507.
- [9] *Куни Ф.М., Гринин А.П., Кабанов А.С.* // Коллоидн. журн. 1984. Т. 46. С. 440.
- [10] *Kuni F.M.* The Kinetics of Condensation under the Dynamical Conditions. Preprint IPT-84-178E. Kiev, 1984. 65 p.
- [11] *Гринин А.П., Куни Ф.М., Курасов В.Б.* // Вестник Ленингр. ун-та. Сер. 4. 1987. В. 2 (11). С. 28.
- [12] *Дубровский В.Г.* // Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. М.: Физматлит, 2009.
- [13] *Vladimir G. Dubrovskii, Maxim V. Nazarenko, Linus C. Chuang et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 153 113.
- [14] *Dubrovskii V.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164 514.
- [15] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114 507.
- [16] *Dubrovskii V.G., Nazarenko M.V.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114507.