

*Геннадий Владимирович АНИКИН —  
старший научный сотрудник  
Института криосферы Земли СО РАН*

*Сергей Николаевич ПЛОТНИКОВ —  
старший научный сотрудник  
Института криосферы Земли СО РАН*

*Александр Анатольевич ВАКУЛИН —  
профессор кафедры механики многофазных систем,  
доктор технических наук*

УДК 541.18

## **КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ВБЛИЗИ ИОНОВ**

*АННОТАЦИЯ. Предложено кинетическое уравнение, описывающее зародышеобразование вблизи ионов. На основе этого уравнения рассчитано выражение для частоты зародышеобразования.*

*The kinetic equation for nucleation near ions is suggested. Speed of nucleation is calculated basing on obtained kinetic equation.*

Все криогенные процессы в атмосфере начинаются с зародышеобразования на ионах, которые образуются под действием космических лучей. Поэтому для анализа этих процессов необходимо уметь описывать кинетику зародышеобразования на ионах, что, в свою очередь, влечет за собой необходимость получения кинетического уравнения, описывающего данный процесс.

Пусть зародыш образуется в некотором объеме  $V_{\max}$ , представляющем из себя шар, в центре которого находится ион, радиус этого шара —  $r_{\max}$ , радиус-вектор, соединяющий центр зародыша с центром иона —  $r$ , координаты этого вектора —  $x'$ ,  $y'$  и  $z'$  в декартовой системе координат  $x'y'z'$ ,  $N$  — число молекул в зародыше,  $R$  — радиус зародыша. Тогда расстояние от центра иона до центра зародыша  $r$  равно:

$$r = |r| = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$$

Число молекул в зародыше выражается через радиус зародыша следующим образом:

$$N = \frac{4\pi R^3}{3 \nu} \quad (1)$$

где  $\nu$  — объем, приходящийся на одну молекулу в зародыше. Число зародышей в единице объема, характеризующееся параметрами  $N$  и  $r$ ,  $dM(N, r, t)$  задается выражением:

$$dM(N, r, t) = F(N, r, t) dN dx' dy' dz' \quad (2)$$

где  $t$  — время,  $F(N, r, t)$  — функция распределения по параметрам  $N$  и  $r$ .

Как следует из работы [1], функция  $F(N, r, t)$  удовлетворяет уравнению Фоккера-Планка в пространстве переменных  $N, x', y', z'$ :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\frac{\partial j_N}{\partial N} - \operatorname{div} j \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} j_N &= -D_N \frac{\partial F}{\partial N} + A_N F \\ j &= -D \nabla F + A F \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $j_N$  — поток зародышей по координате  $N$ ,  $j$  — пространственный поток зародышей в системе координат, связанной с ионом,  $A$  и  $A_N$  — коэффициенты, явный вид которых определяется далее,  $D$  — коэффициент относительной диффузии иона и зародыша,  $D_N$  — коэффициент диффузии по размерам, который, как следует из работы [2], равен:

$$D_N = \frac{\alpha 4\pi R^2 P}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

здесь  $m$  — масса молекулы воды,  $\alpha$  — коэффициент порядка единицы,  $P$  — давление насыщенного пара,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура в градусах Кельвина. Для равновесной функции распределения  $F_0$  должны выполняться соотношения:

$$j_N = 0 \quad j = 0 \quad (6)$$

Из работы [3] следует, что

$$F_0 = B \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (7)$$

где  $B$  — коэффициент пропорциональности,  $W$  — работа образования зародыша. Величина  $W$  была вычислена в работах [4] и [5] и дается следующими выражениями:

$$W = -\frac{b4\pi}{3} R^3 + 4\pi\sigma R^2 + W_e \quad (8)$$

где  $b = \frac{\mu_1 - \mu_2}{v}$ ,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения воды,  $\mu_1$  — химический потенциал пара,  $\mu_2$  — химический потенциал новой фазы (воды или льда),  $W_e$  — электрический вклад в работу образования зародыша.

$$W_e = \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)Z_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1\epsilon_2 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_2 l}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)} \quad (9)$$

когда ион находится вне зародыша.

$$W_e = \frac{e^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)Z_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1\epsilon_2 R} \left\{ \frac{R}{r_1} - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\epsilon_1(l+1)}{l\epsilon_2 + (l+1)\epsilon_1} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l} \right\} \quad (10)$$

когда ион находится внутри зародыша.

Здесь  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость пара,  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость воды или льда,  $r_1$  — радиус иона,  $e$  — заряд электрона,  $Z_0$  — кратность заряда иона.

В работе [5] выражения (9) и (10) были вычислены для точечного иона, однако в работе [4] было показано, что выражения (9) и (10) справедливы для иона с конечным размером  $r_1$ , удовлетворяющим условию  $r_1 \ll R$ .

Подставляя выражение (7) в (4) с учетом выражения (6) получаем:

$$\begin{aligned} A_N &= -\frac{D_N}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} \\ A &= -\frac{D}{kT} \nabla W \end{aligned} \quad (11)$$

Компоненты четырехмерного вектора  $(j_N, j)$  тогда записываются в виде:

$$\begin{aligned} j_N &= -D_N \left( \frac{\partial F}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} F \right) \\ j &= -D \left( \nabla F + \frac{1}{kT} (\nabla W) F \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Найдем с помощью уравнения (3) частоту зародышеобразования  $I$ , для этого представим функцию  $F$  в виде:

$$F = qF_0, \quad (13)$$

то есть будем искать неизвестную функцию  $q$ . Четырехмерный вектор потока записывается в виде:

$$\begin{aligned} j_N &= -D_N \left( \frac{\partial q}{\partial N} F_0 + q \frac{\partial F_0}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} q F_0 \right) \\ j &= -D \left( (\nabla q) F_0 + q (\nabla F_0) + \frac{1}{kT} (\nabla W) q F_0 \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая, что для  $F_0$  выполняется соотношение (6), соотношение (12) для этой функции может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_0}{\partial N} + \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N} F_0 &= 0 \\ \nabla F_0 + \frac{1}{kT} (\nabla W) F_0 &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Подставляя (15) в (14), получим окончательное выражение для четырехмерного потока:

$$\begin{aligned} j_N &= -D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \\ j &= -D F_0 \nabla q \end{aligned} \quad (16)$$

Уравнение (3) тогда записывается в виде:

$$F_0 \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left( D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \nabla (D F_0 \nabla q) \quad (17)$$

Поскольку данная задача сферически симметрична функции  $F, F_0$  и  $q$  зависят только от  $r$ , в сферических координатах получаем:

$$\begin{aligned} \nabla q &= \frac{\partial q}{\partial r} e_r \\ \nabla (D F_0 \nabla q) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

где  $e_r$  — вектор единичной длины, направленный по  $r$ , и, следовательно:

$$F_0 \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial N} \left( D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (19)$$

Решим уравнение (19) в области  $ABCD$ , изображенной на рис. 1.

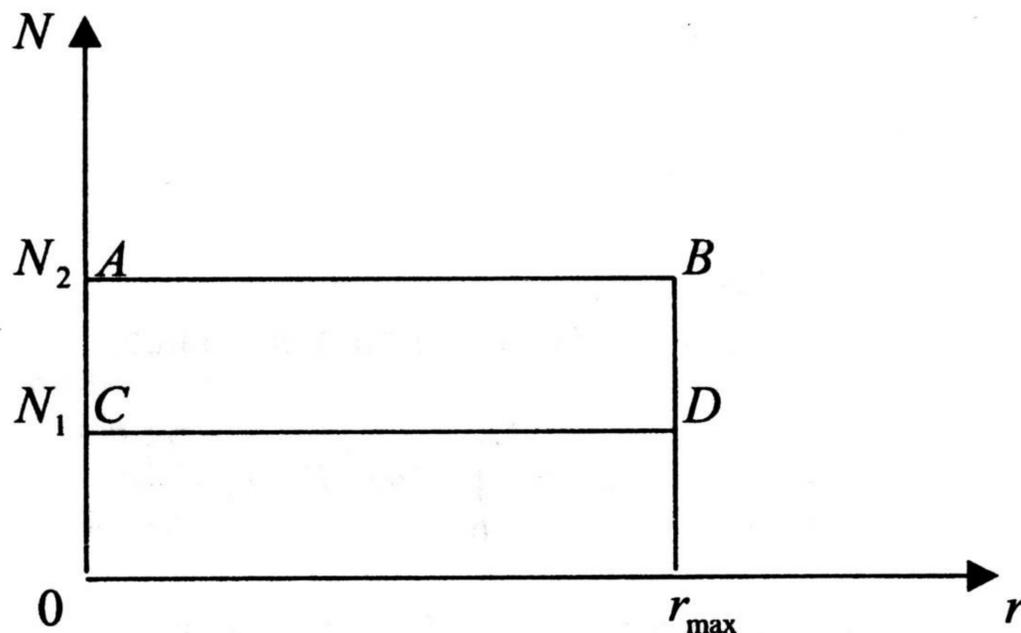


Рис. 1. Область решения уравнения Фоккера-Планка в пространстве переменных  $N$  и  $r$

Величины  $N_1$  и  $N_2$ , изображенные на рис. 1, удовлетворяют соотношению:

$$N_2 > N_1 > N_{кр} \quad (20)$$

где  $N_{кр}$  — количество молекул в критическом зародыше. Поскольку выполняется соотношение (20), общее количество зародышей в области  $ABCD$  должно оставаться неизменным, и, следовательно:

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} F 4\pi r^2 dr = const$$

или

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} F_0 \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right) 4\pi r^2 dr = 0 \quad (21)$$

Подставляя в выражение (21) из (19), получаем:

$$\int_{N_1}^{N_2} dN \int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left( D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right\} dr = 0 \quad (22)$$

Проведя интегрирование первого члена в соотношении (22) по  $N$ , а второго члена по  $r$ , получим:

$$\int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 \left[ D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_2} - D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_1} \right] dr - \int_{N_1}^{N_2} \left[ 4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_{max}} - 4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} \right] dN = 0 \quad (23)$$

Поскольку зародыши в рамках модели не должны выходить за пределы объема  $V_{max}$

$$D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_{max}} = 0.$$

Кроме того,

$$4\pi r^2 D F_0 \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0,$$

поскольку в этом случае  $4\pi r^2 = 0$ .

Следовательно, соотношение (23) записывается в виде:

$$\int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_1} dr = \int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} \Big|_{N=N_2} dr$$

И, ввиду произвольности выбранных  $N_1$  и  $N_2$ , можно записать

$$I = \int_0^{r_{max}} D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} 4\pi r^2 dr = const \quad (24)$$

Или с учетом выражения (16):

$$I = \int_0^{r_{max}} j_N 4\pi r^2 dr = const \quad (25)$$

Из выражения (25) видно, что выражение (24) дает частоту зародышеобразования, то есть число зародышей в единице объема, которые за единицу времени проходят границу  $CD$  или границу  $AB$  параметрической области  $ABCD$  для параметров  $N$  и  $r$ .

Поскольку интеграл в выражении (24) не зависит от  $N$ , можно записать:

$$D_N F_0 \frac{\partial q}{\partial N} = C_1(r) \quad (26)$$

или

$$q = C_1(r) \int_1^N \frac{dk}{(D_k F_0)} + C_2(r) \quad (27)$$

Поскольку  $q = \frac{F}{F_0}$ , и, поскольку при  $N=1$  зародыш представляет собой одну молекулу  $F(1, r)$ , функция равновесная всегда, то есть

$$F(1, r) = F_0(1, r) \quad (28)$$

и, следовательно,

$$\lim_{N \rightarrow 1} q = C_2(r) = 1$$

Как следует из работы [3]  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F}{F_0} = 0$ , и, следовательно,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} q = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( C_1(r) \int_1^N \frac{dk}{D_k F_0} + 1 \right) = 0, \quad (29)$$

Откуда получим:

$$C_1(r) = - \frac{1}{\int_1^{\infty} \frac{dk}{D_k F_0}} \quad (30)$$

Тогда выражение (24) для частоты зародышеобразования, с учетом (26) и (30), записывается в виде:

$$I = \int_0^{r_{max}} \left( \int_1^{\infty} \frac{dN}{D_N F_0} \right)^{-1} 4\pi r^2 dr \quad (31)$$

Выражение (31) впервые было получено в работе [4].

В метастабильном состоянии полное число ассоциатов, имеющих  $N$  молекул,  $M(N)$  равно:

$$M(N) = \int_0^{r_{max}} F_0(N, r) 4\pi r^2 dr$$

или с учетом выражения (7)

$$M(N) = B \int_0^{r_{max}} e^{-\frac{W}{kT}} 4\pi r^2 dr$$

$$M(1) = N_1 = B \frac{4\pi r_{max}^3}{3},$$

где  $N_1$  — концентрация одиночных молекул. Поскольку, как следует из выражений (8) и (9),  $\lim_{R \rightarrow 0} W = 0$ , то, следовательно:

$$B = \frac{3N_1}{4\pi r_{max}^3} \quad (32)$$

Здесь полагается, что размер одиночной молекулы мал по сравнению с характерными размерами задачи и можно положить для одиночных молекул  $R=0$  [6].

С учетом выражений (32) и (7) выражение (31) может быть переписано в виде:

$$I = \frac{N_1 \int_0^{r_{max}} \left( \int_1^{\infty} \frac{e^{\frac{w}{kT}} dN}{D_N} \right)^{-1} 4\pi r^2 dr}{\frac{4\pi r_{max}^3}{3}} \quad (33)$$

С другой стороны, поскольку в объеме  $V_{max} = \frac{4\pi r_{max}^3}{3}$  находится один ион, введя концентрацию ионов  $n$ , получим:

$$n = \left( \frac{4\pi r_{max}^3}{3} \right)^{-1},$$

а выражение (33) запишем в виде:

$$I = N_1 n \int_0^{r_{max}} \left( \int_1^{\infty} \frac{e^{\frac{w}{kT}} dN}{D_N} \right)^{-1} 4\pi r^2 dr \quad (34)$$

Если использовать выражение (1), то получаем:

$$dN = \frac{4\pi R^2}{v} dR$$

и выражение (34) переписывается в виде:

$$I = N_1 n v \int_0^{r_{max}} \left( \int_{r_1}^{\infty} \frac{e^{\frac{w}{kT}} 4\pi R^2 dR}{D_N} \right)^{-1} 4\pi r^2 dr \quad (35)$$

Как и в работе [7], в рамках метода подобия выразим выражения (8)-(10) через безразмерные величины. Для этого введем величину  $R_0$ , равную радиусу критического зародыша в отсутствие ионов [8]  $R_0 = \frac{2\sigma}{b}$ , а также следующие величины:

$$\begin{aligned} E_s &= 4\pi\sigma R_0^2 \\ E_v &= \frac{4\pi}{3} b R_0^3 \\ E_{el} &= \left| \frac{Z_0^2 e^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 R_0} \right| \end{aligned} \quad (36)$$

характеризующие соответственно поверхностную, объемную и электрическую энергию в работе образования зародыша. Очевидно, что в этом случае  $E_V = \frac{2}{3} E_S$ . Используя обозначения:

$$y = \frac{R}{R_0} \quad z = \frac{r}{R_0} \quad u = \frac{r_1}{R_0} \quad (37)$$

Выражения для  $W$  запишем в виде:

$$W = E_S \left( -\frac{2}{3} y^3 + y^2 - \frac{p}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_2 l}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left( \frac{y}{z} \right)^{2(l+1)} \right) \quad (38)$$

когда ион внутри зародыша при  $z < y - u$ .

$$W = E_S \left( -\frac{2}{3} y^3 + y^2 - p \left( \frac{1}{u} - \frac{1}{y} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1 (l+1)}{\varepsilon_2 l + \varepsilon_1 (l+1)} \left( \frac{z}{y} \right)^{2l} \right) \right) \quad (39)$$

когда ион находится вне зародыша при  $z > y + u$ ,

где 
$$p = \frac{E_{el}}{E_S} \quad (40)$$

Преобразуем выражения (38, 39) для воды и других полярных веществ, у которых выполняется неравенство  $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$ . Можно в первом приближении положить  $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = 0$ . В этом случае сумма, входящая в (38), записывается в виде:

$$W = E_S \left( -\frac{2}{3} y^3 + y^2 - \frac{py^3}{z^2(z^2 - y^2)} \right) \quad (41)$$

при  $z > y + u$ .

А выражение (39) будет иметь вид:

$$W = E_S \left( -\frac{2}{3} y^3 + y^2 + p \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{u} \right) \right) \quad (42)$$

при  $z < y - u$ .

Для случая расположения иона внутри зародыша в (42) добавим поправочный член  $W_0$ , связанный с формированием первых гидратных слоев и специфическим (химическим) короткодействующим взаимодействием, где модельное рассмотрение зародыша в рамках подхода сплошной среды может дать наибольшую ошибку в вычислении работы зародышеобразования. Так что  $W$  выглядит следующим образом:

$$W = E_S \left( -\frac{2}{3} y^3 + y^2 + \frac{p}{y} + q_0 \right) \quad (43)$$

где  $W_0$  — константа. А  $q_0 = \frac{W_0}{E_S} - \frac{p}{u}$  отражает взаимодействие иона с соседними молекулами вещества, в котором происходит фазовый переход. Очевидно, что в рамках данной модели  $q_0$  является константой.

Таким образом, окончательно, в рамках метода подобия, получаем:

$$W = E_S f(y, z) \quad (44)$$

где  $f(y, z)$  дается выражением:

$$f(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 - \frac{py^3}{z^2(z^2 - y^2)} \quad \text{при } z > y + u \quad (45)$$

$$f(y, z) = -\frac{2}{3}y^3 + y^2 + \frac{p}{y} + q_0 \quad \text{при } z < y - u$$

Как будет показано ниже, для того, чтобы получить выражение для частоты зародышеобразования, необходимо знать локальные максимумы по величине  $y$ .

Чтобы вычислить эти максимумы, исследуем производные  $\frac{\partial f}{\partial y}$  и  $\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$ .

При  $z < y - u$ , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial y} &= -2y^2 + 2y - \frac{p}{y^2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= -4y + 2 + \frac{2p}{y^3} \end{aligned} \quad (46)$$

Из условия  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$  получаем:

$$y^4 - y^3 + \frac{p}{2} = 0 \quad (47)$$

Для нахождения корней уравнения (47) в соответствии с методом Феррари имеем следующее уравнение [9]:

$$x^3 - 2px - \frac{p}{2} = 0 \quad (48)$$

Уравнение (48) имеет единственный действительный корень  $x_1$ , который дается уравнением [10]:

$$x_1 = \left( \frac{p}{4} + \sqrt{\frac{p^2}{16} - \frac{8p^3}{27}} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{p}{4} - \sqrt{\frac{p^2}{16} - \frac{8p^3}{27}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (49)$$

Данный корень является действительным при выполнении условия:

$$\frac{p^2}{16} > \frac{8p^3}{27} \quad \text{или} \quad p < \frac{27}{128}$$

Как будет видно дальше, при  $p = 0,2109375$ ,  $f(x, y)$  не будет иметь максимума, то есть будет происходить безбарьерный рост зародышей, следовательно, должно выполняться соотношение:

$$p < p_{кр}$$

$$p_{кр} = \frac{27}{128} = 0,2109375 \quad (50)$$

В результате решение уравнения (47) дает два корня [10]:

$$y_1 = \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right) + \sqrt{\left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right)^2 - \frac{x_1}{2} - \sqrt{\frac{x_1^2}{4} - \frac{p}{2}}} \quad (51)$$

$$y_2 = \left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right) - \sqrt{\left( \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} + x_1} \right)^2 - \frac{x_1}{2} - \sqrt{\frac{x_1^2}{4} - \frac{p}{2}}} \quad (52)$$

Корни  $y_1$  и  $y_2$  приведены в табл. 1 при различных значениях  $p$ . В справедливости данного решения можно убедиться путем подстановки выражений (51, 52) в уравнение (47). Согласно работе [10]:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} < 0 \text{ при } y = y_1 \quad (53)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} > 0 \text{ при } y = y_2$$

Следовательно, линия  $y = y_1$  при  $z < y - u$  есть линия максимума, а линия  $y = y_2$  при  $z < y - u$  есть линия минимума.

Найдем теперь линии максимумов и минимумов при  $z > y + u$ .

Условие экстремума  $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$  будет иметь вид:

$$\begin{cases} y^4 - y^3 + \gamma = 0 \\ \gamma = \frac{p\theta^2}{2} \frac{(3-\theta)}{(1-\theta)^2} \\ \theta = \frac{y^2}{z^2} \end{cases} \quad (54)$$

В нашем случае, согласно проведенному в работе [10] подробному анализу есть одно решение, удовлетворяющее этим условиям, и оно задается следующими соотношениями:

$$z = \frac{y}{\sqrt{\theta}}$$

$$\theta = -2 \sqrt{1 + \left(\frac{\alpha 1}{3}\right)^2} \cos\left(\frac{\varphi}{3} + \frac{\pi}{3}\right) - \frac{\alpha 1}{3} + 1$$

$$\varphi = \arccos \frac{1 - \frac{\alpha 1}{2} - \left(\frac{\alpha 1}{3}\right)^3}{\left[1 + \left(\frac{\alpha 1}{3}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (55)$$

В справедливости данного решения можно убедиться путем непосредственной проверки.

С использованием соотношения (54) нетрудно убедиться [10], что

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} < 0 \text{ если } \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

и, следовательно,  $z = g(y)$  линия в плоскости  $zy$ , которая задается соотношением (55), есть линия максимума по  $y$ . Представив коэффициент диффузии по размерам в виде:

$$D_N = \frac{4\pi R^2}{\tau R_0^2} \quad (56)$$

где  $\tau$  имеет размерность времени, а затем, подставляя выражение (56) в (35), получим:

$$I = \frac{N_1 n v}{\tau R_0^2} \int_0^{r_{max}} \left( \int_{r_1}^{\infty} e^{\frac{W}{kT}} dR \right)^{-1} 4\pi r^2 dr \quad (57)$$

Перейдя к безразмерным переменным  $y$  и  $z$ , получаем:

$$I = \frac{N_1 n v}{\tau} \int_0^{z_{max}} \left( \int_{\delta}^{\infty} e^{\frac{E_s f}{kT}} dy \right)^{-1} 4\pi z^2 dz \quad (58)$$

где  $z_{max} = \frac{r_{max}}{R_0}$ ,  $\delta = \frac{r_2}{R_0}$ .

Как было показано ранее, функция  $f$  имеет максимумы по  $y$  при каждом фиксированном  $z$ , причем при  $z < y_1$  имеется два максимума, а при  $z > y_1$  имеется один максимум. Линии максимумов изображены на рис. 2. Используя метод перевала на линии максимумов, можно записать:

$$f = f_0 - f_2 (y - y_{max})^2 \quad (59)$$

$$f_2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \quad (60)$$

$f_0$  — значение функции  $f$  на линии максимума ( $f_0$  — есть функция только от  $z$ , так же, впрочем, как и  $f_2$ ),  $y_{max}$  — значение  $y$  на линии максимума при фиксированном значении  $z$ . Учитывая, что  $\frac{E_s}{kT} \gg 1$  можно записать:

$$\int_{\delta}^{\infty} e^{\frac{E_s f}{kT}} dy = \sqrt{\frac{\pi kT}{E_s f_{21}}} e^{\frac{E_s f_{01}}{kT}} + \sqrt{\frac{\pi kT}{E_s f_{22}}} e^{\frac{E_s f_{02}}{kT}}, \quad (61)$$

при  $z < y_1$ .

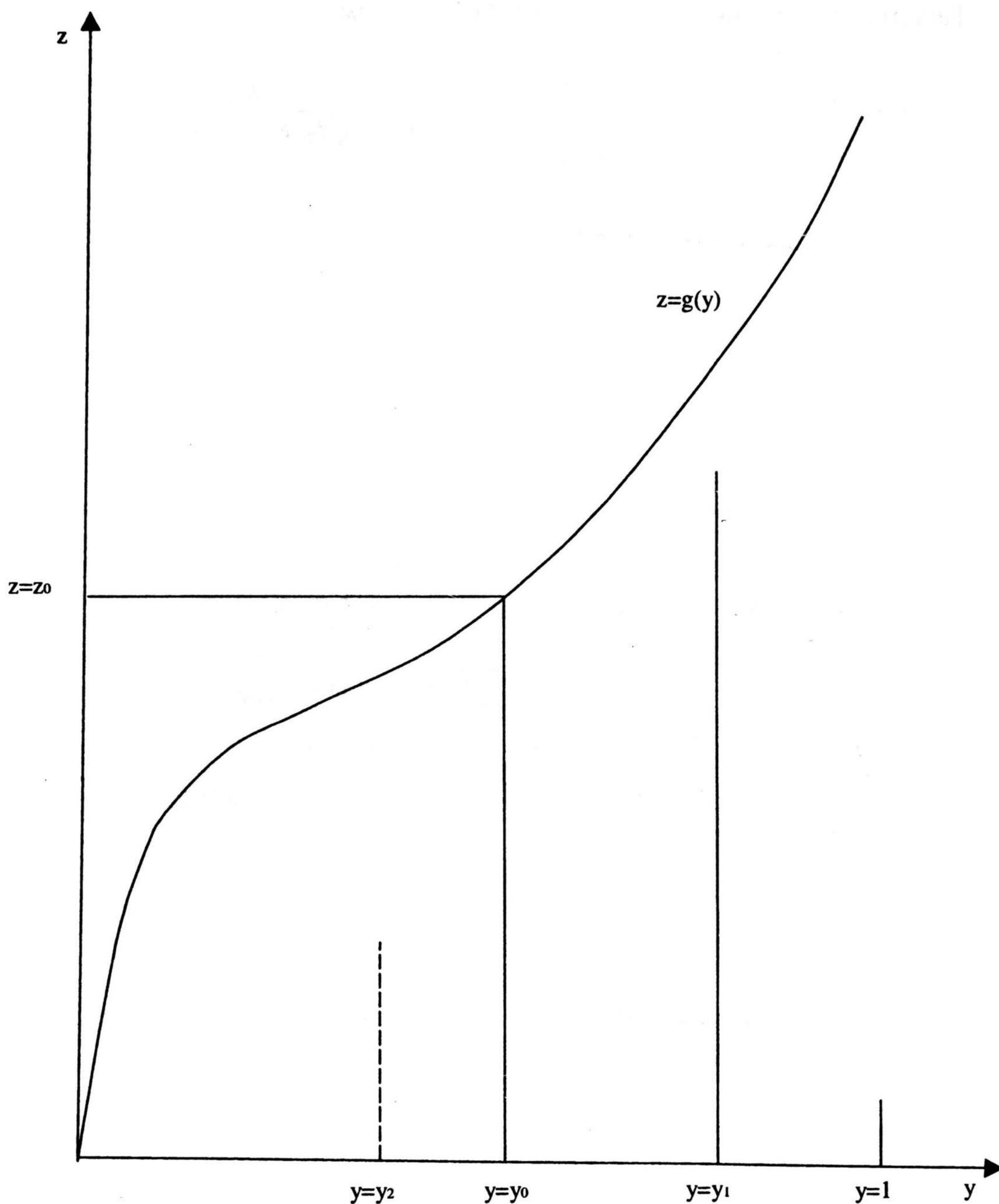


Рис. 2. Линии максимумов и минимумов (линия минимумов изображена пунктиром)

Здесь  $f_{01}$  и  $f_{21}$  значения функций  $f_0$  и  $f_2$  на линии  $y=y_1$ , а  $f_{02}$  и  $f_{22}$  значения функций  $f_0$  и  $f_2$  на другой линии максимумов эти значения рассчитаны и протабулированы в работе [10], а здесь не приводятся ввиду ограниченности объема статьи.

$$\int_{\delta}^{\infty} e^{\frac{E_s f}{kT}} dy = \sqrt{\frac{\pi kT}{E_s f_{22}}} e^{\frac{E_s f_{02}}{kT}}, \quad (62)$$

при  $z > y_1$ .

Подставляя выражения (66, 67) в (61), получаем:

$$I = \frac{N_1 v n}{\tau} \sqrt{\frac{E_s}{\pi k T}} \left( \int_0^{y_1} \left( \frac{e^{-\frac{E_s f_{01}}{k T}}}{\sqrt{f_{21}}} + \frac{e^{-\frac{E_s f_{02}}{k T}}}{\sqrt{f_{22}}} \right)^{-1} 4\pi z^2 dz + \int_{y_1}^{z_{max}} \sqrt{f_{22}} e^{-\frac{E_s f_{02}}{k T}} 4\pi z^2 dz \right) \quad (63)$$

В случае, когда  $p = 0$  и  $q_0 = 0$

$$f(y, z) = -\frac{2}{3} y^3 + y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -2y^2 + 2y \quad (64)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -4y + 2$$

В этом случае имеется только один максимум, для которого:

$$f_0 = \frac{1}{3}, \quad f_2 = 1 \quad \text{и} \quad \int_{\delta}^{\infty} e^{-\frac{E_s f}{k T}} dy = \sqrt{\frac{\pi k T}{E_s}} e^{-\frac{E_s}{3k T}} \quad (65)$$

Подставляя интеграл (65) в выражение (58), получаем частоту гомогенного зародышеобразования  $I_0$ :

$$I_0 = \frac{N_1 v}{\tau R_0^3} \sqrt{\frac{E_s}{\pi k T}} e^{-\frac{E_s}{3k T}} \quad (66)$$

Сравнивая выражения (66) с известным выражением для частоты гомогенного зародышеобразования [6]:

$$I_0 = 2N_1 v j_c \sqrt{\frac{\sigma}{k T}} e^{-\frac{E_s}{3k T}} \quad (67)$$

$$\text{где } j_c = \alpha_0 (2\pi m k T)^{-\frac{1}{2}} N_1 k T \quad (68)$$

здесь  $\alpha_0$  — коэффициент порядка единицы,  $m$  — масса молекулы вещества, в котором идет фазовый переход. Сравнивая (66) и (67), находим величину  $\tau$ :

$$\tau = \frac{1}{R_0^2 j_c} \quad (69)$$

Как было показано в работе [10], данная модель справедлива при  $q_0 \leq q_{0x}$ , поскольку при  $q_0 > q_{0x}$  на линии  $y = z$  возникают дополнительные максимумы по  $y$ , рассчитать которые невозможно ввиду того, что функция  $f(y, z)$  на линии  $y = z$  не определена (величины  $q_{0x}$  приведены в таблице).

Данное ограничение накладывает ограничение на размеры иона

$$\frac{W_0}{E_s} - \frac{p}{u} < q_{0x}$$

Здесь величина  $W_0$  нам неизвестна и может использоваться как подгоночный параметр при сравнении теоретической модели с экспериментальными данными, в то время как  $p$  задается однозначно по формуле:

$$p = \frac{E_{el}}{E_s} = \frac{e^2 Z_0^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon_1 \varepsilon_2 4\pi\sigma R_0^3} \quad (70)$$

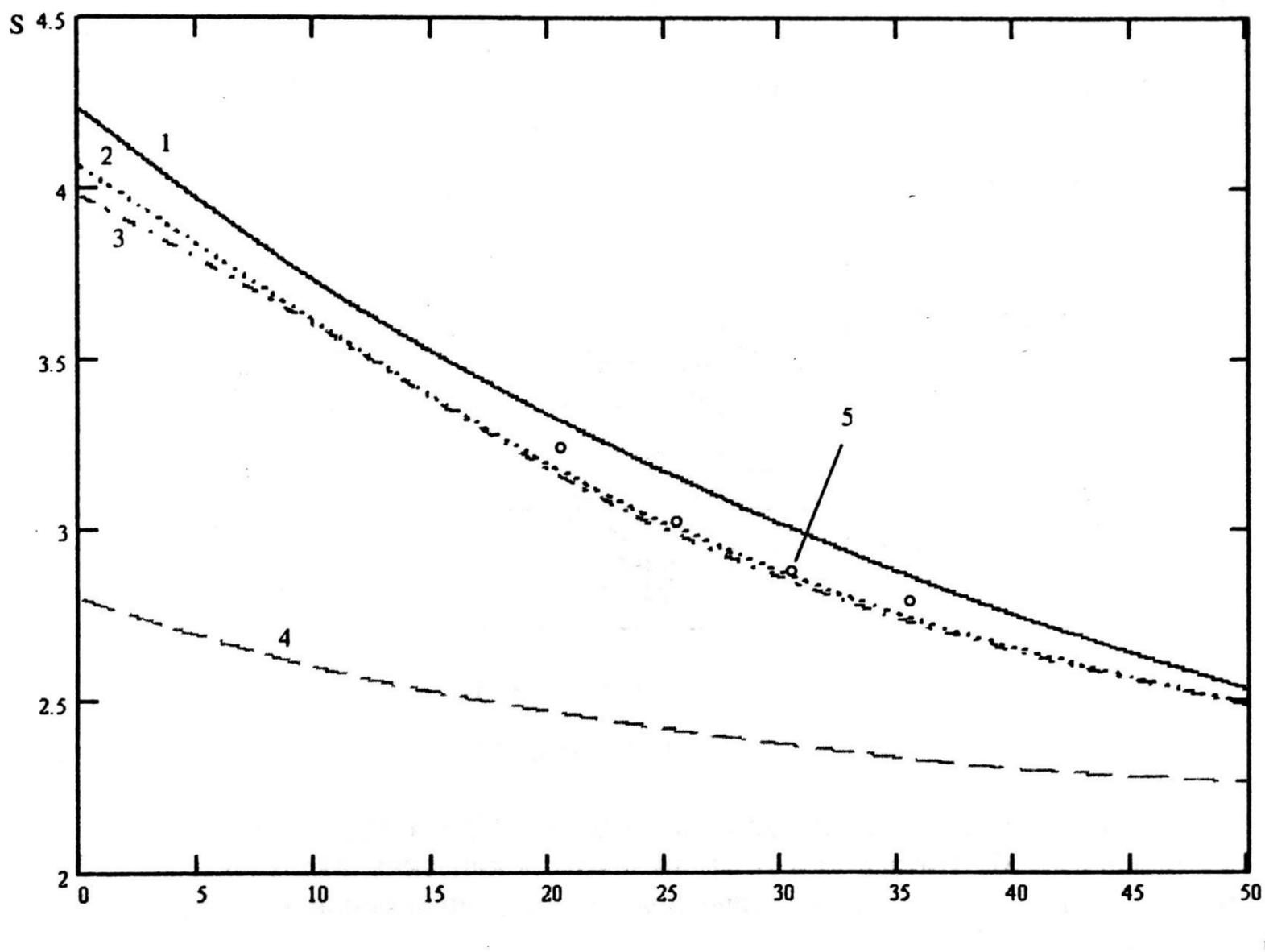


Рис. 3. Зависимости пересыщения водяного пара ( $S$ ), при которой наблюдается нуклеация на ионах, от температуры ( $t$  в градусах  $C$ ): 1 — гомогенная нуклеация, 2 — нуклеация при концентрации ионов  $n = 10^{10}$  в  $1\text{ м}^3$  и 3 — нуклеация при концентрации ионов  $n = 10^{11}$  в  $1\text{ м}^3$  расчеты проведены на основании модели авторов. 4 — расчеты по модели Томсона нуклеации на ионах и 5 — экспериментальные точки — все по результатам работы [11].

А  $R_0$  может быть найдено по хорошо известному выражению [6]:

$$R_0 = \frac{2\sigma v}{kT \ln \frac{N_1}{N_{1\infty}}} \quad (71)$$

где  $N_{1\infty}$  — концентрация молекул в насыщенном паре. Фазовый переход считается наблюдаемым, когда  $I$  — равняется  $10^6 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$  [6]. Подгонка под экспери-

ментальные данные работы [11] с помощью формулы (68), при условии, что  $I = 10^6 \text{ м}^{-3}\text{с}^{-1}$ , показала, что экспериментальные значения пересыщения пара ( $S = \frac{N_1}{N_{1\infty}}$ ) достаточно хорошо согласуются с теоретическими значениями пересыщения, причем наилучшее согласие достигалось при  $q_0 = q_{0x}$ . Результаты данного сравнения приведены на рис. 3. К сожалению, экспериментальных данных при отрицательных температурах в работе [11] не имеется, но из хорошего согласия эксперимента и теории при положительных температурах можно сделать вывод, что предложенная теория может быть использована и для области отрицательных температур. Более детальный анализ полученных выражений предполагается опубликовать в последующих работах.

Таблица 1

Величины  $y_1$  (линия максимумов) и  $y_2$  (линия минимумов) при различных значениях  $P$

$P$	$y_1$	$y_2$
0,05	0,97284776	0,33499507
0,075	0,957247576	0,395964489
0,1	0,939754127	0,449511189
0,125	0,919643258	0,5
0,15	0,895593156	0,550542552
0,175	0,864633013	0,605137565
0,2	0,615853243	0,675346707
0,2109375	0,75	0,75

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румер Ю. Б., Рывкин Н. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 551 с.
2. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
3. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
4. Аникин Г. В. Кинетика зародышеобразования вблизи ионов // Деп. в ВИНТИ 10.02.04. № 218-В2004. 42 с.
5. Аникин Г. В., Плотников С. Н. Влияние электрических полей ионов на зародышеобразование при фазовых переходах первого рода // Криосфера Земли. 2004. Т. VIII. № 3. С. 30-33.
6. Стрикленд-Констэбл Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. С. 310.
7. Аникин Г. В., Плотников С. Н. Влияние электрических полей ионов на работу образования зародыша при фазовых переходах первого рода // ж. Физической химии 2005. Т. 79. № 2. С. 363.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика (часть 1). М.: Недра, 1976. С. 582.
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Недра, 1983 г. С. 831.
10. Аникин Г. В. Инициация ионами фазовых переходов в сильнополярных веществах // Деп. в ВИНТИ 24.03.05. № 386-В2005.
11. Rabeony, H., Mirabel, P. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1815.