

03

Термодинамика нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации

© Е.Н. Рыбин, В.П. Валухов, В.Д. Купцов

ОАО «ЭНПО „Неорганика“»,
144001 Электросталь Московской области, Россия
e-mail: neorg.el@mail.ru
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kuptsov@radio.rphf.spbstu.ru, neorg.el@mail.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2011 г. В окончательной редакции 29 сентября 2011 г.)

Рассмотрен один из ключевых вопросов теории нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации, а именно вопрос о работах образования и равновесных концентрациях кластеров. Чтобы сделать возможным расчет этих величин с использованием структурных моделей кластеров, которые лучше подходят для данного случая, чем классическая капельная модель, выведено уравнение, связывающее работу переноса молекулярного ядра конденсации из газовой фазы в гомогенный кластер с изменением числа контактов между молекулами, которое происходит при этом переносе, и работами разрыва отдельных контактов.

Образование зародышей новой фазы в метастабильных системах (или нуклеации) относится к числу давно известных физических явлений. Тем не менее многие результаты экспериментальных исследований нуклеации до сих пор не получили исчерпывающего теоретического объяснения. К ним относится и один из наиболее значительных экспериментальных результатов, полученных за последние несколько десятков лет, а именно установление того факта, что при конденсации пересыщенных паров некоторых малолетучих веществ, например диоктилсебацата, эффективными центрами нуклеации могут служить отдельные молекулы или атомы искусственно введенной активной примеси [1]. Они были названы молекулярными ядрами конденсации (МоЯК), а само явление нуклеации на МоЯК — эффектом МоЯК. На основе этого эффекта были разработаны высокочувствительные методы определения концентрации газовых примесей [2] и аппаратура для газового анализа. Газоанализаторы такого типа используются в настоящее время для автоматического мониторинга воздушной среды на наличие паров люизита и иприта на объектах по уничтожению химического оружия [3,4]. Нижний предел определения концентрации детектируемого вещества у этих газоанализаторов равен 10^{-4} mg/m^3 .

Важнейшим узлом указанных газоанализаторов является детектор МоЯК, который включает в себя конденсационные устройства для превращения МоЯК в аэрозольные частицы и фотометр для измерения светорассеяния образующегося аэрозоля. Нуклеация пересыщенного пара на МоЯК является первой и главной стадией превращения МоЯК в аэрозольные частицы. Оттого как складывается эта стадия зависит доля МоЯК, превращающихся в аэрозольные частицы, а с ней и чувствительность детектирования МоЯК. Поэтому теория нуклеации на МоЯК является ключом к пониманию основ работы детектора МоЯК.

В противоположность экспериментальным исследованиям нуклеации на МоЯК (сводка этих исследований приводится в работах [3,5]), теоретические исследования нуклеации на МоЯК развивались менее успешно. Теория нуклеации на МоЯК долгое время находилась в зачаточном состоянии и не выходила за границы ориентировочных оценок основных количественных соотношений, характеризующих нуклеацию на МоЯК [5–7]. Лишь сравнительно недавно она встала на путь более строгих расчетов [8,9]. Целью настоящей работы является дальнейшее развитие теории, в первую очередь — вывод термодинамического соотношения, необходимого для расчета работ образования, и вычисление равновесных концентраций кластеров.

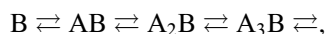
Задачу теоретического расчета нуклеации на МоЯК можно разделить на 2 относительно самостоятельные задачи: 1 — составление кинетических уравнений нуклеации на МоЯК и отыскание методов их аналитического или численного решения (задача кинетики); 2 — расчет работ образования и вычисление равновесных концентраций молекулярных агрегатов, состоящих из МоЯК и молекул конденсата (задача термодинамики). Первая из них была решена в работе [8,9], но вторая до сих пор остается нерешенной. Причиной такого положения дел является большая сложность второй из указанных задач. Ее решение сильно затруднено отсутствием удовлетворительных моделей небольших молекулярных агрегатов (кластеров). При нуклеации на МоЯК наиболее важная для расчета область докритических размеров частиц включает в себя кластеры, содержащие от 2 до приблизительно 10 молекул, а вся расчетная область — кластеры, содержащие до 20–25 молекул. Классическая капельная модель зародышей, которая обычно используется в теории нуклеации, плохо подходит для таких кластеров. Для расчета работы образования кластеров в данном случае следовало бы использовать методы молекулярной физики [10]. Из них наиболее распространен

метод молекулярной динамики, в меньшей степени — метод Монте-Карло. Эти методы очень сложны и не обеспечивают требуемой точности расчета. Их применяют главным образом для приближенного расчета свойств кластеров, состоящих из простейших частиц — атомов или ионов, или кластеров, состоящих из простых молекул с известными геометрическими параметрами и потенциалом межмолекулярного взаимодействия. В качестве примера можно привести работы [11–15], посвященные теоретическому исследованию свойств гетерокластеров, состоящих из молекул воды и какой-либо другой небольшой молекулы или иона. Между тем для конденсации на МоЯК обычно используют органические вещества с довольно большими молекулами (в качестве примера приведем диоктилсебацат, молекула которого состоит из 80 атомов). Молекулы таких веществ могут обладать большим числом внутренних вращений и принимать множество конформаций. Это сильно усложняет и без того трудную задачу расчета термодинамических свойств кластеров и делает практически невозможным решение этой задачи стандартными методами молекулярной физики.

Вследствие большой сложности задачи термодинамики трудно рассчитывать на ее успешное решение в ближайшее время. Поэтому представляется полезным на первых порах провести модельные расчеты нуклеации на МоЯК, используя в них простейшие структурные модели кластеров с заданными значениями параметров этих моделей. Такие расчеты могли бы способствовать лучшему пониманию закономерностей нуклеации на МоЯК и расширению информационной базы для дальнейшего развития теории.

Первым шагом в этом направлении должно быть решение вопроса о методах расчета работ образования и равновесных концентраций кластеров. Его мы и рассмотрим далее, уделив главное внимание выводу термодинамического соотношения, позволяющего рассчитывать работу присоединения МоЯК к гомогенному кластеру. Но вначале остановимся коротко на кинетике нуклеации. Ее анализу посвящены работы [8,9], в которых выведены уравнения, связывающие скорость нуклеации на МоЯК с равновесными концентрациями кластеров.

В работе [8] нуклеации на МоЯК представлены в виде цепочки переходов



где B — означает молекулярное ядро конденсации, A — молекулу конденсирующегося вещества, A_iB — кластер, состоящий из МоЯК (молекулы B) и i молекул конденсата (молекул A). Наряду с гетерокластерами в дальнейшем нам придется рассматривать и гомогенные кластеры A_g . Величины, относящиеся к кластерам $A_{g-1}B$ и A_g , будем обозначать нижними индексами (g) и g , где g указывает на общее число молекул в кластере, а скобки — на наличие в нем молекулы B .

Согласно [8], добавление молекулярных ядер конденсации в пересыщенный пар конденсирующегося вещества увеличивает скорость нуклеации I на величину ΔI ,

равную

$$\Delta I = b_{(1)}n_B \left[\sum_{g=1}^G \frac{b_{(1)}n_{(1)}}{b_{(g)}n_{(g)}} \right]^{-1} \left[\sum_{g=1}^G \frac{n_{(g)}x_{(g)}}{n_{(1)}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где $n_{(g)}$ — равновесная концентрация гетерокластеров, состоящих из молекулярного ядра конденсации и $g-1$ молекул конденсата ((g) -кластеров), $b_{(g)}$ — частота присоединения молекул пара к g -кластеру, n_B — общая концентрация МоЯК, включая и МоЯК, вошедшие в состав кластеров, $n_{(1)}$ — концентрация одиночных МоЯК, G — значение g несколько больше критического, $x_{(g)}$ — отношение стационарной концентрации (g) -кластеров $f_{(g)}$ к их равновесной концентрации $n_{(g)}$

$$x_{(g)} = \frac{f_{(g)}}{n_{(g)}} = \left[\sum_{i=g}^G \frac{b_{(1)}n_{(1)}}{b_{(i)}n_{(i)}} \right] \left[\sum_{i=1}^G \frac{b_{(1)}n_{(1)}}{b_{(i)}n_{(i)}} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Как и в теории нуклеации на обычных ядрах конденсации, в [8] рассматривались лишь элементарные акты присоединения молекулы пара к молекулярному ядру конденсации или растущему на нем кластеру и испарения одной из ранее присоединенных молекул. В работе [8] не принималась во внимание возможность вылета („испарения“) самого МоЯК из сформированного на нем кластера. В работе [9] приводится более полный расчет кинетики нуклеации на МоЯК, в котором принимается во внимание возможность вылета МоЯК из кластеров. Этот расчет дает более точные значения $f_{(g)}$, $x_{(g)}$ и ΔI . В соответствии с [9]

$$\Delta I = b_{(1)}n_B \left[\sum_{g=1}^G \frac{b_{(1)}n_{(1)}}{b_{(g)}n_{(g)}} \right]^{-1} \left[\sum_{g=1}^G \frac{n_{(g)}x_{(g)}}{n_{(1)}} \right]^{-1} \times \frac{1 + \sum_{g=3}^k A_g}{1 + \sum_{g=3}^k (A_g x_{(g)}^0)}, \quad (3)$$

где $x_{(g)}$ и $x_{(g)}^0$ — точное значение $x_{(g)}$ и значение, рассчитанное по формуле (2), A_g — коэффициент, зависящий от частот присоединения МоЯК к гомогенным кластерам и молекул пара к гетерокластерам в равновесной газоподобной смеси, состоящей из пара, МоЯК и кластеров, k — верхняя граница значений g , при которых вероятность вылета МоЯК из (g) -кластера достаточно высока.

Для расчета скорости нуклеации по формулам (1) и (3) нужно знать величины $b_{(g)}$ и $n_{(g)}$. Значения $b_{(g)}$ можно рассчитать с помощью обычной газокинетической формулы для частоты столкновений молекул газа с частицей молекулярных размеров. Главную трудность вызывает определение равновесных концентраций (g) -кластеров $n_{(g)}$. Оно требует решения вопросов, относящихся уже к термодинамике нуклеации.

В работе [8] приводятся несколько равнозначных выражений для $n_{(g)}$. Для модельных расчетов нуклеации на МоЯК лучше всего подходит выражение

$$n_{(g)} = n_{(1)}n_{g-1} \exp\left(-\frac{\Psi'_g}{kT}\right). \quad (4)$$

Здесь n_{g-1} — равновесная концентрация гомогенных кластеров из $g-1$ -молекул ($g-1$ -кластеров), Ψ'_g — стандартная работа переноса МоЯК из газовой фазы в $g-1$ -кластер или, иначе говоря, работа присоединения МоЯК к $g-1$ -кластеру, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Под стандартной подразумевается работа, совершаемая над термодинамической системой, находящейся в стандартном состоянии. За стандартное в [8] принято такое состояние газоподобной смеси, состоящей из МоЯК, $g-1$ -кластеров и (g)-кластеров, в котором концентрация каждого компонента равна 1 см^{-3} .

Входящие в (4) равновесные концентрации гомогенных кластеров можно рассчитать по формуле

$$n_g = n_1 \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G}_g}{kT}\right), \quad (5)$$

где $\overline{\Delta G}_g$ — изменение энергии Гиббса при изобарно-изотермическом образовании g -кластера в газоподобной смеси, состоящей из молекул пара и кластеров, при концентрации g -кластеров, равной концентрации молекул пара. Теоретический расчет $\overline{\Delta G}_g$, который проводится обычно с использованием классической капельной модели зародышей, носит весьма приближенный характер и не дает высокой точности. В качестве альтернативы такому методу определения $\overline{\Delta G}_g$ в [16] было предложено находить зависимости $\overline{\Delta G}_g$ от g для гомогенных кластеров из экспериментальных данных по спонтанной нуклеации, и был описан метод определения эмпирических зависимостей $\overline{\Delta G}_g$ от g . Таким образом, значения $\overline{\Delta G}_g$ можно найти непосредственно из экспериментальных данных по спонтанной нуклеации.

Остается найти способ определения Ψ'_g . Сведем эту задачу к поиску такого выражения для Ψ'_g , которое позволит провести модельные расчеты нуклеации на МоЯК. Решение задачи начнем с вывода самого общего выражения для Ψ'_g .

Рассмотрим газоподобную идеальную смесь, состоящую из одиночных МоЯК, $g-1$ -кластеров и (g)-кластеров. Согласно [17], энергию Гельмгольца этой смеси F можно записать в виде

$$F = \sum \left[F_i^0 + kT \ln \left(\frac{N_i \Lambda_i^3}{V} \right) \right] N_i - NkT, \quad (6)$$

где N_i — число частиц i -го компонента, N — суммарное число частиц, $N = \sum N_i$, V — объем смеси, Λ_i — длина волны де Бройля для трансляционного движения частицы i -го компонента, F_i^0 — энергия Гельмгольца

частицы i -го компонента с неподвижным центром масс. Положим, что рассматриваемая нами физическая система так велика, что небольшое изменение ΔN_i числа частиц любого компонента практически не влияет на концентрацию этих частиц $n_i = N_i/V$. Если при постоянстве температуры и объема этой системы значения N_i изменятся на ΔN_i , то энергия Гельмгольца изменится на величину ΔF , равную

$$\Delta F = \sum \left[F_i^0 + kT \ln \left(\frac{N_i \Lambda_i^3}{V} \right) \right] \Delta N_i. \quad (7)$$

Будем считать стандартным такое состояние газоподобной смеси, в котором концентрации всех компонентов n_i равны 1 см^{-3} . Присоединение МоЯК к $g-1$ -кластеру можно трактовать как переход смеси из состояния I в состояние II, для которого $\Delta N_{(g)} = 1$, $\Delta N_{(1)} = \Delta N_{g-1} = -1$. Обозначим энергию Гельмгольца в стандартных состояниях I и II через F_I^{st} и F_{II}^{st} . Очевидно, $\Psi'_g = F_{II}^{\text{st}} - F_I^{\text{st}}$, или в соответствии с (7)

$$\Psi'_g = F_{(g)}^0 - F_{g-1}^0 - F_{(1)}^0 + kT \ln \left(\frac{\Lambda_g^3}{\Lambda_{g-1}^3 \Lambda_{(1)}^3} \right). \quad (8)$$

В формулу (8) входит энергия Гельмгольца частиц с неподвижными центрами масс, что затрудняет практическое использование формулы (8). Обычно в термодинамике рассматриваются объекты, включая частицы микроскопических размеров, с фиксированными границами. У частицы с фиксированными границами центр масс флуктуирует в некотором малом объеме Δv . Энергия Гельмгольца частицы с фиксированными границами F^* связана с энергией F^0 соотношением [17]

$$F^* = F^0 + kT \ln \left(\frac{\Lambda^3}{\Delta v} \right). \quad (9)$$

Воспользовавшись этим соотношением, заменим в (8) величины F^0 на более привычные величины F^* . Получим

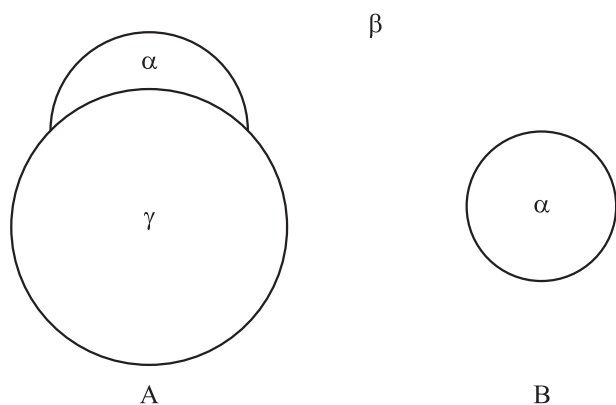
$$\Psi' = F_{(g)}^* - F_{g-1}^* - F_{(1)}^* + kT \ln \left(\frac{\Delta v_{(g)}}{\Delta v_{g-1} \Delta v_{(1)}} \right). \quad (10)$$

Здесь приняли

$$F_{(1)}^* = F_{(1)}^0 + kT \ln \left(\frac{\Lambda_{(1)}^3}{\Delta v_{(1)}} \right), \quad (11)$$

где $\Delta v_{(1)}$ — предельное значение объема, в котором флуктуирует центр масс ядра конденсации, образованного из g молекул В, при $g \rightarrow 1$.

Совокупность трех первых слагаемых в (10) представляет собой работу W_a соединения (агрегирования) ядра конденсации с гомогенным кластером в обычном ее понимании. Строгий расчет W_a для МоЯК наталкивается на большие трудности. Поэтому будем искать приближенное выражение для W_a , используя те ориентиры, которые дают термодинамика поверхностных явлений.



Зародыши жидкой фазы, образовавшиеся в результате гетерогенной нуклеации пересыщенного пара на нерастворимом ядре конденсации (А) и в результате гомогенной нуклеации (В): α , β , γ — жидкая, газовая и твердая фазы.

Для решения этой задачи нужно прежде всего выбрать подходящий способ термодинамического описания (g)-кластера. Существуют два таких способа. В одном из них (g)-кластер рассматривается как частица раствора, содержащего на одну молекулу В $g-1$ молекул А, в другом — как зародыш новой фазы, образовавшийся из молекул А на нерастворимом ядре конденсации, которым является молекула В. В соответствии с этим нуклеацию на МОЯК нужно будет рассматривать по аналогии с нуклеацией на растворимых или нерастворимых ядрах конденсации. Так как и здесь и там молекула В присутствует в единственном числе, то между этими двумя вариантами нет принципиальной разницы. Но второй вариант значительно проще первого и лучше подходит для нашего случая. Дело в том, что для расчета энергии Гельмгольца малой системы, например капельки, нужны сведения о термодинамических свойствах макроскопической фазы того же состава, каким обладает рассматриваемая малая система. Однако во многих случаях нуклеации на МОЯК растворы с таким же составом, как и (g)-кластеры, в макроскопических количествах не существуют. Это можно видеть из следующего примера: ядра конденсации — молекулы FeO, конденсирующееся вещество — диоктилсебацинат, $g = 2, 3, 4, \dots$. Если будем рассматривать (g)-кластер как частицу раствора, то уже одно это обстоятельство может стать непреодолимым препятствием для расчета W_a по первому варианту. Поэтому остановимся на втором варианте термодинамического описания (g)-кластеров и обратимся к термодинамике нуклеации пересыщенного пара на нерастворимых ядрах конденсации.

На рисунке изображены зародыш жидкой фазы, образовавшийся на нерастворимом ядре конденсации (позиция А), и зародыш, образовавшийся в результате гомогенной нуклеации (позиция В).

Согласно [18] работа W_{het} образования из пересыщенного пара (фаза β) зародыша жидкости (фаза α) на нерастворимом ядре конденсации (фаза γ) равна

$$W_{\text{het}} = (\mu_{\infty}^{\alpha} - \mu^{\beta})g + \sigma^{\alpha\beta}A^{\alpha\beta} + (\sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta})A^{\gamma\alpha}. \quad (12)$$

Здесь g — число молекул в зародыше, μ_{∞}^{α} и μ^{β} — химические потенциалы молекул макроскопической жидкой фазы и пара, σ и A — поверхностное натяжение и площадь поверхности. Верхними индексами $\alpha\beta$, $\gamma\alpha$ и $\gamma\beta$ обозначены величины, относящиеся к поверхностям раздела фаз α и β , γ и α , γ и β . Обозначим через A_{het}^{α} полную площадь поверхности зародыша $A_{\text{het}}^{\alpha} = A^{\alpha\beta} + A^{\gamma\alpha}$, а через $f^{\gamma\alpha}$ — энергию Гельмгольца адгезии фаз γ и α , отнесенную к единице площади $f^{\gamma\alpha} = \sigma^{\gamma\alpha} - \sigma^{\gamma\beta} - \sigma^{\alpha\beta}$. Воспользовавшись этими величинами, перепишем уравнение (12) в виде

$$W_{\text{het}} = (\mu_{\infty}^{\alpha} - \mu^{\beta})g + \sigma^{\alpha\beta}A_{\text{het}}^{\alpha} + f^{\gamma\alpha}A^{\gamma\alpha}. \quad (13)$$

Запишем теперь выражение для работы W_{hom} образования из пересыщенного пара сферической капельки, содержащей также g молекул [19]

$$W_{\text{hom}} = (\mu_{\infty}^{\alpha} - \mu^{\beta})g + \sigma^{\alpha\beta}A_{\text{hom}}^{\alpha}, \quad (14)$$

где A_{hom}^{α} — площадь поверхности капельки.

Разность (13) и (14) равна, очевидно, работе W_a соединения капельки с ядром конденсации:

$$W_a = W_{\text{het}} - W_{\text{hom}} = \sigma^{\alpha\beta}(A_{\text{het}}^{\alpha} - A_{\text{hom}}^{\alpha}) + f^{\gamma\alpha}A^{\gamma\alpha}. \quad (15)$$

В (15) входят только величины, отражающие изменение поверхностной энергии Гельмгольца. Она складывается из двух частей. Одна из них представляет работу, необходимую для увеличения поверхности раздела фаз α и β от A_{hom}^{α} до A_{het}^{α} . Это увеличение поверхности связано с изменением формы зародыша, который, попадая на ядро конденсации, утрачивает первоначальную сферическую форму. Другая часть представляет работу, которую нужно затратить, чтобы привести фазы γ и α в контакт по поверхности $A^{\gamma\alpha}$.

Область применимости термодинамических уравнений (12), (15) распространяется на частицы, размер которых намного больше размера молекулы. Но в нашем случае роль ядер конденсации играют отдельные молекулы примеси, а роль зародышей новой фазы — кластеры, содержащие от 2 до 20–25 молекул. Как отмечалось ранее, в этой области размеров частиц вместо макроскопических моделей следует использовать молекулярные (по существу, структурные) модели кластеров. Чтобы получить приближенное выражение для W_a подходящее для этих моделей, заменим (15) на уравнение, имеющее такой же физический смысл, но составленное из величин, используемых в молекулярной физике. Примем, что при расчете энергии Гельмгольца, которой обладают кластеры, можно учитывать только взаимодействие соседних молекул. Назовем контактом А–А взаимодействие двух соседних молекул А и А, а контактом А–В — молекул А и В. Обозначим числа контактов А–А и А–В через ν и ν' , работу разрыва одного контакта А–А через w , а одного контакта А–В через w' . Первое слагаемое в (15), т.е. работу увеличения поверхности зародыша новой фазы, свяжем

с разрывом некоторого числа контактов А–А, а второе (адгезионное) — с появлением контактов А–В. Тогда для случая, когда ядром конденсации является молекула примеси, а присоединенным к нему зародышем — гомогенный g -1-кластер, получим

$$W_a = -w(v_{(g)} - v_{g-1}) - \sum_1^{v'_{(g)}} w'_i, \quad (16)$$

где w'_i — работа разрыва i -го контакта А–В, $v'_{(g)}$ — общее число контактов А–В в (g) -кластере. Уравнение (16) учитывает возможное различие w'_i . Если все w'_i приблизительно одинаковы, то уравнение (16) принимает более простой вид

$$W_a = -w(v_{(g)} - v_{g-1}) - w'v'_{(g)}. \quad (16a)$$

Вообще говоря, добавление инородной молекулы к частице жидкости (с некоторыми оговорками такой частицы можно считать g -1-кластер) приводит к образованию смеси молекул. Энтропия идеальной жидкой смеси больше суммарной энтропии чистых веществ, взятых в тех количествах, которые нужны для ее образования, на величину S_{mix} , равную

$$S_{\text{mix}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!},$$

где N_A и N_B — числа молекул А и В, образующих смесь. Если $N_A = g - 1$, а $N_B = 1$, то $S_{\text{mix}} = k \ln g$.

Учитывая это и пренебрегая возможным существованием некоторых различий между (g) -кластером и идеальной смесью молекулы В с g -1 молекулами А, добавим в (16a) слагаемое $-TS_{\text{mix}} = -kT \ln g$.

Заменив в (10) три первых слагаемых на исправленное таким образом выражение (16a), получим

$$\Psi'_g = -w(v_{(g)} - v_{g-1}) - w'v'_g - kT \ln g + kT \ln \left(\frac{\Delta v_{(g)}}{\Delta v_{g-1} \Delta v_{(1)}} \right). \quad (17)$$

Рассмотрим подробнее последнее слагаемое в (17). Входящие в него величины Δv очень малы. Они не превышают объема, приходящегося на одну молекулу конденсированной фазы (при нуклеации на МоЯК — это величины порядка 10^{-23} – 10^{-21} см³). В то же время отношение $\Delta v_{(g)}/\Delta v_{g-1}$ при малых g по порядку величины сравнимо с единицей, а при увеличении g асимптотически приближается к единице. Вклад, вносимый в Ψ'_g этим отличием $\Delta v_{(g)}/\Delta v_{g-1}$ от единицы, перекрывается вкладом от неопределенности, с которой можно осуществить числовую оценку $\Delta v_{(1)}$ (она может превышать один десятичный порядок). Это позволяет пренебречь в (10) сомножителем $\Delta v_{(g)}/\Delta v_{g-1}$ под знаком логарифма и принять

$$\Psi'_g = -w(v_{(g)} - v_{g-1}) - w'v'_g - kT \ln g - kT \ln \Delta v_{(1)}. \quad (18)$$

Как было отмечено выше, величину $\Delta v_{(1)}$ можно определить лишь с очень большой погрешностью. Чтобы составить представление о порядке величины $\Delta v_{(1)}$, рассмотрим зависимость объема Δv_g , в котором флуктуирует центр масс частицы с фиксированными границами, от числа молекул в частице g . При больших g эта зависимость имеет вид $\Delta v_g \approx v_f g^{-3/2}$, где v_f — эффективный свободный объем, в котором может перемещаться центр масс молекулы конденсированной фазы при фиксированных положениях соседних молекул. Экстраполируя эту зависимость в начальную точку $g = 1$, получим $\Delta v_1 = v_f$. Но в действительности Δv_g возрастает с уменьшением g несколько быстрее, чем это следует из вышеприведенной зависимости, и реально Δv_1 может превышать v_f примерно на один десятичный порядок. У жидкостей при нормальных условиях v_f на 2–3 порядка меньше объема v , приходящегося на одну молекулу жидкости, и, следовательно, Δv_1 на 1–2 порядка меньше v . Здесь $v = M/\rho N_A$, где M — молярная масса вещества, ρ — плотность конденсированной фазы, N_A — число Авогадро. У твердых тел v_f составляет еще меньшую долю от v , чем у жидкостей. Для молекулярных твердых тел можно принять, что при обычных температурах $\Delta v_1 \approx 10^{-2}v$.

Входящие в уравнение (18) числа контактов между молекулами (величины v_{g-1} , $v_{(g)}$ и $v'_{(g)}$) зависят от структуры кластеров, т.е. от пространственного расположения молекул в кластерах. Поэтому значения этих величин нужно устанавливать, исходя из конкретной структурной модели кластера.

Вместе с уравнениями (4) и (5) уравнение (18) открывает возможность расчета равновесных концентраций гетерокластеров, а с ней и возможность проведения модельных расчетов нуклеации на МоЯК.

Список литературы

- [1] Коган Я.И. // ДАН СССР. 1965. Т. 161. Вып. 2. С. 388.
- [2] Коган Я.И. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. Вып. 10–11. С. 1794.
- [3] Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валюхов В.П., Демин С.В., Капашин В.П., Полков А.Б., Майоров А.В. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. Вып. 6. С. 20–31.
- [4] Кателевский В.Я., Кянджециан Р.А., Коньжесев Д.А., Соловьев С.Н., Валюхов В.П., Демин С.В. // Рос. хим. журн. 2010. Т. LIV. Вып. 4. С. 107–114.
- [5] Коган Я.И. Молекулярные ядра конденсации и сопутствующие явления. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. 75 с.
- [6] Коган Я.И., Донецкая Л.Е., Павлов Л.Н., Рыбин Е.Н. // ДАН СССР. 1968. Т. 179. № 5. С. 1145.
- [7] Коган Я.И. // Изв. АН. Сер. Хим. 1998. № 2. С. 208–212.
- [8] Рыбин Е.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1403–1407.
- [9] Рыбин Е.Н. // Коллоид. журн. 2009. Т. 17. № 1. С. 101–109.
- [10] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [11] Галашев А.Е., Чуканов В.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 588–596.

- [12] Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 6. С. 837–848.
- [13] Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 3. С. 404–419.
- [14] Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 1. С. 78–91.
- [15] Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 1. С. 92–110.
- [16] Рыбин Е.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 301–306.
- [17] Куни Ф.М., Русанов А.И. // Теорет. и мат. физика. 1970. Т. 2. № 2. С. 265–285.
- [18] Fletcher N.H. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29. P. 572–576.
- [19] Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 3. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 358 с.