

01; 03

© 1990

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Ю.Е. Горбачев, В.Ю. Круглов

Анализ большого числа экспериментальных данных указывает на то, что при больших скоростях изменения пересыщения (процессы в свободных струях и эффективных теплообменниках) отличие скорости зародышеобразования от его значения, даваемого классической теорией [1], может достигать 8–9 порядков. Это приводит к необходимости дальнейшего развития теории нуклеации.

Все количественные выводы классической теории нуклеации основываются на возможности получения оценки для вероятности флуктуации, выводящей систему из равновесия [2]. При этом предполагается постоянство температуры и давления. Для описания нуклеации в реальных процессах эти условия ослабляются, заменяясь предположением о квазистационарности этих величин. На языке асимптотического анализа это означает введение быстрых и медленных переменных, однако никаких критериев медленности не предполагается. Проведенные оценки показывают, что кластеры большего размера растут с меньшей скоростью. При этом существует размер для кластеров, больше которого скорость их роста оказывается более медленной переменной, чем газодинамические параметры, в том числе и пересыщение. Таким образом, всегда найдутся такие размеры, для которых предположение классической теории о квазистационарности не выполняются. Для анализа этой ситуации естественно ввести размер  $g_s$ , разделяющий кластеры по размерам на „быстро“ и „медленно“ растущие, и именно ему (а не критическому размеру  $g_*$ ) придать смысл границы между конденсированной фазой и паром.

Для построения количественной теории воспользуемся квазихимической моделью конденсации [1]:

$$\dot{n}_1 = -I_1 - \sum_{g=1}^{\infty} I_g, \quad (1)$$

$$\dot{n}_g = I_g - I_{g+1}, \quad I_g = -k_g^- n_g + k_g^+ n_{g-1} n_1, \quad g=2 \dots \infty,$$

где  $n_g$  - концентрации  $g$ -меров,  $I_g$  - ток в пространстве размеров,  $k_g^+$  - константа скорости образования  $g$ -мера при присоединении мономера к  $(g-1)$ -меру,  $k_g^-$  - константа мономолекулярного распада  $g$ -мера (обратной реакции).

Величина  $n_1$ , определяющая пересыщение  $S$  в системе ( $S = n_1/n_1^e$ , где  $n_1^e$  - плотность на кривой равновесия при тех же значениях давления и температуры), на этапе нуклеации является медленной переменной. Чтобы выделить переменные, меняющиеся быстрее и медленнее  $S$ , перейдем в системе (1) к переменным

$$\psi_g = n_g/n_g^{st};$$

$$\dot{\psi}_g = -\frac{\dot{n}_g}{n_g^{st}} \psi_g + k_g^+ n_1 \frac{n_{g-1}^e}{n_g^e} \left[ \frac{\dot{n}_{g-1}^{st}}{\dot{n}_g^{st}} \psi_{g-1} - \psi_g \right] - k_{g+1}^+ n_1 \left[ \psi_g - \frac{\dot{n}_{g+1}^{st}}{\dot{n}_g^{st}} \psi_{g+1} \right]; \quad \tilde{n}_g = n_g/n_g^e; \quad (2)$$

$$n_g^e = n_1 \exp(g \ln S - \theta g^{2/3}); \quad \theta = \frac{4\pi r_1^2 \sigma}{kT}; \quad (3)$$

$$\dot{\tilde{n}}_g^{st} = 1 - I \cdot J_{g-1}; \quad I = (1 - \tilde{n}_{g_s+1}^{-1}) J_{g_s}^{-1}; \quad J_g = \sum_{j=1}^g (k_{j+1}^+ n_j^e n_1). \quad (4)$$

Здесь использовалась связь  $k_g^- = k_g^0 k_g^+$ . Для быстрых переменных с  $2 \leq g \leq g_s$  константа равновесия  $k_g^{oe} = n_{g-1}^e n_1 / n_g^e$ , а для медленных с  $g > g_s$   $k_{g-1}^{oe} = n_{g-1}^{et} n_1 / n_g^{et}$ , где  $n_g^{et}$  - суть распределение в условиях полного равновесия, т.е. с  $S = 1$  (см. (3) при  $S = 1, n_1 \rightarrow n_1^e$ ). Легко проверить, что  $k_g^0 \equiv k_g^{oe}$ .

Таким образом, для концентраций, являющихся быстрыми переменными, устанавливается квазистационарное распределение  $n_g^{st}$ , определяемое условием  $I = const \neq 0$ , а медленные релаксируют к полному равновесию  $n_g^{et}$ . Заметим, что для замыкания определения квазистационарного распределения обычно пользуются соотношением  $\tilde{n}_{g_s+1} \ll 1$ , что может быть оправдано лишь при  $g_s > g_*$ , когда  $n_g^e$  начинает быстро возрастать с ростом  $g$ .

Используя явный вид  $n_g^e$  и  $n_g^{st}$  и считая  $g \gg 1$ , можно получить  $n_{g-1}^e/n_g^e \approx S (g_*/g)^{1/3-1}$ ;  $n_{g-1}^{st}/n_g^{st} \approx n_{g-1}^e/n_g^e$

при  $g < g_*$ , и  $n_{g-1}^{st}/n_g^{st} = 0$  (1) при  $g > g_*$ , где  $g_* = \frac{2}{3} \left( \frac{\theta}{\ln S} \right)^3$ . Заме-

тим, что количественные выводы можно делать только при  $g_* \gg 1$ , поскольку только в этом случае имеет смысл выражение для свободной энергии кластера, используемое при записи (3) [3]. Для  $g = g_s$  получим

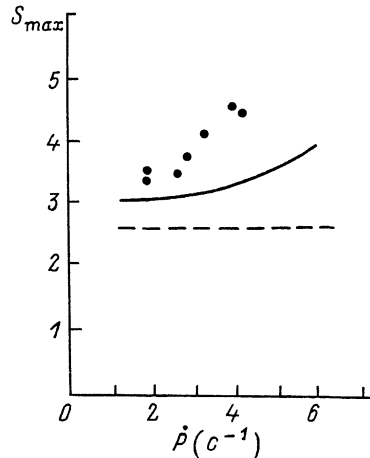


Рис. 1.

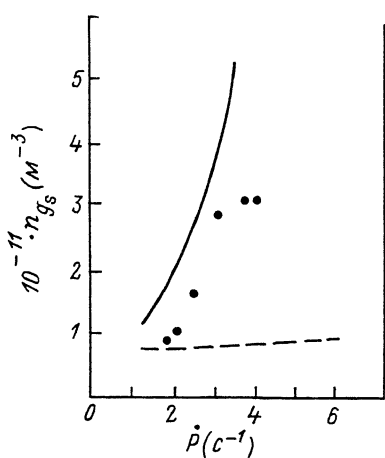


Рис. 2.

$$\frac{\dot{n}_{g_s}^{st}}{n_{g_s}^{st}} = \frac{\dot{n}_1}{n_1} + g_s \frac{\dot{S}}{S} - \theta g_s^{2/3}. \quad (5)$$

Из способа введения  $S$  следует, что для достаточно больших  $g_s$  первым слагаемым в (5) можно пренебречь.

Из вида системы (2) можно предложить следующие оценки для характерных времен гидродинамической  $\tau_h$  и кинетической  $\tau_k$  релаксации:

$$\tau_h^{-1} = \dot{n}_g^{st} / n_g^{st}, \quad \tau_k^{-1} = n_1 k_g^+ (n_{g-1}^e / n_g^e + 1). \quad (6)$$

Представление для  $\tau_k^{-1}$  получено в виде интерполяционной формулы, "сшивающей" два предельных случая  $g \ll g_*$  и  $g \gg g_*$ , когда (при  $S$  достаточно больших) коэффициенты при  $\psi_{g-1}$  в (2) много больше или соответственно много меньше коэффициентов при  $\psi_g$ . В обоих этих случаях соответствующая матрица коэффициентов близка к двухдиагональной, а поскольку рассматриваемый предельный переход не приводит к вырождению матрицы, то ее собственные числа близки к ее диагональным элементам.

Оценим теперь входящий в теорию параметр  $g_s$  как величину, при которой  $\tau_h(g_s) \sim \tau_k(g_s)$ . Для простой модели констант  $k_g^+ = \alpha g^{2/3}$ , используя оценки, приведенные перед (5), получим уравнение

$$g_s \frac{\dot{S}}{S} - \theta g_s^{2/3} = n_1 \alpha g_s^{2/3} \left( S (g_*/g_s)^{1/3 - 1} + 1 \right), \quad (7)$$

приближенное решение которого имеет вид

$$g_s = \begin{cases} \left( \frac{n_r \alpha (S+1) + \theta S}{\dot{S}} \right)^3 & \text{при } g_s > g_* \\ g_* \left( \frac{\ln((g_*^{1/3} \dot{S} - S\theta) / n_r \alpha - 1)}{\ln S} \right) & \text{при } g_s < g_* \end{cases}$$

Для большинства реальных процессов величина  $\theta$  достаточно мала и эти формулы несколько упрощаются.

Выражение для тока зародышеобразования  $I$ , приведенное в (4), совпадает с классическим лишь при  $g_s > g_*$ , однако при  $g_s < g_*$  (что имеет место при высоких скоростях изменения пересыщения) оно становится существенно больше классического. Другим важным результатом является то, что размер зародыша, определяемый  $g_s$ , может существенно отличаться от своего стационарного значения  $g_*$ .

Полученные оценки использовались для сравнения с экспериментальными данными.

На рис. 1 приведена зависимость максимального пересыщения  $S_{max}$ , как функция скорости изменения давления в системе  $\dot{P} = -\frac{1}{P} \frac{dP}{dt}$ , где  $P$  - давление, а на рис. 2 - значение концентрации кластеров максимального размера, как функция того же параметра (точки - экспериментальные данные [4], пунктир - результат расчета [2] по классической теории, сплошные кривые - расчеты по предлагаемой теории).

Сравнения с данными экспериментов подтверждают наши представления о процессе нуклеации и свидетельствуют о сильном влиянии скорости изменения газодинамических параметров на нуклеацию.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] A b r a h a m F.F. Homogeneous nucleation. Hoous. New York; London: Acad. Press, 1974.
- [2] Л а н д а у Л.Д., Л и ф ш и ц Е.М. Теоретическая физика. Т. У. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [3] П е т р о в Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 383 с.
- [4] S h a r a f M.A., D o b b i n s R.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 3. P. 1517-1527.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию  
29 декабря 1989 г.