

# Асимптотическое разложение для числа зародышей в нуклеации

Пейсаховский Артем Олегович

Дипломная работа по кафедре вычислительной физики  
Санкт-Петербургского государственного университета на соискание  
квалификации бакалавра физики

Научный руководитель  
проф. Курасов В.Б.

Санкт-Петербург 2011

# Введение

Кинетика фазовых переходов первого рода является важным разделом статистической физики, описывающим широкий круг явлений в природе и технике. Она началась работами Вильсона [8], построившего знаменитую камеру, носящую его имя. Эта камера инициировала экспериментальные, а затем и теоретические исследования образования капелек жидкости в пересыщенном паре. С тех пор случай конденсации пересыщенного пара в жидкокапельное состояние и рассматривается как модель фазового перехода первого рода.

На рубеже сороковых годов двадцатого века усилиями Фольмера [3], Френкеля [1], Зельдовича [2] была создана так называемая "классическая теория нуклеации" - был определен поток зародышей по оси их размеров в стационарном случае. Фактически это количество капелек, образующихся в единицу времени. Естественно, как это показал уже Крамер [4], этот поток пропорционален в главном порядке экспоненте от работы образования критического зародыша. Реализуется, таким образом, больцмановское распределение - проблема лишь в том как подсчитать указанную работу образования. Сделать это, как оказывается, очень непросто. Это и составляет основное затруднение классической теории нуклеации.

Последующие многочисленные публикации не до конца прояснили ситуацию с вычислением работы образования критического зародыша, но во многом уточнили рецепты ее получения. Разумеется, вычисление работы образования критического зародыша во многом определяется микроскопической моделью, заложенной в вычисления.

Создание классической теории нуклеации позволило приступить к решению более сложных задач, описывающих течение фазового перехода не в искусственных условиях постоянства степени метастабильности исходной фазы, а в более реальных условиях самосогласованного поведения системы, в которой протекает фазовое превращение.

В настоящей работе исследуется не стационарный поток зародышей, а эволюция системы во времени. После того как в системе создан метастабильный пар, в нем начинается образование сверхкритических зародышей новой фазы - протекает нуклеация. Сверхкритические зародыши новой фазы активно потребляют вещество метастабильной фазы и выделяют теплоту конденсации. Теплотой конденсации можно для простоты пренебречь. Это оправдано по крайней мере в условиях присутствия до-

статочного большого количества пассивного газа.

Потребление метастабильной фазы оказывает воздействие на скорость образования новых частиц новой фазы. Возникает, таким образом, обратная связь между ростом частиц новой фазы и новым образованием новых капелек. Это приводит к возможности написания замкнутых соотношений, управляющих процессами нуклеации. Решение системы уравнений кинетики конденсации, согласующей рост и образование частиц новой фазы с балансом вещества, даст все основные характеристики процесса конденсации и позволит описать глобальное течение процесса.

Подобные задачи начали решаться начиная с сороковых годов прошлого века в работах Туницкого [7]. Затем достаточно продвинутой теория процесса конденсации была представлена в работах Вакешимы [6]. Строгое и полное решение проблемы описания глобального течения гомогенного фазового перехода после мгновенного создания начального пересыщения было дано в работе Куни и Гринина [9]. В ней была решена система уравнений кинетики конденсации, было подсчитано полное количество капелек новой фазы - важнейшая характеристика процесса конденсации.

Следует заметить, что наиболее активно закритические капли образуются на пылинках, ионах, молекулярных примесях, - словом, на гетерогенных центрах. Естественно, что в течение времени количество свободных гетерогенных центров уменьшается просто в силу того, что на них образуются капли. Это, казалось бы, простое замечание серьезно затрудняет применение уже разработанных методов решения системы уравнений кинетики конденсации. Теперь эта система должна быть дополнена законом сохранения полного количества гетерогенных центров.

Задача описания кинетики гетерогенной конденсации после мгновенного создания начального пересыщения была решена Ф.М. Куни в предельных ситуациях в работе [5]. В общем случае задача была решена Куни, Терентьевым, Новожиловой в [10]. В указанных работах были найдены все характеристики процесса нуклеации и построено приближенное решение для поведения скорости нуклеации как функции времени. Таким образом оказался приближенно определен и спектр размеров частиц новой фазы.

Между тем, отмеченные выше работы описывали ситуации присутствия в системе гетерогенных центров только одного сорта - на всех свободных гетерогенных центрах интенсивность образования закритических капелек была одна и та же. Понятно, что в системе могут присут-

ствовать гетерогенные центры различных сортов, интенсивность образования капелек на которых будет различной. Более активные гетерогенные центры истощатся быстрее - на них всех образуются капли. Менее активные гетерогенные центры истощаются медленнее. Таким образом, процесс истощения гетерогенных центров оказывает влияние на процесс конденсации на менее активных гетерогенных центрах. Данное влияние достаточно сложно для непосредственного учета и потому описание конденсации в случае гетерогенных центров нескольких сортов представляет самостоятельную задачу. Данная задача была решена Курасовым в [12].

Следует отметить, что точность приближенных решений, полученных в [12], хотя и достаточно высока и соответствует требованиям современного эксперимента, но все же уступает точности решений, полученных для конденсации на одном типе гетерогенных центров. В этой связи возникает необходимость уточнения полученных аналитических решений. Ожидается, что это можно сделать при помощи соответствующих асимптотических разложений. Проверка этого предположения и построение более точной теории и составляют содержание настоящей работы.

## 1 Формулировка модели

Наличие двух типов гетерогенных центров легко показать в случае конденсации на ионах. В процессе конденсации на ионах, свободная энергия критического зародыша зависит от знака заряда. Как было показано в [11] свободная энергия  $F$  околокритического зародыша в состоянии внутреннего равновесия, отсчитанная от энергии сольватации, может быть представлена следующим образом:

$$F = -b\nu + a\nu^{2/3} + c_1\nu^{1/3} + (c_2 + c_3)\nu^{-1/3} + c_0 \ln \nu - G . \quad (1)$$

Здесь и ниже  $a, b, c_0, c_1, c_2, c_3$  - некоторые константы,  $G$  - энергия сольватации гетерогенного центра.

Необходимо отметить, что в отличие от  $a, b, c_0, c_1, c_2$ , которые не зависят от знака заряда  $q$ , величина  $c_3$  пропорциональна  $q$ . Величина  $G$  также зависит от знака  $q$ . Будем полагать, что данная зависимость аналогична зависимости (1) величины  $F$  ( без  $G$ ). Единственное, что необходимо сделать, так это подставить число молекул  $\nu_e$  сольватированного

иона вместо  $\nu$ . Поскольку  $\nu_e \neq \nu_c$  для околоскритического зародыша, величина  $F$  зависит от знака  $q$ . Следовательно, в присутствии радиации мы немедленно получаем два сорта центров (положительные и отрицательные) с различной высотой активационного барьера, т.е. с различной активностью гетерогенных центров.

Предположим, что имеется несколько типов гетерогенных центров. Будем отмечать полное число гетерогенных центров как  $\eta_{tot\ i}$  где  $i$  отмечает сорт гетерогенных центров. Истинное количество свободных гетерогенных центров, которые сольватированы, но не заняты сверхкритическими зародышами, отмечается  $\eta_i$ . Индексы  $i$  или  $j$  снизу отмечают сорт гетерогенных центров. Отсутствие индекса говорит о том, что формула справедлива для любого сорта гетерогенных центров.

## 2 Система уравнений конденсации

Будем отмечать аргументом  $\infty$  полные значения характеристик процесса, сформированных за все время процесса конденсации.

Моментально после создания пересыщение падает до величины

$$\Phi_* = \zeta(0) - \frac{\sum_i \eta_{tot\ i} \nu_{e\ i}}{n_\infty} , \quad (2)$$

где  $\nu_{e\ i}$  представляет количество молекул, содержащемся в равновесном зародыше. Во время периода эффективного формирования капель можно считать, что  $\nu_{e\ i}$  является постоянной величиной и взять ее при  $\zeta = \Phi_*$ . Обычно  $\nu_{e\ i}$  можно взять и при  $\zeta = \zeta(0)$ .

В последующих рассуждениях могут быть строго аналитически доказаны следующие утверждения:

- Основную роль в потреблении пара играют сверхкритические зародыши, т.е. капли.
- В течение периода эффективного формирования капель справедливо квазистационарное приближение для скорости нуклеации.

Оправдание второго утверждения использует оценку для времен  $t_i^s$  установления стационарного состояния в прикритической области (для гетерогенного барьера рассмотрение полностью аналогично гомогенному). Необходимо отметить, что могут существовать достаточно большие  $t_i^s$ .

Они соответствуют достаточно большим величинам числа молекул критического зародыша. Полуширина прикритической области может быть оценена гомогенным значением при пересыщениях, соответствующих такому значению числа молекул гомогенного критического зародыша. Она пропорциональна  $\nu_c^{2/3}$ . Здесь и в дальнейшем нижний индекс "с" отмечает значения, относящиеся к критическому зародышу. Поскольку абсорбционная способность пропорциональна  $\nu_c^{2/3}$  и размер прикритической области пропорционален  $\nu_c^{2/3}$ , величина  $t_i^s$  пропорциональна  $\nu_c^{2/3}$ . Чрезвычайно большая величина активационного барьера  $\Delta F_i = F_i(\nu_c)$   $\nu_c$  означает, что гетерогенные центры данного типа исключены из кинетического процесса. Единственная ситуация когда высота активационного барьера не столь велика возникает в случае "макроскопических ядер нуклеации".

Для большинства типов гетерогенных центров следующие аппроксимации для скоростей нуклеации  $J_i$  справедливы в течение периода эффективного образования капель данного сорта

$$J_i = J_i(\eta_{tot\ i}, \Phi_*) \exp\left(\Gamma_i \frac{(\zeta - \Phi_*)}{\Phi_*}\right) \frac{\eta_i}{\eta_{tot\ i}} \quad , \quad (3)$$

где

$$\Gamma_i = -\Phi_* \frac{d\Delta_i F(\zeta)}{d\zeta} \Big|_{\zeta=\Phi_*} \quad . \quad (4)$$

Справедливость данных аппроксимаций оправдана для гетерогенных зародышей с монотонным взаимодействием не более дальнедействующим чем обратнопропорциональное пространственному расстоянию.

Можно аналитически доказать, что в течение периода интенсивного образования капель: изменение пересыщения допускает оценку

$$|\zeta - \zeta_*| \leq \frac{\Phi_*}{\Gamma} \quad ,$$

изменение идеального пересыщения допускает оценку

$$|\Phi - \Phi_*| \leq \frac{\Phi_*}{\Gamma} \quad .$$

Пусть  $f_{*i}$  является амплитудным значением распределения размеров гетерогенно образованных капель, взятым в единицах  $n_\infty$ . Поскольку пересыщение  $\Phi_*$  и число гетерогенных центров  $\eta_{tot\ i}$  уже известны, оно может быть с легкостью подсчитано по формулам из первой главы.

Будем отмечать посредством  $n_{\infty}g_i$  полное число молекул в гетерогенных каплях, сформированных на сорте "i". Для упрощения формул будем использовать

$$\theta_i = \frac{\eta_i}{\eta_{tot\ i}} .$$

Используя законы сохранения гетерогенных центров и конденсирующегося вещества, получим для  $g_i, \theta_i$  следующие соотношения:

$$g_i = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) \theta_i dx \equiv G_i(\sum_j g_j, \theta_i) , \quad (5)$$

$$\theta_i = \exp(-f_{*i} \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot\ i}} \int_0^z \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) dx) \equiv S_i(\sum_j g_j) , \quad (6)$$

где  $f_{*i} = J_i(\eta_{tot\ i}, \Phi_*)\tau / \Phi_* \alpha n_{\infty}$ .

Эти соотношения образуют замкнутую систему уравнений конденсации. Эта система и будет являться предметом дальнейшего рассмотрения. Для простоты исследуем ее вначале для  $i = 1, 2$ . Поскольку мы измеряем точность теории в терминах ошибки в числе капель, определим эти величины согласно

$$N_i = \eta_{tot\ i}(1 - \theta_i(z)) \equiv Q_i(\theta_i) . \quad (7)$$

Спектр размеров капель можно найти следующим образом:

$$f_i = f_{*i} \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) \theta_i . \quad (8)$$

## 3 Общая итерационная процедура

### 3.1 Формальное обобщение итерационной процедуры

Формальное обобщение итерационной процедуры из ситуации гомогенной конденсации приводит к следующим соотношениям:

$$g_{i(l+1)} = G_i(\sum_j g_{j(l)}, \theta_{i(l)}) , \quad (9)$$

$$\theta_{i(l+1)} = S_i(\sum_j g_{j(l)}) , \quad (10)$$

$$N_{i(1)} = Q_i(\theta_{i(1)}) \quad , \quad (11)$$

$$g_{i(0)} = 0 \quad (12)$$

$$\theta_{i(0)} = 1 \quad , \quad (13)$$

$$g_{i(1)} = f_{*i} \frac{z^4}{4} \quad , \quad (14)$$

$$\theta_{i(1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{tot i}} z) \quad , \quad (15)$$

$$N_{i(2)}(\infty) = \eta_{tot i} [1 - \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{tot i}} (\sum_j \frac{\Gamma_i f_{*j}}{4\Phi_*})^{-1/4} A)] \quad , \quad (16)$$

где

$$A = \int_0^\infty \exp(-x^4) dx \approx 0.9 \quad . \quad (17)$$

Проанализируем выражение для  $N_{i(2)}(\infty)$ . Предположим на время, что для некоторых  $i$  и  $j$

$$f_{*i} \gg f_{*j} \quad .$$

Будем уменьшать  $\eta_{tot i}$ , удерживая постоянной величину  $f_{*i}$ , которая пропорциональна  $\eta_i$  с фиксированной зависимостью от  $\zeta$  путем увеличения активности гетерогенных центров сорта "i", т.е. уменьшением высоты активационного барьера. Очевидно, что когда  $\eta_{tot i}$  мало, то полное количество гетерогенных центров совпадает с полным количеством гетерогенно образованных капель и стремится к нулю, если  $\eta_{tot i}$  стремится к нулю. Величина  $g_i$  в конце периода эффективного формирования капель сорта "j" может быть оценена как

$$g_i \leq \frac{\eta_{tot i} (\hat{\Delta}x_j)^3}{n_\infty} \quad ,$$

где  $\hat{\Delta}x_j$  является шириной спектра размеров (функции распределения капель по размерам) для капель сорта "j". Величина  $\hat{\Delta}x_j$  ограничена сверху величиной  $\Delta x_j$ , которая является шириной спектра размеров, полученной без учета влияния капель других сортов и истощения гетерогенных центров этого сорта. Естественно, величина  $\Delta x_j$  не зависит от  $\eta_{tot i}$  и от  $f_{*i}$  для всех  $i$ . Тогда влияние гетерогенных центров сорта  $i$  на процесс конденсации на сорте  $j$  становится несущественным (пренебрежимым) в пределе  $\eta_{tot i} \rightarrow 0$ . В то же время выражение для  $N_{j(2)}(\infty)$



показывает, что в пределе  $\eta_{tot\ i} \rightarrow 0$ ,  $f_{*i} = const$  влияние гетерогенных центров сорта  $i$  не становится несущественным. Это ведет к ошибке в  $N_j(\infty)$ . В то же время получить аналитическое выражение для третьего приближения к  $N$  в рамках стандартной итерационной процедуры невозможно, а второе приближение дает заведомо неверный результат.

Причина отклонения рассмотрения от чисто гетерогенного рассмотрения является следующей. В случае, если окончание формирования зародышей вызвано истощением гетерогенных центров, ошибка в получении величины  $g$  компенсируется сжимающей силой оператора  $S_i$ . Аналогичное свойство отсутствует у оператора  $Q_i$  благодаря перекрестному влиянию капель, сформированных на различных сортах.

### 3.2 Использование асимптотических разложений для вычисления высших итераций

Возникает закономерный вопрос - нельзя ли использовать асимптотические разложения для вычисления последующих итерационных приближений. Ответ на этот вопрос является и утвердительным, и отрицательным. Действительно, в итерационной процедуре

$$g_{i(k+1)} = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*}) \theta_{i(k)} dx \equiv G_i(\sum_j g_j, \theta_i) \quad , \quad (18)$$

$$\theta_{i(k+1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{tot\ i}} \int_0^z \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*}) dx) \quad (19)$$

возможно провести разложение  $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$  в ряд по аргументу экспоненты, что приведет к возможности вычисления последующего приближения. Таким образом, данный способ рассуждений имеет право на существование. С другой стороны, окончание зародышеобразования (а именно этот момент и является важнейшим для определения полного количества зародышей новой фазы) определяется (по крайней мере в псевдогомогенном случае) достижением аргумента в экспоненте  $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$  значения порядка единицы. Тогда какой-либо малый параметр отсутствует и для достижения точности придется брать достаточно большое количество членов разложения. То же придется проделать и при вычислении последующих итераций, что крайне усложнит полученное решение.

Тем не менее, поскольку однократное вычисление интеграла от  $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$  в бесконечных пределах возможно, можно попытаться подобрать модельное выражение для

$$\Pi = -\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*}$$

а затем вычислять интегралы путем разложения  $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)$  в ряд по аргументу экспоненты

$$\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi) = \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!}$$

Если подбор модельной функции достаточно удачен, так что она обеспечивает возможность вычисления интегралов и достаточно близка к решению, то данный метод будет весьма эффективен. Он найдет свою реализацию при рассмотрении эффективной монодисперсной аппроксимации.

## 4 Предельные случаи

Замечательным свойством рассматриваемой здесь ситуации является то, что мы можем рассматривать предельные случаи и с их помощью охватить практически все случаи.

Для того чтобы построить достаточно простое решение, выделим вначале характерные размеры.

### 4.1 Характерные длины

Общий итерационный метод достаточно неудачен из-за неподходящего учета перекрестного влияния гетерогенных центров различных сортов. Тем не менее он позволяет правильно описывать спектры размеров капель, когда перекрестное влияние исключено. Тогда мы можем использовать его для определения характеристик "само-образования" капель различных сортов. Ширина спектра при отсутствии образования капель других сортов и отсутствии истощения гетерогенных центров дается выражением

$$\Delta_i x = (\frac{4\Phi_*}{\Gamma_i f_{*i}})^{1/4} . \quad (20)$$

Данная длина получается из первой итерации для  $g_i$  в случае расщепления процесса на отдельные для каждого сорта. Вторая длина является длиной спектра при отсутствии потребления пара, но истощении гетерогенных центров. Тогда длина оказывается следующей:

$$\delta_i x = \frac{\eta_{tot\ i}}{f_{*i} n_\infty} . \quad (21)$$

Эта длина возникает из первой итерации для  $\theta_i$ .

Практически иерархия между  $\Delta_i x, \delta_j x$  обеспечивается иерархией между  $f_{*i}, \eta_{*j}$ . Величины  $\Gamma_i$  являются достаточно (в сравнении с  $f_{*i}$ ) нечувствительными к пересыщению. Действительно

$$-\frac{\Gamma_i}{\zeta} = \frac{d\Delta F}{d\zeta} \sim \frac{dF_c}{d\zeta} - \frac{dG}{d\zeta} . \quad (22)$$

Действуя в рамках барьерного характера конденсации ( $\Delta F \gg 1$ ), можно дать оценку сверху для  $(dF_c/d\zeta)$  при монотонном спадании с расстоянием силы взаимодействия между гетерогенным центром и веществом по значению в пределе гомогенной конденсации  $(dF_{c\ hom}/d\zeta)$ . Поскольку энергия сольватации зависит от пересыщения гораздо слабее чем  $(dF_c/d\zeta)$ , то мы можем пренебречь последним членом в предыдущем соотношении и получить

$$\frac{d\Delta F}{d\zeta} \sim \frac{dF_{c\ hom}}{d\zeta} . \quad (23)$$

Но эта зависимость является крайне слабой по сравнению с очень острой зависимостью  $f_{*i}$  от пересыщения.

Другим принимаемым в расчет фактором является практически фронтальный характер обратной стороны спектра в псевдогомогенной ситуации (когда  $\Gamma_i$  играет основную роль). Псевдогомогенной ситуацией называем ситуацию, в которой гетерогенные центры практически не истощаются. Это можно заметить из

$$f_i = f_{*i} \exp\left(-\frac{\Gamma_i}{4\Phi_*} \left(\sum_j f_{*j}\right) z^4\right) . \quad (24)$$

Следовательно, существенное изменение длины  $\Delta_i x$  может быть вызвано только достаточно большой вариацией  $f_{*i}$ .

Вместо  $\delta_i x$  будем использовать параметр

$$h_i = \frac{\delta_i x}{\Delta_i x} . \quad (25)$$

В целях простоты ограничимся лишь двумя сортами гетерогенных центров.

## 5 Случай $\Delta_1 x \sim \Delta_2 x$

### 5.1 Ситуация $h_1 \ll 1, \quad h_2 \geq 1$

В этой ситуации можно подметить следующий факт: процесс образования капель первого сорта не зависит от процесса формирования капель второго сорта. Это можно напрямую видеть из цепочки неравенств

$$\delta_1 x \ll \Delta_1 x \sim \Delta_2 x \leq \delta_2 x \quad . \quad (26)$$

Тогда мы можем описывать процесс образования капель первого сорта следующими равенствами:

$$g_1 = f_{*1} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_1 \frac{g_1(x)}{\Phi_*}) \theta_1 dx \equiv G_1(g_1, \theta_1) \quad , \quad (27)$$

$$\theta_1 = \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} \int_0^z \exp(-\Gamma_1 \frac{g_1(x)}{\Phi_*}) dx) \equiv S_1(g_1) \quad . \quad (28)$$

Эта система может быть решена итерациями

$$g_{1(i+1)} = G_1(g_{1(i)}, \theta_{1(i)}) \quad , \quad (29)$$

$$\theta_{1(i+1)} = S_1(g_{1(i)}) \quad , \quad (30)$$

$$N_{1(i)} = Q_1(\theta_{1(i)}) \quad . \quad (31)$$

Операторы  $G_1, S_1$  и  $Q_1$  обладают замечательными свойствами. Если для аргументов выполнено

$$w_1 \leq w_2 \quad ,$$

то

$$S_1(w_1) \leq S_1(w_2)$$

для всех значений аргументов. Если для всех значений аргументов имеем

$$w_1 \leq w_2 \quad ,$$

то

$$Q_1(w_1) \geq Q_1(w_2) \quad ,$$

для всех значений аргументов. Если для всех значений аргументов мы имеем

$$w_1 \leq w_2 \quad ,$$

$$v_1 \geq v_2 \quad ,$$

то

$$G_1(v_1, w_1) \leq G_1(v_2, w_2)$$

для всех значений аргументов. Выберем за начальные аппроксимации следующие:

$$g_{1(0)} = 0 \quad , \quad (32)$$

$$\theta_{1(0)} = 1 \quad . \quad (33)$$

Видно, что

$$g_{1(0)} \leq g_{1(1)} \quad ,$$

$$g_{1(0)} \leq g_{1(i)}$$

для произвольного  $i$ , и

$$\theta_{1(0)} \geq \theta_{1(1)} \quad ,$$

$$\theta_{1(0)} \geq \theta_{1(i)}$$

для произвольного  $i$ . В частности верна следующая оценка:

$$N_{1(2)} \leq N_1 \leq N_{1(3)} \quad . \quad (34)$$

Данные оценки позволяют показать сходимость итераций. Вычисление итераций дает

$$g_{1(1)} = f_{*1} \frac{z^4}{4} \quad , \quad (35)$$

$$\theta_{1(1)} = \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z) \quad , \quad (36)$$

$$N_{1(2)}(\infty) = \eta_{tot1} (1 - \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} (\frac{\Gamma_1}{4\Phi_*})^{-1/4} f_{*1}^{-1/4} A)) \quad . \quad (37)$$

Коль скоро можно показать, что

$$\frac{d}{dx} | N_{1(i)} - N_{1(j)} | \geq 0 \quad , \quad (38)$$

то тогда численным вычислением  $N_{1(3)}(\infty)$  можно получить, что

$$\frac{|N_{1(2)} - N_1|}{N_1} \leq 0.015 \quad ,$$

что и завершает итерационную процедуру.

На основе итераций мы получаем некоторые приближения к пересыщению

$$\zeta_{(l+1)} = \Phi_* - f_{*1} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_1 \frac{g_{1(l)}}{\Phi_*}) \theta_{1(l)} dx \quad . \quad (39)$$

Сильное неравенство позволяет пренебречь истощением пара и получить второе приближение для  $\zeta$

$$\zeta_{(2)} = \Phi_* - f_{*1} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-Hx) dx \quad , \quad (40)$$

где

$$H = \frac{f_{*1} n_\infty}{\eta_{tot1}} \quad , \quad (41)$$

или после вычисления

$$\zeta_{(2)} = \Phi_* + f_{*1} \left[ -\frac{z^3}{H} + \frac{3z^2}{H^2} - \frac{6z}{H^3} + \frac{6}{H^4} - \frac{6}{H^4} \exp(-Hz) \right] \quad . \quad (42)$$

Это выражение может быть упрощено. Заметим, что пересыщение возникает в выражении для спектра размеров  $f(x), g, \theta$  в следующем виде:

$$\exp(-\Gamma_i \frac{\zeta - \Phi_*}{\Phi_*}) \quad .$$

Подставляя  $\zeta_{(2)}$  в это выражение, видим, что в случае, когда  $\zeta$  существенно отклоняется от  $\Phi$ , всеми членами, кроме первого и второго, можно пренебречь:

$$\zeta_{(2)} = \Phi_* - z^3 \frac{\eta_{tot1}}{n_\infty} \quad . \quad (43)$$

Тогда для второго сорта мы получим следующую систему уравнений:

$$g_2 = f_{*2} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*}) \theta_2 dx \equiv \quad (44)$$

$$G_2(g_2 + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3, \theta_2)$$

и

$$\theta_2 = \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} \int_0^z \exp(-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*}) dx) \equiv$$

$$S_2(g_2 + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3) . \quad (45)$$

Вводя

$$\lambda_2 = g_2 + (\eta_{tot1}/n_\infty)z^3 , \quad (46)$$

можем записать эту систему как

$$\lambda_2 = G_2(\lambda_2, \theta_2) + (\eta_{tot1}/n_\infty)z^3 \equiv G_2^+(\lambda_2, \theta_2) , \quad (47)$$

$$\theta_2 = S_2(\lambda_2) . \quad (48)$$

Оператор  $G_2^+$  обладает теми же свойствами что и  $G_1, G_2$ . Все оценки (32)-(34) остаются справедливыми и после подстановки индекса "2" вместо "1" и оператора  $G^+$  вместо  $G$ . Далее можно получить

$$\frac{d}{d(\eta_{toti}/n_\infty)} | N_2(i) - N_2(j) | \leq 0 , \quad (49)$$

что ведет к той же оценке относительной погрешности в 0.015 как и в чистой гетерогенной конденсации отдельного сорта.

В действительности нам не надо производить всех вычислений по этой достаточно сложной процедуре. Заметим, что член  $\eta_{tot1}z^3/n_\infty$  обеспечивает характерную длину

$$D_1 = (\frac{\Phi_* n_\infty}{\Gamma_2 \eta_{tot1}})^{1/3} . \quad (50)$$

На самом деле

$$D_1 \geq \epsilon \Delta_1 x \sim \epsilon \Delta_2 x , \quad \epsilon \sim (3 \pm 1) . \quad (51)$$

Тогда конденсация второго сорта происходит совершенно независимо и мы можем использовать формулы (27)-(31), (35)-(38) с заменой индекса "2" вместо индекса "1". Все они остаются справедливы.

## 5.2 Асимптотические разложения в данной ситуации

Для второго сорта более точно мы получим следующую систему уравнений:

$$g_2 = f_{*2} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*}) \theta_2 \left( \sum_l \frac{(\frac{3\eta_{tot1}^2}{f_{*1}n_\infty^2} z^2)^l}{l!} \right) dx \quad (52)$$

и

$$\theta_2 = \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} \int_0^z \exp(-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*}) dx) \left( \sum_l \frac{(\frac{3\eta_{tot1}^2}{f_{*1}n_\infty^2} z^2)^l}{l!} \right) \quad (53)$$

В разложениях достаточно удерживать несколько первых членов.

Решение данной системы уже значительно сложнее чем предыдущей. Его можно провести двумя путями -

1. считать аргумент  $\exp(-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*})$  ступенчатой функцией типа функции Хевисайда и вычислить все искомые интегралы. система уравнений сведется при этом к алгебраической системе уравнений.
2. Использовать более точные модельные представления для функции  $-\Gamma_2 \frac{g_2(x) + (\eta_{tot1}/n_\infty)x^3}{\Phi_*}$ . Можно взять, например,  $\exp(-Ax^3)$  или  $\exp(-Ax^4)$  с подходящим образом подобранным параметром  $A$ .

Можно также считать данную модельную функцию функцией  $\Pi$ , определенной в предыдущем разделе, и построить еще один ряд по рецепту, указанному выше. Это, однако, серьезно усложнит формулы.

## 5.3 Ситуация $h_1 \geq 1, \quad h_2 \ll 1$

Поскольку  $\Delta_1 \sim \Delta_2$ , то мы можем поменять номера сортов гетерогенных центров и использовать рассмотрение предыдущего раздела.

## 5.4 Ситуация $h_1 \geq 1, \quad h_2 \geq 1$

Чтобы проанализировать эту ситуацию необходимо понять почему в независимой конденсации отдельного сорта итерации дают достаточно точный результат. Это объясняется свободномолекулярным режимом роста капель, который приводит к степени 3 в выражении для  $g$ . Благодаря



достаточно большой (в сравнении с 1) величине этой степени капли больших размеров, находящиеся около переднего фронта спектра являются основными потребителями пара. Эти капли имеют достаточно малые (в сравнении с  $\Delta_i x$ ) величины переменной  $x$ . Истощение гетерогенных центров в силу  $h_1 \geq 1, h_2 \geq 1$  не влияет сколько-нибудь сильно на процесс их формирования. Таким образом, перекрестное влияние достаточно слабо и можно использовать общую итерационную процедуру. После вычисления итераций имеем

$$g_{1(1)} = f_{*1} \frac{z^4}{4} , \quad (54)$$

$$\theta_{1(1)} = \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z) , \quad (55)$$

$$N_{1(2)}(\infty) = \eta_{tot1} [1 - \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} ((\frac{\Gamma_1}{4\Phi_*}) f_{*1} + (\frac{\Gamma_1}{4\Phi_*}) f_{*2}) A)^{-1/4}] , \quad (56)$$

$$g_{2(1)} = f_{*2} \frac{z^4}{4} , \quad (57)$$

$$\theta_{2(1)} = \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} z) , \quad (58)$$

$$N_{2(2)}(\infty) = \eta_{tot2} [1 - \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} ((\frac{\Gamma_2}{4\Phi_*}) f_{*1} + (\frac{\Gamma_2}{4\Phi_*}) f_{*2})^{-1/4} A)] . \quad (59)$$

## 5.5 Асимптотические разложения в ситуации $h_1 \geq 1, h_2 \geq 1$

В данной ситуации целесообразно разложить

$$\theta_{1(1)} = \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z) = \sum_l \frac{(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z)^l}{l!} \quad (60)$$

$$\theta_{2(1)} = \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} z) = \sum_l \frac{(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} z)^l}{l!} \quad (61)$$

в ряды, взять несколько первых членов разложений и пересчитать итерационные приближения. Малые параметры  $h_1, h_2$  приведут к высокой точности получаемых разложений.

Соответственно, оказываются пересчитанными выражения для  $g_{11}, g_{12}$  но они могут быть получены аналитически и представляют собой

полиномы. Полиномиальная структура указанных функций позволяет эффективно брать интегралы в бесконечных пределах от экспонент от указанных функций. Мономы степени три и выше трактуются как обрезающие функции, а для интегралов от квадратичных членов, которые сводятся к функции ошибок, достаточно эффективны и просты аппроксимации Бойда

$$\frac{\pi/2}{\sqrt{z^2 + \pi + (\pi - 1)z}} \leq \exp(z^2) \int_z^\infty \exp(-t^2) dt \leq \frac{\pi/2}{\sqrt{(\pi - 2)z^2 + \pi + 2z}} \quad z > 0 \quad (62)$$

## 5.6 Ситуация $h_1 \ll 1, h_2 \ll 1$

Поскольку

$$\delta_1 x \ll \Delta_1 x \sim \Delta_2 x \quad , \quad (63)$$

капли второго сорта не влияют на процесс формирования капель первого сорта. В силу

$$\delta_2 \ll \Delta_2 x \sim \Delta_1 x \quad (64)$$

такое же утверждение можно сделать и по отношению к каплям другого сорта. Тогда система распадается на две пары, соответствующие отдельным процессам конденсации на различных сортах. Конструкции (27)-(31) могут быть повторены. Более того, можно увидеть, что перекрестное влияние наблюдается только благодаря истощению пара. Но в ситуации  $h_i \ll 1$  для всех  $i$  этим истощением можно пренебречь в сравнении с истощением гетерогенных центров.

В этой ситуации мы можем получить явные точные выражения для величин  $f_i(x), \zeta(x), \theta_i(x)$

$$\theta_1(x) = \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z) \quad , \quad (65)$$

$$\theta_2(x) = \exp(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} z) \quad , \quad (66)$$

$$f_1(x) = f_{*1} \exp(-f_{*1} \frac{n_\infty}{\eta_{tot1}} z) \quad , \quad (67)$$

$$f_2(x) = f_* \exp(-f_* \frac{n_\infty}{\eta_{tot\ 2}} z) \quad , \quad (68)$$

$$\zeta = \Phi_* - (\frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty} + \frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty}) z^3 \quad . \quad (69)$$

Выражение для  $\zeta$  получается по той же процедуре, что привела к (43).

В данном случае полученные выражения достаточно точны. Их можно уточнить разложением экспонент от перенормированного количества молекул в жидкой фазе в ряд

$$\exp(-f_* \sum_i \Gamma_i \sum_j g_j(x)/n_\infty) = \sum_l \frac{(-f_* \sum_i \Gamma_i \sum_j g_j(x)/n_\infty)^l}{l!}$$

Малые параметры разложения гарантируются иерархическими неравенствами, как раз и выделяющими данную ситуацию.

## 6 Случай $\Delta_1 x \ll \Delta_2 x$

Случай  $\Delta_2 x \gg \Delta_1 x$  симметричен данному и может быть исследован простой переменной индексов.

В силу  $\Delta_1 x \ll \Delta_2 x$  капли второго сорта не влияют на процесс формирования капель первого сорта. Тогда процесс формирования капель первого сорта может быть описан итерационной процедурой раздела 5.2.1 (соотношения (27)-(38)).

### 6.1 Ситуация $h_1 \ll 1, h_2 \geq 1$

В силу  $h_1 \ll 1$  уравнения для первого сорта могут быть упрощены и мы имеем следующие соотношения:

$$g_1 = f_* \int_0^z (z-x)^3 \exp(-Hx) dx \sim \frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty} z^3 \quad . \quad (70)$$

Величина  $\theta_1$  дается (65), величина  $f_1$  дается (67).

Для второго сорта мы имеем соотношения аналогичные (44),(45). Тогда мы подтверждаем здесь соотношения (46)-(49). Но в этой ситуации неравенство (51) неверно и нам придется сосчитать итерации. Мы можем выбрать  $\lambda_{2\ (0)} = 0$  и получить

$$\lambda_{2\ (1)} = f_* \frac{z^4}{4} + \frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty} z^3 \quad , \quad (71)$$

$$\theta_{2(2)} = \exp(-f_{*2} \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot2}} \int_0^z \exp(-(\frac{x}{\Delta_{\infty 2}x})^4 - (\frac{x}{\Delta_{h1}x})^3) dx) , \quad (72)$$

где

$$\Delta_{\infty 2}x = (\frac{4\Phi_*}{\Gamma_2 f_{*2}})^{1/4} \equiv \Delta_2x$$

и

$$\Delta_{h1}x = (\frac{\Phi_* n_{\infty}}{\Gamma_2 \eta_{tot1}})^{1/3} \equiv D_1 .$$

Величина  $\Delta_{\infty 2}x$  имеет смысл ширины спектра, когда перекрестное влияние и гетерогенное истощение не рассматриваются. Величина  $\Delta_{h1}x$  имеет смысл ширины спектра, когда пренебрегается истощением пара каплями.

В добавление можно легко показать, что

$$\frac{d}{dx} | N_{2(i)} - N_{2(j)} | \geq 0$$

и

$$\frac{d}{d\eta_{tot1}} | N_{2(i)} - N_{2(j)} | \leq 0$$

для  $i, j \geq 2$ . Тогда легко показать, что

$$\frac{| N_{2(2)} - N_{2(3)} |}{N_2} \leq 0.015$$

путем вычисления  $N_{2(2)}(\infty)$  и  $N_{2(3)}(\infty)$  при  $\eta_{tot1} = 0$

Аналитическое приближение, пригодное для прозрачной интерпретации может быть получено, если мы заметим, что

$$\theta_{2(2)}(\infty) = \exp[-f_{*2} \Delta_{\infty 2}x \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot2}} (\frac{A}{2} (1 + (\frac{\Delta_{\infty 2}x}{\Delta_{h1}x})^4)^{-1/4} + \frac{B}{2} (1 + (\frac{\Delta_{\infty 2}x}{\Delta_{h1}x})^3)^{-1/3})] , \quad (73)$$

где

$$B = \int_0^{\infty} \exp(-x^3) dy$$

с относительной погрешностью меньшей 0.02.

Спектр размеров капель второго сорта является следующим:

$$f_2 = f_{*2} \exp(-\frac{\Gamma_2 f_{*2}}{\Phi_*} \frac{z^4}{4} - \frac{\Gamma_2 \eta_{tot1}}{\Phi_* n_{\infty}} z^3 - f_{*2} \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot2}} \int_0^z \exp(-(\frac{x}{\Delta_{\infty 2}x})^4 - (\frac{x}{\Delta_{h1}x})^3) dx) . \quad (74)$$

## 6.2 Об асиптотических разложениях в данной ситуации

Построение поправочных членов следует начать с уточнения выражения для  $g_1$ , которое теперь будет выглядеть как

$$g_1 = \frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty} z^3 + 3z^2 \frac{\eta_{tot\ 1}^2}{f_{*1} n_\infty^2}$$

Второе слагаемое следует трактовать как поправочное.  
Соответственно,

$$\exp(-g_1) = \exp\left(-\frac{\eta_{tot\ 1}}{n_\infty} z^3\right) \sum_l \frac{\left(3z^2 \frac{\eta_{tot\ 1}^2}{f_{*1} n_\infty^2}\right)^l}{l!}$$

что и позволяет приближенно проводить дальнейшее вычисление интегралов.

## 6.3 Ситуация $h_1 \geq 1, h_2 \ll 1$

Описание процесса формирования капель первого сорта не может быть упрощено далее (но оно уже выполнено в предыдущем разделе). А вот формирование капель второго сорта достаточно просто. Пересыщение полностью управляется потреблением пара каплями первого сорта. Тогда мы имеем следующие выражения (а не уравнения):

$$\theta_2 = \exp\left(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot\ 2}} \int_0^z \exp\left(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}\right) dx\right) , \quad (75)$$

$$g_2 = f_{*2} \int_0^z (z-x)^3 \exp\left(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}\right) \theta_2 dx . \quad (76)$$

Величина  $g_2$  в течение периода зародышеобразования на ядрах второго сорта может быть оценена следующим образом:

$$g_2 \ll \frac{\Phi_*}{\Gamma_2} ,$$

что получается на основании

$$\delta_2 x \ll \Delta_2 x .$$

Необходимо подсчитать только  $\theta_2$ . Чтобы подсчитать  $\theta_2$  необходимо принять во внимание, что величина  $g_1$  растет столь быстро, что для  $\int_0^z \exp(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}) dx$  справедлива следующая аппроксимация

$$\int_0^z \exp(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}) dx \approx z\Theta(1 - \frac{\Gamma_2 g_1}{\Phi_*}) + \int_0^\infty \exp(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}) dx \Theta(\frac{\Gamma_2 g_1}{\Phi_*} - 1) ,$$

$$\int_0^z \exp(-\Gamma_2 \frac{g_1}{\Phi_*}) dx \approx z\Theta(1 - \frac{\Gamma_2 g_1}{\Phi_*}) + z_b \Theta(\frac{\Gamma_2 g_1}{\Phi_*} - 1) ,$$

где  $z_b$  выделено условием

$$g_1(z_b) = \frac{\Phi_*}{\Gamma_2}$$

и  $\Theta$  является функцией Хевисайда. Последняя аппроксимация решает проблему вычисления  $\theta_2$ .

Поскольку данная ситуация представляет собой упрощение предыдущей ситуации, то все асимптотические разложения, примененные в предыдущей ситуации применимы и здесь.

## 6.4 Ситуация $h_1 \geq 1, h_2 \geq 1$

Ситуация  $h_1 \geq 1, h_2 \geq 1$  уже рассмотрена в предыдущем разделе. В силу  $\Delta_1 x \ll \Delta_2 x$  нельзя считать, что неравенство  $h_2 \ll 1$  обеспечивает в предыдущем разделе чистое истощение гетерогенных центров без истощения пара и изложение предыдущего раздела может быть упрощено.

## 6.5 Ситуация $h_1 \ll 1, h_2 \ll 1$

На первый взгляд кажется, что ситуация  $h_1 \ll 1, h_2 \ll 1$  уже описана в разделе 5.2.4.

Необходимо подчеркнуть, что соотношение  $h \ll 1$  не позволяет считать, что процесс конденсации на центрах второго сорта протекает при постоянном значении пересыщения. Для процесса конденсации на центрах первого сорта имеем выражения (65), (67). Аналогичные выражения (66), (68) для процесса конденсации на центрах второго сорта могут оказаться и не верны. Тогда процесс конденсации на центрах второго сорта не может быть описан на основании приближения неистощенного пара.

Вычисление  $g_2$  не является необходимым и только вычисление  $\theta_2$  существенно. Имеем

$$\theta_{2(2)} = \exp\left(-f_{*2} \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} \int_0^z \exp\left(-\left(\frac{x}{\Delta_{h1}x}\right)^3\right) dx\right) \quad (77)$$

и для финального значения  $\theta_2$

$$\theta_{2(2)}(\infty) = \exp\left[-f_{*2} \Delta_{h1} x \frac{n_\infty}{\eta_{tot2}} B\right] . \quad (78)$$

Монодисперсная аппроксимация основывается на очевидной цепочке

$$\hat{\Delta}x_1 \sim \delta_1 x \ll \Delta_1 x \leq \hat{\Delta}x_2 .$$

## 6.6 Асимптотические ряды для построения решения в данной ситуации

Прежде всего, уточнению может подлежать зарождение на центрах первого сорта. Здесь следует взять функцию  $\Pi$  как обрезающую функцию типа функции Хевсайда, а остаток разложить в ряд и вычислить все интегралы. Данный рецепт действий не оригинален - он типичен для однокомпонентной ситуации.

Специфика описания зарождения на центрах второго сорта заключается в наиболее точном учете количества зародышей первого сорта. К счастью, оно отлично известно - это полное количество центров первого сорта. Таким образом, полученное выражение является практически абсолютно точным и дальнейшее уточнение не требуется. Возможно лишь добавить поправочные члены от зарождения на первом сорте гетерогенных центров явно.

## 7 Общее приближенное решение

Причина непригодности общей итерационной процедуры проистекает из того, что мы не знаем верного выражения для  $g_i(z)$ . В случае раздельной гетерогенной конденсации оно оказывается неизвестным только когда спектр обрезается истощением гетерогенных центров. Таким образом, мы не знаем его только в ситуации, когда сжимающая сила оператора в выражении для  $\theta$  особенно велика. В случае многих гетерогенных сортов

ситуация другая. Мы не знаем точно каждый член в сумме  $\sum_j g_j(z)$ . Тогда мы можем попасть в ситуацию, когда в первой итерации спектр обрезается истощением пара, вызванным другим сортом гетерогенных центров, хотя другие центры могут быть истощены. Таким образом, необходимо внести новое более точное выражение для  $g_i$ , позволяющее вычислить следующее приближение для  $\theta$ .

## 7.1 Монодисперсная аппроксимация

Как установлено в разделе 5.1 длина падения пересыщения, соответствующая прекращению зародышеобразования только в силу истощения пара является практически одной и той же для всех сортов гетерогенных центров (все  $\Gamma_i$  одного порядка). Посмотрим, капли каких размеров играют основную роль в этой отсечке. Анализируя подынтегральное выражение в соотношении для  $g_i$ , мы видим, что подынтегральное выражение, связанное с падением пересыщения, является чрезвычайно резкой функцией  $x$ . Она меньше, чем функция

$$s_{bel} = \Theta(z - x)(z - x)^3 \quad (79)$$

и больше, чем функция

$$s_{ab} = \Theta(z - x)(z - x)^3 \exp\left(-\frac{\Gamma_i \sum_j f_{*j}}{\Phi_*}\right) \frac{x^4}{4} . \quad (80)$$

Введем аппроксимацию для этой функции. Другими словами, выделим область размеров капель, существенных в поглощении пара. Это поглощение в свою очередь существенно, если

$$x \approx \Delta x , \quad (81)$$

где  $\Delta x$  является длиной обрезания пересыщения. Естественнo, что эта область должна иметь достаточно малые размеры по сравнению с  $\Delta_i x$ , поскольку успех итерационной процедуры основывался на том эффекте, что капли, сформированные при практически идеальном пересыщении управляют процессом формирования спектра. Для дифференциальной полуширины  $\delta_{1/2}$  мы имеем следующее выражение:

$$\delta_{1/2} x = \left(1 - \frac{1}{2^{1/3}}\right) x . \quad (82)$$



Интегральная полуширина  $\Delta_{1/2}x$  проистекает из соотношения

$$N_{ess}x^3 = f_{*i} \frac{x^4}{4} n_{\infty} \quad , \quad (83)$$

где  $N_{ess}$  является числом существенных капель, получаемым как  $N_{ess} = f_{*i} \Delta_{1/2}x n_{\infty}$ , что приводит к

$$\Delta_{1/2}x = \frac{1}{4}x \quad (84)$$

и практически совпадает с  $\delta_{1/2}x$ . Таким образом, подынтегральная функция  $z$  теперь распадается на существенную часть, где

$$x \leq \frac{\Delta_i x}{4} \quad ,$$

и хвост, где

$$x \geq \frac{\Delta_i x}{4} \quad .$$

Мы будем пренебрегать хвостом и в силу достаточно малых размеров существенной области использовать монодисперсную аппроксимацию для капель в этой области. В результате мы получим аппроксимацию для  $g(x)$

$$g(z) = \frac{N(z/4)}{n_{\infty}} z^3 \quad , \quad (85)$$

где  $N(z/4)$  является числом капель, появившихся от  $x = 0$  до  $x = z/4$ .

*Поскольку спектр обрезается истощением пересыщения во фронтальной (резкой) манере, то величина  $g_i$  несущественна вплоть до  $z = \Delta_i x$ , так как является пренебрежимо малой, а после момента обрезания она является ненужной, поскольку уже нет формирования капель.*

Тогда вместо предыдущей аппроксимации мы можем использовать

$$g_i(z) = \frac{N_i(\Delta_i x/4)}{n_{\infty}} z^3 \quad . \quad (86)$$

Истощение гетерогенных центров делает подынтегральную функцию еще более крутой и монодисперсная аппроксимация становится при  $\Delta_i x$  еще лучше чем в псевдогомогенной ситуации. Но истощение гетерогенных центров делает координату обрезания по пересыщению еще больше чем

$\Delta_i x$  и монодисперсная аппроксимация становится еще лучше в воображаемый момент обрезания по пересыщению. Мы должны использовать  $N(\Delta_i x/4)$  вычисленную с учетом истощения гетерогенных центров (но от координаты, найденной без учета истощения гетерогенных центров).

Заключительные замечания относятся к тому, что мы можем получить  $N(\Delta_i x/4)$  решением независимых процессов конденсации, т.к. нам нужен наинизший предел обрезания. Эта длина дается без перекрестного влияния, принимая во внимание фронтальный характер задней стороны спектра.

## 7.2 Переопределенные итерации

Решение системы уравнений конденсации дается следующей процедурой.

Сначала мы должны решить уравнения разделенных процессов

$$g_i = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_i \frac{g_i}{\Phi_*}) \theta_i dx \equiv G_i(g_i, \theta_i) \quad , \quad (87)$$

$$\theta_i = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Gamma_i \frac{g_i}{\Phi_*}) dx) \equiv S_i(g_i) \quad (88)$$

для каждого  $i$ .

Это решение может быть получено итерационной процедурой, описанной в разделе 4. Замечательно, что можно подсчитать во втором приближении величину  $\theta_{(2)}(\Delta_i x/4)$

$$\theta_{i(2)}(\Delta_i x/4) = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^{\Delta_i x/4} \exp(-\frac{\Gamma_i f_{*i}}{4\Phi_*} z^4) dx) \quad , \quad (89)$$

$$\theta_{i(2)}(\Delta_i x/4) = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} (\frac{\Gamma_i f_{*i}}{4\Phi_*})^{-1/4} C) \quad , \quad (90)$$

где

$$C = \int_0^{1/4} \exp(-z^4) dx \approx 0.25 \quad (91)$$

и  $N_{i(2)}(\Delta_i x/4)$  имеет следующую величину:

$$N_{i(2)}(\Delta_i x/4) = \eta_{toti} (1 - \theta_{i(2)}(\Delta_i x/4)) \quad . \quad (92)$$

Тогда аппроксимации для  $g_i$  получены. Необходимо выполнить вычисления для каждого сорта гетерогенных центров. Используя полученные

приближения за начальные, необходимо сделать всего один шаг итерационной процедуры и получить уже пригодные для дальнейшего соотношения. Отметим их индексом "final".

Переходим теперь к общей итерационной процедуре. Единственное, что необходимо вычислить, это  $\theta_{i \text{ final}}$  и  $N_{\text{final } i}(\infty)$ . Мы получаем их благодаря итерациям

$$\theta_{i \text{ final}}(z) = \exp\left[-f_{*i} \frac{n_{\infty}}{\eta_{\text{tot } i}} \int_0^z \exp\left(-\frac{\sum_j \Gamma_i N_{j(2)}(\Delta_j x/4)}{n_{\infty} \Phi_*} z^3\right) dx\right] , \quad (93)$$

$$N_{\text{final } i}(\infty) = \eta_{\text{tot } i} \left[1 - \exp\left(-f_{*i} \frac{n_{\infty}}{\eta_{\text{tot } i}} \left(\frac{\sum_j \Gamma_i N_{j(2)}(\Delta_j x/4)}{n_{\infty} \Phi_*}\right)^{-1/3} B\right)\right] . \quad (94)$$

Полученные соотношения оказываются справедливыми при разумном разбиении всей совокупности гетерогенных центров на различные сорта: гетерогенные центры с некоторой заданной высотой активационного барьера считаются единым сортом. Между тем, очевидно, что если данный сорт разбить на много подсортов, то можно добиться при помощи формального приема ошибочного результата.

Действительно, допустим что количество гетерогенных центров данного сорта столь велико, что  $h_i \gg 1$ , т.е. прекращение зародышеобразования происходит из-за падения пересыщения. Разобьем данный сорт на такое большое количество подсортов, что для их отдельной конденсации  $h_{ij} \ll 1$ , т.е. происходит истощение данного подсорта. Более того, можно добиться, что воображаемое истощение завершится уже к одной четверти воображаемой длины спектра, образованного из-за падения пересыщения. Этого действительно можно добиться, поскольку  $\Delta_{ij}x$  фактически пропорционален  $\eta_{ij \text{ tot}}^{-1/4}$  (где  $\eta_{ij \text{ tot}}$  - полное количество центров данного подсорта), а  $\delta_{ij}x$  от этого количества не зависит. Тогда после суммирования по всем подсортам в последней аппроксимации получаем, что число капель данного сорта, образованных к  $\Delta_{ij}x/4$ , совпадает с полным количеством гетерогенных центров. В то же время обрезание спектра истощением пересыщения происходит намного раньше.

Причина ошибки - в том, что ширина спектра в действительности оказалась намного меньше планируемой ширины спектра при отдельном поглощении - дистанции, на которую и было ориентировано монодисперсное приближение. Естественно, что на существенно меньших дистанциях оно просто не верно. Смещение характерной длины произошло

в силу "коллективной" работы большого числа подсортов. При корректном определении сорта все характерные длины оказываются, как правило, разными. Подобного эффекта в такой ситуации не возникает и полученные выражения верны.

Ликвидируем данный пробел. Заметим, что монодисперсная аппроксимация ведет к некоторому строго определенному функциональному виду для  $g$  и пересыщения. Функциональный вид уже определен и дело лишь за установлением параметров в нем.

Выбираем единую длину  $\Delta x$  спектра, соответствующую реальной длине спектра. Пока величина  $\Delta x$  неизвестна, но удовлетворяет неравенству

$$\Delta x \leq \Delta_i x$$

для любого сорта гетерогенных центров. Соответственно, для  $g$  теперь имеем

$$g_i(z) = \frac{N_i(\Delta x/4)}{n_\infty} z^3, \quad (95)$$

что приводит прежнюю систему уравнений к

$$N_{i(2)}(\Delta x/4) = \eta_{i \text{ tot}}(1 = \theta_{i(2)}(\Delta x/4)) \quad , \quad (96)$$

$$\theta_{1(2)}(\Delta x/4) = \exp[-f_{*i} \int_0^z \exp(-\frac{\Gamma z^3}{\Phi_* n_\infty} \sum_j N_j(\Delta x/4)) dx] \quad . \quad (97)$$

Здесь для простоты пренебрегаем зависимостью  $\Gamma_i = \Gamma$  от сорта центров, сохраняя зависимость  $f_{*j}$  как основную. Подставляя последнее выражение в предпоследнее, получаем систему трансцендентных уравнений для величины  $N_i(\Delta x/4)$

$$N_i(\Delta x/4) = \eta_{i \text{ tot}}(1 - \exp(-f_{*i} \int_0^{\Delta x/4} \exp(-\frac{\Gamma}{\Phi_* n_\infty} \frac{z^3}{4} \sum_j N_j(\Delta x/4)) dx)) \quad . \quad (98)$$

Упростим полученную систему. Для вычисления интеграла заметим, что

$$\int_0^x \exp(-x^3) dx \approx x \quad x \leq 1/4 \quad . \quad (99)$$

Тогда явная зависимость правой части от  $N_j$  пропадает. Получаем

$$N_i(\Delta x/4) = \eta_{i \text{ tot}}(1 - \exp(-f_{*i} \frac{\Delta x}{4})) \quad . \quad (100)$$

С другой стороны вспоминаем смысл  $\Delta x$  как полуширины спектра размеров при падении пересыщения

$$\frac{\Delta x^3}{n_\infty} \sum_j N_j(\Delta x/4) \frac{\Gamma}{\Phi_*} = 1 \quad . \quad (101)$$

Подставляя предпоследнее соотношение в последнее, получим уравнение на  $\Delta x$

$$\frac{\Delta x^3}{n_\infty} \sum_j \eta_{j \text{ tot}} (1 - \exp(-f_{*j} \frac{\Delta x}{4})) \frac{\Gamma}{\Phi_*} = 1 \quad . \quad (102)$$

Соотношение (100) выражает  $N_i(\Delta x/4)$  через  $\Delta x$  и решает поставленную задачу.

Соотношение (95) дает выражение для  $g$ , а значит и пересыщение в зависимости от времени. Количество гетерогенных центров определяется по (97).

Оценим относительную ошибку псевдогомогенным случаем. Тогда получим что относительная ошибка может быть грубо оценена как

$$\frac{|N_i(\infty) - N_{final i}(\infty)|}{N_i(\infty)} \leq \frac{|A - B|}{A} \sim 0.02 \quad . \quad (103)$$

Изучение существенного зарождения капель завершено.

### 7.3 Асимптотики для уточнения полученного решения

Монодисперсная аппроксимация дает достаточно точное решение для поведения пересыщения. Заметим, что именно поведение пересыщения и является определяющим для построения числа молекул в новой фазе. При этом истощение гетерогенных центров целиком управляется поведением пересыщения. Таким образом, достаточно хорошее приближение к решению известно. Используем его в качестве функции  $\Pi$ , упомянутой в начале работы.

Имеем систему уравнений

$$g_{i(k+1)} = f_{*i} \int_0^z (z - x)^3 \exp(-\Pi) \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi) \theta_{i(k)} dx \quad (104)$$

$$\theta_{i(k+1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Pi) \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi) dx) \quad (105)$$

Произведем разложение

$$g_{i(k+1)} = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Pi) \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!} \theta_{i(k)} dx \quad (106)$$

$$\theta_{i(k+1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Pi) \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!} dx) \quad (107)$$

Функции  $(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)$  достаточно гладкие и весьма малы по сравнению с единицей. Поэтому достаточно взять лишь несколько первых членов разложения и получить уже очень хорошее по точности решение.

## 8 Выводы

Полученные разложения позволяют найти все важнейшие характеристики зародышеобразования с достаточно высокой точностью, причем уже на основании нескольких первых членов разложения. Обилие различных ситуаций не позволяет проиллюстрировать каждую из них численными расчетами. Ограничимся, в этой связи, аналитическими результатами.

В качестве результатов проведенного исследования можно отметить следующие:

- Предложен способ вычисления итераций высших порядков в общей итерационной схеме. Данный способ решает проблему аналитического вычисления итераций, с достаточной точностью приближающих решение системы уравнений кинетики конденсации.
- Во всех возможных предельных случаях построены разложения, улучшающие точность получаемого решения, или обоснована невозможность уточнения (решение уже и так достаточно точно)
- Предложен способ выбора модельной функции, основанный на монодисперсном приближении и показано, как путем построения асимптотических разложений возможно уточнить полученное решение.

## Литература

- [1] Frenkel, J., Kinetic theory of liquids, Oxford University Press, New York, 1977
- [2] Zeldovitch, J.B., J.Exp.Theor.Phys. (USSR) vol.24, p.749 (1942)
- [3] Volmer, M., Z.Phys.Chem. vol.25, p.555 (1929)
- [4] Kramers, H., Physica vol.7, N 4, p.284 (1940)
- [5] Куни Ф.М. Проблемы кинетики конденсации. -Киев, 1983, - 26с. / Препринт Института теор. физики АН УССР: ИТФ-83-79Р /.  
Куни Ф.М. Кинетика гетерогенной конденсации. 1. Стационарное состояние и время его установления. Коллоидн. журн., 1984, Т.46, С. 674  
Куни Ф.М. Кинетика гетерогенной конденсации. 2. Формирование спектра размеров закритических капель. - Коллоидн. журн., Т.46, С.902  
Куни Ф.М. Кинетика гетерогенной конденсации. /ю время роста закритических капель и достигаемые ими размеры. - Коллоидн. журн., 1984, Т.46, С.1120
- [6] Wakeshima H. Fog formation due to self nucleation, J.Phys. Soc. Japan, v.9, N. 5, p. 400-413
- [7] Туницкий Н.Н. О конденсации пресыщенных паров. Журн. физ. химии, 1941, Т715, С. 1061
- [8] Wilson C.T.R. Condensation of water vapour in the presence of dust air and other gases. - Phil. Trans., 1898, v.189A, N11, p.265  
Wilson C.T.R. On the condensation nuclei produced in gases by the action of roentgen rays, uranium rays, ultraviolet rays and other agents. - Phil. trans., 1899, v.192A, N9, p.403  
Wilson C.T.R. On the comparison efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions - Phil.Trans., 1900, v.193A, p.289
- [9] Куни Ф.М., Гринин А.П. Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы - Коллоидн. журн., 1984, Т.46, С.460

- [10] Куни Ф.М., Новожилова Т.Ю., Терентьев И.А. Кинетика гетерогенной нуклеации при мгновенном создании начального пересыщения. - ТМФ, Т.60, С.276
- Куни Ф.М., Новожилова Т.Ю., Терентьев И.А. Вестник ЛГУ Сер 4 (1) 117 (1986); Сер 4 (3) 97 (1986)
- Kuni F.M. Novojilova T.Yu. Terent'ev I.A., Lett Math Phys. 14 161 (1987)
- [11] Русанов А.И., Куни Ф.М. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 1. Общетермодинамические соотношения. - Коллоидн.журн., 1982, Т.44, С.934
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 2. Термодинамические параметры равновесного зародыша. - Коллоидн. журн., 1982, Т.44, С.1062
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 3. Разложение по параметру кривизны капли в поле заряженного ядра. - Коллоидн. журн., 1983, Т.45, С.682
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 4. Вычисление работы образования капли в сильном поле заряженного ядра. - Коллоидн. журн., 1983, Т.45, С.901
- Куни Ф.М., Щекин А.К., Русанов А.И. К теории зародышеобразования на заряженных ядрах. 5. Химический потенциал пара и его асимметрия к знаку заряда ядра - Коллоидн. журн., 1983, Т.45, С.1083
- [12] Курасов В.Б., Кинетика распада метастабильного состояния на нескольких типах гетерогенных центров, Депонировано в ВИНТИ 2594В95 от 19.09.95, 28с.