

**УДК 535.36**

**Физические и математические модели кинетики кластерообразования. / Г.В. Дубровский, В.Г. Дубровский, Ю.Е. Горбачев // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — N 4: Поверхность и методы ее исследования. — С.85—104.**

В работе обсуждается теория кластерообразования в газовых средах в рамках квазихимической модели. Рассмотрены вопросы учета немномолекулярных и гетерогенных механизмов конденсации, статистического анализа равновесных распределений, коэффициентов конденсации и испарения, построения точных и приближенных решений кинетических моделей и описания неизотермических эффектов. Библ. 26 назв. Ил.2.

---

Г. В. Дубровский

(Санкт-Петербургский государственный университет)

В. Г. Дубровский

(Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург)

Ю. Е. Горбачев

(Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург)

## ФИЗИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ

*Theory of clustering in gas-vapour media is studied within the frame of quasichemical model. The problems of non-monomolecular and heterogeneous mechanisms of condensation, statistical analysis of equilibrium size distribution, rate constants of condensation and evaporation are discussed. The exact and approximate solutions of kinetic equations are obtained.*

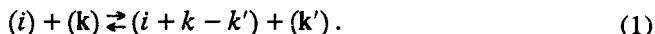
### Введение

Теоретическое описание кластерообразования в газовых средах представляет большой интерес для задач физики атмосферы, экологии, ракетной техники, биотехнологии, химической технологии, лазерной физики, биологии. Хорошо известен успех в этой области, основанный на использовании классических термодинамических моделей [1]. Тем не менее в настоящее время для решения многих вопросов необходимо их обобщение с целью последовательного учета более тонких физических параметров, элементарных процессов, внешних условий. Учет таких факторов играет большую роль во многих современных фундаментальных и прикладных проблемах. К ним относятся, например, вопросы учета немомолекулярных и гетерогенных механизмов конденсации, статистического анализа равновесных распределений, определения коэффициентов конденсации и испарения с учетом физической модели кластера, построения точных и приближенных решений кинетических моделей, описание неизотермических эффектов.

В настоящей работе приводятся результаты исследований в данном направлении, полученные в рамках квазихимической модели за последнее время, которые, как нам представляется, расширяют возможности теоретического анализа широкого класса процессов кластерообразования в газовых средах.

## 1. Квазихимическая модель кластерообразования и ее частные случаи

В настоящее время одним из основных методов описания кинетики фазовых переходов первого рода является исследование различных вариантов квазихимической модели кластерообразования (КМК). Рассмотрим КМК на примере изотермической конденсации пересыщенного однокомпонентного пространственно-однородного газа при наличии множественных немонотонных реакционных реакций общего вида



Здесь символ  $(i)$  обозначает кластер, состоящий из  $i$  молекул,  $(k) \equiv (k_1) + (k_2) + \dots$ ,  $(k') \equiv (k'_1) + (k'_2) + \dots$  — вектора вступивших в реакцию (1) и образовавшихся в результате реакции  $k_{\nu}$ - и  $k'_{\nu}$ -меров,  $k \equiv k_1 + k_2 + \dots$ ,  $k' \equiv k'_1 + k'_2 + \dots$  — полное число молекул в реагентах до и после реакции. Если среднее время между двумя последовательными реакциями много больше характерного времени жизни промежуточных активированных комплексов, система кинетических уравнений КМК для концентраций кластеров  $n_i(t)$  в материально замкнутой системе имеет вид [2]

$$d_t n_i(t) = \hat{R}_i(t), \quad i \geq 1, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \hat{R}_i(t) = \sum_{\substack{k, k' \\ (i+k-k' \geq k'_1)}} [n(k') n_{i+k-k'} \omega(i+k-k', k' | k) - \\ - n(k) n_i \omega(i, k | k')] q(i, k | k'), \\ q(i, k | k' = 1 + \sum_{\nu \geq 1} (\delta_{ik_{\nu}} - \delta_{ik'_{\nu}}). \end{aligned} \quad (3)$$

В приведенных выражениях  $\omega(i, k | k')$  есть константа скорости прямой реакции (1),  $n(k) \equiv n_{k_1} n_{k_2} \dots$  ( $n_0 \equiv 1$ ),  $\delta_{i,k}$  — символ Кронекера. Суммирование в (3) производится по всем векторам  $k$  и  $k'$  с невозрастающими компонентами, чтобы каждая реакция учитывалась только один раз. Симметричный множитель  $q(i, k | k')$  дает правильный коэффициент для вкладов от реакций (1) с  $i = k_{\nu}$  или  $i = k'_{\nu}$ .

Система уравнений (2), (3) представляет собой наиболее общую формулировку КМК для гомогенной конденсации. При соответствующем выборе допустимого набора реакций она сводится к известным моделям.

*Модель Зельдовича—Френкеля:*  $(i) + (1) \rightleftharpoons (i+1)$

$$\hat{R}_i(t) = J_i(t) (1 - \delta_{i,1}) - J_{i+1}(t) - \delta_{i,k} \sum_{i \geq 2} J_i(t), \quad (4)$$

$$J_i(t) = W_i^+ n_{i-1}(t) - W_i^- n_i(t), \quad (5)$$

где  $W_i^+(t) \equiv n_1(t) \omega(i, 1 | 0)$ ,  $W_i^-(t) \equiv \omega(i, 0 | 1)$ . По физическому смыслу функция  $J_i(t)$  есть поток частиц между уровнями  $i - 1$  и  $i$ .

Модель парной коагуляции Смолуховского:  $(i) + (k) \rightarrow (i + k)$

$$\hat{R}_i^{(s)}(t) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} \beta(i-k, k) n_k(t) n_{i-k}(t) \sum_{k \geq 1} \beta(i, k) n_k(t) n_i(t).$$

Здесь  $\beta(i, k) \equiv \omega(i, k | 0) (1 + \delta_{i, k})$  — ядро коагуляции.

Модель Мелзака:  $(i) + (k) \rightarrow (i + k)$ ,  $(i) \rightarrow \underbrace{(1) + (1) + \dots + (1)}_i$

$$\hat{R}_i(t) = \hat{R}_i^{(s)}(t) - P(i) n_i(t) + \delta_{i, 1} \sum_{k \geq 1} k P(k) n_k(t),$$

где  $P(i) \equiv \omega(i, 0 | \underbrace{1, 1 \dots 1}_i)$  — вероятность распада кластера  $(i)$  на  $i$  отдельных молекул.

Квазихимическая модель Сциларда—Фаркаша:  $(i) + (k) \rightleftharpoons (i + k)$

$$\hat{R}_i(t) = \hat{R}_i^{(s)}(t) + \sum_{k \geq 1} \alpha(i+k, k) n_{i+k}(t) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{i-1} \alpha(i, k) n_i(t). \quad (7)$$

Здесь  $\alpha(i, k) \equiv \omega(i, 0 | k)$  — вероятность распада кластера  $(i)$  на фрагменты  $(i-k)$ ,  $(k)$ .

Диффузионное приближение. Если при  $i \gg 1$  основной вклад в кинетику вносят процессы (1) с  $k, k' \ll i$ , то кинетическое уравнение (2) с интегралом столкновений (3) может быть записано в форме Фоккери—Планка [2, 3]

$$\partial_t n(i) = -\partial_i J(i), \quad J(i) = A(i) n(i) - B(i) \partial_i n(i), \quad (8)$$

$$A(i) = -\sum_{k, k'} n(k) \left[ \omega_i(k | k') (k' - k) + \partial_i \omega_i(k | k') \frac{(k' - k)^2}{2} \right], \quad (9)$$

$$B(i) = \sum_{k, k'} n(k) \omega_i(k | k') \frac{(k' - k)^2}{2},$$

где  $\omega_i(k | k')$  — вероятность реализации процесса (1). В частном случае выполнения принципа детального баланса для вероятностей прямого и обратного процессов (1) уравнение (8) в практической области переписывается в виде ( $n^e(i)$  — равновесная функция распределения)

$$\partial_i n(i) = \partial_i [\tilde{B}(i) \partial_i \tilde{n}(i)], \quad \tilde{B}(i) = \sum_{k > k'} (k > k')^2 \omega_i(k | k'), \quad (10)$$

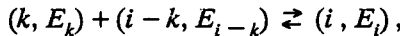
$$\tilde{n}(i) = n(i) / n^e(i), \quad \tilde{\omega}_i(k | k') = n^e(k) n^e(i) \omega_i(k | k'). \quad (11)$$

Как видно из (9) и (10), в диффузионном приближении вклады немомолекулярных процессов учитываются через кинетические коэффициенты. Для мономолекулярной модели получим

$$\begin{aligned} A(i) &= W_i^+ - \frac{1}{2} - W_i^- + \frac{1}{2}, \quad B(i) = \frac{1}{2}(W_i^+ + W_i^-), \\ W_i^- &= \omega_i(0|1), \quad W_i^+ = n(1)\omega_i(1|0). \end{aligned} \quad (12)$$

## 2. Равновесные распределения

1. Будем рассматривать набор кластеров размера  $i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) в модели Сцилларда—Фаркаша (7) как смесь идеальных газов с обратными реакциями



где  $k$ ,  $i - k$ ,  $i$  означают число молекул в кластере, а  $E_k$ ,  $E_{i-k}$ ,  $E_i$  — их внутренние энергии (для простоты считаем молекулы бесструктурными). Согласно статистической термодинамике [4], равновесные функции распределения кластеров могут быть представлены в виде

$$n_i^e(E_i) = n_i^e x_i^e(E_i), \quad x_i^e(E_i) = Q_i^{-1} g_i(E_i) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right);$$

$$n_i = \lambda_i^{-3} Q_i \exp\left(\frac{\mu_i}{k_B T}\right), \quad \lambda_i = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_i k_B T}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$\mu_k + \mu_{i-k} = \mu_i.$$

Здесь  $Q_i = \sum_i g_i(E_i) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$  есть внутренняя статистическая сумма, масса и химический потенциал кластера  $i$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура газа. В больцмановском термостате детальные вероятности  $\omega(k, E_k; i - k, E_{i-k} \rightleftharpoons i, E_i)$  удовлетворяют микроскопическому принципу детального баланса

$$\begin{aligned} n_k^e(E_k) n_{i-k}^e(E_{i-k}) \omega(k, E_k; i - k, E_{i-k} \rightarrow i, E_i) = \\ = n_i^e(E_i) \omega(i, E_i \rightarrow k, E_k; i - k, E_{i-k}), \end{aligned} \quad (13)$$

а усредненные по энергии вероятности  $\omega(k, i - k \rightleftharpoons i)$  — макроскопическому принципу детального баланса (закон действующих масс)

$$\frac{\omega(k, i - k \rightarrow i)}{\omega(i \rightarrow k, i - k)} = \frac{n_i^e}{n_k^e n_{i-k}^e} = K_i(k) = \left(\frac{\lambda_k \lambda_{i-k}}{\lambda_i}\right)^3 \frac{Q_i}{Q_k Q_{i-k}}. \quad (14)$$

Для мономолекулярной модели Зельдовича—Френкеля (4) ( $K=1$ ) из (10) и (12) следует

$$\mu_i = i \mu_1; \quad n_i^e = (n_1^e)^i \prod_{l=2}^i K_l(l) = \lambda_i^{-3} z^i Q_i; \quad z = \exp\left(-\frac{\mu_1}{k_B T}\right). \quad (15)$$

Для больших кластеров, описываемых термодинамически, соотношение (13), как правило, не выполняется, а (14) может оставаться справедливым. Это означает, что для таких кластеров не существует микроскопического кинетического уравнения для  $n_i(E_i, t)$ , но должна существовать система макроскопических уравнений, описывающих неизотермические эффекты [5]. В термодинамическом пределе имеем известное соотношение [4]

$$Q_i \approx \exp\left(-\frac{\mathcal{F}_i}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где  $\mathcal{F}_i$  есть свободная энергия кластера размера  $i$ . Наиболее общее представление свободной энергии  $\mathcal{F}_i$  для кластеров больших размеров можно описать следующим образом [6]:

$$\mathcal{F}_i = \mathcal{F}(T) i + \alpha(T) S_i + u_i^0, \quad u_i^0 = u_1^0 i - \varepsilon^0 i - \varepsilon_s^0 S_i. \quad (17)$$

Здесь  $\mathcal{F}, \varepsilon^0$  по физическому смыслу есть объемная плотность свободной энергии и энергии связи (в расчете на молекулу);  $\alpha, \varepsilon_s^0$  — плотность поверхностной свободной энергии и энергии связи (на единицу площади),  $u_1^0$  — внутренняя энергия мономера,  $S_i$  — площадь кластера размера  $i$ .

2. В классических моделях кластеризации обычно полагают [1]

$$\alpha(T) = \sigma, \quad S_i = 4 \pi \eta^2 i^{2/3}; \quad \eta = \left(\frac{3 m_1}{4 \pi \rho_l}\right)^{1/3}, \quad (18)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения,  $\rho_l$  — плотность вещества в сферической жидкой капле. Используя (19) — (22), получаем следующее выражение для  $n_i^e$ :

$$n_i^e = \lambda_1^{-3} i^{3/2} \exp(A i - b i^{3/2}), \quad i = 2, 3, \dots, N. \quad (19)$$

$$A = \ln s; \quad s = n_1^e / n_{1n}^e, \quad b = \frac{4 \pi \eta^2}{k_B T} n_{1s}^e \Delta s, \quad (20)$$

$$n_{1n}^e = \lambda_1^{-3} \exp\left(-\frac{\Delta v}{k_B T}\right), \quad \eta = \left(\frac{3 m_1}{4 \pi \rho_e}\right)^{1/3}; \quad \Delta s = n_{1s}^{e-1} (\alpha - \varepsilon_s^0).$$

В приведенных формулах  $s$  — это пересыщение пара,  $n_{1n}^e, n_{1s}^e$  — равновесные плотности насыщенного пара и адсорбированных молекул ( $n_{1s}^e$  находится из уравнения изотермы адсорбции на поверхности раздела

газ—жидкость);  $\Delta_v$ ,  $\Delta_s$  — теплота испарения молекулы из объема и с поверхности. Формула для  $n_{in}^e$  с точностью до предэкспоненты совпадает с законом Клапейрона—Клаузиуса [1], а в выражении для  $\eta$  вместо  $\sigma$  фигурируют физические параметры адсорбированной молекулы.

3. Для большей конкретизации параметров равновесного распределения (19) используется простая физическая модель кластера в виде вращающегося многомерного гармонического осциллятора с классическим адсорбционным поверхностным слоем [6]. В рамках такой модели  $Q_i$  можно представить в виде произведения вращательной ( $Q_i^R$ ), колебательной ( $Q_i^v$ ) и поверхностной ( $Q_i^s$ ) статистических сумм

$$Q_i = Q_i^R Q_i^v Q_i^s, \quad (21)$$

$$Q_i^R = \frac{8\pi^2}{h^3 \tau_i} (2\pi k_B T)^{3/2} J_i^{3/2}, \quad J_i = \frac{2}{5} m_i i R_i^2, \quad (22)$$

$$R_i = \eta i^{1/3}, \quad Q_i^v = \exp \left\{ -\ln \prod_{p=1}^{3i-6} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_p^i}{k_B T} \right) \right] - \sum_{p=1}^{3i-6} \frac{\hbar \omega_p^i}{2 k_B T} \right\}, \quad (23)$$

$$Q_i^s = \exp \left( -\frac{S_i \sigma}{k_B T} \right) = \exp \left( -\frac{4\pi \sigma \eta^2}{k_B T} i^{2/3} \right). \quad (24)$$

В формулах (21)—(24)  $h$  — постоянная Планка ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ );  $m_i$ ,  $\omega_p^i$  — масса и набор нормальных частот колебаний кластера из  $i$  мономеров,  $\tau_i$  — число его осей симметрии. Если с целью упрощения оценок положить, что  $\omega_p^i = \omega$ ,  $\hbar \omega / k_B T \ll 1$ , то на основании (15), (21)—(24) получим прежнее выражение (19) для  $n_i^e$  с дополнительным множителем  $d_i$  и расшифровкой различных величин в терминах принятой физической модели

$$\mathcal{F} = \frac{3\hbar\omega}{2} - 3k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega}, \quad d_i = Q_i^R, \quad A = \frac{b}{N^{1/3}} + \frac{1}{N} \ln \frac{\lambda_i^3 n}{N^{5/2}}, \quad n = \frac{N}{V}. \quad (25)$$

При этом величины  $b$  определяются прежними соотношениями (20).

4. Краткий анализ более сложных моделей кластеров методами статистической механики неидеальных сред проведен в работе [6], и мы не останавливаемся здесь на этом вопросе.

5. Рассмотрим важный вопрос о нормировке равновесных решений системы уравнений квазихимической мономолекулярной модели (4), (5), т.е. об удовлетворении условиям

$$\sum_{i=1}^N i n_i^e = n, \quad \sum_{i=1}^N E_i n_i^e = u = \frac{U}{N}, \quad (26)$$

где  $n$ ,  $u$  есть плотности мономеров и внутренней энергии кластеров. Подставляя (19) в первое соотношение (26), получаем условие для определения  $n_i^e$

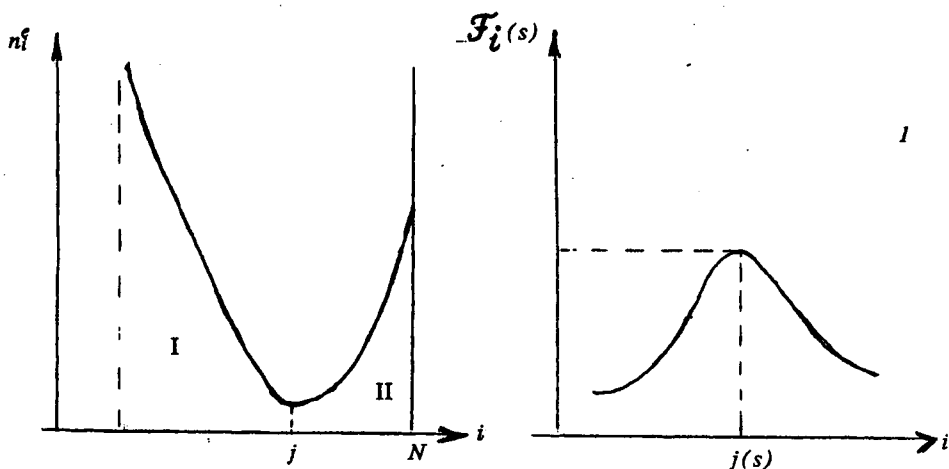


Рис. 1. Примеры качественного поведения свободной энергии кластера в зависимости от числа молекул  $i$ .

$$n_1^e + \sum_{i=2}^N \lambda_1^{-3} i^{5/2} \exp(Ai - bi^{2/3}) = n, \quad A = \ln \frac{n_1^e}{n_{1H}^e}. \quad (27)$$

При  $A < 0$ ,  $n_1^e \approx n$ , т. е. ненасыщенный пар состоит в основном из мономеров. При  $A > 0$  (пересыщенный пар) основной вклад в сумму дает слагаемое с  $i = N$ . Отсюда получаем для  $n_1^e$  выражение, следующее из (25) и (27).

График функций  $n_i^e$  из (19) имеет вид, приведенный на рис. 1, при этом, как показывает анализ, области I и II можно отождествить с газовой и жидкой фазами, расслоившимися в пересыщенном паре [6]. Плотности газовой и жидкой фаз можно приближенно оценить с помощью соотношений

$$n_v \approx n_1^e \approx n_{1H}^e, \quad n_l \approx \frac{n - n_1^e}{18}.$$

Приведенные соотношения показывают, что в ненасыщенном паре ( $A < 0$ ) плотность мономеров растет пропорционально  $n$  при  $A \geq 0$  рост плотности мономеров прекращается, но начинает увеличиваться плотность жидкой фазы (в соответствии с динамикой фазового перехода). При этом второй максимум функции  $n_i^e$  имеет конечную величину, т. е.  $n_i^e$  оказывается нормированной, в отличие от вывода классической теории нуклеации, основанной на термодинамических соображениях. Приведенный анализ является полезным при построении асимптотической теории нуклеации в рамках мономолекулярной квазихимической модели.



### 3. Асимптотический метод исследования КМК

КМК в общей постановке сложна для аналитического и численного исследования в силу нелинейности уравнений, высокой размерности системы и недостаточной информации по константам скоростей. Поэтому для приложений КМК в конкретных задачах необходимо, во-первых, выделить в процессе конденсации отдельные физические стадии, для которых достаточно ограничиться простым набором реакций из (1), и, во-вторых, аппроксимировать их константы скоростей. Обе эти проблемы оказываются связанными с термодинамическими свойствами системы, проявляющимися в кинетике через работу образования кластера из молекул пересыщенного газа. В пренебрежении микроскопическими поправками работа образования кластера ( $i$ ) дается выражением (17). Рассмотрение различных микроскопических моделей внутренней структуры кластеров может уточнять это выражение, однако в любом случае качественное поведение  $\mathcal{F}_i(s)$  имеет вид, изображенный на рис. 1.

Через  $j$  обозначен размер критического кластера, находящегося в неустойчивом равновесии с метастабильной газовой фазой  $\mathcal{F}_i(s) = \mathcal{F}(j(s))$  есть активационный барьер нуклеации. Характер процесса конденсации в материально замкнутой системе значительным образом зависит от величин начальных пересыщений, определяющих высоту активационного барьера  $\mathcal{F}(s)$ . При выполнении неравенства

$$\exp(\mathcal{F}(s)) \gg 1, \quad (28)$$

накладываемого ограничение сверху на допустимые  $s$ , в системе существует иерархия временных масштабов, которая в общем случае может быть представлена в виде

$$t_0 \ll t_{\text{зар}} \ll t_p \ll t_n \ll t_k. \quad (29)$$

Здесь  $t_0$  — инкубационное время, за которое во всей прикритической области  $j - \Delta j \leq i \leq j + \Delta j$  ( $\Delta j \equiv (2 / |\mathcal{F}''(j)|)^{1/2}$ ) установится стационарное распределение с независимым от  $i$  потоком  $J(s)$ ,  $t_{\text{зар}}$  — длительность стадии зарождения,  $t_p$  — длительность стадии изолированного роста кластеров за счет поглощения молекул пара,  $t_n$  — характерное время процесса переконденсации, при котором кластеры растут уже за счет распада частиц меньшего размера,  $t_k$  — время начала коагуляции, т. е. непосредственного слияния растущих кластеров друг с другом.

Оценка сверху для инкубационного времени  $t_0$  получена в [7, 8]. Кинетика зарождения и независимого роста кластеров с использованием континуального приближения для модели Зельдовича—Френкеля впервые описана в [9]. Универсальный закон роста частиц на стадии переконденсации найден в [10]. Подробный обзор аналитических исследований уравнения Смолуховского (2), (6) на этапе парной коагуляции дан в [11]. В работе [3] было получено общее выражение для интенсивности зарождения кластеров при учете их взаимодействия с  $k$ -мерами

$$J(s) = J_z(s) \left[ 1 + \sum_{k \geq 2} k^{-1/2} \exp(-F_k(s)) \sum_{0 \leq k' < k} (k - k')^2 \frac{\alpha_{k,k'}}{\alpha_{1,0}} \right], \quad (30)$$

$$J_z(s) = \alpha_{1,0} \left( \frac{b}{\pi} \right)^{1/2} \tau^{-1} n_{1n} s^2 \exp(-F(s)).$$

Здесь  $J_z(s)$  дает интенсивность зарождения в модели Зельдовича—Френкеля,  $\tau$  — характерное время между столкновениями молекул насыщенного пара,  $\alpha_{k,k'}$  — коэффициенты конденсации  $(k - k')$  молекул  $k$ -мера при его столкновении с поверхностью большого кластера. Выражение (30) показывает, что наличие немономолекулярных реакций увеличивает интенсивность зарождения, причем их относительный вклад в  $J(s)$  по порядку величины равен  $\exp(-F_k(s))$ .

В случае высоких начальных пересыщений, когда неравенство (28) не выполняется, кластерообразование происходит практически безбарьерно. При этом иерархия временных масштабов (29) перестает быть справедливой и постадийное описание процесса конденсации на основе континуального уравнения Зельдовича [8—10] не представляется возможным. Здесь может использоваться асимптотический метод исследования исходной дискретной модели (4), (5), изложенный ниже.

Одной из наиболее плодотворных идей при решении проблем, связанных со сложными физико-химическими процессами, является выделение быстрых и медленных переменных [12]. В классической теории конденсации считается, что все концентрации кластеров, кроме концентрации мономеров (или пресыщения) являются быстрыми переменными. Функция распределения по размерам, соответствующая постоянному току кластеров через прикритическую область (30), в каждый момент времени успевает подстраиваться под мгновенное значение медленно меняющегося пересыщения, а также других газодинамических параметров. Однако при этом не учитывается, что кластеры разного размера растут с различными скоростями, причем с увеличением размера эта скорость замедляется. Может возникнуть ситуация, когда рост кластеров некоторых размеров оказывается более медленным, чем изменение газодинамических параметров. Для анализа такой ситуации естественно ввести границу (одну или несколько), разделяющую все кластеры на "быстро" и "медленно" растущие. В результате, помимо критического размера  $j$ , в теории возникает еще один или несколько параметров  $\{j_s\}$ . Максимальному из них размеру  $j_m = \max_s \{j_s\}$  как наибольшему из быстро растущих кластеров и следует придать смысл зародыша новой фазы на границе между конденсированной фазой и паром.

Для построения количественной теории рассмотрим систему уравнений КМК Зельдовича—Френкеля (1), (4), (5), записав ее в развернутом виде

$$d_i n_i = -2 J_2 - \sum_{i \geq 2} J_i, \quad (31)$$

$$d_i n_i = J_i - J_{i+1}, \quad i \geq 2, \quad J_i = \omega_i^+ n_1 n_{i-1} - \omega_i^- n_i.$$

Константы скоростей  $\omega_{i-1}^+$  и  $\omega_i^-$  связаны между собой принципом детального баланса через константу равновесия  $\omega_i^0$ :  $\omega_i^- = \omega_i^0 \omega_{i-1}^+$ . Если в качестве квазиравновесного распределения использовать функцию  $n_i^e = n_1^e \exp(i \ln s - b i^{2/3})$  с термодинамической работой образования кластера, то для  $\omega_i^0$  получим выражение

$$\omega_i^0 = \frac{n_1^e n_{i-1}^e}{n_i^e} \approx n_1^e s^{(j/i)^{1/3}} - 1,$$

где  $j = \left(\frac{2b}{3 \ln s}\right)^3$  — критический размер. При  $n_i = n_i^e$  все потоки  $J_i$  обращаются в ноль. Функция  $n_i^e$  при  $s > 0$  при термодинамическом рассмотрении является ненормируемой и не может быть использована для достаточно больших  $i$ , однако, как будет показано ниже, в этом и нет необходимости.

При записи системы уравнений КМК в форме (31) трудно оценивать скорость изменения величин ввиду разной зависимости как коэффициентов, так и искоемых функций от размера кластеров. Такой анализ удобнее проводить, переходя к одной из возможных медленных переменных, аналогичных рассматриваемым в работе [13]

$$\begin{aligned} \Phi_i &= n_i / n_i^{st}, \\ F_i &= \tilde{n}_{i+1} / \tilde{n}_i, \quad \tilde{n}_i = n_i / n_i^e, \\ G_i &= J_{i+1} / J_i = \frac{\omega_i^+ n_i^e}{\omega_{i-1}^+ n_{i-1}^e} \frac{\tilde{n}_{i+1} - \tilde{n}_i}{\tilde{n}_i - \tilde{n}_{i+1}} \end{aligned} \quad (32)$$

Здесь  $n_i^{st}$  есть квазистационарное распределение, соответствующее постоянному и не зависящему от размера току кластеров  $J_i = J = \text{const}$ . Первое из преобразований (32) использовалось Ю.Е. Горбачевым и В.Ю. Кругловым, а два других — в [15]. Рассмотрим в качестве примера  $G$ -замену, уточняя анализ работы [15]. В этих переменных система (31) принимает вид

$$d_t G_i = R_i(G_i) + E_i(G) + G_i H_i \psi_i(G), \quad (33)$$

$$R_i = A_i G_i^2 - (A_i + C_i) G_i + C_i,$$

$$A_i = \omega_{i+1}^- - \omega_i^-, \quad C_i = (\omega_i^+ - \omega_{i-1}^+) n_1, \quad (34)$$

$$E_i = -\omega_{i-1}^+ n_1 (G_i / G_{i-1} - 1) + \omega_{i+1}^- (G_{i+1} / G_i - 1) G_i^2,$$

$$H_i = d_t s / s - \frac{2}{3 i^{1/3}} d_t b, \quad \psi_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_i - \tilde{n}_{i-1}} - \frac{\tilde{n}_{i+1}}{\tilde{n}_{i+1} - \tilde{n}_i}.$$

Концентрации кластеров восстанавливаются из функций  $G_i$  по формулам

$$\tilde{n}_i = 1 - (1 - \tilde{n}_{i_1}) J_{i_1}^{-1} (G) J_{i-1} (G), \quad 1 < i < i_1, \quad (35)$$

$$J_i = \sum_{k=1}^i \left( \prod_{l=1}^k G_l / n_k^e \omega_k^+ \right), \quad G_1 \equiv 1.$$

Правая часть уравнения (33) состоит из кинетического  $R_i + E_i$  и газодинамического  $G_i H_i \psi_i$  слагаемых. В той области размеров кластеров, где  $|R_i + E_i| \gg G_i H_i \psi_i$ , будет формироваться распределение при "замороженных" газодинамических процессах. Это следует из пропорциональности  $H_i$  временным производным  $d_t s$  и  $d_t b$ . В этом смысле соответствующие переменные будут быстрыми (по сравнению со скоростями изменения газодинамических величин). Указанное распределение будет, в отличие от классической теории, зависеть не только от газодинамических параметров, но и от их временных производных, так как от последних зависит граница раздела быстрых и медленных переменных. Для тех размеров, где  $|R_i + E_i| \ll G_i H_i \psi_i$ , соответствующие  $G_i$  будут медленными переменными.

Рассмотрим подробнее ситуацию, когда граница раздела между медленными и быстрыми переменными лежит в закритической области ( $j_s > j$ ). Учитывая, что  $G_i \sim 1$ , получим  $\psi_i \sim 1$ . Это позволяет решить уравнение (34) для медленных переменных в явном виде

$$G_i = G_i^0 \frac{s^0}{s}, \quad (36)$$

где индекс "0" обозначает некоторое начальное состояние (при выходе из равновесия  $G_i^0 = \text{const}$ ). Если подставить это решение в соотношение  $|R_i + E_i| = G_i H_i$ , то получим оценку для границы между быстрыми и медленными переменными. Учитывая, что при  $G_i^0 = \text{const}$  из (34) и (36) следует  $E_i = 0$ , получим

$$\left| \left( G_i^0 \frac{s^0}{s} - 1 \right) \left( A_i G_i^0 \frac{s^0}{s} - G_i \right) \right| = \left| \frac{d_t s}{s} - \frac{2}{i^{2/3}} d_t b \right|.$$

Используя для  $\omega_i^+$  модель  $\omega_i^+ = \gamma i^{2/3}$ , означающую, что константа скорости конденсации пропорциональна площади поверхности кластера, для  $j_s$  получим оценку

$$j_s \approx \left[ \frac{1}{d_t s} \frac{2 \gamma n_i^{\dagger} (s-1)^2}{3 s} + 2 d_t b \right]^3. \quad (37)$$

Поскольку мы предположили, что  $j_s > j$ , естественно положить  $\tilde{n}_{j_s} \ll 1$ . В результате, используя (35) с  $j_s = j_s$ , для интенсивности зародышеобразования имеем

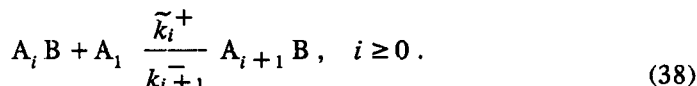
$$J = \left[ \sum_{k=1}^{j_s} (\omega_k^+ n_k^{\dagger} n_1)^{-1} \right]^{-1}$$

При  $j_s > j$  это выражение практически совпадает с возникающим в классической теории [1], поскольку основной вклад дает окрестность  $k = j$ . Однако

здесь в корне меняется концепция зародыша новой фазы, размер которого теперь отождествляется с величиной  $j_s$ , определяемой по (37). Существенное возрастание тока произойдет, если  $j_s$  окажется меньше  $j$ , однако вывода соответствующего выражения для  $J$  здесь приводиться не будет. Правильность сделанных выводов подтверждается сравнением с экспериментальными данными по измерению максимального кластера [16]. Как следует из результатов указанной работы, попытка отождествить его с  $j$  (как это обычно делается) терпит неудачу, в то время как согласие с характером поведения  $j_s$  отчетливо просматривается. Это позволяет надеяться на плодотворность рассматриваемого процесса.

#### 4. Точно решаемая модель кластерообразования в гетерогенной среде

Рассмотрим теперь важный процесс гетерогенного кластерообразования на ядрах конденсации в результате мономолекулярных реакций конденсации—распада



Здесь  $A_1$  обозначает свободную частицу сорта А (мономер), В — ядро конденсации,  $A_i B$  — гетерогенный кластер, состоящий из  $i$  частиц сорта А, связанных с ядром В ( $A_0 B \equiv B$ )  $\tilde{k}_i^+$ ,  $k_i^-$ , — константы скоростей конденсации—распада. Процессы (38) важны при изучении конденсации в атмосфере на естественных примесях [17], кинетики нуклеации в камере Вильсона [18], образовании ионных кластеров в сверхзвуковых потоках [19], а также для рассмотрения начального этапа образования зародышей тонкой пленки на точечных дефектах подложки [20]. Специфика каждой конкретной задачи в основном определяется зависимостью констант скоростей от размера  $i$ , характеризующей геометрию частиц и микроскопические механизмы реакций.

При наличии произвольных источников мономеров система кинетических уравнений КМК для процессов (38) имеет вид

$$\dot{f}_A(t) = - \sum_{i \geq 1} J_i(t) + P(t) - Q(t)f_A(t), \quad (39)$$

$$\dot{f}_i(t) = J_i(t)(1 - \delta_{i,0}) - J_{i+1}(t), \quad i \geq 0, \quad (40)$$

$$J_i(t) \equiv k_i^+ f_A(t) f_{i-1}(t) - k_i^- f_i(t). \quad (41)$$

В выражениях (39)—(41) мы перешли от концентраций мономеров и кластеров  $A_i B$  к нормированной функции распределения  $f_{A,i} \equiv n_{A,i} / n_B^{tot}$ , где  $n_B^{tot}$  — полное число ядер в единице объема,  $k_i^+ \equiv n_B^{tot} \tilde{k}_i^+$ ,  $J_i(t)$  — поток в пространстве размеров,  $P(t)$  и  $Q(t)$  описывают источники мономеров двух типов, удовлетворяющие единственному условию  $\lim_{t \rightarrow \infty} P(t) / Q(t) < \infty$ . Это усло-

вие означает, что источники не приводят к бесконечной "накачке" мономеров в систему. В противном случае уравнения КМК (39)—(41) становятся неспра-

ведливыми на больших временах, поскольку они не учитывают взаимодействие кластеров друг с другом.

В отличие от случая гомогенной конденсации, для гетерогенных процессов (38) одновременно выполняются нормировки и баланса общего числа мономеров. Вводя моменты функции распределения порядка

$$M_s(t) = \sum_{i \geq 0} i^s f_i(t), \quad s = 0, 1, 2, \dots,$$

эти условия можно записать в виде

$$M_0 = 1, \quad \dot{M}_1(t) + \dot{f}_A(t) = P(t) - Q(t)f_A(t). \quad (42)$$

Первое из уравнений (42) выражает закон сохранения полного числа кластеров, а второе — изменение общего числа мономеров за счет источников. Функция  $M_1(t)$  определяет средний размер частиц в момент времени  $t$ .

При аналитическом исследовании КМК часто оказывается удобным перейти от функции  $f_i(t)$  к производящей функции для концентраций

$$f(z, t) = \sum_{i \geq 0} f_i(t) z^i, \quad f_i(t) = \frac{i}{i!} \partial_z^i f(z, t) |_{z=0}. \quad (43)$$

Из определения (43) следует, что

$$f(1, t) = M_0 = 1, \quad \partial_z f(z, t) |_{z=1} = M_1(t). \quad (44)$$

Дифференцируя (43) и используя уравнения КМК (39) — (41), получаем выражение

$$\begin{aligned} \partial_t f(z, t) &= (z-1)f_A(t) \sum_{i \geq 0} k_i^+ f_i(t) z^i + \\ &+ (z^{-1}-1) \sum_{i \geq 1} k_i^- f_i(t) z^i. \end{aligned} \quad (45)$$

Метод производящей функции применялся в работах [21, 22] при изучении VT-релаксации газа гармонических осцилляторов. В [23] этот метод использовался для решения КМК в случае гетерогенного кластерообразования в сверхзвуковой газовой струе. Согласно [19], для гидратированных протонов  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_i$  при  $i \leq 50$  справедлива линейная аппроксимация констант скоростей  $k_i^+ = k^+$ ,  $k_i^- = k^- i$ . Здесь мы рассмотрим более общую модель

$$k_i^+ = k^+ (1 + \alpha i), \quad k_i^- = k^- i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \quad \alpha \geq 0, \quad (46)$$

характерную для кластеров с линейной геометрией. Подставляя (46) в (45) и используя законы сохранения (44), для производящей функции получаем уравнение в частных производных первого порядка с начальным условием в виде степенного ряда, коэффициентами которого являются концентрации кластеров при

$$\begin{aligned} \partial_t f(z, t) + (z-1) [k^- - \alpha k^+ f_A(t) z] \partial_z f(z, t) = \\ = (z-1) k^+ f_A(t) f(z, t), \\ f(z, 0) = \sum_{i \leq 0} f_i(0) z^i. \end{aligned} \quad (47)$$

Дифференцируя (47) по  $z$  и полагая затем  $z = 0$ , получаем уравнение для среднего размера, которое совместно со второй формулой (42) дает систему для нахождения  $f_A(t)$  и  $M_1(t)$  при заданных источниках мономеров

$$\begin{aligned} \dot{M}_1(t) + (k^- - \alpha k^+ f_A(t)) M_1(t) &= k^+ f_A(t), \\ \dot{M}_1(t) + \dot{f}_A(t) &= P(t) - Q(t) f_A(t), \\ f_A(t=0) &= f_A(0), \quad M_1(t=0) = M_1(0) \equiv \Gamma - f_A(0). \end{aligned} \quad (48)$$

Здесь  $\Gamma \equiv n_A^{\text{tot}}(0) / n_B^{\text{tot}}$  есть отношение начальной концентрации мономеров  $A_1$  к полной концентрации ядер  $B$ . Систему (48) можно привести к одному уравнению второго порядка для среднего размера

$$\begin{aligned} (1 + \alpha M_1)^{-1} \ddot{M}_1 - \alpha (1 + \alpha M_1)^{-2} \dot{M}_1^2 + [k^+ + (1 + \alpha M_1)^{-2} k^- + \\ + (1 + \alpha M_1)^{-1} Q] \dot{M}_1 + (1 + \alpha M_1)^{-1} k^- Q M_1 = k^+ P, \\ M_1(t=0) = M_1(0), \quad \dot{M}_1(t=0) = k^+ (1 + \alpha M_1(0)) f_A(0) - k^- M_1(0). \end{aligned} \quad (49)$$

Концентрация мономеров  $f_A(t)$  восстанавливается из решения (49) по формуле

$$f_A(t) = [k^+ (1 + \alpha M_1(t))]^{-1} (\dot{M}_1(t) + k^- M_1(t)). \quad (50)$$

Уравнение (47) решается точно для произвольной функции  $f_A(t)$ . Не останавливаясь на деталях вычислений, вполне аналогичных [22,23], приведем сразу результат интегрирования

$$f(z, t) = [1 + \alpha G(t)(1-z)]^{-\alpha} f \left[ \frac{1 + (\alpha G(t) - e^{-F(t)})(1-z)}{1 + \alpha G(t)(1-z)}, 0 \right], \quad (51)$$

$$F(t) = k^- t - \alpha k^+ \int_0^t f_A(t') dt', \quad (52)$$

$$G(t) = \exp(-F(t)) \int_0^t f_A(t') \exp(F(t')) dt'.$$

Функция  $f\{X, 0\}$  в (51) есть производящая функция при  $t=0$ . Из первого выражения (48) следует, что  $G(t)$  удовлетворяет выражению для среднего размера с нулевым начальным условием, поэтому

$$G(t) = M_1(t, M_1(0) = 0), \quad \exp(-F(t)) = \frac{M_1(t) - G(t)}{M_1(0)}.$$

(при  $M_1(0) = 0$   $G(t) = M_1(t)$ ). Таким образом, вся задача свелась к решению уравнения (49) для  $M_1(t)$ . Если при заданных источниках  $P(t)$  и  $Q(t)$  зависимость среднего размера от времени удастся найти аналитически, выражение (51) дает точное решение КМК (39) — (41) с константами скоростей (46) для произвольных начальных распределений  $f_A(0)$  и  $f_i(0)$ .

Рассмотрим поведение решений при больших  $t$ . Поскольку источники предполагаются не приводящими к бесконечной накачке мономеров в систему, асимптотически достигается равновесное состояние. Тогда из (50) имеем

$$f_A(\infty) = (1 + \alpha M_1(\infty))^{-1} k^- M_1(\infty), \\ k^- - \alpha k^+ f_A(\infty) = k^- [1 - (1 + \alpha M_1(\infty))^{-1} \alpha M_1(\infty)] > 0.$$

Следовательно, при  $t \rightarrow \infty$   $F(t) \rightarrow \infty$  (формула (52)), экспонента в (51) при больших  $t$  убывает и производящая функция имеет вид

$$f(z, \infty) = [1 + \alpha M_1(\infty)(1 - z)]^{-1/\alpha}, \quad M_1(\infty) = \frac{k^+ f_A(\infty)}{k^- - \alpha k^+ f_A(\infty)}. \quad (53)$$

Коэффициенты разложения  $f(z, \infty)$  в ряд по  $z$  приводят к равновесному распределению Пойа

$$f_i(\infty) = [1 + \alpha M_1(\infty)]^{-1/\alpha} \frac{(1 + \alpha)(1 + 2\alpha) \dots (1 + (i-1)\alpha)}{i!} \left[ \frac{M_1(\infty)}{1 + \alpha M_1(\infty)} \right]^i \quad (54)$$

Таким образом, распределение (54) устанавливается независимо от вида начальных распределений и формы источников мономеров.

Изучим теперь случай начальных распределений вида (54), который при  $M_1(0) = 0$  совпадает с монодисперсными начальными условиями  $f_i(0) = \delta_{i,0}$ ,  $f_A(0) = \Gamma$ . Подставляя (54) с заменой аргумента  $\infty \leftrightarrow 0$  в (51), убеждаемся, что производящая функция сохраняет вид (53) во времени, поэтому при всех  $t \geq 0$

$$f_i(t) = [1 + \alpha M_1(t)]^{-1/\alpha} \frac{(1 + \alpha)(1 + 2\alpha) \dots (1 + (i-1)\alpha)}{i!} \left[ \frac{M_1(t)}{1 + \alpha M_1(t)} \right]^i \quad (55)$$

Средний размер по-прежнему находится из решения уравнения (49). Формулы (54), (55) выражают свойство канонической инвариантности КМК (39) — (41) с константами (46) относительно распределения Пойа: при произвольных  $f_i(0)$  распределение (54) достигается асимптотически, а начальное распределение (55) сохраняется во времени, причем вся зависимость от  $t$  идет через средний размер кластеров  $M_1(t)$ . При  $\alpha = 1$  (55) совпадает с геометри-



ческим распределением  $f_i(t) = (1 + M_1(t))^{-1} M_1(t)$ . В пределе  $\alpha \rightarrow 0$ , соответствующем одинаковой для всех кластеров константе скорости конденсации  $k^+$ , (55) переходит в распределение Пуассона

$$f_i(t) = \exp(-M_1(t)) \frac{M_1^i(t)}{i!}. \quad (56)$$

Для случая  $\alpha = 0$  можно найти простой аналитический вид распределений и при произвольных начальных условиях [23]

$$f_i(t) = \exp(-G(t)) \frac{[G(t) + b(t) \partial_z]^i}{i!} f(z, 0) |_{z=1-b(t)}, \quad (57)$$

$$b(t) = \exp(-k^- t), \quad G(t) = M_1(t) - M_1(0) b(t).$$

Видно, что концентрации кластеров  $f_i(t)$  получаются применением пуассоновского дифференциального оператора к производящей функции при  $t = 0$  с последующей заменой  $z$  на  $1 - b(t)$ .

В заключение приведем без вывода результаты решения уравнений (48), (49) для среднего размера в некоторых важных частных случаях.

1. Материально замкнутая система ( $P = Q = 0$ ),  $\alpha > 0$

$$M_1(t) = \frac{a_1 + |a_2| \exp(-\alpha k^+ (a_1 + |a_2|) t)}{1 - C \exp(-\alpha k^+ (a_1 + |a_2|) t)},$$

$$a_{1,2} = \frac{1}{2} \left( \Gamma - \frac{k^+ + k^-}{\alpha k^+} \right) \pm \left[ \left( \Gamma - \frac{k^+ + k^-}{\alpha k^+} \right)^2 + 4 \frac{\Gamma}{\alpha} \right]^{1/2}, \quad C \equiv \frac{M_1(0) - a_1}{M_1(0) + |a_2|}.$$

2. Постоянные источники  $P(t) = P = \text{const}$ ,  $Q(t) = Q = \text{const}$ ;  $\alpha = 0$ .

Уравнение (49) является линейным уравнением второго порядка с постоянными коэффициентами, решение которого дает

$$f_A(t) = P/Q + C_1 e^{-\omega_1 t} + C_2 e^{-\omega_2 t}, \quad (58)$$

$$M_1(t) = \frac{k^+ P}{k^- Q} + \left( \frac{\omega_2}{k^-} - 1 \right) C_1 e^{-\omega_1 t} + \left( \frac{\omega_1}{k^-} - 1 \right) C_2 e^{-\omega_2 t},$$

$$\omega_{1,2} = \frac{k^+ + k^- + Q}{2} \pm \frac{1}{2} \left[ (k^+ + k^- + Q)^2 - 4 k^- Q \right]^{1/2}, \quad \omega_2 > \omega_1 > 0, \quad (59)$$

$$C_1 \equiv f_A(0) - \frac{\omega_2 (f_A(0) + P/Q) - P - k^- \Gamma}{\omega_2 - \omega_1},$$

$$C_2 \equiv \frac{\omega_2 (f_A(0) + \omega_1 P/Q) - P - k^- \Gamma}{\omega_2 - \omega_1}.$$

Решения для концентраций даются формулами (56), (57) (в зависимости от начальных условий) со средним размером в форме (59).

3.  $P = Q = \alpha = 0$ . В этом случае (58), (59) переходят в выражения

$$\begin{aligned} f_A(t) &= C^- \Gamma + (f_A(0) - C^- \Gamma) \exp(-(k^+ + k^-)t), \\ M_1(t) &= C^+ \Gamma + (f_A(0) - C^- \Gamma) \exp(-(k^+ + k^-)t), \end{aligned}$$

где  $C^\pm \equiv (k^+ + k^-)^{-1} k^\pm$  — относительные значения констант скоростей реакции конденсации — распада.

### 5. О константах скоростей реакций в процессах кластерообразования

Вопрос о коэффициентах распада (испарения) и коагуляции (конденсации) является слабо изученным, экспериментальные данные весьма скудны и противоречивы, а теоретические модели их расчета недостаточно разработаны. Поэтому наметим два основных подхода к вычислению данных величин.

1. Для констант скоростей распада и коагуляции можно написать следующие выражения через вероятности соответствующих элементарных процессов

$$\alpha(i+k, k) = \sum_{E_{i+k}, E_i, E_k} x_{i+k}(E_{i+k}) \omega(i+k, E_{i+k} \rightarrow i, E_i; k, E_k),$$

$$\beta(i, k) = \sum_{E_{i+k}, E_i, E_k} x_i(E_i) x_k(E_k) \omega(i, E_i; k, E_k \rightarrow i+k, E_{i+k}).$$

При этом для функций распределения кластеров по энергиям необходимо использовать равновесные или неравновесные значения для изотермической и неизотермической конденсации.

В случае изотермической нуклеации в рамках теории абсолютных скоростей реакций для  $\omega(i+k, E_{i+k} \rightarrow i, E_i; k, E_k)$  можно использовать выражение [2]

$$\begin{aligned} \omega(i+k, E_{i+k} \rightarrow i, E_i; k, E_k) &= H(E_{i+k} - E_i^*(k)) \nu(\varepsilon) P_{i+k}(\varepsilon) \times \\ &\times S_{i+k}(k), \quad S_{i+k}(k) = 4\pi R_{i+k}^2(k), \end{aligned}$$

где  $H(x)$  — функция Хэвисайда,  $E_i^*(k)$  — энергия активации процесса распада,  $\varepsilon$  — энергия относительного движения фрагментов ( $i$ ) и ( $k$ ) по одномерному "пути реакции" вблизи вершины активационного барьера,  $\nu(\varepsilon)$  — частота колебаний фрагментов в сферической потенциальной яме,  $P(\varepsilon)$  — вероятность прохождения потенциального барьера,  $R_{i+k}(k)$  — радиус активационной сферы. Полагаем  $x_i(E_i) \approx x_i^c(E_i)$ , а также вводим статистические суммы устойчивого кластера  $(i+k)(Q_{i+k})$ , активационного комплекса  $(i+k)^*(Q_{i+k}^*)$  и сдвигаем начало отсчета энергий

$$(Q_{i+k} = \tilde{Q}_{i+k} \exp(-E_{i+k}^c / k_b T), \quad (Q_{i+k}^* = \tilde{Q}_{i+k}^* \exp(-E_{i+k}^* / k_b T),$$

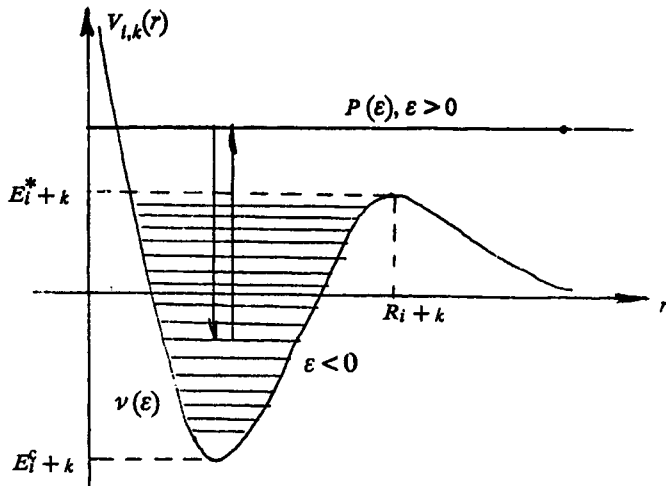


Рис. 2. Энергии частицы в зависимости от ее размера при наличии источника  $P(\varepsilon)$ .

Выделяя из  $\tilde{Q}_{i+k}^*$  одномерную колебательную сумму ( $\tilde{Q}_{i+k}^* = Q_i^* Q_{i+k}^{**}$ ), выражение  $\alpha(i+k, k)$  аппроксимируется в виде (рис. 2)

$$\alpha(i+k, k) \approx D_{i+k} Q_i^* \frac{\tilde{Q}_{i+k}^{**}}{Q_{i+k}^*} \exp\left(-\frac{\Delta E_{i+k}^*(k)}{k_b T}\right) S_{i+k}(k), \quad (60)$$

$$Q_i^* = \sum_{\varepsilon_n \geq 0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_b T}\right); \quad D_{i+k} = \sum_{\varepsilon_n \geq 0} P_{i+k}(\varepsilon_n) v(\varepsilon_n) \times \\ \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_b T}\right), \quad \Delta E_{i+k}^*(k) = E_{i+k}^*(k) - E_{i+k}^c(k).$$

Формула (60) представляет собой типичное выражение для константы скорости распада в рамках теории мономолекулярного распада, на основе которого можно выражать  $\alpha(i+k, k)$  через физические параметры кластера.

В гармоническом приближении  $Q_i^* = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_b T}\right)\right]^{-1}$ , и при  $h\nu \ll k_b T$

для случая  $K=1$  переходит в формулу для коэффициента испарения работы [24].

При  $h\nu \gg k_b T$  можно положить  $P_{i+k}(\varepsilon) = H(\varepsilon - E_{i+k}^a(k))$ ,  $\tilde{Q}_{i+k}^{**} \approx \tilde{Q}_{i+k}^*$ , и тогда (60) переходит в известную формулу Вигнера—Поляны [25]

$$\alpha(i+k, k) \approx \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_{i+k}^a(k)}{k_b T}\right) S_{i+k}(k),$$

$$\Delta E_{i+k}^a(k) = E_{i+k}^a(k) - E_{i+k}^c(k).$$

Полагая движение в яме квазиклассическим  $\left( \sum_{\varepsilon_n \geq 0} \rightarrow \int d\varepsilon \right)$ , получаем из (60) при  $\tilde{Q}_{i+k}^{**} \approx \tilde{Q}_{i+k}$  и  $h\nu \ll k_B T$

$$\alpha(i+k, k) - \frac{kT}{h} S_{i+k}(k) D_{i+k}(T) \exp\left(-\frac{\Delta E_{i+k}^*(k)}{k_B T}\right),$$

$$D_{i+k}(T) \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon P_{i+k}(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right).$$

Такое же выражение (но без экспоненты) нетрудно получить из наглядных соображений для  $\beta(i, k)$ , так что  $\alpha(i+k, k)$  и  $\beta(i, k)$  связаны соотношением детального баланса.

Можно учесть различные поправки к вышеприведенным выражениям в рамках многомерной задачи Крамерса [26] или с учетом неизоотермических эффектов [2].

2. Для коэффициентов испарения и конденсации на кластерах большого размера можно использовать полученные в последнее время аналитические аппроксимации, характерные для коэффициента адсорбции и десорбции на поверхности [2]. За недостатком места мы не приводим здесь подробный анализ полученных выражений.

### Заключение

Разрабатываемый подход позволяет описывать кластеры любого размера, использовать результаты классической теории, вводить параметры физических моделей кластеров как в кинетику, так и в расчеты коэффициентов испарения и конденсации, рассматривать квазихимическую модель совместно с уравнением газодинамики. Такие возможности позволяют использовать подход для описания процессов кластерообразования в равновесных и неравновесных газовых средах (задачи физики атмосферы, струйные течения, ударные волны, технологические процессы).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Abraham E. F. Homogeneous nucleation theory. The pretransition theory of vapour condensation. New-York—London. 1974. — 264p.
2. Дубровский В. Г. // ПМТФ. — 1990. — Т. 49, № 1. — С.3-9.
3. Дубровский В. Г. // Коллоидный журнал. — 1990. — Т.52. — С.243-249.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. — 565 с.
5. Башкиров А. П., Фисенко С. П. // Препринт Института проблем механики АН СССР. М., 1976. — № 68. — 24 с.
6. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1987. — № 1163. — 40 с.
7. Binder K. // Phys. Rev. — 1977. — V. B15, №9. — P.4425-4447.
8. Куни Ф. М., Гришин А. П. // Коллоидный журнал. — 1984. — Т.46, № 1. — С.23-28.

9. Куни Ф. М., Гринин А. П., Кабанов А. С. // Там же. — 1983. — Т. 45, N 3. — С. 440-445.
10. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 35, вып. 2. — С. 479-492.
11. Волощук В. М. Кинетическая теория коагуляции. Л., 1984. — 283 с.
12. Колесниченко Е. Г. // Изв. АН СССР МЖГ. — 1981. — Т. 3. — С. 96-105.
- 13—14. Dubrovskiy G. V., Antonov A. V. // Z. Phys. B - Condensed Matter. — 1989. — V. 77, — P. 461-469.
15. Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1988. — N 1265. — 34 с.
16. Sharaf M. A., Dobbins R. A. // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 77, N3. — P. 1517-1527.
17. Волощук В. М., Седунов Ю. С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л., 1984. — 283 с.
18. Kotake S., Glass I. I. // Prog. Aerospace Sci. — 1981. — V. 19 — P. 129-196.
19. Searcy J. Q. // J. Chem. Phys. — 1975. — V. 64, N10. — P. 4114-4119.
20. Adams J. B., Hitchon W. N. G. // J. Comput. Phys. — 1988. — V. 76, N1. — P. 159-175.
21. Montroll E. W., Shuler K. E. // J. Chem. Phys. — 1957. — V. 26, N3. — P. 454-466.
22. Rankin C. C., Light J. C. // Ibid. — 1967. — V. 46, N4. — P. 1305-1320.
23. Бердников А. С., Веренчиков А. Н., Дубровский В. Г. // Научное приборостроение: Формирование пучков заряженных частиц. Л., 1990. — С. 3-9.
24. Mortenson E. M., Eyring H. // J. Chem. Phys. — 1960. — V. 64, N7. — P. 846-851.
25. Kreuser H. J., Gortel Z. W. Physosorption kinetics. - Berlin—Heidelberg—New—York—Tokyo, 1985. 325p.
26. Janssen J. A. M. // Physica A. — 1988. — V. 152. — P. 145-176.

Рукопись поступила 25.01.93.