

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ НУКЛЕАЦИИ

ТЕОРИЯ ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ УМЕРЕННОМ ПЕРЕСЫЩЕНИИ

Начиная с Фольмера, все работы по теории зарождения новой фазы базировались на расчете марковского цепного процесса образования молекулярных агрегатов из мономеров. Точный расчет этой схемы, однако, в общем случае невыполним, так как в первую очередь он требует слишком детальной информации о свойствах агрегатов и сопряжен с огромными вычислительными трудностями. Приближенный расчет, имеющийся в (1), приложим только для разреженных паров, когда удается нормировать равновесную функцию распределения зародышей по размерам, используемую для решения уравнений Фоккера — Планка через число молекул пара.

Этот метод нормировки не приложим при расчете кавитации, вскипания и газовыделения перегретых жидкостей, когда отсутствуют материальные объекты атомного масштаба, способные образовать зародышевую полость, и сам характер начальной фазы ее образования неясен, например неясна форма этой полости на самой ранней стадии ее зарождения. Между тем, например, Я. Б. Зельдович (2), используя для построения теории кавитации уравнение Фоккера — Планка, ведет расчеты по существу по той же схеме, что и в теории гомогенной конденсации, но при этом оказывается вынужденным для нормировки распределения полостей по размерам вводить в качестве множителя по соображениям размерности некоторую длину, произвольно определяя ее величину. Поэтому выводимые по этому методу формулы являются в лучшем случае полуэмпирическими.

Данная статья содержит попытку построения более строгой теории, основанной на наиболее общем статистическом подходе. Это позволяет вывести более строго и просто соответствующие формулы по одинаковой схеме, независимо от характера фазового перехода. Особенно очевидно преимущество нового подхода в применении к кавитации и кипению.

Рассмотрим поведение слабо пересыщенного пара в ящике объема W с жесткими, не пропускающими тепло стенками. Через некоторое время образуется закритический зародыш жидкой фазы, и система перейдет в двухфазное состояние. Проведя значительное время в состоянии, близком к двухфазному равновесию, система неизбежно, в результате большой флуктуации, при которой капля испарится, вернется в однофазное состояние пересыщенного пара, продолжая далее колебаться между обоими состояниями. Выделим мысленно внутри объема W объем V и исключим из рассмотрения состояния, при которых закритические зародыши появятся за пределами объема V . При этом мы допустим, что

$$W \gg V \gg v, \quad (1)$$

где v — объем капли при двухфазном равновесии. Таким образом, введение ящика позволяет рассматривать статистический ансамбль ящиков, различающихся состояниями объема V . При достаточно малом v , позволяющем взять для V , не нарушая условия (1), достаточно малое значение, можно выбрать такое число молекул $N_2^m \ll N_2^c$, где N_2^c — число молекул в критическом зародыше, что вероятность появления в объеме V более одной капли с числом молекул

$$N_2 > N_2^m \quad (2)$$

будет пренебрежимо мала. Равновесное распределение таких капель по размерам, очевидно, совпадает с равновесным распределением ящиков $\Phi(N_2)$ в их статистическом ансамбле по размерам капель в объеме V .

Распределение $\varphi(N_2)$ можно рассматривать как линейную суперпозицию двух встречных стационарных «потоков ящиков» Q в пространстве «размеров» N_2 , удовлетворяющих уравнению Фоккера — Планка:

$$\frac{\partial}{\partial N_2} \left\{ D\varphi \frac{\partial}{\partial N_2} \left(\frac{n}{\varphi} \right) \right\} = 0, \quad (3)$$

где n — распределение ящиков по N_2 в соответствующем потоке, D — «обобщенный» коэффициент диффузии. Один поток — в сторону нуклеации — получается, если задать следующие граничные условия:

$$n/\varphi = 1 \quad \text{при} \quad N_2 = N_2^m; \quad (4)$$

$$n/\varphi = 0 \quad \text{при} \quad N_2 = N_2^e, \quad (5)$$

где N_2^e отвечает равновесной капле. Второй поток — в сторону однофазного состояния, или в сторону «денуклеации» отвечает граничным условиям

$$n/\varphi = 0 \quad \text{при} \quad N_2 = N_2^m; \quad (6)$$

$$n/\varphi = 1 \quad \text{при} \quad N_2 = N_2^e. \quad (6')$$

Интегрируя уравнение (3) при любой паре условий (4), (5) или (6), (6'), получим

$$Q = \pm \frac{1}{I}, \quad I = \int_{N_2^m}^{N_2^e} \frac{dN_2}{D\varphi(N_2)}. \quad (7)$$

Для того чтобы получить обычную вероятность v_1 нуклеации за единицу времени, необходимо разделить поток Q на общее число g_1 ящиков в ансамбле, в которых содержимое объема в V не содержит критических и закритических капель. При вычислении этого числа нельзя просто интегрировать $\varphi(N_2)$ от нуля, а необходимо воспользоваться общим статистическим подходом, позволяющим учесть вероятность в первую очередь состояний объема V вблизи метастабильного равновесия и не удовлетворяющих условию (2). Тогда

$$v_1 = Q / g_1. \quad (8)$$

Первоначальная идея автора состояла в том, чтобы исходить из условия стационарности статистического распределения ящиков по состояниям объема $g_1 v_1 = g_2 v_2$. Тогда, найдя вероятность v_2 флуктуационного испарения капли в объеме V и вычислив отношение g_2 / g_1 , можно найти v_1 . Этот способ приводит к тому же конечному результату, но путем более длинных расчетов.

Для расчета g_1 и $\varphi(N_2)$ рассмотрим большой ансамбль Гиббса для объема V . Вероятность различных однофазных состояний объема V (при однофазном состоянии и «среды» объема $W - V$) равна

$$w_{nN} = C \exp \left\{ \frac{1}{k} S [E' - (E_{nN} - E_0), N' - (N - N_0)] \right\}, \quad (9)$$

где C — постоянная; k — постоянная Больцмана; S — энтропия состояния объема $W - V$ «среды», при котором в объеме V заключено число частиц N и реализуется n -е квантовое состояние с энергией E_{nN} ; E' и N' относятся к равновесному состоянию объема $W - V$, а E_0, N_0 — объема V .

Разлагая функцию S в ряд по степеням $\Delta N = (N - N_0)$ и $\Delta E = (E_{nN} - E_0)$, мы получим

$$w_{nN} = C \exp \left\{ \frac{1}{k} S(E', N) \right\} \exp \left\{ \frac{\mu' \Delta N}{\theta} + \frac{E_0}{\theta} - \frac{E_{nN}}{\theta} \right\}, \quad (9')$$

где $\theta = kT$; μ' — химический потенциал в состоянии равновесия. Суммируя сначала по n и преобразуя, получим

$$g_1 = A' \sum_N \exp \left\{ \frac{\mu \Delta N}{\theta} - \frac{(F_N - F_0)}{\theta} \right\}, \quad (10)$$

где

$$A' = C \exp \left\{ \frac{1}{k} [S(E', N') + S_0(E_0, N_0)] \right\}; \quad (10')$$

F_0 и F_N — свободная энергия объема V соответственно в состоянии равновесия и при числе молекул N ; $S_0(E_0, N_0)$ — энтропия пара в объеме V при равновесии. Разлагая фигурную скобку в (10) в ряд до квадратичных по ΔN членов, заменяя сумму интегралом и интегрируя по ΔN от $-\infty$ до $+\infty$, получим

$$g_1 = \sqrt{2\pi} A' / \sqrt{\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{N=N_2}}, \quad (11)$$

где μ — химический потенциал пара в объеме V при числе молекул N_1 . Для вычисления I и Q достаточно рассмотреть значения Φ в окрестностях $N_2 = N_2^c$ (метод перевала). Различным состояниям объема V при наличии двухфазного состояния отвечают вероятности

$$w_{nN_1N_2} = C \exp \left\{ -\frac{1}{k} S [E^c - \Delta E, N^c - (\Delta N_1 + \Delta N_2)] \right\}, \quad (12)$$

где N_1 — число молекул пара в объеме V ; N_2 — в капле; $\Delta E = E_{nN_1N_2} - E_0^c$; $E_{nN_1N_2}$ — энергия n -го квантового состояния объема V при заданных N_1 и N_2 ; S — энтропия объема $W - V$; индексы c указывают на принадлежность к состоянию лабильного равновесия. Разложим функцию S в ряд по ΔE , $(\Delta N_1 + \Delta N_2)$, удержав, однако, теперь и члены с $(\Delta N_1 + \Delta N_2)^2$ (учет членов, пропорциональных $(\Delta E)^2$ и $(\Delta E)(\Delta N_1 + \Delta N_2)$ несуществен). После суммирования по квантовым состояниям и введения свободной энергии $F_{N_1N_2}$ объема V , получим

$$\sum_n w_{nN_1N_2} = A^c \exp \left\{ \frac{\mu^c}{\theta} (\Delta N_1 + \Delta N_2) - \frac{1}{2} \gamma^c (\Delta N_1 + \Delta N_2)^2 - \frac{F_{N_1N_2} - F_{N_1N_2}^c}{\theta} \right\}, \quad (13)$$

где

$$A^c = C \exp \left\{ \frac{1}{k} [S(E^c, N^c) + S_0(E_0^c, N_1^c, N_2^c)] \right\}, \quad (14)$$

$$\gamma^c = [\partial(\mu/\theta)/\partial N]^c \quad (15)$$

вычисляется теперь, исходя из выражения для химического потенциала μ и числа молекул пара N в объеме $W - V$;

$$F_{N_1N_2} = F_{N_1} + F_{N_2} + kT \ln(1/N_1), \quad (16)$$

где F_{N_1} — свободная энергия пара, F_{N_2} — капли в системе координат центра тяжести, а третий член в (13) учитывает аналогично теории растворов подвижность капли в объеме V . Суммируя (13) по N_1 , заменяя сумму интегралом и разлагая экспонент вблизи экстремума в ряд до квадратичных по ΔN_1 , ΔN_2 членов, получим

$$\sum_{N_1} \sum_n w_{nN_1N_2} = \Phi(N_2) = A^c \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\gamma^c + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)^c - \frac{1}{(N_1^c)^2} \right] (\Delta N_1)^2 - \frac{1}{2} \left[\gamma^c + \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)^c \right] (\Delta N_2)^2 \right\} d\Delta N_1. \quad (17)$$

В (17) опущен член с $(\Delta N_1 \Delta N_2)$ как дающий весьма малый вклад в интеграл.

Свободная энергия капли равна $N_2 \Phi(T) + \sigma s$, где s — поверхность, σ — поверхностное натяжение, откуда

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)^c = -\frac{2}{9} \sigma s^c / (N_2^c)^2, \quad (18)$$

где μ_2 — ее химический потенциал. Подставляя это значение в (17), получим

$$\Phi(N_2) = \sqrt{2\pi} A^c \exp \left\{ \left[\frac{1}{9} \frac{\sigma s^c}{\theta (N_2^c)^2} - \frac{1}{2} \gamma^c \right] (\Delta N_2)^2 \right\} / \sqrt{\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)^c + \gamma^c}. \quad (19)$$

Из (7) получим для Q , учитывая, что $\Phi(N_2)$ имеет глубокий и острый минимум при $N_2 = N_2^c$,

$$Q = \sqrt{2} A^c D^c \sqrt{\frac{1}{9} \frac{\sigma s^c}{\theta (N_2^c)^2}} \bigg/ \sqrt{\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)^c}, \quad (20)$$

где под корнями члены с γ^c опущены, как по порядку величины равные $1/N^c$, где N^c — число молекул в большом объеме $W - V$, в то время как $\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)^c$ по порядку равно $1/N_1^c$. Наконец, из (8), (10), (10'), (14) и (20) получим, пренебрегая различием $(\partial \mu / \partial N)'$ и $(\partial \mu_1 / \partial N_1)^c$, ввиду малости изменения состояния пара при образовании критического зародыша в большом объеме W :

$$v_1 = \frac{D^c}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{9} \frac{\sigma s^c}{\theta (N_2^c)^2}} \exp \left\{ \frac{1}{k} \left[S(E^c, N^c) + S_0(E^c, N_1^c, N_2^c) - S(E', N') - S_0(E_0, N_0) \right] \right\}. \quad (21)$$

Выражение в квадратных скобках равно увеличению энтропии всего объема W при образовании критического зародыша. Так как система изолирована, то прирост энтропии равен изменению при образовании критического зародыша термодинамического потенциала системы, деленного на T . Изменением интенсивной величины — температуры можно пренебречь ввиду большой величины объема W . Так как мы включали (в (16)) в свободную энергию объема V член $kT \ln N_1$, взятый из выражения для термодинамического потенциала раствора, мы должны его учитывать и теперь. Это приведет к тому, что изменение термодинамического потенциала будет на соответствующую величину превышать гиббсову работу образования критического зародыша. В формуле (16) фигурирует число молекул в объеме V , а не во всем объеме W , так как мы подсчитывали вероятность появления зародыша именно в объеме V , а если мы имеем информацию, что зародыш появился именно там, то это и уменьшает энтропийный член $\ln N'$ до величины $\ln N_1'$. Это пример эквивалентности информации отрицательной энтропии. В итоге, подставляя газокинетическое выражение для D , получим вместо формулы (21)

$$v_1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha N_1' \frac{\rho_1}{\rho_2} \sqrt{\frac{\sigma}{m}} \exp \left[-\frac{1}{3} \frac{\sigma s^c}{\theta} \right], \quad (22)$$

где m — масса молекул; ρ_1 и ρ_2 — плотности пара и жидкости (зародыша); α — коэффициент конденсации. Очевидно, что v_1 пропорциональна объему, в котором ожидается нуклеация.

Формула (22) тождественна формуле Я. И. Френкеля и в пределах ошибок опыта согласуется с рядом измерений, если считать, что для свежобразованной поверхности зародыша $\alpha = 1$. Однако, в отличие от вывода Я. И. Френкеля, наш вывод с небольшими изменениями применим не только к парам любой плотности (при малых пересыщениях), но и к теории кавитации и вскипания. Таким образом, избранный метод приводит к общей и более строгой теории зарождения новой фазы.

В заключение благодарю И. М. Лифшица и О. М. Годеса, просмотревших рукопись, за ценные замечания, повлиявшие на способ изложения расчетов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
² Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, № 10, 525 (1942).