

## Определение поверхностной энергии критических зародышей из экспериментов по нуклеации

М. П. Анисимов, С. Д. Шандаков, И. Н. Шайморданов, А. С. Березина,  
Ю. И. Польшгалов, С.А. Тимошенко

*МИХАИЛ ПРОКОПЬЕВИЧ АНИСИМОВ — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией аэрозольной нуклеации Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: релаксация метастабильных состояний (теория и эксперимент).*

*СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ ШАНДАКОВ — кандидат физико-математических наук, доцент Кемеровского государственного университета. Область научных интересов: релаксация метастабильных состояний, аэро- и термодинамика.*

*ИЛЬДАР НУРТИНОВИЧ ШАЙМОРДАНОВ — аспирант Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: релаксация метастабильных состояний.*

*АННА СЕРГЕЕВНА БЕРЕЗИНА — аспирант Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: релаксация метастабильных состояний.*

*ЮРИЙ ИВАНОВИЧ ПОЛЫГАЛОВ — доктор физико-математических наук, профессор Кемеровского государственного университета, заведующий кафедрой общей физики Кемеровского государственного университета. Область научных интересов: физика твердого тела, релаксация метастабильных состояний.*

*СВЕТЛАНА АНДРЕЕВНА ТИМОШЕНКО — кандидат физико-математических наук, доцент Кемеровского государственного университета. Область научных интересов: релаксация метастабильных состояний и термодинамика.*

650043 Кемерово, ул. Красная, 6, Кемеровский государственный университет, тел. (384)2-23-28-39, факс (384)2-23-38-85, E-mail [cphys@kemsu.ru](mailto:cphys@kemsu.ru)

Общеизвестно, что поведение тонкого слоя вещества на границе фаз, в частности, пар—конденсат, значительно отличается от поведения каждой из гомогенных фаз в объеме. Первое теоретическое рассмотрение поверхностного слоя как «неоднородной пленки, которая разделяет однородные или почти однородные массы» было предложено Гиббсом [1]. Из этого представления следует, что основными термодинамическими характеристиками поверхностного слоя являются поверхностная энергия и ее производная — поверхностное натяжение. Соответственно одну из важнейших задач в изучении поверхностного слоя составляет определение зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны (или размера) критического зародыша при образовании новой фазы.

Началом создания термодинамической теории влияния кривизны поверхности на поверхностное натяжение можно считать работы Толмена [2, 3]. Развитые им представления получили обобщение в работах Кирквуда и Баффа [4, 5]. Значительный вклад в выяснение вопроса о влиянии радиуса кривизны на поверхностное натяжение внес Щербаков [6, 7]. Однако анализ уравнения Щербакова приводит к внутренне противоречивому результату: увеличение поверхностного натяжения с уменьшением размера в случае очень малых частиц, что отмечено в [8]. Современные представления о взаимосвязи поверхностного натяжения и радиуса кривизны поверхностного слоя изложены в монографии

Оно и Кондо [9], где авторы дают уравнение, показывающее зависимость поверхностного натяжения искривленного поверхностного слоя от радиуса кривизны. Надо сказать, что имеющиеся теории поверхностного натяжения далеки от совершенства и, как правило, применимы только к узкому классу веществ [10—12]. Попытки теоретического описания сильнополярных и ассоциирующих веществ также пока не привели к успеху [13], так что изучение поверхностного натяжения по-прежнему остается актуальной задачей.

### Постановка задачи исследования

Поверхностное натяжение вносит значительный вклад в работу образования критического зародыша новой фазы при нуклеации. Современные представления о нуклеации базируются на постулатах капельной модели. Однако капельное приближение, которое верно для объектов в несколько сотен молекул, не способно корректно описать образование зародыша, состоящего из нескольких десятков (до сотни) молекул. До сих пор остается дискуссионным вопрос о роли газа-носителя, в атмосфере которого происходит нуклеация. Результаты последних исследований [14—23] указывают на активное участие газа-носителя в нуклеационных процессах. Исследования нуклеации из пересыщенного пара в окрестности температуры фазовых переходов показали зависимость температуры плавления образующейся

фазы от содержания газа-носителя [17]. Данный факт свидетельствует о бинарном составе новой фазы, что было неочевидным фактом до недавнего времени и должно быть учтено в модели для избыточной (поверхностной) энергии кластера.

Несмотря на всю сложность непосредственного определения размера (а тем более формы) и поверхностной энергии критического зародыша, в настоящее время предпринимаются попытки проведения такого рода экспериментов [24]. Появились работы, описывающие алгоритмы определения размера [25—29] и поверхностной энергии [30—32] критического зародыша по результатам нуклеационных экспериментов. Отметим, что каждый из этих предложенных алгоритмов получил название нуклеационных теорем.

Известно, что скорость нуклеации выражается экспоненциальной зависимостью

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $C$  — предэкспоненциальный множитель;  $\Delta G^*$  — работа образования критического зародыша;  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

В классической теории нуклеации и в различных ее модификациях предэкспоненциальный множитель  $C$  является слабой функцией пересыщения. В общем виде его можно записать

$$C = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2\sigma m}{\pi}} \left(\frac{p_0}{kT}\right)^2 S^{n_0} \quad (2)$$

где  $\rho$  и  $\sigma$  — соответственно плотность и поверхностное натяжение конденсированной фазы;  $m$  — масса молекулы;  $p_0$  — равновесное давление паров при данных условиях;  $n_0$  — показатель степени, равный 1 или 2.

Тогда размер критического зародыша  $i^*$  можно рассчитать из зависимости скорости нуклеации от пересыщения при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S}\right)_T = i^* + n_0 \quad (3)$$

В работе [33] была показана справедливость данного выражения для многокомпонентной нуклеации, а позже в [34] была обоснована возможность нахождения размера зародыша  $i^*$  и для неизотермической нуклеации при кристаллизации. Заметим, что первые предположения о связи скорости нуклеации  $J$ , пересыщения  $S$  и размера зародыша  $i^*$ , можно найти в работе Аллена и Касснера [25].

Вторая нуклеационная теорема связана с определением поверхностной энергии критического зародыша. Необходимость учета таких факторов, как влияние давления внешней среды и в большей степени радиуса кривизны поверхности при выводе выражения поверхностной энергии (или поверхностного натяжения), требует тщательного термодинамического анализа и привлечения сложного математического аппарата статистической физики. В работах [35, 36] дано теоретическое обоснование метода определения параметра, учитывающего граничные эффекты, для случая гомогенной нуклеации и показана возможность обобщения на про-

цесс зародышеобразования в многокомпонентной системе. Рассмотрим вывод уравнения, следуя работе [36].

Производная изменения термодинамического потенциала  $\Delta G$  процесса нуклеации имеет вид

$$\frac{d\Delta G(i, T)}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{i^*} + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial i}\right)_T \frac{di}{dT}$$

Равенство нулю второго слагаемого в правой части уравнения является условием образования критического зародыша. Учитывая, что при постоянном давлении производная разности химических потенциалов равна  $d\Delta\mu/dT = -\Delta s$ , где  $\Delta s$  — разность энтропий старой и новой фаз, отнесенных к одной молекуле, и что работу образования  $\Delta G$  кластера, состоящего из  $i$  молекул, можно представить в виде суммы изменений объемной ( $i\Delta\mu$ ) и поверхностной ( $\Theta$ ) энергий  $\Delta G = i\Delta\mu + \Theta$ , предыдущее выражение можно записать так:

$$\frac{d\Delta G(i, T)}{dT} = -i^* \Delta s + \left(\frac{\partial \Theta}{\partial T}\right)_i$$

Тогда окончательное уравнение для поверхностной (избыточной) энергии критического зародыша  $\Theta$  с учетом уравнения скорости нуклеации будет иметь вид:

$$\frac{d}{dT} \left( kT \ln \frac{J}{C} \right) = i^* \Delta s - \left(\frac{\partial \Theta^*}{\partial T}\right)_i \quad (4)$$

Решением данного уравнения является выражение, включающее известные при определенных условиях параметры для критического зародыша [35].

Необходимость предварительного определения множителей в выражении предэкспоненциального множителя  $C$  (который зависит от температуры) требует дополнительного теоретического исследования. Новые возможности и в определении поверхностной (избыточной) энергии критического зародыша открыли работы [31, 32]. В [31] было получено выражение для определения избыточной энергии через критическое пересыщение, но в дальнейшем автор этой работы нашел более строгое выражение для оценки поверхностной энергии критического зародыша

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial T}\right)_S = \frac{(\Delta H - kT) + \Theta^*}{kT^2} \quad (5)$$

где  $\Delta H$  — теплота парообразования в пересчете на одну молекулу.

Для перехода от  $(\partial \ln J / \partial T)_S$  к экспериментально определяемым величинам  $(\partial \ln S / \partial T)_J$  и  $(\partial \ln J / \partial \ln S)_T$  можно применить известное соотношение для монотонной и непрерывной функций:

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial \ln S}\right)_T \left(\frac{\partial \ln S}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial T}{\partial \ln J}\right)_S = -1 \quad (6)$$

Отметим, что в окрестности точек фазового перехода в конденсате нельзя применить условие монотонности и непрерывности  $J = J(S, T)$  как функции независимых переменных — температуры и пересыщения. Нарушение монотонности в этой окрестности приводит к разрывному поведению размера и поверхностной энергии критических зародышей [37, 38].

Следует заметить, что в работах [31, 32] не приводятся подробные описания этапов по определению поверхностной энергии критического зародыша. Наши попытки применить выражение (5) для системы вода—аргон [39], рассчитанной также в [31, 32], не привели к совпадению полученных результатов с результатами работ Форда [31, 32]. Отсутствие подробного описания определения производной скорости нуклеации по температуре в работах Форда не дает возможности воспроизвести его результаты для сравнения с методиками, известными в литературе, и алгоритмом, предлагаемым в настоящей работе.

В развитие теории нуклеации нами был разработан алгоритм определения поверхностной энергии критических зародышей из экспериментальных изотерм скорости нуклеации, предложено использование условия монотонности и непрерывности функции для нахождения точек сингулярности на поверхности скоростей нуклеации, экспериментально изучено влияние сингулярности на поверхностную энергию критических зародышей.

### Подход к определению поверхностной энергии критических зародышей

Обоснование экспериментального метода определения поверхностной энергии критического зародыша приведем, следуя нашей публикации [40]. Работу образования  $\Delta G$  кластера, состоящего из  $i$  молекул, в общем случае можно представить в виде

$$\Delta G(i, \Delta\mu, p, T) = i \Delta\mu + \Theta(i, \Delta\mu, p, T) \quad (7)$$

где  $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов в макроскопическом объеме жидкости и в газовой фазе;  $\Theta$  — поверхностная энергия кластера, обусловленная наличием границы раздела фаз;  $p$  — общее давление;  $T$  — температура.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением процесса зародышеобразования при  $p = \text{const}$ .

Полагая, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, т.е.  $\Delta\mu = -kT \ln S$ , где  $S$  — пересыщение, перейдем к новым независимым переменным в уравнении (7):

$$\Delta G(i, \ln S, T) = -ikT \ln S + \Theta(i, \ln S, T) \quad (8)$$

Рассматривая критический зародыш как совокупность молекул, которой соответствует максимум свободной энергии при заданной температуре и пересыщении, можно записать

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial i} \right)_{i=i^*, S, T} = 0 \quad (9)$$

Для работы образования критического зародыша, состоящего из  $i^*$  молекул, число независимых переменных, входящих в (8), уменьшается на единицу, так как при фиксированных температуре и пересыщении размер зародыша определяется однозначно. В качестве независимых переменных выберем  $\ln S$  и  $T$ . Тогда

$$\Delta G^*(\ln S, T) = -i^*(\ln S, T)kT \ln S + \Theta(\ln S, T) \quad (10)$$

Дифференцируя равенство (10) по  $T$  при постоянном пересыщении, получаем

$$\left( \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_S = -i^* k \ln S - kT \ln S \left( \frac{\partial i^*}{\partial T} \right)_S + \left( \frac{\partial \Theta^*}{\partial T} \right)_S \quad (11)$$

Рассмотрим уравнение (11) в приложении к нуклеационному эксперименту. В настоящее время экспоненциальная зависимость скорости возникновения новой фазы  $J$  от работы образования зародышей этой фазы  $\Delta G^*$  не вызывает сомнения и описывается уравнением вида (1). Однако предэкспоненциальный множитель  $C$  (см. уравнение 1) однозначно не определен. Так, в классической теории нуклеации коэффициент  $C$  пропорционален величине пересыщения во второй степени, в последующих работах [41, 42] (самосогласованная теория) этот множитель был уменьшен в  $S$  раз. Не выходя из рамок классической теории нуклеации, предэкспоненциальный коэффициент можно в общем случае представить в виде выражения (2).

Дифференцируя (1) по  $T$  при постоянном пересыщении, получаем

$$\left( \frac{\partial \ln J}{\partial T} \right)_S = \left( \frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_S + \frac{\Delta G^*}{kT^2} - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_S \quad (12)$$

где в соответствии с (2)

$$\left( \frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \ln p}{\partial T} + 2 \frac{\partial \ln p_0}{\partial T} - \frac{2}{T} \quad (13)$$

Как показывают наши оценки температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности для ряда веществ (вода, глицерин, пентанол и др.), первыми двумя слагаемыми в (13) можно пренебречь. Выражая третье слагаемое в (13) с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона через теплоту парообразования  $\Delta H_{\text{пар}}$  на одну молекулу, преобразуем равенство (12) к виду

$$\left( \frac{\partial \ln J}{\partial T} \right)_S = \frac{2(\Delta H_{\text{пар}} - kT) + \Theta^*}{kT^2} + \ln S \left( \frac{\partial i^*}{\partial T} \right)_S - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Theta^*}{\partial T} \right)_S \quad (14)$$

Линейность зависимости  $\ln p_0$  от обратной температуры, даваемой уравнением Клаузиуса—Клапейрона, в первом приближении мы полагаем справедливой и для давлений пара, соответствующих постоянному пересыщению, вплоть до условий спиnodального распада, т.е. до области существования неустойчивой системы [43].

Выражение (14) можно привести к линейному дифференциальному уравнению первого порядка вида

$$y' + f(x)y = g(x) \quad (15)$$

где  $y = \Theta^*$ ,  $x = T$ .

Если функции  $f(x)$  и  $g(x)$  непрерывны, то интегральную кривую, проходящую через точку  $(x, y) = (\xi, \eta)$ , полагая решение  $y(x) = \eta(\xi)$  известным, можно определить уравнением [44]:

$$y = e^{-F} \left( \eta + \int_{\xi}^x g(x) e^F dx \right) \quad (16)$$

$$F(x) = \int_{\xi}^x f(x) dx$$

Таким образом, для решения уравнения (15) необходимо знать хотя бы одну точку, для которой определены

искомые параметры системы. Очевидно, что при фиксированном пересыщении повышение температуры в системе приведет к состоянию, при котором давление пара в системе будет равно давлению спиноподального распада. Следовательно, согласно соотношению (10), в точке спиноподального распада должно выполняться равенство  $\Theta_{sp}^* = kT_{sp}i^* \ln S$ , использование которого в решении (16) с учетом (14) приводит к следующему выражению для поверхностной энергии критического зародыша:

$$\frac{\Theta^*}{kT} = i^* \ln S + 2 \frac{\Delta H_{п.ап}}{kT} \left( \frac{T}{T_{sp}} - 1 \right) - 2 \ln \frac{T}{T_{sp}} - \ln \frac{J}{J_{sp}} \quad (17)$$

Как видно из (17), для определения поверхностной энергии необходимо знать число молекул в критическом зародыше  $i^*$ , температуру  $T_{sp}$  в точке спиноподального распада. Уравнение (17) может быть применено для экспериментальной оценки поверхностной энергии кластеров.

### Экспериментальное определение характеристик критических зародышей

Параметры, требуемые для вычисления поверхностной энергии критических зародышей по уравнению (17), могут быть определены следующим образом. Размер критического зародыша рассчитывается, согласно нуклеационной теореме (уравнение 3), из наклона экспериментальных изотерм нуклеации в логарифмических

координатах  $\ln J - \ln S$ . Температура спиноподального распада  $T_{sp}$  при постоянном пересыщении находится из условия  $(\partial p / \partial V)_T = 0$ . Соответствующая скорость нуклеации  $J_{sp}$  определяется путем линеаризации и последующей экстраполяции линейной зависимости скорости нуклеации от температуры до точки  $T_{sp}$ . [48].

Применимость предложенного алгоритма определения поверхностной энергии критических зародышей была изучена в эксперименте по нуклеации из пересыщенных паров многоатомных спиртов (пропандиолов и глицерина) в атмосфере углекислого газа и гексафторида серы в окрестности температуры плавления спиртов и критической точки газа-носителя [40]. Этим экспериментам предшествовали детальные исследования влияния физико-химических параметров систем на характеристики критических зародышей [45—47]. Так, в [45] на примере пересыщенных паров глицерина в среде углекислого газа было показано, что влияние температуры плавления исследуемого вещества и критической линии бинарной парогазовой системы на процесс нуклеации существенно и проявляется в немонотонном изменении наклона изотерм скорости нуклеации. Линия размера критического зародыша как функции температуры на изотерме скорости нуклеации претерпевает излом в окрестности точек фазовых переходов. Вполне очевидно, что поверхностная энергия также должна иметь особенности в своем поведении.

Рассмотрим результаты работ [40, 45—47]. На рис. 1 представлены температурные зависимости размера и

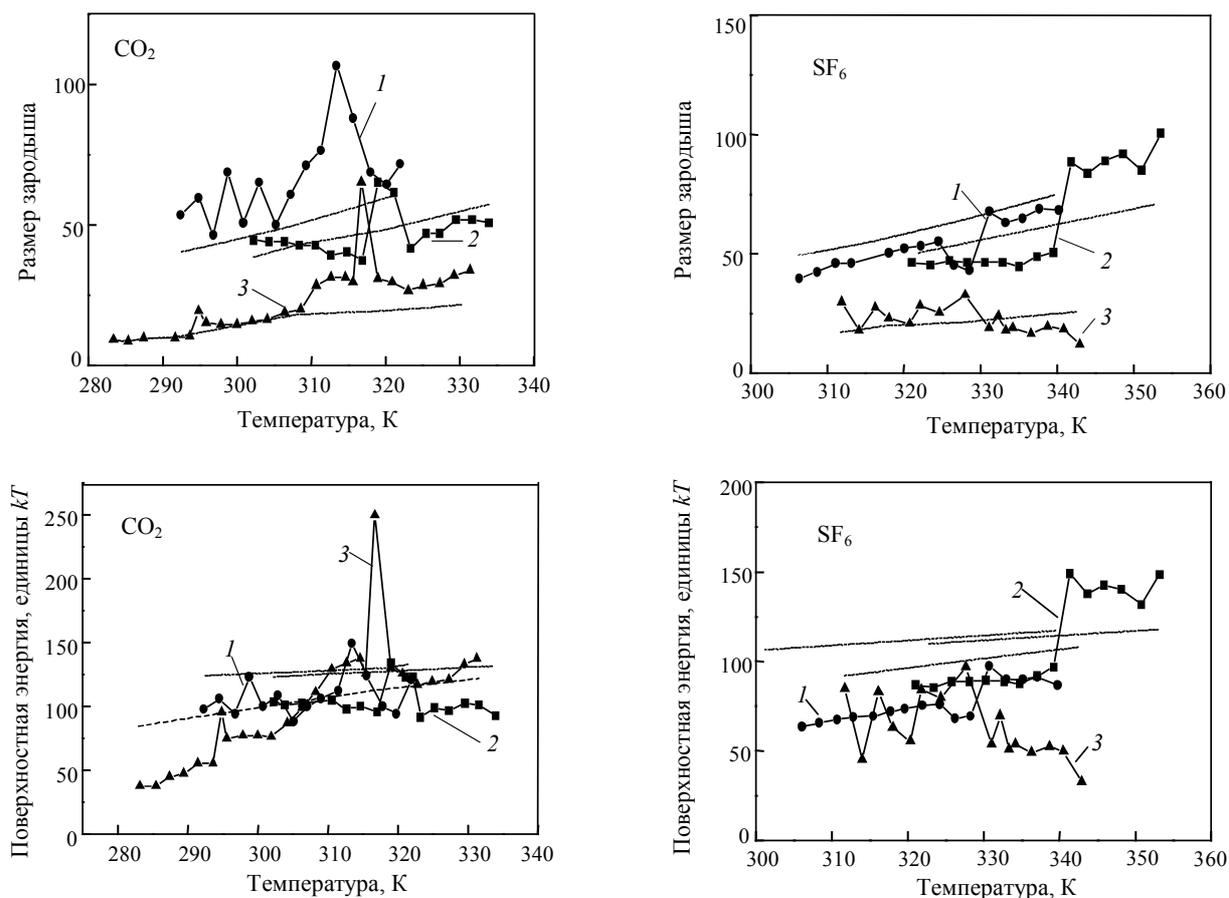


Рис. 1. Зависимость размера и поверхностной энергии критических зародышей пропандиола-1,2 (1), пропандиола-1,3 (2) и глицерина (3) в углекислом газе и гексафториде серы от температуры.

Пунктир — расчет по капельной модели

поверхностной энергии критических зародышей для систем пропандиола-1,2, пропандиола-1,3 и глицерина в атмосфере углекислого газа и гексафторида серы. Расчеты поверхностной энергии выполнялись с использованием первой нуклеационной теоремы и уравнения (17) для условия постоянных скоростей нуклеации, соответствующих  $10^3 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . На рис. 1 приведены также теоретические расчеты в рамках капельной модели для тех же значений температур и скоростей нуклеации:

для размера зародыша

$$i^* = \frac{32\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{kT \ln S} \right)^3 \left( \frac{m}{\rho} \right)^2 \quad (18)$$

для поверхностной энергии

$$\frac{\Theta^*}{kT} = 16\pi \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^3 \left( \frac{m}{\rho \ln S} \right)^2 \quad (19)$$

Видно, что для нуклеирующей системы с углекислым газом в интервале температур 310—320 К параметры критических зародышей претерпевают скачок, обусловленный критической линией бинарной системы спирт—углекислый газ. При этом для системы глицерин—углекислый газ наблюдается вторая точка аномального поведения размера и поверхностной энергии кластера, соответствующая окрестности температуры плавления глицерина (295 К). Из первой нуклеационной теоремы можно заключить, что изменение скорости нуклеации приводит к изменению размера критического зародыша. Скачки поверхностной энергии обусловлены, по-видимому, изменением фазового состояния критических зародышей. В работах [45, 46] показана возможность регистрации изменения фазового состояния критических зародышей из экспериментов по нуклеации. Изменение фазового состояния проявляется в экспериментально обнаруживаемом изломе (разрыве первой производной) поверхности скоростей нуклеации. Этот разрыв указывает, в свою очередь, на разрыв первой производной термодинамического потенциала, что является прямым свидетельством фазового перехода первого рода.

Зависимость поверхностной энергии от размера критического зародыша (рис. 2) октанола в атмосфере гексафторида серы при различных давлениях газ-носителя показывает, что экспериментальные значения  $\Theta^*$ , определенные из уравнений (3) и (17), лежат ниже кривой поверхностной энергии, найденной в рамках

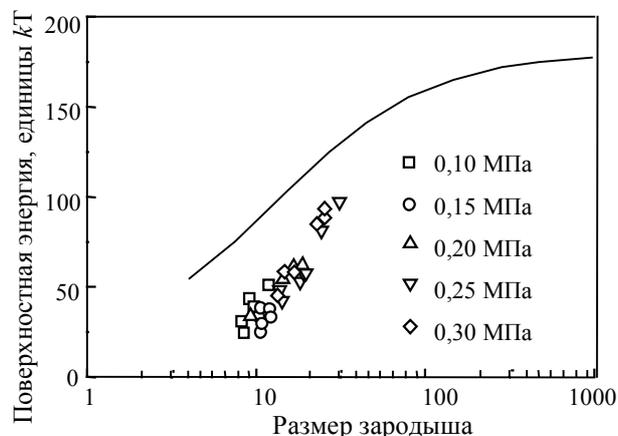


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии от размера критического зародыша октанола в атмосфере гексафторида серы при различных давлениях газ-носителя.

Сплошная кривая — расчет по капельной модели

капельной модели, при соответствующих значениях числа молекул в зародыше [48]. Линейная экстраполяция в область больших размеров дает оценку размера критического зародыша, при котором энергии, определенные по предложенному нами алгоритму и капельной модели, совпадают, т.е. начиная с этого размера, может быть использована капельная модель зародыша. В нашем случае капельная модель становится корректной при размере зародыша около 100 молекул.

Существующие теории нуклеации не способны прогнозировать явления в области фазовых переходов в конденсате. Развиваемый нами в последнее время полумпирический подход построения поверхности скоростей нуклеации [43, 47] позволяет предположить двухканальную (бинарную) нуклеацию даже в случае зародышеобразования из однокомпонентного пара. Такая нуклеация может наблюдаться в окрестности тройных точек, соответствующих фазовым переходам в конденсате. В отличие от традиционных представлений о независимости скорости нуклеации от газа-носителя, мы предлагаем рассматривать нуклеацию из пересыщенного пара в среде газа-носителя как бинарную, при этом газ-носитель выступает как компонент в кристаллизации и тогда нуклеация может проходить с образованием двух и более составов критических зародышей [45, 46, 49]. Логическим продолжением исследований в данной области является сравнение поверхностной энергии критического зародыша и теплоты испарения индивидуального вещества.

Очевидно, что экстраполяция зависимости энергии (рис. 2) к размеру зародыша, состоящего из одной молекулы (атома), приведет к необходимости определения такого понятия, как поверхностная (избыточная) энергия молекулы. Еще в свое время Ленгмюр показал [50] на примере некоторых простых веществ, что теплота испарения одной молекулы может быть рассмотрена как аналог поверхностной энергии. Этот вывод достаточно условен, поскольку энергия испарения и поверхностная энергия реализуются в результате одного и того же межмолекулярного взаимодействия. Отличие возникает из-за геометрического различия распределения межмолекулярных связей в макроскопическом объеме и в кластере.

Рассмотрим зависимость поверхностной энергии критических зародышей от их размера в логарифмических координатах (рис. 3) для тех же веществ, что пред-

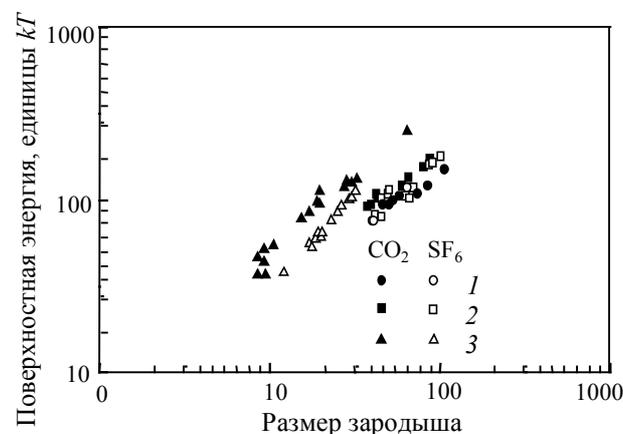


Рис. 3. Логарифмическая зависимость поверхностной энергии критических зародышей пропандиола-1,2 (1), пропандиола-1,3 (2) и глицерина (3) при нуклеации в среде углекислого газа и гексафторида серы

Таблица

## Температура кипения, теплота кипения и поверхностная энергия одной молекулы многоатомных спиртов

Вещество	Температура кипения $T_{\text{кип}}, \text{K}$	Теплота испарения $\Delta H_{\text{пар}}/kT_{\text{кип}}$	Поверхностная энергия в единицах $kT$	
			$\text{CO}_2$	$\text{SF}_6$
Пропандиол-1,2	460,5	14,82	10,6	6,9
Пропандиол-1,3	487,6	14,20	16,9	7,0
Глицерин	563,0	14,13	7,0	2,3

ставлены на рис. 1. В работе [40] мы отказались от обсуждения формы критического зародыша. Тем не менее, из результатов [51] следует, что поверхностная энергия критических зародышей отклоняется от квадратичной зависимости от радиуса кластера. Это подтверждает результаты компьютерного моделирования [52], приводящие к выводу о фрактальной структуре кластеров на начальном этапе роста конденсированной фазы.

Экстраполируя экспериментальные логарифмические зависимости энергий от размера зародышей, мы определили «поверхностную» энергию одной молекулы многоатомного спирта (см. рис. 3). Сравнение поверхностной энергии критических зародышей и теплоты кипения индивидуальных веществ [53] показывает слабую корреляцию этих величин (см. таблицу). Теплота испарения молекулы глицерина меньше, чем для многоатомных спиртов. То же самое обнаруживается и для избыточной энергии одной молекулы, найденной экстраполяцией. Расхождения данных величин легко объясняются деформацией межмолекулярных связей, существующих в кластерах. По-видимому, эта разница может характеризовать (в энергетических единицах) избыточную энергию, накопленную в кластере за счет деформации межмолекулярных связей. Другой причиной расхождения может быть присутствие в кластере растворенного газа.

## Обсуждение результатов и выводы

Предложенный алгоритм определения поверхностной энергии критических зародышей из экспериментальных данных по нуклеации несомненно является мощным инструментом для количественной оценки этого важнейшего физико-химического параметра в теории нуклеации. Анализ показывает, что все существующие подходы и методы изучения нуклеации имеют существенные ограничения, приводящие зачастую к несоответствию интерпретации результатов экспериментов. Одно из несоответствий связано с тем, что нуклеация пара в среде газа-носителя рассматривается как нуклеация однокомпонентной системы. В самом деле, пар и газ имеют критические точки, соединяемые критической линией. Теория и методы расчета условий равновесия аналогичных систем подробно обсуждаются в монографии [53]. Экспериментальные свидетельства о вхождении молекул (атомов) газа-носителя в критический зародыш приведены в работах [15, 45, 46, 48, 55].

К неправильной интерпретации способны привести также признаки, по которым можно предположить существование многоканальной нуклеации. Отсутствие методов разделения экспериментальной скорости нуклеации на скорости нуклеации через индивидуальные ка-

налы нуклеации тормозят установление соответствия существующей теории нуклеации и экспериментальных результатов. Применение теории, разработанной для одноканальной нуклеации, создает тупиковую ситуацию для интерпретации результатов экспериментов с многоканальной нуклеацией. Таким образом, становится очевидной необходимость в методах обнаружения многоканальной нуклеации. А пока применение нуклеационных теорем и уравнения (17), предложенного в данной работе, требует доказательств, что экспериментальные результаты относятся к одноканальной нуклеации. Вполне очевидно, что концепция одноканальной нуклеации снижает значимость современных выводов о согласии теории и экспериментов, включая применимость основного результата, выраженного уравнением (17). Однако мы надеемся, что постановка данных вопросов стимулирует развитие новых экспериментальных подходов к решению сформулированных проблем, подтолкнет к критическому пересмотру аксиоматической базы в интерпретации эксперимента и даст большую надежду получить конструктивные идеи для развития теории нуклеации.

Большое значение для получения корректных данных в нуклеационных экспериментах имеет развитие методов проверки экспериментальной техники. В качестве поверочного вещества используется система *n*-пентанол—гелий. В работе [56] предложена аппроксимационная зависимость для скорости нуклеации в этой системе с учетом эффекта общего давления в нуклеирующей системе. Конечно, аппроксимация может вносить погрешности, но с получением более надежных данных параметры аппроксимации могут быть переопределены. Выше было отмечено использование критерия монотонности и непрерывности функции для обнаружения сингулярности поверхности скоростей нуклеации [38]. Использование дифференциальных величин позволяет получить более высокое разрешение при анализе данных, т.е. позволяет обнаруживать перегибы экспериментальных поверхностей, и может быть рекомендовано для контроля массивов экспериментальных данных. Следует упомянуть необходимость более тщательного решения задачи теплообмена для статических диффузионных камер, используемых в нуклеационных расчетах. Недавно было показано [57], что для более чем полвека используемой статической диффузионной камеры, принцип действия которой основан на создании пересыщения организацией потока пара между двумя разнотемпературными пластинами, неверно заданы граничные условия для потока пара пластины. А именно, не учитывается поток пара, вызванный его конденсацией на пластине, что переводит данную проблему в задачу с несохраняющейся массой. Большинство исследователей делают подобную ошибку и в случае поточной диффузионной камеры [58—60].

В заключение сформулируем основные результаты и выводы представленной работы.

В рамках термодинамического подхода обоснован эмпирический метод определения поверхностной энергии критических зародышей. Отметим, что при этом не было сделано никаких предположений о функциональной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения от формы кластера и его размера. Сравнение экспериментально определенных нами значений поверхностной энергии с найденными в капельной модели, а также с приведенными в литературе,

показало необходимость учета температурной зависимости поверхностной энергии критических зародышей. Особенно сильное расхождение с моделью капли наблюдается при малом числе молекул в критическом зародыше (~10). С увеличением размера зародыша метод, основанный на формуле (17), становится адекватным капельной модели.

В серии наших работ обращено внимание на необходимость пересмотра аксиоматической базы для интерпретации эксперимента. Представляется разумным перейти к интерпретации процессов нуклеации в парогазовой системе с позиций бинарной нуклеации. Назрела также необходимость в разработке экспериментальных методов обнаружения многоканальной нуклеации и разделения суммарной скорости нуклеации на скорости нуклеации для каждого канала.

\*\*\*

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 97-03-33586).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
2. Tolman R.C. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 758.
3. Tolman R.C. Ibid., 1949, v. 17, p. 333.
4. Kirkwood J.G., Buff F.P. Ibid., 1949, v. 17, p. 338—343.
5. Kirkwood J.G., Buff F.P. Ibid., 1950, v. 18, p. 991—992.
6. Щербачев Л.М. Коллоид. ж., 1952, т. 14, с. 379—382.
7. Щербачев Л.М., Рязанцев П.П., Филиппов Н.П. Там же, 1961, т. 23, с. 338—344.
8. Фукс Н.А., Сутугин А.Г. Высокодисперсные аэрозоли. Сер. «Физическая химия». М. 1969.
9. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Издательство, 1963.
10. Granasy L. Nucleation and Atmospheric Aerosols. Eds. Barbara N. Hale, Markku Kulmala, Merville. New York, 2000, p. 209—212.
11. Dillmann A., Meier G.E.A. J. Chem. Phys., 1991, v. 94, p. 3872.
12. Kalikmanov V.I., van Dongen M.E.H. Ibid., 1995, v. 103, p. 4250.
13. Wright D., El-Shall M.S. Ibid., 1993, v. 98, p. 3369.
14. Looijmans K.N.H., van Dongen M.E.H. Experiments in Fluids, 1997, v. 23, № 1, p. 54—63.
15. Luijten C.C.M., Bosschaart K.J., van Dogen M.E.H. J. Chem. Phys., 1997, v. 106, № 19, p. 8116.
16. Luijten C.C.M., Baas O.D.E., van Dongen M.E.H. Ibid., 1997, v. 106, № 10, p. 4152—4156.
17. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошина Л.В. Коллоид. ж., 1997, т. 59, № 3, с. 437—443.
18. Fisk J.A., Katz J.L. J. Chem. Phys., 1996, v. 104, № 21, p. 8649—8656.
19. Peng Y., Bertelsmann A., Heist R.H. AIChE Annual Meeting. Los Angeles, California, 1997, p. 318—322.
20. Анисимов М.П., Анисимов К.М., Грибанов И.В. и др. Коллоид. ж., 1994, т. 56, № 4, с. 477.
21. Anisimov M.P. Proceedings of the Third Chinese Aerosol Conference, Beijing, 1990, p. 23—26.
22. Bertelsmann A., Stuczynski R., Heist R.H. J. Phys. Chem., 1996, v. 100, № 23, p. 9762—9773.
23. Kashchiev D. J. Chem. Phys., 1996, v. 104, № 21, p. 8671—8677.
24. Gasser U. Science, 2001, v. 292, p. 258—262.
25. Allen L.B., Kassner J.L. J. Coll. Interface Sci., 1969, v. 30, p. 81.
26. Анисимов М.П., Костровский В.Г., Штейн М.С. Коллоид. ж., 1978, т. 40, № 2, с. 317.
27. Байдаков В.Г., Каверин А.М., Скрипов В.П. Там же, 1980, т. 42, с. 314.
28. Анисимов М.П. Препринт ИХХ СО АН СССР, № 12, Новосибирск. 1981.
29. Kashchiev D. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 5098.
30. Анисимов М.П., Костровский В.Г., Штейн М.С., Михеев В.Б. Коллоид. ж., 1980, т. 42, с. 941.
31. Ford I.J. Phys. Rev. E., 1997, v. 56, № 5, p. 5615.
32. Ford I.J. J. Chem. Phys., 1996, v. 105, p. 8324.
33. Анисимов М.П., Вершинин С.Н., Аксенов А.А. и др. Коллоид. ж., 1987, т. 49, № 5, с. 842—846.
34. Oxtoby D.W., Kashchiev D. J. Chem. Phys., 1994, v. 100, p. 7665.
35. Anisimov M.P., Tayakov A.V. J. Aerosol Sci., 1989, v. 20, № 8, p. 1063.
36. Anisimov M.P., Cherevko A.G. Ibid., 1985, v. 16, № 2, p. 97—107.
37. Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Shaimordanov I.N. Ibid., 1999, v. 30, Suppl. 1, S. 315—316.
38. Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Shandakov S.D. J. Chem. Phys., 2000, v. 112, № 4, p. 2348—2354.
39. Viisanen Y., Strey R., Reiss H. Ibid., 1993, v. 99, № 6, p. 4680—4692.
40. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Шайморданов И.Н. Коллоид. ж., 2001, т. 63, № 2, с. 149—155.
41. Blander M., Katz J.L. J. Stat. Phys., 1972, v. 4, № 1, p. 55.
42. Girshick S.L., Chiu C.-P. J. Chem. Phys., 1990, v. 93, № 2, p. 1273.
43. Anisimov M.P., Hopke P.K., Terry J. e. a. Aerosol Sci. and Technol., 1998, v. 29, № 8, p. 547—556.
44. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1976.
45. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. J. Chem. Phys., 1998, v. 109, № 2, p. 10004—10010.
46. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. Ibid., 2000, v. 112, № 22, p. 9917—9928.
47. Anisimov M.P., Hopke P.K., Terry J. e. a. Ibid., 1998, v. 109, № 4, p. 1435—1444.
48. Anisimov M.P., Shaimordanov I.N., Polygalov Yu.I., Timoshenko S.A. См. ссылку 10, p. 354—357.
49. Anisimov M.P., Hopke P.K., Shaimordanov I.N., Shandakov S.D. J. Chem. Phys., 2001, v. 115, № 2, p. 1—7.
50. Langmuir I. Chem. Rev., 1933, v. 13, p. 147—191.
51. Anisimov M.P., Shaimordanov I.N., Shandakov S.D. 19<sup>th</sup> Annual AAAR Conference. St. Louis Missouri, November 2000, 11P03.
52. Zhukhovitskii D.I. J. Chem. Phys., 1995, v. 103, № 21, p. 9401—9407.
53. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982, 591 с.
54. Anisimov M.P., Shaimordanov I.N., Shandakov S.D., Hopke P.K. См. ссылку 51, 11P05.
55. Heist R.H., Ahmed J., Janjua M. J. Phys. Chem., 1995, v. 99, № 1, p. 375—383.
56. Anisimov M.P., Hopke P.K., Shandakov S.D., Shvets I.I. Ibid., 2000, v. 113, № 5, p. 1971—1975.
57. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Polygalov Yu.I., Heist R.H. Ibid., 2001, v. 114, № 2, p. 899—906.
58. Bertelsmann A., Heist R.H. Ibid., 1997, v. 106, p. 610.
59. Wilk M., Stratmann F.J. Aerosol Sci., 1997, v. 28, № 6, p. 959—972.
60. Mikheev V.B., Laulainen N.S., Barlow S.E., Knot M., Ford I.J. J. Chem. Phys., 2000, v. 113, № 9, p. 3704—3718.