

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1976 г.

TOM XLV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 620.181 + 522.48

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

A. A. Лушников, A. G. Сутугин

Излагается современное состояние теории спонтанной конденсации пересыщенного пара. Рассмотрены современные методы вычисления свободной энергии зародышей новой фазы, особенно в свете разрешения парадокса Лоте — Паунда. Проанализированы причины различий между наиболее известными выражениями для скорости нуклеации. На основе анализа обширного экспериментального материала сделаны выводы о пределах применимости существующей теории для практических расчетов и указаны конкретные вопросы, не получившие до сих полного разрешения.

Библиография — 179 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	385
II. Кинетика образования новой фазы в пересыщенном паре. Общий подход	386
III. Рост и испарение кластеров	392
IV. Свойства малых кластеров	395
V. Зародышеобразование в нестационарных условиях	398
VI. Нуклеация в неизотермических условиях	
VII. Методы экспериментального изучения спонтанной конденсации результатов	399
VIII. Результаты экспериментального изучения спонтанной конденсации	405

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы нуклеации в пересыщенном паре являются предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований, что обусловлено, с одной стороны, фундаментальной важностью вопроса о кинетике фазовых переходов первого рода, а с другой — необходимостью создания инженерных методов расчета объемной конденсации, в которых нуждается целый ряд отраслей техники. За последние годы в этом направлении достигнут значительный прогресс. В теории нуклеации вскрыта ошибочность концепции Лоте — Паунда, созданы новые методы расчета энергии связи малых зародышей, существенно усовершенствован математический формализм теории. Появились новые методы изучения зародышеобразования (нуклеации) — молекулярные

пучки, усовершенствованные диффузионные камеры и приборы для изучения конденсации при турбулентном смешении; широкое применение для прослеживания роста дисперсной фазы получили лазерные методики. Расширился круг веществ, для которых изучен процесс конденсации паров. Созданы новые методы расчета макроскопического процесса объемной конденсации. Обобщение и анализ этих достижений и является целью настоящего обзора.

II. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ПАРЕ. ОБЩИЙ ПОДХОД

Почти все современные теории образования новой фазы из пересыщенного пара основаны на так называемой модели Сцилларда, согласно которой пересыщенный пар состоит из смеси мономерных молекул и молекулярных агрегатов (кластеров), содержащих различное количество молекул. Кластеры способны либо расти за счет присоединения молекул и более мелких кластеров, либо испаряться. Математическое описание этой модели основано на так называемом квазихимическом приближении, согласно которому кластеры каждого размера рассматриваются как химические соединения, характеризующиеся определенным значением свободной энергии образования из мономера. Такой подход имеет довольно зыбкое логическое обоснование, поскольку, как будет показано дальше, вычисление свободных энергий образования кластеров требует представления статистической суммы конденсирующейся системы в виде комбинации малых статистических сумм, записанных для кластеров каждого размера. Между тем статистическая термодинамика должна описывать систему в состоянии подлинного, а не метастабильного равновесия, и применение ее к системе, параметры состояния которой характеризуют область, лежащую между бинодалью и спинодалью, должно давать правило фаз Максвелла, как это было продемонстрировано Кацем, Уленбеком и Хеппером¹. Поэтому статистико-механический аппарат современной теории нуклеации является в значительной мере условным и приближенным, причем точность этого приближения ухудшается по мере удаления системы от бинодали к спинодали.

Целью теории нуклеации является предсказание скорости образования стабильных частиц конденсированной фазы I в единице объема пересыщенного пара при заданных внешних условиях, а также определение размера, при котором эти частицы становятся стабильными. Свободная энергия образования кластеров ΔG_g возрастает в области очень малых размеров, затем с увеличением размера кластеров проходит через максимум и уменьшается, переходя в область отрицательных значений. Кластеры, размер которых отвечает максимуму ΔG_g , называются критическими и имеют равную вероятность роста и испарения. Зародыши, характеризующиеся отрицательными значениями ΔG_g , полностью нестабильны и могут только расти. Подобная система, отвечающая схеме Сцилларда-Фаркаша, может быть описана бесконечным рядом дифференциальных уравнений:

$$\frac{df_g}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{g-1} \beta_{g-k,k} f_{g-k} f_k + \sum_{k=g+1}^{\infty} \alpha_{k-g}^k f_k - f_g \left(\sum_{k=1}^{\infty} \beta_{gk} f_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{g-1} \alpha_{g-k,k}^g \right), \quad (1)$$

где f_g — концентрация кластеров, состоящих из g молекул; β_{ij} — вероятность образования кластера размером g за счет столкновения i и j мо-

лекул, α_{ij}^g — вероятность распада кластера размером g на кластеры размером i и j .

Для дальнейшего рассмотрения целесообразно выделить два крайних случая нуклеации, для которых, следуя Герлаху², будем использовать названия «быстрая» и «медленная» нуклеация. В современной литературе чаще говорят о конденсации при высоких и низких пересыщениях пара S , но это представляется менее удачным, поскольку трудно выбрать критерий оценки величины пересыщения. Абсолютная величина сама по себе ничего не говорит, поскольку для разных веществ и при разных условиях одному и тому же пересыщению могут соответствовать различающиеся на несколько порядков значения скорости нуклеации, т. е. скорости образования зародышей критического размера I . Критическое пересыщение S_{kp} , отвечающее значению $I=1$, также нельзя выбрать в качестве характерного, поскольку для одного и того же вещества в диапазоне температур от абсолютного нуля до критической оно меняется на несколько порядков, причем характер нуклеации при постоянном I тоже меняется с температурой. В качестве критерия быстроты конденсации целесообразно использовать степень обратимости процесса миграции кластера по оси размера g . Уайт³ показал, что среднее время, требующееся для перехода кластера из точки $g=1$ в закритическую область, равно в стационарных условиях f_1/I . Безразмерный критерий быстроты нуклеации можно получить делением этой величины на время столкновения между молекулами пара в нулевой момент времени $\beta_1 f_1^0$. Полученный критерий $\theta^* = f_1^2 \beta_1 I^{-1}$ составляет $10^{22} - 10^{28}$ при конденсации воды или паров спирта в камерах Вильсона (типичный случай медленной нуклеации) и всего $10^3 - 10^4$ при конденсации сильно разбавленных паров неорганических веществ.

Для быстрой конденсации характерны малый (< 10) размер критического зародыша, резкое убывание свободной энергии образования кластеров в закритической области (благодаря чему присоединение одной молекулы к критическому кластеру равносильно попаданию в ловушку). Значительную роль могут играть столкновения кластеров друг с другом. При медленной конденсации критический зародыш содержит несколько десятков молекул, причем рост кластеров происходит за счет присоединения одиночных молекул мономера (если только пар не ассоциирован еще в недосыщенном состоянии). Характерно также, что процессы быстрого типа перекрываются во времени с коагуляцией закритических частиц, а медленного — разделены во времени с последующей коагуляцией. Медленная нуклеация обычно протекает в относительно плотных парах (с парциальным давлением более 0,1 мм рт. ст.), а быстрая — при малой плотности пара, поскольку в последнем случае конденсация в процессе установления пересыщения не успевает существенно снизить величину пересыщения. Описание каждого из этих двух типов процессов имеет свои трудности. Так, при быстрой нуклеации невозможно выразить ΔG_g через параметры макроскопических количеств конденсированной фазы, так как эти процессы протекают обычно при одновременном изменении внешних условий. Медленная нуклеация протекает при температуре, сравнимой с критической для данного вещества, что приводит к увеличению толщины межфазного слоя на поверхности зародышей и затрудняет описание их свойств. При быстрой нуклеации отношение концентрации газа-носителя к концентрации пара во много раз больше, чем при медленной. Это гарантирует изотермический характер процесса и релаксацию распределения энергии между степенями свободы кластера в промежутках времени между последовательными соударениями его с молекулами пара. Наибольшее внимание до сих пор уделяется

лялось медленной нуклеации в мономолекулярном паре при условии поддержания постоянной концентрации мономера. К настоящему времени предложено значительное (свыше 30) количество выражений для I в стационарных условиях, что делает затруднительным выбор выражения для анализа экспериментальных данных или для инженерных расчетов. Поэтому мы повторим вывод выражения для скорости нуклеации, попутно указывая источники расхождения между результатами различных авторов и анализируя отдельные попытки улучшения теории.

Миграция зародышей по оси размера, происходящая за счет присоединения или испарения лишь отдельных молекул, описывается уравнением

$$\frac{df_g}{dt} = I_{g+1} - I_g, \quad (2)$$

где I_{g+1} — число зародышей, переходящих за единицу времени из точки g в точку $g+1$, которое может быть выражено в виде

$$I_g = \beta_{g-1} f_1 g_{g-1} - \alpha_g f_g. \quad (3)$$

Система уравнений (2) позволяет в принципе определить распределение $f_g(t)$ в любой момент времени, если известны выражения для α_g и β_g . Далее мы высажем некоторые общие утверждения, справедливость которых не зависит от конкретного вида α_g и β_g . Прежде всего рассмотрим стационарный процесс. В этом случае f_g не зависит от t , и, следовательно, I не зависит от g . Перепишем (3) в виде

$$I = -\alpha_{g-1} f_{g-1} + \beta_g f_g f_1. \quad (5)$$

Уравнения вида (5) составляют неоднородную линейную систему относительно f_g . Чтобы найти I , решим сначала однородное уравнение

$$\alpha_{g-1} c_{g-1} - \beta_g f_1 c_g = 0. \quad (6)$$

Имеем:

$$c_g = \prod_{j=2}^{g-1} \frac{\alpha_{j-1}}{\beta_j}. \quad (7)$$

Пусть теперь $I \neq 0$. Найдем f_g в виде $f_g = A_g c_g$, где A_g определяется из (5) рекуррентным способом:

$$A_g = -I \sum_{s=2}^g (\beta_s f_1 c_s)^{-1}. \quad (8)$$

Если положить $g=2$, то $A = f_1$, так что

$$f_g = c_g \left[f_1 - I \sum_{s=2}^g (\beta_s f_1 c_s)^{-1} \right]. \quad (9)$$

Следующей задачей является нахождение I . Это обычно делается в предположении, что достаточно большие кластеры удаляются из системы, т. е. в некоторой точке G $f_g = 0$. Тогда из (5) и (9) имеем:

$$I = \left[\sum_{s=1}^{G-1} (f_1 \beta_s c_s)^{-1} \right]^{-1}. \quad (10)$$

Комбинируя (9) и (10), получаем:

$$f_g = c_g I \sum_{s=g}^{G-1} (f_1 \beta_s c_s)^{-1}. \quad (11)$$

Формулы (10) и (11) связывают I и f_g с коэффициентами α_g и β_g . Следующим шагом должно быть выражение I и f_g через параметры, определяющие состояние пара и свойства вещества, и преобразование суммы, входящей в эти выражения. Для этого концентрации c_g , которые поддерживались бы в паре при отсутствии потока зародышей вдоль оси g , отождествляются с равновесными, определяемыми из условия равенства химических потенциалов μ_g одинаковых количеств вещества, заключенного в кластерах различного размера:

$$\mu_g = g\mu_1. \quad (12)$$

Напомним еще раз, что это строго обосновано лишь при описании ассоциативного равновесия в ненасыщенном паре. По мере углубления в область метастабильных состояний оправданность такого отождествления становится все более сомнительной. Поскольку μ_g может быть представлено в виде суммы стандартного химического потенциала μ_g^0 и зависящего от концентрации члена $kT \ln c_g^*$, (где c_g^* нормировано на некоторую концентрацию, принятую за стандартную), то c_g можно выразить через f_1 и гиббсовскую свободную энергию образования кластера $\Delta G^* = \mu_g^0 - g\mu_1^0$:

$$c_g = f_1 \exp(-\Delta G^*/kT). \quad (13)$$

Обычно ΔG^* выражается через поверхностное натяжение σ и плотность ρ конденсированной фазы с помощью уравнения Кельвина — Гиббса. Логические трудности, связанные с этим шагом, будут обсуждены позднее. Заменив суммирование в формуле (10) интегрированием, получим выражение для скорости нуклеации:

$$I = \left(\int_0^G \frac{dg}{f_1 \beta_g c_g} \right)^{-1}, \quad (14)$$

которое может быть использовано для непосредственного вычисления I . Здесь G — размер кластеров, для которого $f_g=0$. Френкель⁴ и Зельдович⁵ с целью вычисления скорости нуклеации заменили систему разностных уравнений (3) уравнением диффузии вдоль оси g . Бекер и Деринг⁶ прибегли к прямой замене суммы (10) интегралом, используя вместо (6) равенство $\alpha_g^* = \beta_g^*$, что повлекло за собой неточность, обусловленную неучетом изменения поверхности частицы при испарении из нее одной молекулы, и привело к отличию от результата Френкеля — Зельдовича в $g^{-2/3}$ раз. Как показали Барнард⁷, а также Петровский и Амелин⁸, при использовании правильного условия (6) формализм Бекера — Деринга дает результат, совпадающий с результатом Зельдовича — Френкеля. Здесь уместно указать, что отличие результата Барнарда⁷ от результата Бекера — Деринга вызвано тем, что Барнард после замены суммы $\Sigma g^{-1/3}$ интегралом

$$\int g^{-1/3} dg = \frac{3}{2} g^{2/3} - 1 \quad (15)$$

сохраняет в этом выражении единицу, что является несомненным превышением точности, поскольку замена суммы интегралом сама по себе

вносит неточность такого же порядка. В самом деле, вывод Уайта³, основанный на рассмотрении дискретных миграций по оси g и не включающий замены суммирования интегрированием (или других приближенных операций), дает в точности те же численные значения I , что и вычисления по Френкелю — Зельдовичу. Конечный результат вычисления (для стационарных условий) можно представить в виде:

$$I = [f_1 \exp(-\Delta G^*/kT)] [f_1 \beta_{1g}^*] Z, \quad (16)$$

где три заключенных в квадратные скобки сомножителя представляют собой равновесную концентрацию зародышей критического размера c_g^* , скорость конденсации на критических зародышах пара и так называемый фактор Зельдовича, учитывающий, что концентрации f_g не достигают равновесных значений c_g . Все три величины выражаются через феноменологические параметры; для ΔG^* имеем:

$$\Delta G^* = 4\pi r^* \sigma, \quad (17)$$

где радиус r^* зародыша критического размера находится из условия $d\Delta G/dr = 0$:

$$r^* = \frac{2\sigma M}{kT\rho N \ln S}; \quad \Delta G^* = \frac{16\pi \sigma^3 M^2}{3(kT\rho N)^2 \ln^2 S}. \quad (18)$$

Здесь M — молекулярный вес, N — число Авогадро и S — пересыщение. Скорость роста находится комбинированием (18) и формулы Кнудсена:

$$\beta_{1g} f_1 = \frac{\gamma_g f_1 kT}{(2\pi m kT)^{1/2}} \cdot 4\pi r^{*2}, \quad (19)$$

где γ_g — коэффициент конденсации, m — масса молекулы. Наконец, для Z имеем:

$$Z \equiv (f_g/c_g) = (\Delta G/3kT\pi g^{*2})^{1/2} = \frac{\rho \ln^2 S N}{8\pi M} \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{1/2}. \quad (20)$$

Из (20) следует, что величина Z составляет $\sim 10^{-2}$. Подстановка (18) — (20) в (16) приводит к выражению Френкеля — Зельдовича для скорости нуклеации:

$$I = 9,6 \cdot 10^{25} \frac{\gamma}{S\rho} f_1^2 \left(\frac{2M\sigma}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{kT}\right)^3 \left(\frac{M}{\rho \ln S}\right)^3\right]. \quad (21)$$

Такое же (или очень близкое) выражение было получено независимыми путями Герлахом², Дерягиным^{11, 12} и в уже упоминавшихся работах^{8, 9}. Выражение (21) основано на предположении, что кластеры могут рассматриваться как сферические капельки, обладающие макроскопическими значениями ρ и σ . Некоторая, незначительная в случае медленной нуклеации неточность вносится из-за использования формулы Кнудсена, в то время как β_{1g} должны быть выражены как коэффициенты частоты столкновения между молекулами газа (поскольку кластеры следует рассматривать как молекулы лорентцева газа).

Что касается быстрой нуклеации, то при протекании ее в стационарных условиях выражение (16) также справедливо, причем выражения для Z , полученные при рассмотрении дискретных миграций по оси g , одинаково пригодны для обоих типов нуклеации. Точные расчеты^{9, 10} показывают, что величина Z для быстрой нуклеации близка к единице и во всяком случае не меньше $1/2$. Отличием Z от единицы смело можно пренебречь из-за невысокой точности определения ΔG . Однако доказательство справедливости выражений для Z в случае быстрой нуклеации

имеет значение в основном лишь для иллюстрации возможности общего подхода к описанию нуклеации, поскольку процессы быстрой нуклеации протекают обычно при быстром изменении температуры и концентрации пара, что делает невозможным использование стационарных решений. В этом случае описание нуклеации приходится строить на численном решении уравнений вида (2) с помощью ЭВМ^{13, 14}.

Здесь следует отметить, что при быстрой нуклеации концентрации кластеров могут очень сильно отличаться от значений, равновесных по отношению к мгновенной температуре и концентрации мономера. Это может быть обусловлено тем, что в области малых g коэффициент конденсации может очень сильно зависеть от размера кластера и существенно изменяться уже при уменьшении g на единицу. По Герлаху² (без учета существования зависимости $\gamma(g)$), для того чтобы Z было близко к единице, достаточно, чтобы

$$(\Delta G_{g^*} - \Delta G_{g^*-1})/kT > 3. \quad (22)$$

При $\gamma(g-1) \ll \gamma(g)$ условие (22) становится недостаточным. Однако в этом случае возможно другое упрощение: при $Z \ll 1$ можно пренебречь возможностью испарения молекул из кластеров, что освобождает от необходимости решения сложной задачи — определения ΔG малых кластеров.

Численные расчеты процессов быстрой конденсации, произведенные авторами^{15, 16}, показали, что через некоторое время θ^* (величина которого в единицах $\beta_1 f_1^0$ составляет $\sim 10^3$) происходит полное истощение мономера и дальнейшая эволюция распределения конденсированных частиц по размерам обусловлена коагуляцией. При этом устанавливается асимптотический режим, в котором концентрация частиц убывает со временем по закону $t^{-6/5}$, который был предсказан Лэ и др.¹⁷, а также Лушниковым¹⁸ для чисто коагуляционных процессов (т. е. для систем, в которых каждое столкновение мономерных частиц вероятностью 100% приводит к их объединению).

Величина θ^* зависит от формы зависимости $\gamma(g)$ или от свободной энергии образования кластеров, но для процессов быстрой конденсации она никогда не превышает 10^4 ; независимо от этой величины эволюция агломерирующейся системы дальше следует одной и той же зависимости $t^{-6/5}$, при которой средний размер частиц однозначно зависит от безразмерного времени θ

$$\theta = \beta_1 f_1^0 t. \quad (23)$$

Если в коагулирующей системе происходит изменение температуры и весовой концентрации пара, то величина θ определяется как¹⁹

$$\theta = \beta_1 f_1^0 \int_0^t F(t') T^*(t') dt', \quad (24)$$

где $F(t') = \Sigma g f_g / f_1^0$ — зависимость концентрации конденсирующегося вещества от времени: $T^*(t') = \sqrt{T(t')/T_0}$; T_0 — температура в начальный момент. Знание θ дает возможность сразу найти счетную концентрацию, прежний размер частиц и распределение по размерам¹⁷⁻¹⁹.

Разумеется, в конечном итоге существование любой газодисперской системы всегда кончается коагуляцией, но при медленной нуклеации величина θ^* обычно много больше времени жизни изучаемой системы.

III. РОСТ И ИСПАРЕНИЕ КЛАСТЕРОВ

Следуя представлениям Гиббса, классическая теория нуклеации предполагает, что свободная энергия образования кластера может быть представлена в виде:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - kT \ln S = ag^{1/3} - (\mu_v - \mu_i)g, \quad (25)$$

μ_v и μ_i — химические потенциалы пара и конденсированной фазы.

Второй член в (25) может быть выражен через σ с помощью известной формулы Кельвина — Гиббса:

$$kT \ln S = \frac{2M\sigma}{N\sigma r}, \quad (26)$$

что и дает выражение¹⁸ для ΔG , которое в течение многих лет использовалось в теории нуклеации, пока несколько лет назад критика со стороны Лоте и Паунда²⁰⁻²³, а также их последователей²⁴⁻²⁶ не поставила под сомнение стройные до того представления. Аргументация этих авторов изменялась от работы к работе под воздействием контраргументов, однако общий смысл предлагаемого пересмотра классической теории неизменно сводился к тому, что формула (25) описывает свободную энергию капли с неподвижно закрепленным центром масс, но не зародыша, наделенного внешними степенями свободы и совершающего тепловое движение в занимаемом конденсирующейся системой объеме.

Подробное рассмотрение этого вопроса требует перехода к статистико-механическому описанию многокомпонентного газа, состоящего из смеси мономерных молекул и молекулярных агрегатов различной кратности. Фазовый интеграл для такой смеси может быть записан в виде

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} P \int d^{3N} r \exp \left\{ -\beta \left[\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + U(r_1 \dots r_N) \right] \right\}, \quad (27)$$

где P — импульс молекулы, U — потенциальная энергия взаимодействия всех присутствующих молекул друг с другом, $\beta = kT^{-1}$. Теперь выразим (27) через конфигурационные статистические интегралы для отдельных зародышей, в которых интегрирование по координатам выполняется лишь по некоторой связанной области C , где каждый зародыш существует как единая связанная группа частиц:

$$q_g = \frac{(2\pi mkT)^{3g/2}}{g! h^{3g}} \int_C \exp [-\beta U_g] d^{3g} x, \quad (28)$$

где U_g — энергия взаимодействия молекул в кластере.

Переход к интегрированию по связанным областям сам по себе вызывает разногласия и, по мнению некоторых авторов, должен сопровождаться введением поправочных множителей. Основной же источник разногласий — способ выражения q_g через ΔG_g . Если химический потенциал зародыша может быть выражен как

$$\mu = kT [\ln (q_g/N) - \ln (c_g/N)], \quad (29)$$

то с учетом малости различия между свободными энергиями Гиббса и Гельмгольца отсюда следует:

$$c_g = q_g \exp (g\mu_i/kT). \quad (30)$$

По мнению Лоте и Паунда, величина λ_g , определяемая как

$$\lambda_g = \exp(-G_g/kT); G_g = \Delta G + g\mu_1, \quad (31)$$

не тождественна q_g , а является статистическим интегралом (*partition function*), записанным для вырезанного в массивной жидкости сферического объема, занятого g молекулами, и снабженного поверхностью межфазного раздела. Тогда, если использовать в выражении (30) λ_g вместо q_g , в это выражение надо ввести поправочный множитель, названный авторами²⁰⁻²³ «фактором замещения» (*replacement factor*), равный

$$\Gamma = \frac{1}{N} \left\{ \frac{q_g^{tr} q_g^r}{\lambda_g^{tr} \lambda_g^r} \right\}, \quad (32)$$

где q^{tr} , q^r — статистические суммы для коллективного вращательного и поступательного движения зародыша соответственно; λ^{tr} , λ^r — статистические суммы для этих видов движения упомянутого сферического объема, вырезанного из жидкости и рассматриваемого как капля с закрепленным центром масс. (Иногда фактором замещения называют произведение $\lambda_g^{tr} \lambda_g^r$.) Оценки величины Γ с помощью разумных значений параметров спектра колебаний молекул в жидкости и моментов инерции зародышей дают поправку к скорости зародышеобразования $\approx 10^{17}$.

Рейсс с соавторами²⁷⁻²⁹, Лин³⁰, Стиллинджер³¹, а также Русанов и Куни^{32, 33} справедливо указали, что объем жидкости никак нельзя рассматривать как каплю с закрепленным центром масс и что более правильным является представление о нем как о капле с фиксированными границами. Благодаря учету способности центра масс такой капли флюктуировать в пределах ее границ, фактор замещения уменьшается до сравнительно небольших значений, зависящих от способа оценки величины этих флюктуаций. На основе развитой ранее общей теории равновесия в полидисперсных системах³² Русанов и Куни³³, а также Парланж³⁴ показали, что разница свободных энергий образования свободной перемещающейся капли и капли с фиксированными границами почти равна разнице свободных энергий образования незакрепленного зародыша и капли с закрепленным центром масс. Некоторые аналогии, которые можно провести между представлениями теории нуклеации и ядерной физики, свидетельствуют в пользу того, что обе модели — капли с фиксированными границами и свободного зародыша — вообще тождественны, т. е. $\Gamma=1$. В самом деле, модель с фиксированными границами аналогична оболочечной модели ядра, а модель свободного зародыша — капельной. Тождественность же этих моделей ядра, по крайней мере в области высоких температур, показана в³⁵.

Оказалось^{36, 37}, что для получения согласия между расчетными и экспериментальными уравнениями состояния в (18) нельзя использовать значение σ , соответствующее свободной энергии плоской поверхности на одну молекулу, а необходимо брать значения, примерно на 10% большие. Таким образом, при выделении вклада коллективного движения кластера приходится соответственно завышать величину поверхностного натяжения.

В случае закрепленного центра масс ($\lambda_g^{tr}=1$) введение фактора замещения (для учета лишь поступательного движения) равносильно умножению q_g на $h^3/(2\pi g m k T)^{3/2}$. Эта точка зрения наиболее откровенно была высказана Абрахамом²³, который, выделив в гамильтониане зародыша составляющие, соответствующие коллективному трансляционному и вращательному движению, уменьшил на 6 число внутренних степе-

ней свободы, по которым производится суммирование. Исходя из того, что импульсы молекул в газообразной и жидкой фазе одинаковы при данной температуре, Башкиров и Сутугин³⁸ показали, что при вычислении фазового интеграла по компонентам коллективного импульса по импульсам отдельных составляющих кластер молекул на область интегрирования налагается ограничение $\Sigma \mathbf{P}_g = \mathbf{P}$. При этом выделение в q_g^{tr} множителя, который в $g^{9/2}$ раз больше функции распределения для трех внутренних степеней свободы, должно повлечь за собой деление на $g^{9/2}$ статистической суммы для внутренних степеней свободы. Следует отметить, что именно так (правда, без комментариев) поступил Френкель, когда, говоря о необходимости учета внешних степеней свободы кластеров, подставил $g=2$ вместо g в оба члена уравнения (25). Подход Лоте — Паунда эквивалентен подстановке $g=2$ лишь в объемный член. Вообще факт равенства импульсов молекул в жидкой и газообразной фазе свидетельствует в пользу тождественности функций распределения кластера и вырезанного из жидкости, снабженного поверхностью объема, т. е. того, что выражение (25) правильно дает свободную энергию образования кластера, физические свойства которого совпадают со свойствами капли. Однако некоторые авторы^{31, 39, 40} считают, что конфигурационные части фазовых интегралов для кластера и для вырезанного из жидкости объема несколько различаются, причем в вопросе о величине этого различия также нет единодушия. Но, как уже говорилось, получающиеся из оценки конфигурационных интегралов значения фактора замещения далеко не так велики, как в работах Лоте, Паунда.

Заканчивая рассмотрение вопроса о факторе замещения, укажем что подход Лоте — Паунда ведет к заключению, что концентрация свободных кластеров, равновесная по отношению к данной концентрации мономера, должна быть на много порядков больше, чем концентрация капель с неподвижным центром масс. Следовательно, должна происходить изотермическая перегонка вещества с неподвижных капель на движущиеся, что, очевидно, противоречит закону сохранения энергии. Этот же аргумент можно привести и против отрицания тождественности кластера и вырезанного из жидкости объема³⁸.

Интересно отметить^{29, 41}, что в одном случае фактор замещения действительно может сильно отличаться от единицы, а именно при образовании жестких сферических зародышей и молекул, обладающих невырожденным вращением; при этом фактор замещения должен быть меньше единицы. На возможность образования твердых, а не перехлажденных жидких зародышей из пара, до сих пор не доказано, да и нельзя агрегат из нескольких десятков молекул рассматривать как гладкую жесткую сферу.

Огромные значения фактора замещения Лоте — Паунда вызвали к жизни большое количество гипотез, касающихся природы кластеров и призванных объяснить расхождение между теорией Лоте — Паунда и экспериментом^{42—47}. В связи с очевидной теперь несостоятельностью этой теории на рассмотрении этих гипотез мы задерживаться не будем.

Что касается коэффициентов β_s , то здесь имеется два источника неопределенности. Первый из них связан с тем обстоятельством, что плотность кластеров должна быть меньше макроскопического значения ρ (см. след. главу), следовательно, площадь поверхности кластера должна быть больше. Другая неопределенность связана с отсутствием информации о величине коэффициента конденсации на малых кластерах $\gamma(g)$. Неоднократно указывалось, что γ может заметно убывать с уменьшением размера кластеров. Однако пока мы рассматриваем изотермическую конденсацию (т. е. предполагаем, что все тепло, выделяющееся

в системе, мгновенно поглощается термостатом, в контакте с которым она находится), из принципа детального равновесия следует равенство коэффициентов конденсации и испарения. Это означает, что уменьшение γ не должно влиять на стационарную скорость нуклеации, поскольку из (3), (5) и (6) следует:

$$f_g = \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_{g-1}}{\alpha_2 \alpha_3 \dots \alpha_g} c_g, \quad (33)$$

и входящие в β и α коэффициенты конденсации и испарения взаимно сокращаются.

В полностью изотермическом случае уменьшение γ в области малых размеров может повлиять лишь на величину времени достижения стационарного состоянию после мгновенного установления пересыщения в системе, состоящей из мономерных молекул. На практике отвод теплоты конденсации никогда мгновенно не происходит, что должно существенно влиять на ход элементарных процессов с участием наиболее малых кластеров, так как резко снижается эффективность столкновения молекул пара с кластерами. Поскольку величина коэффициента испарения является внутренним свойством самого кластера, то она не зависит от неизотермичности, и поэтому для малых g уменьшение γ приводит к снижению I_0 . Подробнее эти эффекты будут рассмотрены в главе VI.

Окаяма и Цунг⁴⁸ пытались получить аналитическое выражение для зависимости $\gamma(g)$. Они исходили из того, что $\gamma(g)$ должно уменьшаться с ростом положительной кривизны поверхности, поскольку при конденсации молекулы на капле необходимо совершить работу по увеличению поверхности капли. Однако, как указал один из авторов настоящего обзора⁴⁹, это обстоятельство уже учитывается формулой Кельвина — Гиббса и результат Окаямы и Цунга неверен. Ошибочность формулы Окаямы — Цунга легко иллюстрируется применением ее для конденсации на вогнутом мениске, причем получаются значения γ , большие единицы.

IV. СВОИСТВА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ

Очевидная сомнительность применимости для выражения свободной энергии образования кластеров феноменологических параметров, относящихся к макроколичествам конденсированной фазы, является стимулом для поиска иных путей определения этой величины. Первые попытки такого рода были основаны на использовании в выражениях для ΔG значений натяжения искривленной поверхности. Значительное количество таких работ, построенных в сущности на модификациях теории поверхностного натяжения Толмена, было рассмотрено в предыдущем обзоре⁵⁰.

Односторонний характер этих попыток был продемонстрирован авторами работ^{51–54}, показавшими, что одновременно с уменьшением натяжения искривленной поверхности кластера происходит нарастание толщины межфазного слоя, приводящее к снижению плотности капелек. Изучение асимптотического поведения конфигурационного интеграла жидких капелек показало^{55–57}, что свободная энергия кластера вообще не представима в виде $ag + bg^{2/3}$ и что в выражении для ΔG должны присутствовать члены, пропорциональные $g^{-1/3}$, $\ln g$, и, что особенно важно, член, учитывающий вклад капиллярных волн. Было также выяснено⁵⁷, что теория тензора напряжений в межфазном слое, обычно используемая для определения зависимости σ от кривизны поверхности, вообще не может уловить существенных свойств кластеров.

С уменьшением размера кластера его плотность не просто уменьшается; радиальное распределение плотности в кластере зависит от его истории и от степени насыщения пара — к такому выводу пришли Стрикфаден и Де Собрино⁵⁸, вычисляя профиль плотности как решение уравнения диффузии молекул в самосогласованном поле кластера.

Значительные усилия были сосредоточены на попытках выразить ΔG через параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул, образующих кластер. Если рассматривать кластер как многоатомную молекулу, то можно записать:

$$q_g = q_{tr} q_r q_v q_0, \quad (34)$$

где q_{tr} , q_r , q_v — статистические суммы трансляционного, ротационного и колебательного движений соответственно и $q_0 = \exp[-U_0/kT]$ (U_0 — минимальное значение потенциальной энергии кластера). Если кластер образован из многоатомных молекул, приходится добавлять сомножитель, учитывающий вклад внутримолекулярных степеней.

При решении такой задачи главными вопросами являются определение моментов инерции, набора частот и энергии связи. Для этого прежде всего необходимо приписать кластеру определенную структуру, таким образом, указанный подход применим только к кристаллическим зародышам. Между тем некоторые исследователи считают, что прямое образование кристаллических зародышей из пара невозможно, поскольку в согласии с правилом Оствальда кластеры аморфны и могут кристаллизоваться лишь при достижении размера, намного превышающего критический^{59, 60}.

Первая работа по определению q_g была выполнена Ридом⁶¹, который вычислил q_g для кластеров азота, считая, что взаимодействие молекул в кластере описывается потенциалом Леннарда — Джонса, причем кластер каждого размера существует в наиболее стабильной конфигурации (соответственно в виде гантели, правильного треугольника, тетраэдра, двойного тетраэдра и куба). Этот метод был модифицирован Андреусом⁶² для кластеров размером до $g = 12$. В более поздних работах задавался лишь тип решетки, а межатомные расстояния определяли путем нахождения минимума потенциальной энергии. Для кластеров аргона такие расчеты были выполнены Бертоном^{63—65} и Макджинти⁶⁶. Оба этих автора вычислили с помощью выражения (14) скорость зародышобразования, причем получили согласие с расчетами, проведенными на основе классической теории с использованием значения σ твердого аргона. Следует отметить, что в отличие от классической теории квантовомеханические расчеты предсказывают ряд характерных особенностей свойств кластеров, например аномальную зависимость теплоемкости от размера, немонотонность зависимости $q(g)$. Абрахам и Дейв^{67—69} показали, что результаты, совпадающие с данными Бертона и Макджинти, можно получить более простым способом, а именно рассчитывая термодинамические свойства кристаллических кластеров с помощью теории теплоемкости кристаллов Эйнштейна, обобщенной на случай системы, ограниченной поверхностью межфазного раздела.

Новейшие результаты Бертона⁷⁰ по расчету I в парах аргона на основе квантовомеханических вычислений ΔG сильно расходятся с предсказаниями классической теории — в диапазоне пересыщений 12—72 и безразмерных температур $T/T_c = 0,35—0,47$ отношение найденных им значений I к классическим возрастает от 10^{-2} до 10^7 (здесь T_c — критическая температура). Бонисен и Матавчев⁷¹ выполнили аналогичные расчеты для условного модельного вещества, молекулы которого взаим-

модействуют через потенциал Леннарда — Джонса. Рассчитав равновесные концентрации гексагональных кластеров, состоящих из 2—14 атомов, они также вычислили поверхностное натяжение для кристаллов из тех же модельных молекул и, используя это последнее значение, нашли классические значения равновесных концентраций. Было получено хорошее согласие между такими псевдоклассическими расчетами и вычислениями *I* через параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия. Эти же авторы пришли к выводу, что учет возможности существования различных конфигураций кластеров не влияет существенно на значения c_g ; Бертон⁷⁶ придерживается противоположной точки зрения.

Интересно, что в процессе подбора конфигураций кластеров путем последовательного приближения к конфигурации, отвечающей минимуму свободной энергии, приходится существенно искажать решетку, априори присписанную кластерам. Особенно значительные искажения кристаллической структуры при использовании потенциала Леннарда — Джонса получаются для $g=13$ и 55 ⁷². Авторы^{73—75} столкнулись с этим же обстоятельством, используя в расчетах потенциал Морзе. Они пришли к выводу, что эта проблема осложняется при учете дальнодействующих сил и что именно это обстоятельство препятствует применению квантовомеханических расчетов к кластерам, содержащим более 100 атомов.

Невозможность осуществления кристаллических структур в кластерах является, вероятно, причиной частого наблюдения аморфности дисперсных конденсаторов. Это говорит в пользу правильности концепции⁷⁶, согласно которой образование частиц предшествует возникновение субкристаллитов, состоящих из нескольких атомов. Кластер, образованный из таких субкристаллитов, может и не иметь кристаллической структуры.

Квантовомеханические расчеты для молекулярных агрегатов в парах ряда металлов⁷⁷ не дают хорошего согласия с экспериментальными данными даже для димера — подгонка с целью улучшения согласия параметров по энергии связи увеличивает расхождение по частоте колебаний, и наоборот. Тем не менее эти результаты были использованы для расчетов энергии связи комплексов Ag_g и Pd_g , для которых была предсказана большая устойчивость линейных и циклических агрегатов по сравнению с агрегатами, имеющими трехмерную структуру⁷⁸.

Относительно многочисленны попытки расчета водяных кластеров. Согласно анализу результатов различных авторов⁷⁹, свойства димера H_2O хорошо поддаются расчету. Что же касается кластеров большого размера, то здесь имеются расхождения как в количественных оценках энергии связи, так и при определении относительной стабильности линейных и циклических структур. Дель Бен и Попл⁸⁰ нашли, что более стабильны циклические кластеры. В подтверждение этого вывода они сослались на наличие максимума функции радиального распределения плотности в жидкой воде при $3,5 \text{ \AA}$; это значение можно истолковать как расстояние по диагонали в циклическом тетрамере⁸¹. Авторы работы⁸², заново рассчитав циклические кластеры, пришли к выводу, что неаддитивность энергии связи в них, которая могла бы обусловить их большую стабильность, не имеет места и поэтому более стабильны должны быть линейные агрегаты. В качестве иллюстрации правильности своего расчета эти авторы приводят правильность предсказания энергии связи льда. В пользу линейной структуры комплексов (H_2O) говорят опыты⁸³ по наблюдениям за магнитной фокусировкой пучков молекулярных агрегатов.

Пламер и Хейл⁸⁴ рассчитали кластеры H_2O , содержащие до 57 молекул; в качестве элементарной ячейки они произвольно выбрали циклический пентамер. Эти авторы полагали, что кластер имеет упорядоченную структуру, в доказательство чего они привели факт существования комплексов, связанных водородными связями в жидкой воде. Между тем теория строения жидкой воды Хаглера — Шерага — Немети⁸⁵ действительно трактует воду как смесь кластеров разного размера, но максимум функции распределения по размерам приходится на $g=4-5$, а кластеров размером более 50 молекул в жидкой фазе совсем нет. Поэтому и зародыш в паровой фазе, состоящий из десятков молекул, логичнее представлять в виде комплекса из связанных между собой ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями кластеров меньшего размера, молекулы внутри которых связаны водородными связями. Полученные в⁸⁴ значения ΔG разбросаны по обе стороны классической кривой $\Delta G(g)$. Очевидно, учет существования большого количества разорванных водородных связей в кластере уменьшил бы этот разброс.

Возможность существования различных геометрических конфигураций для кластера данного размера вынуждает рассматривать статистический вклад каждой конфигурации в величину q_g . Процесс роста кластеров в таких условиях, строго говоря, должен рассматриваться не как одномерная диффузия вдоль оси, а как перемещение в многомерном пространстве. Циабики⁸⁶ вывел многомерное кинетическое уравнение нуклеации, размерность которого равна числу граней кластера-зародыша. Семенченко и Петровский⁸⁷ сумели свести это уравнение к одномерному, пользуясь термодинамической теорией малых кристаллов Семенченко⁸⁸, позволяющей выразить ΔG через константу Вульфа. По мнению этих авторов, анизотропия кристаллического зародыша должна мало влиять на величину ΔG .

Расчету равновесных концентраций димеров помимо^{61, 62} посвящена работа⁸⁹, в которой при вычислении количества димеров в Ag и Kg использовали потенциал Морзе. Динамическое равновесие в системе, содержащей мономерные и димерные молекулы, было рассмотрено⁹⁰. Авторы рассчитали для различных газов в широком диапазоне температур с использованием потенциалов прямоугольной ямы и Сазерленда концентрации трех типов связанных состояний: стабильно связанных, метастабильно связанных и находящихся в процессе распада. Зависимость $c_2(T)$, полученная ими при низких температурах, близка к расчетам по Риду⁶¹, но с повышением T расхождение увеличивается. Расхождение между результатами⁸⁹ и⁹⁰ невелико. Согласно⁹¹, в системе мономер — димер, не находящийся в контакте с термостатом, температура димера ниже, а температура мономера выше средней температуры смеси. Однако и с учетом этого эффекта концентрация димеров оказывается близкой к рассчитанной Стогрином и Гиршфельдером⁹⁰.

V. ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Можно выделить два случая нестационарного зародышеобразования: первый, когда пересыщение устанавливается мгновенно, а затем поддерживается постоянным; и второй, когда пересыщение непрерывно меняется в течение всего процесса. В первом случае возможно установление стационарного состояния, но поскольку для достижения стационарных значений концентраций требуется некоторое время, то в процессе достижения этих значений скорость зародышеобразования нарастает от 0 до стационарного значения I_0 . Ряд авторов исследовали вопрос о времени достижения стационарного состояния⁹²⁻⁹⁸ путем решения времен-

но-зависимого уравнения для диффузии зародышей вдоль оси размеров с начальными условиями $c_1=1$; $c_g=0$ при $g \neq 1$. Было показано, что скорость зародышеобразования в нестационарных условиях связана со стационарным значением соотношением

$$I(t) = I_0 \exp(-\tau/t), \quad (35)$$

где τ — время релаксации зародышеобразования, $\tau = A(\beta, c_1 S_g)^2 Z$, A — численный коэффициент, по данным разных авторов лежащий в пределах $\frac{1}{4} - \pi/4$.

Абрахам ⁹⁷ решил на ЭВЦМ систему уравнений (2) с целью изучения нестационарной нуклеации при постоянном пересыщении S . Согласно его результату, наиболее точным является аналитическое решение в работах ⁹⁵ и ⁹³. Близкие значения τ были получены в ⁹⁸ при численном табулировании решения уравнения нестационарной диффузии в квадратурах. По результатам машинных расчетов Кортни ⁹², процесс установления стационарного состояния происходит несколько медленнее. Понятому, это можно объяснить тем, что Кортни использовал иное выражение для c_g .

В работе Абрахама был также исследован вопрос о влиянии зависимости коэффициента конденсации от размера кластеров на длительность установления стационарного состояния. Хотя в этих расчетах была использована ошибочная формула Окаймы — Цунга ⁴⁸ для зависимости $u(g)$, все же полученные им результаты дают представление о возможном влиянии этого фактора. Согласно расчетам Абрахама ⁹⁹, концентрации кластеров, размер которых значительно меньше критического, приближаются к стационарным значениям, проходя через максимум; при окологритических размерах кластеров концентрации их монотонно нарастают до стационарных значений.

Если пересыщение меняется в течение процесса достаточно медленно, возможен случай, когда концентрации кластеров успевают принимать значения, стационарные для существующих в каждый момент времени температуры и концентрации мономера. Критерий медленности изменения пересыщения для случая адиабатического расширения конденсирующего облака в пустоту был выведен Райзером ¹⁰⁰.

Легко убедиться, что достижимость стационарного состояния возможна лишь в случаях медленной нуклеации. Нуклеация быстрого и промежуточного типов протекает обычно при одновременном быстром изменении внешних условий. Описание конденсации в этом случае должно основываться на численном интегрировании системы уравнений для изменения концентраций кластеров критического и докритического размера совместно с уравнениями для концентраций мономера и закритических частиц ⁴³. Приемы сокращения числа уравнений вида (2) до разумного количества, допускающего численное интегрирование с помощью современных машин, описаны в работах ^{16, 19}.

VI. НУКЛЕАЦИЯ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Изложенная в главе I теория описывает изотермический процесс, т. е. она основана на предположении, что смесь кластеров и мономерных молекул находится в контакте с термостатом, который мгновенно выравнивает локальные изменения температуры. В реальных системах роль такого термостата может играть только неконденсирующийся газ-носитель, которым разбавлен пар конденсирующегося компонента. Процесс переноса энергии протекает через столкновения молекул газа-носителя с кластерами, т. е. с конечной скоростью. Конечная скорость

процесса обмена энергией и конечное количество молекул газа-носителя обуславливают следующие неизотермические эффекты в процессе конденсации¹⁰¹. Во-первых, средняя температура кластеров данного размера оказывается выше средней температуры смеси, что приводит к повышению вероятности испарения. Во-вторых, немгновенный отвод избытка кинетической энергии конденсирующихся молекул может снизить эффективность элементарных актов присоединения молекул к малым кластерам.

Согласно результатам применения теории абсолютных скоростей химических реакций для описания конденсации¹⁰², переходу молекул из пара в конденсированную фазу предшествует образование активированного комплекса на поверхности. Этот комплекс может либо диссоциировать с обратным испарением молекулы, либо дезактивироваться, тогда молекула перейдет в конденсированную фазу. В случае плоской поверхности и достаточно больших кластеров дезактивация комплекса протекает путем обмена энергией с конденсированной фазой, повышение температуры которой вследствие этого процесса оказывается слишком малым, чтобы вызвать немедленное испарение другой молекулы. Для очень маленьких кластеров дезактивация может произойти лишь за счет соударения с молекулами газа-носителя или с молекулами пара, находящимися на холодном конце распределения по энергиям. В предельном случае образования димера из двух одиночных молекул необходимо участие третьего тела в столкновении. Поскольку тройные столкновения происходят намного реже двойных, скорость роста малых кластеров должна быть значительно ниже, чем принимается в изотермической теории. Кроме того, если нуклеация протекает в процессе понижения температуры пара или сразу после резкого охлаждения, необходимо учитывать, что температурная релаксация кластеров протекает медленнее, чем для свободных молекул.

Недавно Сальпите¹⁰³ выделил три случая неизотермического роста кластеров, которые определяются следующими условиями: 1) $c_p/k \gg \gg B/kT$ (большие кластеры); 2) $(B/kT)^2 \gg c_p/k \gg (B/kT)$ (средние кластеры); 3) $c_p/k \ll B/kT$ (малые кластеры), где B — теплота конденсации на 1 молекулу, c_p — теплоемкость кластера.

Считая, что температура кластера после присоединения или испарения молекулы релаксирует по экспоненциальному закону, Сальпите получил выражение для неизотермической скорости роста кластера как функцию параметра, характеризующего термическую релаксацию кластеров и пересыщения. Для больших кластеров было получено выражение для скорости роста, ранее выведенное в¹⁰⁴, которое предсказывает, что при конденсации воды в камере Вильсона скорость присоединения молекул к кластерам должна быть в несколько раз меньше, чем в изотермическом приближении. Для средних кластеров скорость роста, найденная на основе усредненной температуры кластеров, оказывается равной нулю, т. е. рост их возможен лишь благодаря существованию распределения как кластеров, так и молекул по температурам. Рост малых кластеров в условиях больших скоростей охлаждения Сальпите считал возможным лишь за счет присоединения не одиночных молекул, а димеров, но с последующим испарением одной из молекул.

Как уже указывалось при изложении изотермической теории, ее построение на основе равновесной термодинамики является приближением, грубость которого возрастает по мере углубления в область метастабильных состояний. Использование модели Сцилларда — Фаркаша для описания неизотермической нуклеации до последнего времени вообще не было никак обосновано. Впрочем, Башкиров и Новиков¹⁰⁵,поль-

зуюсь методом неравновесного статистического оператора¹⁰⁶, продемонстрировали, что формализм основанный на рассмотрении диффузии кластеров вдоль оси размера, пригоден и для описания неизотермической нуклеации. Однако, по нашему мнению, этот вывод можно отнести только к случаю «больших» кластеров по классификации Сальптера.

Часто за единственный критерий изотермичности нуклеации принимают условие большого избытка газа-носителя по сравнению с концентрацией пара. Однако в зависимости от величины I степень неизотермичности при постоянном отношении концентраций газа-носителя и пара n_0/c_1 может изменяться. Это обусловлено тем, что скорость выделения теплоты конденсации на зародышах данного размера пропорциональна не $\beta_{1g}c_1$, а потоку $I = f_g(\beta_{1g}c_1 - \alpha_g)$. Таким образом, критерий изотермичности должен иметь вид:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{ng}n_0}{\beta_{1g}c_1 - \alpha_g}, \quad (36)$$

где β_{ng} — коэффициент столкновений молекул нейтрального газа с кластерами.

К сожалению, предсказать расчетным путем, каковы должны быть значения ε для того, чтобы можно было пользоваться изотермическим приближением, пока нельзя. Можно руководствоваться некоторыми приближенными оценками. Во-первых, известно, что для термической релаксации многоатомных молекул необходимо 10^3 — 10^4 столкновений с молекулами, имеющими равновесное распределение по энергиям. С другой стороны, Катц¹⁰⁷ экспериментально изучил вопрос о влиянии количества газа-носителя на скорость нуклеации. В его опытах, проведенных в диффузационной камере, давление газа-носителя не влияло на величину I , если оно превышало в 1,5 раза давление конденсирующихся паров. Принимая $c_1 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\beta_{ng} \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, $I = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$, а для f_g , согласно расчету Абрахама⁹⁷, взяв значение 10^7 см^{-3} , получаем $\varepsilon \approx 5$. Используя эту последнюю оценку, можно заключить, что при атмосферном давлении газа-носителя нуклеация носит изотермический характер лишь при $I < 10^2$. Следует отметить, что Катц имел дело сарами, состоящими из многоатомных молекул, теплоемкость каждой из которых уже больше теплоты конденсации. При конденсации одно- или двухатомных молекул условие $\varepsilon \sim 1$ должно быть слишком мягким для обеспечения изотермичности.

Таким образом, изотермическое приближение для нуклеации имеет очень ограниченную область применения, хотя оно очень часто используется для сравнения с экспериментом и для инженерных расчетов в заранее неизотермических условиях. Теория же неизотермической нуклеации до сих пор не разработана. Построение такой теории требует в общем случае рассмотрения диффузии кластеров по фазовой плоскости размер — энергия (что, впрочем, тоже приблизительно, поскольку не учитывается возможность различных перераспределений энергии между степенями свободы кластера). Рассмотрение непрерывного спектра энергетических состояний кластеров до сих пор не применялось; однако делались попытки заменить рассмотрение усредненного энергетического состояния разбиением кластеров на две группы: к первой относились кластеры имеющие равновесную температуру, ко второй — активированные. Хагена¹⁰⁸ пытался решить систему дифференциальных уравнений, в которых концентрации активированных и релаксированных кластеров рассматривались отдельно и учитывались процессы превращения их друг в друга. Авторы¹⁰⁹ также рассматривали два типа состояний

кластеров, но при этом ошибочно пренебрегали возможностью испарения молекул из термически релаксированных кластеров.

В целом состояние теории неизотермической нуклеации до сих пор остается неудовлетворительным.

VII. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СПОНТАННОЙ КОНДЕНСАЦИИ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные величины, фигурирующие в теории нуклеации: скорость зародышобразования, равновесные концентрации зародышей, размер критического зародыша и свободная энергия их образования,—не могут быть измерены на опыте. Опыт дает лишь информацию об образовавшейся новой фазе — констатацию факта образования новой фазы при достижении некоторого пересыщения, концентрацию и размер частиц конденсированной фазы; в лучшем случае — сведения об изменении размера частиц и изменении их концентрации в процессе конденсации. Такая информация может быть использована для сопоставления не с самой теорией нуклеации, а лишь с некоторыми расчетными моделями, основанными на использовании теории. Поскольку такие модели сами по себе содержат различные допущения и погрешности, это вносит дополнительную неопределенность в вопрос о согласии теории с экспериментом.

Наиболее давно используется для изучения спонтанной конденсации камера Вильсона. В течение десятков лет камера Вильсона использовалась для простой констатации факта образования дисперсной фазы при достижении некоторого пересыщения, величина которого характеризовалась как критическая и сопоставлялась с предсказанием теории. При этом концентрация образовавшихся капель обычно не измерялась, а длительность времени, в течение которого пересыщение поддерживалось на уровне критического, оценивалась приблизительно. В последние годы были созданы камеры, позволяющие поддерживать постоянную температуру с помощью программирования цикла расширения в течение времени, в десятки раз большего, чем в простых камерах^{110, 111}. Было установлено, что адиабатичность расширения достигается лишь в достаточно больших камерах¹¹². В связи с утверждениями о возможности выделения посторонних ядер конденсации стенками камер при взаимодействии их с кислородом воздуха⁵⁹ опыты стали проводить в чистых инертных газах; более тщательным стал выбор материалов для изготовления камер. Установлены причины того, почему при повторных расширениях критическое пересыщение оказывается ниже. Оказалось, что капельки, образовавшиеся при первом цикле, не успевают испариться за время сжатия¹¹³.

В новейших работах с камерой Вильсона прослеживается изменение во времени дисперсности и концентрации частиц. Достигается это либо путем измерения изменения во времени интенсивности рассеяния монохроматического пучка света, либо с помощью скоростной киносъемки в темнопольном освещении. В первом случае сопоставление измеренной абсолютной интенсивности светорассеяния под заданным углом с расчетами на основе теории Ми дает значение среднего размера; измерение угловой зависимости поляризационного отношения рассеянного частицами света дает ширину их распределения по размерам^{114—116}.

Следует отметить, что сопоставление теории с экспериментом по одному только критическому пересыщению, хотя и дает меньше информации, является логически более обоснованным, поскольку правильнее

описывать метастабильное состояние пара, а не процесс разрушения этого состояния. Однако необходимость создания инженерных методов расчета объемной конденсации вынуждает использовать теорию зародышеобразования и для описания процессов, в которых зародышеобразование протекает на фоне истощения пара.

Впервые метод учета снижения пересыщения за счет расхода пара был предложен Туницким¹¹⁷. Более точный метод, требующий совместного численного интегрирования уравнений адиабатического расширения, зародышеобразования и конденсационного роста частиц, был предложен Кортни¹¹⁸ и затем использован для интерпретации экспериментальных результатов в целом ряде работ.

Следующий метод изучения объемной конденсации — диффузионная камера, впервые примененная в¹¹⁹ и в последнее время очень удачно использованная Катцем^{120, 121}. В этом приборе между двумя пластинами создается градиент температуры и концентрации пара (за счет испарения пара с горячей пластины и конденсации на холодной). Вследствие нелинейности зависимости упругости пара от температуры на некотором расстоянии от горячей пластины пар становится пересыщенным, причем пересыщение может превысить критическое. В последнем случае образование конденсированной фазы может быть детектировано обычными методами. В отличие от камеры Вильсона процесс конденсации здесь протекает стационарно, что является большим преимуществом. Кроме того, диффузионная камера самоочищающаяся, т. е. различные примесные центры конденсации немедленно удаляются конденсирующимся паром. Сравнение теории с экспериментом в этом случае сводится к расчету распределения пересыщений по высоте, определения уровня, на котором наблюдается образование тумана, и нахождения таким образом критического пересыщения.

Так же как и в камере Вильсона, пересыщение за счет адиабатического охлаждения создается при сверхзвуковых течениях паров и парогазовых смесей через сопла. Исследования конденсации в таких условиях получили широкое распространение ввиду большого интереса, который представляет возможность управлять процессом образования дисперской фазы для энергетики. Изучение конденсации производится путем измерения распределения статического давления вдоль оси сопла (образование конденсированной фазы сопровождается скачком давления), наблюдением течения с помощью теневых оптических приборов и измерением рассеяния лазерного луча в различных сечениях сопла. Следует отметить, что последний метод позволяет в настоящее время детектировать образование частиц средним размером 20 Å¹¹⁵. Согласие между величинами массы конденсированной фазы, вычисленной по изменениям статистического давления и по светорассеянию, установлено в целом ряде работ^{114, 122}. Результаты определения массы сконденсированной фазы либо среднего размера частиц и их концентрации сопоставляются с результатами совместного численного решения системы, включающей уравнения сохранения массы, энергии, момента, уравнение состояния, уравнения для числа частиц

$$\frac{dn_g}{dt} = I(t) \quad (37)$$

и для конденсационного роста частиц. Впервые такая система была использована и решена аналитически с рядом упрощений Осватичем¹²³. Более точные методы, требующие численного интегрирования, были описаны рядом авторов^{124—126}. Особо следует отметить работу Кемпбелла и Бахтара¹²⁴, методы расчета которых позволяют находить не только средний радиус частиц, но и распределение по размерам, поскольку отдель-

но записываются уравнения для кинетики роста частиц, образованных на различных участках течения. Однако, на наш взгляд, эти авторы сделали некоторые допущения, без которых можно обойтись (например, пренебрежение ростом зародышей выше критического размера в той зоне, где они образовались). Необходимо учитывать, что при расчетах конденсации большинство авторов используют свободномолекулярные выражения для кинетики роста частиц и переноса тепла к ним, что неправильно, поскольку по мере роста частиц числа Кнудсена, характеризующие режим тепло- и массопередачи к частице, становятся слишком малыми, чтобы свободномолекулярные выражения остались применимыми. Главную же сложность в использовании теории нуклеации для таких расчетов представляют высокая неравномерность и неизотермичность процесса в случае истечения пара в отсутствие газа-носителя.

Адиабатическое охлаждение газа происходит также и в так называемых молекулярных пучках высокой интенсивности, представляющих собой истекающие в высокий вакуум тонкие сверхзвуковые струи, из которых с помощью системы конических диафрагм вырезается центральная часть потока¹²⁷. В таких потоках достигается очень быстрое и сильное охлаждение. С помощью ионизационных детекторов, а также время-пролетных и квадрупольных масс-спектрометров детектируют образование молекулярных агрегатов, размер которых достигает десятков, а иногда и тысяч молекул. Информация о размере кластеров, образовавшихся в молекулярных пучках, может быть получена из измерений его ослабления перекрестным пучком. Измерение ослабления перекрестного пучка дает также долю несконденсированного мономера. Таким методом был изучен процесс агломерации кластеров после полного истощения мономера¹²⁸, т. е. по существу процесс коагуляции в пучке.

Следует отметить, что состояние внутренних степеней свободы молекул в таких пучках очень далеко от равновесного: колебательные, вращательные и трансляционные температуры их могут различаться в несколько раз. Так что образование кластеров многоатомных молекул в таких пучках имеет мало общего с представлениями теории нуклеации. Главная польза от таких опытов — информация об элементарных актах в процессах агрегации одноатомных молекул и о возможности образования молекулярных агрегатов смешанного состава при конденсации многокомпонентных систем. Интерпретация данных, полученных с помощью мощных молекулярных пучков, осложнена тем, что существующие теории истечения не могут объяснить некоторых качественных закономерностей: например, наличия максимума интенсивности пучка в зависимости от расстояния между соплом и первым коническим экраном (скиммером)^{129, 130}, а также наличия разделения компонентов различной массы по углу.

Охлаждение при молекулярной диффузии паров через холодный газ происходит в некоторых установках для получения металлических порошков. Эти опыты дают некоторую полезную информацию о процессах конденсации паров металлов. Сходные результаты получаются в опытах со взрывающимися проволочками, в которых охлаждение протекает как за счет адиабатического расширения, так и за счет диффузионного смешения паров с окружающим газом^{76, 131}.

Целый ряд работ посвящен изучению конденсации при турбулентном смешении горячей парогазовой смеси с холодным газом. Как было показано авторами обзора¹³², при расчете конденсации в турбулентных потоках необходимо учитывать пространственный перенос кластеров турбулентными вихрями, вследствие чего вместо системы уравнений (2) для описания зародышебразования надо использовать систему урав-

нений в частных производных

$$v \operatorname{grad} f_g = \operatorname{div} (D_t \operatorname{grad} f_g) + I_g, \quad (38)$$

где v — средняя по времени скорость потока; I_g — оператор правой части уравнения (2); D_t — коэффициент турбулентной диффузии.

Другая особенность конденсации заключается во влиянии турбулентных пульсаций температуры и концентрации. Очевидно, пульсации, длительность которых больше времени релаксации зародышеобразования, могут существенно исказить ход конденсации, однако этот вопрос до настоящего времени не исследован. Несмотря на эти усложняющие факторы, исследование конденсации в турбулентных потоках необходимо, так как этот процесс часто встречается в технике. Кроме того, турбулентное смешение удобно для изучения конденсации при высоких температурах. Упомянутые сложности отпадают, когда смешение предшествует конденсации, т. е. при быстром смешении и медленно протекающей конденсации, следовательно, при низких концентрациях пара, даже если конденсация может быть отнесена к «быстрому» типу.

В работе ^{13, 14, 16} было предложено одномерное приближение для расчета конденсации в турбулентной затопленной струе. В этом методе производится численное интегрирование уравнения, усредненного по времени и по углу скорости смешения, и системы уравнений (2) для концентраций малых кластеров, а также уравнений для роста критических частиц усредненной массы. В другой модификации этого метода, применимой для описания процессов, в которых преобладает коагуляция, уравнения (2) комбинируются с коагуляционными уравнениями модели Розински-Сноу ¹³³. Амелин с сотр. ¹³⁴ предложил метод изучения конденсации при турбулентном смешении, в котором зародышеобразование и укрупнение частиц происходят в различных аппаратах, благодаря чему отпадает необходимость в учете истощения пара и процессе зародышеобразования. В работе ¹³⁵ изучение конденсации в турбулентном потоке производится с помощью прибора, в котором парогазовая смесь разбавляется коаксиальным потоком холодного газа в диффузоре с охлажденными стенками. При интерпретации этих опытов принимается, что смешение предшествует конденсации ¹³⁵.

Некоторое распространение для изучения нуклеации получили также ударные трубы, использование которых может быть двояким. В одних случаях ¹³⁶ наблюдается конденсация пара в разрежении, возникающем за фронтом ударной волны. В других случаях нагревание в ударной волне вызывает разложение химического соединения с образованием нелетучего компонента, конденсация которого изучается ¹³⁷.

VIII. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ СПОНТАННОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Переходя к рассмотрению экспериментальных данных, прежде всего необходимо указать, что в подавляющем большинстве случаев, в том числе и при конденсации однокомпонентной системы, они сопоставляются с предсказаниями изотермической теории, в то время как условие изотермичности не всегда соблюдается даже при изучении конденсации в присутствии газа-носителя. В камерах Вильсона возможное влияние неизотермичности возрастает с увеличением начальной температуры.

Рассматривая результаты последних работ по изучению конденсации воды ^{110—112, 138—140}, можно констатировать, что они согласуются с расчетами на основании классической теории ^{118, 141} только в некотором

узком диапазоне пересыщений. В целом экспериментальная кривая зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения более полога, чем теоретическая, и пересекает последнюю при $S=5$. Наблюдения за процессом достижения стационарного состояния в камерах Вильсона указывают на более медленное нарастание I , чем предсказывают расчеты Кортни¹¹⁸, либо согласуются с этими расчетами только при низких температурах¹³⁸. Напомним, что расчеты¹¹⁸ используют выражение для I в $1/S$ раз меньшее, чем полученное Френкелем. Более медленное достижение стационарного состояния на опыте может свидетельствовать либо о снижении коэффициента конденсации для малых зародышей, либо быть указанием на неизотермичность процесса.

Особого внимания заслуживают весьма обстоятельные и тщательно выполненные работы Касснера с сотр.^{110, 111, 140}, в которых скорость зародышеобразования была измерена как функция S для ряда температур при использовании различных инертных газов-носителей. Эти результаты не противоречат никаким из ранее полученных, но подтверждают все ранее сделанные выводы; при этом они охватывают гораздо более широкую область температур и пересыщений. Этими авторами были получены следующие важные выводы. При поддержании постоянного пересыщения после расширения скорость образования новых частиц не остается постоянной, а убывает, причем этот эффект усиливается при увеличении пересыщения. Это явление было объяснено присутствием в парах воды молекулярных ядер, концентрация которых пропорциональна концентрации пара. Кривая $I(S)$ имеет точку перегиба в области значений $I=10-100 \text{ см}^3$, причем перегиб лучше хорошо выражен при низких температурах. В целом экспериментальная кривая $I(S)$ пересекает рассчитанную по классической теории, так что теория предсказывает заниженную скорость нуклеации при малых пересыщениях и завышенную — при высоких. Впрочем, слишком большие значения I при малых S объясняются существенным вкладом гетерогенной конденсации на молекулярных ядрах конденсации. В тяжелых инертных газах-носителях I отчетливо больше, чем в легких.

Предположительным механизмом образования посторонних ядер Аллен и Касснер¹¹⁰ считали радиолиз паров воды под действием фона космического излучения. Вывод о гетерогенном характере конденсации при низких пересыщениях по всей вероятности следует распространить и на все остальные опыты по изучению конденсации воды в камерах Вильсона. Для объяснения различия результатов, полученных в аргоне и гелии, эти авторы высказали гипотезу об образовании клатратных соединений между этими газами и водой; предполагалось, что в случае аргона клатраты более стабильны. Несостоятельность этой гипотезы была показана Берком¹⁴², который также предложил возможные механизмы радиационного образования посторонних ядер и указал, что аргон, который должен участвовать в некоторых из реакций, ведущих к образованию таких ядер в качестве третьего тела, обеспечивает более высокое сечение трехтельных реакций, чем гелий, что объясняет различие кинетики конденсации в этих газах. Отметим также, что аргон способствует более быстрому отводу тепла от зародышей, чем гелий, как это следует из расчетов Льюка¹⁴³. Кларк и Ноксон¹⁴⁴ сообщили об образовании частиц размером до 10^{-4} см в гелии, содержащем ненасыщенный пар воды, под влиянием ионизирующего излучения. Это также свидетельствует в пользу гетерогенного характера конденсации при низких пересыщениях. Образование агрегатов состава $\text{Ar}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ было описано в¹⁴⁵, но при гораздо более низких температурах, чем в опытах Аллена и Касснера.

Для объяснения существования точки перегиба на кривой $I(S)$ Уайт и Касснер¹⁴⁶ выдвинули гипотезу о существовании двойного электрического слоя на поверхности водяных кластеров, обусловленного ориентацией диполей водяных молекул. Действительно, полученная ими зависимость $I(S)$, в которой используется выражение для ΔG , учитывающее вклад двойного электрического слоя, имеет точку перегиба, однако этот последний вклад в ΔG оценен лишь приблизительно.

Катц и Остермайер¹²⁰ и Катц¹²¹ изучали зависимость критического пересыщения от температуры в диффузационной камере для метанола, этианола, воды, гексана, октана, нонана и гептана. В использованной ими камере горячая пластина, с которой происходило испарение, находилась внизу камеры. Поэтому для того чтобы избежать перемешивания конвекционными токами, им пришлось компенсировать градиент температуры градиентом состава парогазовой смеси, использовав в качестве носителя легкий газ (H_2 , He или Ne) при пониженном давлении. Вследствие этого отношение концентраций пара и газа-носителя в их опытах было еще меньше, чем обычно в камерах Вильсона, что опасно с точки зрения неизотермичности процесса. Однако, поскольку в большинстве опытов использовались вещества с многоатомными молекулами, для которых разность теплоемкостей в конденсированной и паровой фазе относительно мала, это обстоятельство могло быть несущественным. Для органических веществ эти авторы получили очень хорошее согласие с классической теорией в форме Бекера — Деринга, для воды же, как и в камерах Вильсона, согласие наблюдалось лишь в узком диапазоне температур и со значительным разбросом.

Точные измерения критического пересыщения водяных паров в диффузационной камере были выполнены Рейссом и Хайстом для широкого диапазона температур¹⁴⁷. Полученные ими результаты имеют незначительный экспериментальный разброс и дают значения S_{kp} на 8% выше предсказываемых формулой Френкеля. В отличие от измерений в камере Вильсона в диффузационной камере природа газа-носителя не имеет значения. Это указывает на подлинно изотермический характер условий и на отсутствие посторонних ядер, образование которых протекает с участием молекул инертного газа.

Образование конденсированной фазы при сверхзвуковых течениях однокомпонентного пара, разумеется, не может быть описано на основе изотермической теории. Поэтому неудивительно, что подавляющее большинство результатов изучения конденсации водяного пара в соплах могут быть согласованы с расчетами на основе классической теории лишь после введения в них подгоночных параметров. При этом введение одного параметра, например коэффициента конденсации, меньшего единицы, недостаточно, чтобы получить правильную форму кривой статического давления. Поэтому используется обычно два или три параметра^{124, 148, 149, 150, 151}.

Вообще говоря, неизотермичность не единственный фактор, делающий сомнительным применение стационарных решений классической теории для описания конденсации в соплах. Большие пересыщения и малость критических зародышей заставляют отнести протекающие в соплах процессы к быстрому типу нуклеации. Введение поправки на нестационарность процесса в этих случаях равносильно подгонке коэффициента конденсации и поэтому не может само по себе улучшить согласие с расчетами.

В отличие от изложенных выше результатов в последних работах Уегенера с сотр.^{114, 152} по конденсации водяного пара получено非常好的 согласие с классической теорией для жидких зародышей с $\gamma=0,01$.

Можно напомнить, что в более ранних работах Уегенера^{153, 154} согласие получалось лишь при принятии более низких значений γ и допущения о кристаллической структуре зародышей.

Группа исследователей^{155, 156} изучала конденсацию паров H_2O , C_6H_6 , CCl_3H и $CFCl_3$, содержащихся с парциальным давлением 10^{-2} — 10^{-4} мм в воздухе, истекающем через сопло Лаваля. При малых пересыщениях скорость конденсации воды удовлетворительно предсказывалась на основе классической теории с $\gamma=0,01$, а конденсация органических жидкостей протекала существенно быстрее, чем можно было ожидать на основании расчетов с $\gamma=1$. Возможно, что в этих опытах сказывалось присутствие примесей, скорее всего воды. Эти же авторы¹⁵⁶ установили, что вода в количестве $1 \cdot 10^{-3}\%$ резко ускоряет конденсацию аммиака. Это объясняется тем, что бинарная нуклеация протекает быстрее.

Большой интерес представляет явление нестационарных скачков конденсации в соплах Лаваля, подробно изученное Дейчем с сотр.¹⁵⁷ и теоретически объясненное в¹⁵⁸ и более полно в¹⁵⁹. Оно заключается в том, что скачок уплотнения, предшествующий скачку конденсации, смещается вверх по течению в дозвуковую зону, вследствие чего скачок конденсации смещается вниз по потоку, пока влияние скачка уплотнения на параметры течения не станет пренебрежимо малым и скачки не возникнут снова на прежних местах.

Частота колебаний положений скачка конденсации достигает 1 кгц. Это явление ярко иллюстрирует неизотермический характер конденсации в соплах. Своеобразным вариантом конденсации при адиабатическом охлаждении является предсказанная Дейчем и Филипповым¹⁵⁹ и экспериментально исследованная Дейчем с сотр.¹⁶⁰ конденсация при вихревом возмущении дозвукового однокомпонентного потока, пересыщение в котором значительно ниже критического.

Значительное количество работ с соплами Лаваля посвящено изучению конденсации при наличии двух конденсирующихся компонентов. Правда, термодинамические свойства двух компонентов часто были настолько различными, что началу конденсации более летучего компонента предшествовало образование крупных капель менее летучего. Как следствие, полученные данные скорее относятся к гетерогенной конденсации, чем к бинарной гомогенной нуклеации. Описано ускорение конденсации ртути при введении паров рубидия и азота и при добавлении аргона¹⁶¹. Необходимость использования повышенных значений σ для приведения расчетов в согласие с экспериментом породило гипотезы^{42—66} о строении водных кластеров, которые действительно должны были бы обладать поверхностным напряжением, большим σ_0 . На наш взгляд, расхождение теории с экспериментом имеет другие объяснения: неизотермичность, неравновесность, снижение $\gamma(g)$ для малых зародышей, немонотонность зависимости свободной энергии образования зародышей от их размера.

Опыты¹³⁴ по конденсации паров воды при турбулентном смещении разнотемпературных потоков дали результат, аналогичный данным других методов: при малых пересыщениях скорость зародышеобразования больше теоретической, при больших — меньше. Та же картина наблюдалась для паров дигидрофталата.

Изучение нуклеации быстрого типа еще более сложно, чем медленного, поскольку в этом случае за относительно коротким периодом зародышеобразования следует коагуляция, начинающаяся, когда размер даже самых крупных частиц конденсированной фазы не превышает 100 молекул¹³. В силу свойства коагулирующих систем «забывать»

о своем начальном состоянии, трудно сделать какие-либо количественные выводы о процессе нуклеации. От теории в таком случае требуется лишь разумная оценка запаздывания ранних стадий агломерации молекул пара по сравнению с системами, в которых протекает лавинная конденсация со 100%-ной эффективностью столкновений.

Некоторое представление о характере быстрой нуклеации удалось получить в результате проведения работ по конденсации сильно разбавленных паров неорганических веществ и выяснения механизма образования нескоагулированных высокодисперсных аэрозолей¹⁶²⁻¹⁶⁴. Хорошо известно, что при обдувании потоком газа поверхности нагретых металлов, а также их окислов и солей можно получить высокодисперсные аэрозоли с низкими счетными концентрациями. Расчет показывает, что размер критического зародыша в таких случаях очень мал; скорее всего критическим зародышем является димер, конденсация представляет собой типичный пример второго типа нуклеации. Получающийся аэрозоль должен быть коагуляционного происхождения, т. е. при малых временах жизни конденсирующейся системы иметь высокую счетную концентрацию и большой разброс по размерам. Тот факт, что на опыте можно наблюдать относительно монодисперсные аэрозоли с низкой счетной концентрацией, можно объяснить лишь гетерогенным происхождением частиц. Встает вопрос, почему же в этих опытах не наблюдается гомогенно образованных частиц? Единственно возможное объяснение — зависимость эффективности столкновений молекул пара с кластерами от размера последних; об этой зависимости говорилось в главе IV. Результаты машинных экспериментов по моделированию агломерации пара при наличии такой зависимости показали, что инкубационный период образования гомогенных частиц может оказаться достаточно большим, чтобы пар успел сконденсироваться на стенках раньше, чем появятся частицы, образующиеся за счет гомогенной конденсации. Поскольку длительность инкубационного периода уменьшается с ростом исходной концентрации пара, в некоторых случаях можно ожидать, что образование частиц за счет конденсации все же успеет произойти, но их размеры будут существенно меньше по сравнению с частицами, образовавшимися за счет гетерогенной конденсации на примесных ядрах.

Это предсказание было подтверждено экспериментально^{16, 163} для паров Ag, NaCl и AgI. Интересно, что разница размеров гомогенно и гетерогенно образованных частиц была достаточно велика как при агломерации одноатомных, так и двухатомных молекул, т. е. образование димера двухатомных молекул также требует участия третьего тела. По-видимому, возможность диссипации избытка кинетической энергии на внутренней степени свободы двухатомной молекулы несущественна.

То обстоятельство, что образование и рост самых маленьких кластеров возможны лишь благодаря тройным соударениям, дает объяснение зависимости дисперсности частиц от условий эксперимента. При диффузии паров металлов через разреженные инертные газы^{16, 131, 165} уменьшение размера частиц при уменьшении давления газа можно объяснить тем, что тройные столкновения становятся реже и достигаются более ранние стадии агломерации. Аналогично объясняется увеличение дисперсности при замене аргона гелием — последний менее эффективен в качестве третьего тела, что также замедляет процесс агломерации. То, что с некоторого момента дальнейшее понижение давления газа не дает эффекта, можно отнести за счет слияния мелких частиц после осаждения их на стенки.

Пониманию хода ранних стадий агрегации молекул в значительной степени способствовали опыты в молекулярных пучках высокой интенсивности. Милн, Вандегрифт и Грин¹⁶⁶, сопоставляя результаты машинных экспериментов, моделирующих кинетику димеризации в тонкой сверхзвуковой струе аргона, с результатами измерения концентраций димеров, нашли, что константа трехтельной реакции при достаточно низких температурах близка по порядку величины к вычисленной для сечения тройного столкновения твердых сфер. Однако наличие сильной зависимости константы от температуры говорит о том, что не всякое тройное столкновение приводит к образованию димера. Константа диссоциации димеров в этой работе оценивалась методом Стогрина и Гиршфельдера³⁰. Голомб с соавт.¹⁶⁷ для константы трехтельной димеризации аргона нашли выражение $K_3 = 3 \cdot 10^{-33} T^{1/2}$. Концентрации димеров были в 2—4 раза меньше равновесных, рассчитанных по Стогрину и Гиршфельдеру.

Близкие к рассчитанным по этому методу значения концентрации димера Ar наблюдал Милн¹⁶⁸. Добавление N₂ и Ar в струю CO₂ оказывает противоположное влияние на кинетику образования кластеров. Милн объяснил это тем, что понижение температуры при истечении в вакуум азота происходит медленнее, чем при истечении аргона, поэтому димеры Ar более эффективны в качестве третьих тел при соударениях молекул CO₂. Добавки многоатомных молекул в пучок аргона сильно снижали скорость образования димеров. Обнаружено образование кластеров смешанного состава Ar_x(H₂O) и Ar(H₂O)_x. Хенкес¹¹⁹, анализируя масс-спектрометрически продукты конденсации пара углерода, установил, что концентрации кластеров немонотонно убывают с увеличением их размера. Вероятно, это можно объяснить немонотонным изменением свободной энергии образования кластеров с их размером.

Хагена и Оберт¹⁷⁰, изучая конденсацию Ne, Ar, Xe, Kr, N₂ и CO₂ в сверхзвуковой струе, нашли, что в этих процессах соблюдается подобие. В частности, при изменении давления перед соплом средний размер кластеров в образующейся конденсированной системе остается постоянным, если одновременно с давлением по закону $p_0 T_0^{\gamma(1-\gamma)} = \text{const}$ (где γ — показатель адиабаты) изменяется температура в сопле. Точно также при изменении диаметра сопла размер частиц конденсированной фазы остается постоянным, если выполняется условие $p_0 d^q = \text{const}$, где показатель степени q имеет значение 0,8 для Ar и 0/6 для CO₂.

Авторы¹⁷¹ установили, что образование димера в молекулярных пучках CO₂ протекает лишь за счет тройных столкновений. Зависимость концентраций кластеров большого размера, начиная с тримера, от давления в источнике и диаметра сопла показывает, что они могут образоваться за счет соединения одиночных молекул с меньшими кластерами без участия третьих тел. Эффективность столкновений мономера с (CO₂)_x, $x=2-4$, составляет около 0,03¹⁷².

Интересно сообщение Хилла и Уитфилда¹⁷³ о наблюдении хемолюминесценции при конденсации NO. Это явление истолковано как следствие окисления молекулы NO, входящей в состав кластера, до NO₂ и отщепления ее в возбужденном состоянии с последующим испусканием фотона. Выход фотонов составляет 0,1 от числа столкновений (NO)_x + O₂. На наш взгляд, это явление свидетельствует о том, что возбуждение отдельной молекулы, входящей в кластер, не приводит к его разрушению; оно заслуживает интереса с точки зрения возможности распада кластеров при ионизации в источниках масс-спектрометров, обыч-

но использующихся для извлечения молекулярных пучков. Бекер с сотр.¹⁷⁴ изучали отражение кластеров N_2 от поверхности нержавеющей стали. При отражении не наблюдалась диссоциация кластеров и интенсивность пучка почти не зависела от температуры поверхности, т. е. кластеры не воспринимали энергию при соударениях. Отраженный пучок сильно суживался при отражении, поскольку кластеры сохраняли постоянной лишь компоненту скорости, параллельную поверхности стали.

Углы падения кластеров на поверхность лежали в пределах $50-75^\circ$, а углы отражения — в пределах $85-90^\circ$ к нормали к поверхности. Эти наблюдения проливают несколько неожиданный свет на характер процессов переноса энергии в кластерах.

Изучение образования аэрозоля свинца при разложении в ударной трубке паров тетраметилсвинца при $920-960^\circ\text{K}$ позволило Грехему и Гомеру¹⁷⁷ сделать вывод о том, что коагуляция является основным фактором, определяющим эволюцию распределения частиц по размерам в этом случае. Эти авторы смогли определить константы коагуляции аэрозоля и показали, что уменьшение концентрации частиц во времени подчиняется закону $t^{-6/5}$, что указывает на установление самосохраняющегося режима коагуляции.

Баршдорф¹⁷⁵ изучал конденсацию паров воды в ударной трубке в присутствии различных газов-носителей. Он нашел, что при массовой доле пара 0,1 классическая теория занижает скорость нуклеации в зависимости от природы газа-носителя в $30-1000$ раз. При большем влагосодержании I становится меньше расчетного, и для чистого пара теория завышает I в $10-100$ раз. Конденсация паров хлороформа и фреонов в ударной трубке протекала намного быстрее, чем по классической теории.

Классическая теория, основанная на использовании значения поверхностного натяжения, хорошо описывает изотермическую конденсацию паров некоторых веществ: спиртов, *n*-алканов, сложных эфиров ряда кислот. Теория предсказывает заниженную скорость нуклеации, однако расхождение между теорией и экспериментом может быть устранено, если использовать значения поверхностного натяжения, найденные из уравнения состояния пара методом Бэнда³⁶. В случае воды, серной кислоты и некоторых других соединений теория предсказывает заниженную скорость нуклеации при низких пересыщениях и завышенную при высоких; удовлетворительного объяснения этому расхождению пока не дано. Тем не менее процесс конденсации воды изучен в очень широком диапазоне условий, в том числе в неизотермических условиях при истечении водяного пара через сопла в различных режимах. Это дает возможность использовать формальные выражения для скорости нуклеации с эмпирическими поправками для инженерных расчетов.

Что касается нуклеации быстрого типа, то при достаточно большой длительности жизни рассматриваемой конденсирующейся системы t , а именно при $t > \theta^* \gg \theta$, расчет дисперсности и концентрации конденсированной фазы легко осуществим с помощью известных решений коагуляционных уравнений, причем необходимость в определении энергии связи малых кластеров и в детальной информации о характере элементарных актов конденсации отпадает. Результаты работ авторов в этом направлении позволяют оценить величины θ^* и θ , а также сделать вывод, что θ^* никогда не превышает $\sim 10^4$. При $t < \theta^*$ описание быстрой конденсации требует упоминающейся информации, которая успешно накапливается в ходе работ с использованием молекулярных пучков.

Неудовлетворительным остается положение с теорией неизотермической нуклеации. В большинстве реальных случаев конденсация проекает в многокомпонентных системах. Рассмотрение метастабильного состояния многокомпонентной системы пока что выполнено лишь в самом общем виде³². Практических успехов в описании нуклеации в многокомпонентных системах со времен старых работ Рейса^{176, 177} не достигнуто.

Экспериментально нуклеация в бинарных смесях изучена слабо, а в многокомпонентных системах не исследована вовсе. Крайне желательно создание экспериментальных методов непосредственного исследования свойств малых кластеров и элементарных актов в процессе конденсации. Единственная методика, используемая для последней цели,— молекулярные пучки высокой интенсивности — имеет дело с молекулами, состояние которых далеко от равновесного.

Большие трудности существуют в отношении изучения химической конденсации, когда дисперсные частицы возникают вследствие химической реакции в газовой фазе. Пока что идет накопление качественных и полукачественных сведений о роли различных факторов в этих сложных процессах. Наибольший прогресс достигнут при рассмотрении процессов образования сажи¹⁷⁸, а также фотохимического смога¹⁷⁹. Теоретическому изучению химической конденсации в других системах, особенно в упрощенных модельных случаях, до сих пор уделяется недостаточное внимание.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kac, G. Uhlenbeck, P. Hemmer, J. Math. Phys., 4, 216 (1963).
2. R. Gerlach, J. Chem. Phys., 51, 2196 (1969).
3. G. White, Там же, 50, 4672 (1969).
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1946, гл. 7..
5. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 545 (1942).
6. R. Becker, W. Döring, Ann. Phys., 24, 719 (1935).
7. A. Barnard, Proc. Roy. Soc., A220, 132 (1953).
8. В. А. Петровский, А. Г. Амелин, Коллоидн. ж., 31, 276 (1969).
9. J. McDonald, Am. J. Phys., 30, 870 (1962).
10. F. Farley, Proc. Roy. Soc., 212, 530 (1952).
11. Б. В. Дерягин, ДАН, 113, 1096 (1970).
12. Б. В. Дерягин, ЖЭТХ, 10, 279 (1973).
13. А. Г. Сутугин, Н. А. Фукс, Прикл. мех. и техн. физика, 3, 567 (1968).
14. А. Г. Сутугин, Н. А. Фукс, Колл. ж., 32, 255 (1970).
15. A. Sutugin, A. Lushnikov, J. Aerosol. Sci., 4, 295 (1973).
16. А. Г. Сутугин, А. Н. Гримберг, Теплофизика высоких температур, 13, 872 (1973).
17. K. Lai, J. Pich, S. Friedlander, G. Hidy, J. Coll. Interface Sci., 39, 395 (1972).
18. A. Lushnikov, J. Coll. Interface Sci., 45, 549 (1973).
19. А. Г. Сутугин, А. А. Лушников, Теор. осн. хим. технол., 9, 372 (1975).
20. J. Lothe, J. Pound, J. Chem. Phys., 36, 2080 (1962).
21. J. Lothe, G. Pound, Там же, 45, 630 (1966).
22. J. Lothe, G. Pound, Там же, 48, 1849 (1968).
23. F. Abraham, Там же, 48, 738 (1968).
24. K. Nishioka, G. Pound, Am. J. Phys., 38, 1211 (1970).
25. K. Oriani, B. Sundquist, J. Chem. Phys., 38, 2082 (1963).
26. F. Abraham, G. Pound, Там же, 48, 732 (1968).
27. H. Reiss, J. Katz, Там же, 46, 2496 (1967).
28. H. Reiss, J. Katz, E. Cohen, Там же, 48, 5553 (1968).
29. H. Reiss, J. Stat. Phys., 2, 83 (1970).
30. J. Lin, J. Chem. Phys., 48, 4129 (1968).
31. F. Stillinger, Там же, 48, 1530 (1968).
32. A. Rusanov, F. Kuni, Phys. Letters, 29A, 337 (1969).
33. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, ДАН, 185, 386 (1969).
34. J.-Y. Parlange, J. Chem. Phys., 48, 776 (1968).
35. G. Brown, Unified Theory of Nuclear Models, North Holland Ed. comp., Amsterdam, 1965, p. 111.
36. W. Band, J. Chem. Phys., 7, 324 (1939).

37. T. Tseng, S. Feng, C. Cheng, W. Band, Там же, 8, 20 (1940).
38. А. Г. Башкиров, А. Г. Сутугин, ЖФХ, 56, 160 (1972).
39. А. Г. Башкиров, А. Н. Зубарев, Теор. матем. физика, 1, 407 (1969).
40. A. Dunning, in Nucleation ed. A. Zettlemoyer, Marcel Dekker. Inc., N. Y., 1969, p. 7.
41. A. Sutugin, Phys. Letters, 29A, 233 (1969).
42. F. Abraham, J. Appl. Phys., 39, 3287 (1967).
43. F. Abraham, J. Chem. Phys., 52, 1624 (1970).
44. F. Abraham, Там же, 55, 1587 (1971).
45. F. Abraham, Там же, 52, 1624 (1970).
46. F. Abraham, J. Crystal. Growth, 2, 165 (1968).
47. F. Abraham, Appl. Phys. Lett., 13, 208 (1968).
48. M. Okuyama, T. Zung, J. Chem. Phys., 46, 1580 (1967).
49. A. Sutugin, J. Stat. Phys., 3, 216 (1971).
50. А. Г. Сутугин, Усп. химии, 38, 166 (1966).
51. J. Cahn, J. Hilliard, J. Chem. Phys., 31, 688 (1959).
52. K. Sarkies, N. Frankel, Там же, 54, 433 (1971).
53. E. Hart, Phys. Rev., 113, 412 (1954).
54. E. Hart, J. Chem. Phys., 39, 3075 (1963).
55. F. Stillinger, Там же, 37, 1 (1969).
56. F. Stillinger, J. Chem. Phys., 47, 2513 (1967).
57. F. Stillinger, M. Cotter, Там же, 55, 3444 (1971).
58. W. Strickfaden, L. de Sobrino, Can. J. Phys., 48, 2507 (1970).
59. B. Mason, Disc. Faraday Soc., 30, 132 (1960).
60. B. Dufour, S. Defay, Publs Inst. Roy. meteorol. Belg., 1960B, № 12, 12.
61. S. Reed, J. Chem. Phys., 20, 208 (1952).
62. R. Andres, in Nucleation, ed. by A. Zettlemoyer, Marcel Dekker Inc., N. Y., 1969, p. 69.
63. J. Burton, J. Chem. Phys., 52, 345 (1970).
64. J. Burton, Chem. Phys. Letters, 3, 594 (1969).
65. J. Burton, Surf. Sci., 26, 1 (1971).
66. D. McGinty, J. Chem. Phys., 55, 580 (1971).
67. F. Abraham, Y. Dave, Там же, 55, 1587 (1971).
68. F. Abraham, Y. Dave, Chem. Phys. Letters, 8, 351 (1971).
69. J. Dave, F. Abraham, Surf. Sci., 26, 557 (1971).
70. J. Burton, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 69, 540 (1973).
71. A. Bonissent, B. Mataftschiev, J. Chem. Phys., 58, 3727 (1973).
72. J. Burton, Nature, 229, 335 (1971).
73. M. Hoare, P. Pal, Там же, 230, 5 (1971).
74. M. Hoare, P. Pal, Там же, 20, 161 (1971).
75. M. Hoare, P. Pal, Там же, 236, 35 (1972).
76. М. Я. Ген, Ю. И. Петров, Усп. химии, 38, 828 (1969).
77. R. Baetzold, J. Chem. Phys., 55, 4355 (1971).
78. R. Baetzold, Там же, 55, 4363 (1971).
79. D. Hankins, J. Moskowitz, F. Stillinger, Там же, 53, 4545 (1972).
80. J. Del Ben, J. Pople, Там же, 52, 4858 (1970).
81. A. Narte, M. Dauxford, A. Levy, Disc. Faraday Soc., 37, 43 (1967).
82. T. Lenz, H. Scheraga, J. Chem. Phys., 58, 5296 (1973).
83. T. Dyke, J. Huenter, Там же, 57, 5012 (1972).
84. P. Plumer, B. Hale, Там же, 55, 4329 (1972).
85. A. Hagler, H. Scheraga, G. Nemethy, Там же, 76, 3226 (1972).
86. A. Ziabiki, Там же, 48, 4368 (1968).
87. В. К. Семенченко, В. И. Петровский, Кристаллизация и фазовые превращения, «Наука и техника», М., 1971, стр. 54.
88. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Металлургиздат, М., 1957.
89. E. Buluggiu, C. Foglia, Chem. Phys. Letters, 1, 82 (1967).
90. D. Stogrin, J. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 31, 1531 (1959).
91. J. Yates, G. Santri, Rarefield Gas Dynamics, 6th Symp., Acad. Press, N. Y.—London, 1969, p. 1430.
92. W. Courtney, J. Chem. Phys., 36, 2001 (1962).
93. F. Collins, Z. Electrochem., 59, 404 (1955).
94. H. Frisch, J. Chem. Phys., 27, 90 (1957).
95. R. Andres, M. Boudart, Там же, 42, 2507 (1965).
96. S. Chakraverty, Surf. Sci., 4, 205 (1966).
97. F. Abraham, J. Chem. Phys., 51, 1632 (1969).
98. H. Frisch, C. Carlier, J. Chem. Phys., 54, 4326 (1971).
99. F. Abraham, Там же, 54, 3874 (1971).
100. Ю. П. Раизер, ЖЭТФ, 37, 1741 (1959).

101. А. Г. Сутугин, ЖФХ, 54, 2396 (1970).
102. E. Martense, H. Eyring, J. Phys. Chem., 64, 846 (1960).
103. E. Salpeter, J. Chem. Phys., 58, 4331 (1973).
104. J. Feder, K. Russel, J. Lothe, G. Pound, Adv. in Phys., 15, 111 (1966).
105. А. Г. Башкиров, М. В. Новиков, Теор. матем. физика, 3, 386 (1971).
106. Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», М., 1971.
107. J. Katz, J. Chet. Phys., 52, 4733 (1970).
108. O. Haga, Rarefield Gas Dynamics, 6th Symp., Acad. Press, N. Y.—London, 1969, p. 1465.
109. А. Г. Блох, С. М. Базаров, С. В. Варварин, Инж.-физ. ж., 18, 407 (1970).
110. E. Allard, J. Kassner, J. Chem. Phys., 42, 1401 (1965).
111. E. Allen, J. Kassner, J. Coll. Interface Sci., 30, 81 (1969).
112. D. Stahorska, Acta Phys. Polonica, 15, 5 (1956).
113. L. Lund, J. Rivers, J. Chem. Phys., 45, 4613 (1966).
114. G. Stein, Там же, 51, 938 (1969).
115. J. Clumpner, Там же, 55, 5042 (1972).
116. B. Schuster, W. Good, Там же, 44, 3132 (1966).
117. Н. Н. Тунецкий, ЖФХ, 15, 1061 (1941).
118. W. Courtney, J. Chem. Phys., 36, 2018 (1962).
119. A. Langsdorf, Rev. Sci. Instr., 10, 91 (1939).
120. J. Katz, B. Ostermeyer, J. Chem. Phys., 47, 478 (1967).
121. J. Katz, Там же, 52, 4733 (1970).
122. Г. А. Салтанов, Сверхзвуковые двухфазные течения, «Вышнейшая школа», Минск, 1972, гл. 3.
123. K. Oswatitsch, Z. angew. Math. Mech., 22, 1 (1942).
124. F. Baktar, B. Campbell, Proc. Inst. Mech. Engrs., 185, 345 (1970).
125. P. Hill, H. Wittig, E. Demetry, J. Heat and Mass Transfer, 85, 303 (1963).
126. М. В. Буйков, В. В. Баханов, Коллоидн. ж., 29, 797 (1969).
127. A. Kantrowitz, J. Grey, Rev. Sci. Instr., 22, 328 (1951).
128. H. Burghoff, J. Gspann, Z. Naturforsch., 22a, 684 (1967).
129. G. Skinner, J. Moizis, Phys. Fluids, 8, 452 (1965).
130. J. Scott, Entropia, 1969, № 30, 1.
131. J. Turkevich, Fundamental Phenomenological Material Science, Plenum Press, N. Y., 1966, v. 3.
132. А. А. Лушников, А. Г. Сутугин, Теор. основы хим. технол., 8, 608 (1974).
133. J. Rosinski, R. Snow, J. Meteorol., 18, 736 (1961).
134. A. Amelin, G. Vishnepolskaya, M. Belyakov, J. Aerosol. Sci., 2, 93 (1971).
135. Е. Н. Рыбин, Тр. научн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Изд-во ЛТИ, Л., 1972, стр. 38.
136. P. Wegener, G. Lundquist, J. Appl. Phys., 22, 233 (1951).
137. S. Graham, J. Homer, Proc. Roy. Soc., 327, 61 (1972).
138. W. Courtney, J. Chem. Phys., 38, 1448 (1963).
139. R. N. Kortzeborn, F. Abraham, J. Chem. Phys., 58, 1529 (1973).
140. J. Allen, J. Kassner, Proc. Int. Conf. Weather Modification, Melbourne, 1973, Oxford Univ. Press, Oxford, 1974, p. 228.
141. L. Lund, J. Rivers, J. Chem. Phys., 45, 4613 (1966).
142. R. Burke, J. Coll. Interface Sci., 22, 214 (1966).
143. K. Luke, Там же, 38, 661 (1972).
144. D. Clark, J. Moxon, Science, 174, 941 (1971).
145. R. Lezenby, E. Robbins, P. Trevalion, Proc. Roy. Soc., 280, 109 (1964).
146. D. White, J. Kassner, J. Coll. Interface Sci., 39, 59 (1972).
147. H. Reist, G. Heist, J. Chem. Phys., 59, 665 (1973).
148. А. А. Куршаков, Г. А. Салтанов, Р. А. Ткаленко, ПМТФ, 5, 177 (1971).
149. R. Crane, H. Moore, R. Newton, Proc. Inst. Mach. Engrs., 185, 345 (1970).
150. D. Barschdorff, Proc. 3rd Int. Conf. Rain Erosion and Allied Phen., Farnborough, 1970, Univ. Essex Press, Farnborough, 1971, p. 156.
151. G. Gyarmathy, VDI Forschungsheft, Dusseldorf, I, 1 (1965).
152. P. Wegener, G. Stein, J. Chem. Phys., 46, 3685 (1967).
153. P. Wegener, L. Pouring, Phys. Fluids, 7, 348 (1965).
154. P. Wegener, S. Reed, J. Appl. Phys., 22, 1077 (1951).
155. H. Jaeger, E. Wilson, P. Hill, K. Russel, J. Chem. Phys., 51, 5381 (1965).
156. D. Dawson, E. Wilson, P. Hill, K. Russel, Там же, 51, 5389 (1965).
157. М. Е. Дейч, В. Ф. Степанчук, Г. А. Салтанов, Г. А. Филиппов, Г. В. Циклаури, Изв. АН СССР, сер. Энергетика и транспорт, 47, 214 (1972).
158. Д. В. Баршдорф, Г. А. Филиппов, Там же, 43, 252 (1970).
159. G. Saltanov, Proc. 3rd Conf. Steam Turbines Great Output, Gdansk, 1974, Publ. Inst. Fluid Flow Machines Polish. Acad. Sci., Gdansk, Appendix 2, 1974, p. 3.
160. М. Е. Дейч, Г. А. Филиппов, Г. А. Салтанов, А. Д. Ляухин, Изв. АН СССР, сер. Энергетика и транспорт, 47, 108 (1972).

-
161. С. Меррит, Р. Уэзерстоун, Ракетная техн. и космонавт, 5, 190 (1967).
 162. А. Сутугин, Е. Колзев, Н. Фукс, J. Aerosol Sci., 2, 371 (1972).
 163. А. Г. Сутугин, Н. А. Фукс, в сб. Межфазная граница жидкость — газ, Изд-во ЛГУ, 1972, стр. 163.
 164. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Высокодисперсные аэрозоли, Итоги науки, изд-во ВИНИТИ, М., 1969, стр. 17.
 165. N. Wada, Japan J. Appl. Phys., 6, 553 (1967).
 166. T. Miln, A. Vandergift, F. Greene, J. Chem. Phys., 52, 1553 (1970).
 167. D. Colomb, R. Good, K. Brown, Там же, 52, 1545 (1970).
 168. F. Milne, Там же, 47, 4093 (1967).
 169. B. Henkes, Z. Naturforsch., 15a, 532 (1960).
 170. O. Hagen, W. Obert, J. Chem. Phys., 56, 1793 (1972).
 171. W. Dorfeld, J. Hudson, Там же, 59, 1253 (1973).
 172. W. Dorfeld, J. Hudson, Там же, 59, 1261 (1973).
 173. D. Hill, D. Whitfield, Rarefoeld Gas Dynamics, 6th Symp., Acad. Press, N. Y.—London, 1969, p. 1449.
 174. E. Becker, R. Klingelhofer, H. Hayer, Там же, 1969, p. 1349.
 175. F. Barschdorf, cit. in W. Dunning, Disc. Faraday Soc., 43, (1973), Discussion Remarks.
 176. H. Reiss, J. Chem. Phys., 18, 840 (1950).
 177. H. Reiss, Там же, 21, 1321 (1953).
 178. P. Tesner, Disc. Faraday Soc., 43, 129 (1973).
 179. Photochem. Smog and Ozone React., Two Symp., Los Angeles, Calif., 1971, Washington, D. C., 1972.

Научно-исследовательский
физико-химический ин-т
им. Л. Я. Каравова,
Москва
