

Нуклеация: теория и эксперимент

М.П.Анисимов

*Лаборатория аэрозольной нуклеации Института катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
650065 Кемерово, Московский просп., 41А, факс (383)234–3056*

Рассмотрены различные теоретические и экспериментальные методы изучения нуклеации. Поскольку теоретические методы имеют ряд ограничений фундаментального характера, недостающую информацию получают в экспериментальных исследованиях. Показано, что теория нуклеации находится в начале нового этапа развития, который будет, по существу, полуэмпирическим. Описан полуэмпирический способ построения поверхностей скорости нуклеации. Использование диаграмм фазовых равновесий позволяет определить топологию таких поверхностей в пределе нулевой скорости нуклеации. Это открывает возможности для пересмотра некоторых приближений, применяемых при проведении экспериментов, и некоторых аксиоматических утверждений классической теории нуклеации. Приведены примеры практического применения нуклеации, существенные для развития современных технологий.

Библиография — 396 ссылок.

Оглавление

I. Введение	664
II. Теория нуклеации	666
III. Экспериментальные методы исследования нуклеации	674
IV. Избыточная энергия кластеров. Эксперимент	686
V. Полуэмпирические методы построения поверхностей скорости нуклеации	692
VI. Нуклеация в бинарной системе	695
VII. Применение нуклеации в научных исследованиях и в некоторых технологических процессах	699

I. Введение

В последние 20 лет растет число работ, посвященных проблемам нуклеации. Эти проблемы касаются многих дисциплин и огромного числа систем, в которых возможны фазовые переходы первого рода. Существующие в настоящее время теории нуклеации условно подразделяют на так называемые «теории от первопотенциала» и феноменологические. Авторы, придерживающиеся первого направления, для упрощения задачи нахождения скорости нуклеации прибегают к усреднению флуктуаций нуклеирующей среды, чтобы найти условия, при которых «усредненный» кластер развивается в каплю.¹ Для решения кинетической проблемы роста кластеров обращаются к принципу детального равновесия. При этом равновесное распределение должно быть задано таким образом, чтобы усредненные кластеры могли в определенной степени имитировать неравновесные кластеры.¹

Обычно способ описания нуклеации с некоторым опозданием следует за развитием приближенных методов в теории

многих тел (см., например,²). Одним из не прямых способов учета неравновесности макроскопической системы является использование теории линейной реакции, основанной на том, что эффекты, вызванные, например, термическими возмущениями, выражают через механические возмущения. В других методах используют теорию стохастических процессов и уравнение Фоккера–Планка или гипотезу Онзагера, согласно которой затухание флуктуаций происходит по тому же закону, что и изменение соответствующих макроскопических переменных. Существуют методы, основанные на использовании локально-равновесного распределения (т.е. на представлении о том, что при не слишком сильном отклонении от равновесия в малых объемах устанавливается распределение, близкое к равновесному) в качестве начального условия для выполнения уравнения Лиувилля. Широко применяются методы статистических ансамблей Гиббса для неравновесных систем (например, метод неравновесного статистического оператора Зубарева, в основе которого лежит построение локальных интегралов движения), а также метод, учитывающий влияние термостатирования путем рассмотрения непотенциальных сил.

В последнее время достигнуты определенные успехи в исследовании неравновесных процессов в плотных многочастичных системах. Так, выведено уравнение Власова для многочастичной системы, в котором фигурирует поле $U(r)$, зависящее от природы частиц

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{grad}_r f + \mathbf{a} \operatorname{grad}_r f = 0.$$

М.П.Анисимов. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией аэрозольной нуклеации ИК СО РАН.

E-mail: anisimovmp@mail.ru

Область научных интересов: термодинамика, фазовые переходы, физическая химия растворов, релаксация метастабильных состояний, газовые гидраты.

Дата поступления 5 августа 2002 г.

Здесь f — функция распределения одночастичных состояний в фазовом пространстве координат (r) и скоростей (v), $a = -\text{grad}_r U(r)/m$ (m — масса частицы). В монографии³ это уравнение рассмотрено как частный случай более общего уравнения Власова–Юлинга–Уленбека, в котором учтено образование связанных состояний. Уравнение Власова является результатом усреднения обобщенного уравнения в низшем приближении, когда энергия квазичастиц вычисляется в приближении самосогласованного поля Хартри–Фока и столкновениями можно пренебречь. Сам Власов вывел данное уравнение, приняв, что частицы не локализованы и их свойства определяют состояние системы. Таким образом, это позволяет снять проблему усреднения поля.

Доказательством того, что полученное выражение не вытекает из уравнений Хартри–Фока или Лиувилля, Власов посчитал наличие свойства ветвления решений, в то время как уравнения классической статистики и квантовой механики не дают возможности описать ни процесс образования кристалла, ни кристаллическую структуру. Тем самым проблема учета коллективных взаимодействий в системе многих частиц заменяется проблемой нахождения потенциала взаимодействия нелокализованных частиц, включая его функциональную зависимость от характеристик макроскопического состояния системы (например, от температуры при рассмотрении процесса кристаллизации). Другими словами, для описания физических систем вводят упрощающие предположения, которые позволяют получать результаты, соответствующие экспериментальным данным. Это достигается благодаря тому, что во многих случаях описание может быть выполнено в приближении системы невзаимодействующих частиц, находящихся в потенциальном поле.² К методам, использующим такое приближение, прежде всего можно отнести методы эффективного (самосогласованного) поля. Идея состоит в том, что вводится некое упрощение, согласно которому движение заданной частицы можно рассматривать как движение в потенциальном поле, зависящее только от координаты данной частицы и не зависящее от координат других частиц. Когда свойства всех частиц в этом эффективном поле известны, можно вычислить предполагаемый потенциал. Если при этом согласия с ожидаемым результатом не достигается, эффективное поле можно «поправлять» до тех пор, пока такой результат не будет получен.

В приближении, которое используют в классической теории нуклеации, кластер рассматривают как малую жидкую каплю с однородной плотностью, равной плотности макроскопической жидкости; капля имеет резкую границу раздела с окружающей метастабильной фазой. С помощью такой модели можно рассчитать свободную энергию для реальных систем с учетом поступательных степеней свободы кластера.⁴ В каплевой модели представлена только часть возможных конфигураций кластера, состоящего из определенного числа молекул, и нет гарантии, что именно одна из этих конфигураций играет решающую роль в динамическом процессе.¹

Рассматриваемые кластеры можно подразделить на два вида: стабильные кластеры, конфигурация которых определяется их собственной структурой, и кластеры, выбор структур которых зависит от результатов, получаемых в рамках той или иной теории (например, теории функционала плотности). Первый вид кластеров отвечает приближению невзаимодействующих частиц, второй — приближению взаимодействующих частиц, которое близко к приближению самосогласованного поля. Отметим, что задавая априори вид кластера (а не устанавливая его путем рассмотрения межмолекулярных взаимодействий), мы фактически переводим аналитические теории в разряд феноменологических.¹

Наилучшие результаты, количественно или полуколичественно согласующиеся с экспериментальными данными,

дают модели, в основе которых лежит классическая теория нуклеации. По сути такие модели являются скорее феноменологическими, чем молекулярными.¹ Основы классической теории нуклеации заложены Д.Гиббсом. В 1940–1950-х годах после работ Зельдовича⁵ и Френкеля⁶ эта теория приобрела современный вид.

В последнее время появилось множество работ, посвященных развитию молекулярных теорий нуклеации, авторы которых не всегда достаточно обоснованно используют те или иные соотношения статистической механики применительно к нуклеации.^{2,3} Термодинамический же подход к описанию нуклеации по существу свелся к добавлению дополнительных членов в выражения для работы образования критических зародышей новой фазы. Например, в статье Абрахама⁷ учтены особенности диполь-дипольного взаимодействия, а в исследованиях Диллмана и Мейера^{8,9} введены различные феноменологические коэффициенты; перекрывание кластеров учитывается в работе¹⁰.

О соотношении современных теоретических и экспериментальных данных можно судить по зависимостям, представленным на рис. 1.¹¹ Следует отметить, что варьирование какого-либо параметра теории, например поверхностного натяжения, в пределах ошибки его определения позволяет существенно улучшить согласие результатов. Вместе с тем среди многочисленных теорий всегда можно выбрать ту, которая лучше всего подходит для описания данной серии экспериментальных результатов. Таким образом, совпадение теоретических и экспериментальных данных еще не свидетельствует о предсказательной силе теории.

За последние 50 лет заметно возросла точность экспериментальных методов исследования. Ожидалось, что и классическая теория нуклеации получит подтверждение на опыте. В самом деле, накоплено множество экспериментальных результатов, которые не противоречат этой теории. Однако с учетом возрастающей точности эксперимента все более очевиден вывод о том, что классическая теория нуклеации имеет свои пределы применимости. В настоящее время остро ощущается необходимость установления этих пределов и развития новых моделей нуклеации, способных предсказывать скорости нуклеации в различных системах.

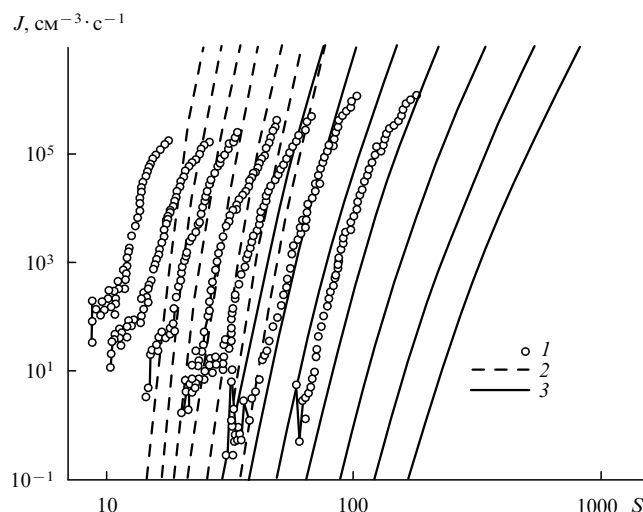


Рис. 1. Экспериментальные (1) зависимости скорости нуклеации J от пересыщения S паров октанола в системе октанол–гексафторид серы и аналогичные зависимости, рассчитанные согласно классической теории (2) и теории Диллмана–Мейера (3).¹¹ Температуры нуклеации для каждой серии экспериментов, °C (справа налево): 261.8, 266.3, 271.2, 276.4, 281.5, 286.6, 291.7.

Примерно 10 лет назад было предложено использовать полуэмпирические методы построения поверхностей скорости нуклеации на базе диаграмм фазовых равновесий.^{12, 13} В соответствии с этой идеей были построены поверхности скорости нуклеации для ряда простейших систем.¹⁴ Если принять эту достаточно очевидную концепцию, то станет ясно, что из множества линий межфазных равновесий можно построить множество поверхностей скорости нуклеации. Иными словами, случаи «многолистной» поверхности скорости нуклеации являются скорее правилом, чем исключением. Поэтому имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные о скорости нуклеации нуждаются в анализе на «однолистность». Авторами статьи¹⁵ описан прямой эксперимент по обнаружению двухлистной поверхности скорости при нуклеации глицерина в окрестности его тройной точки. Каждая поверхность соответствует своему каналу нуклеации. В классической же теории обычно рассматривается однолистная поверхность скорости нуклеации. Конечно, многолистность неявным образом заложена и в классической теории, но до недавнего времени на это не обращали внимания. Очевидно, что при наличии многолистных поверхностей попытки описания суммарной скорости нуклеации в однолистном приближении классической теории являются необоснованными.

В настоящем обзоре преимущественно рассмотрены работы, опубликованные в последние 10–15 лет. Ссылки на более старые публикации приведены там, где необходим ретроспективный анализ проблемы. Количество ссылок по некоторым проблемам, получившим достаточно полное отражение в научной литературе, может показаться недостаточным, а по другим, не менее важным, но не нашедшим пока достаточного освещения, наоборот, избыточным. Некоторые обзоры, посвященные сравнительно узким темам, упомянуты с целью продемонстрировать общность подходов, применяемых для описания нуклеации в различных системах. Вместе с тем в обзоре не обсуждены конкретные детали, например получение золь при химическом синтезе в гомогенных растворах, мицеллах, везикулах и пленках Ленгмюра–Блоджетт, в полимерах, стеклах, цеолитах и других системах. Основные выводы, несомненно, применимы ко всем системам, в которых имеет место нуклеация. Наиболее полно изложены направления исследований, по мнению автора, перспективные для развития теории нуклеации. Мы полагаем, что в настоящее время целесообразно сконцентрировать основные усилия на создании индивидуальных параметрических полуэмпирических теорий для отдельных систем, которые характеризуются топологически однотипными (приводимыми к одному топологическому виду) диаграммами фазовых равновесий. Объединение этих теорий на основе критериев подобия будет, видимо, следующим шагом в развитии представлений о нуклеации. Прогресс в развитии экспериментальных методов исследований позволяет надеяться на получение в ближайшее время новых уникальных результатов, стимулирующих дальнейшее развитие теоретических исследований нуклеации.

II. Теория нуклеации

Нуклеация сопровождается фазовыми переходами первого рода. Они происходят в исходной метастабильной фазе в результате флуктуационного образования и роста зародышей (кластеров) новой фазы.¹⁶ Чтобы появился макроскопический зародыш, необходима энергия для формирования поверхности раздела между старой и новой фазами. Необходимость создания избыточной энергии приводит к гистерезисным явлениям: переохлаждению (или перегреву) расплавов и растворов относительно равновесной точки плавления,

переохлаждению газов, перенапряжению при электроосаждении пленок и т.д.

Впервые процесс образования новой фазы теоретически описал в 1878 г. Гиббс.¹⁷ Он дал строгое термодинамическое определение критических зародышей новой фазы и заложил основы формализованного описания скорости нуклеации. Спустя почти 50 лет была опубликована работа Фольмера и Вебера¹⁸ по кинетике нуклеации, в которой была разработана модель Гиббса. Рассматривая работу образования зародышей как энергию активации, Фольмер количественно описал рост зародышей новой фазы при кристаллизации.¹⁹ Он ввел понятия о трех- и двумерных зародышах новой фазы и связал их флуктуационное возникновение со скоростью зародышеобразования и скоростью кристаллизации.

Однако предложенная модель имела недостатки. Например, оставались неопределенными предэкспоненциальные множители в соответствующих кинетических уравнениях, что придавало теории полуколичественный характер. Дальнейшие усилия исследователей были направлены на поиски более строгого теоретического обоснования наблюдаемой кинетики процесса. Фаркашу²⁰ удалось решить систему кинетических уравнений Сцилларда, описывающих образование капелек из пара. Последующее развитие применительно к стационарной кинетике образования капель из пересыщенного пара теория нуклеации получила в исследованиях Каишева и Странского.²¹ Беккер и Дёринг²² завершили работу по определению констант в уравнениях, которые рассматривал Фаркаш. Им удалось создать общую картину многообразных единичных молекулярных актов, протекающих при возникновении новой фазы.

В статистической теории Беккера и Дёринга рассматривается упрощенная стационарная модель, согласно которой среднее число зародышей, состоящих из 2, 3, 4, ..., n молекул, со временем не изменяется, хотя и зависит от внешних условий. Кластеры, размер которых больше критического, выводятся из системы, давление пара поддерживается неизменным за счет ввода мономеров (молекул, атомов). Для зародышей каждого размера устанавливается баланс скоростей испарения и конденсации. Перейдя от дискретной задачи к непрерывной и применив интегрирование, авторы смогли оценить скорость образования зародышей (J). Последняя равна числу способных к росту кластеров, образующихся в единице объема (обычно в 1 см³) за единицу времени (1 с). Предполагалось, что кластеры, содержащие n молекул, образуются из зародышей, содержащих $(n - 1)$ молекул.²² Эта теория была завершена в упомянутых выше трудах Зельдовича⁵ и Френкеля.⁶ Специфика образования кристаллических зародышей из жидкой и газовой фаз, а также проблема гетерогенной нуклеации обсуждены в работах^{6, 23, 24}. Теорию в том виде, в котором она была сформулирована Зельдовичем и Френкелем, стали называть «классической теорией нуклеации».

До начала 1960-х годов считалось, что она верно описывает гомогенную конденсацию пересыщенного пара. Полученные на ее основе предсказания хорошо согласовывались с результатами экспериментов по определению критических пересыщений с использованием камеры Вильсона, а также по изучению изоэнтропийного расширения газа в сопле или в турбулентной струе пара, истекающего в холодный газ. Однако в последующие годы, когда появилась возможность определять зависимость скорости нуклеации от пересыщения, принципиальные основы классической теории и ее применимость к интерпретации экспериментальных данных стали подвергаться сомнению. В результате появилось несколько десятков уравнений для скорости образования зародышей новой фазы.

1. Свободная энергия образования зародышей в классической теории нуклеации

Чтобы метастабильная, по определению Гиббса,¹⁷ система приобрела устойчивость, необходимо накопить энергию, достаточную для создания межфазной поверхности раздела. Свободная энергия образования кластеров, фигурирующая в ряде термодинамических соотношений, является одним из основных параметров в теории зародышеобразования. Макроскопический подход, в котором используют представления термодинамики и статистической физики, разработанные применительно к системам, состоящим из большого числа молекул, позволяет количественно описать нуклеацию. Ниже приведен краткий вывод уравнения свободной энергии образования зародыша в приближениях классической теории нуклеации, подробное изложение которой можно найти во многих изданиях (в частности, последние версии содержатся в сборнике научных трудов²⁵).

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при образовании кластера из n молекул в замкнутой системе, содержащей пар при температуре T и давлении p , в капельном приближении может быть записано в виде

$$\Delta G = n(\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где μ_l , μ_v — химические потенциалы молекул в жидкой и паровой фазах соответственно, r — радиус кластера, σ — поверхностное натяжение. Первое слагаемое в правой части уравнения (1) в изотермических условиях можно оценить из соотношения

$$d(\mu_l - \mu_v) = (v_l - v_v)dp_v, \quad (2)$$

где v_l и v_v — удельные объемы молекул в жидкой и паровой фазах соответственно, p_v — давление пара. Если пар рассматривать как идеальный газ и пренебречь объемом молекулы в конденсированной фазе, то после интегрирования уравнения (2) получим

$$\mu_l - \mu_v = -k_B T \ln S, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $S = p_v/p_0$ — пересыщение (p_0 — равновесное давление пара над плоской границей раздела при температуре T). Полагая, что зародыши новой фазы (кластеры) сохраняют макроскопические физико-химические свойства, суммарную работу образования достаточно больших кластеров в капельном приближении можно выразить как сумму поверхностного ($4\pi r^2 \sigma$) и объемного ($n k_B T \ln S$) изменений свободной энергии Гиббса.[†] Тогда изменение свободной энергии при образовании кластера

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - n k_B T \ln S, \quad (4)$$

где $n = (4/3)(\pi r^3/v_l)$. Зародыш жидкости может вырасти в каплю только при достижении им размера, превышающего критический радиус r^* . Слагаемые в уравнении (4) по-разному зависят от r и при $S > 1$ имеют противоположные знаки. Поэтому зависимость ΔG от r проходит через максимум. Свободная энергия образования кластера критического размера

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi(r^*)^3 \frac{k_B T \ln S}{v_l} + 4\pi(r^*)^2 \sigma. \quad (5)$$

В точке максимума $r = r^*$ и $d(\Delta G)/dr = 0$. Отсюда легко найти радиус критического зародыша

[†] Мы не рассматриваем проблему более детального, чем это следует из ранней модели капли, определения поверхностного и объемного вкладов. В соответствии с данной моделью кластер представляет собой изотропную сферу, покрытую бесконечно тонкой пленкой с поверхностным натяжением σ .

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{k_B T \ln S}. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет определить равновесное давление насыщенных паров над каплей радиусом r^* как функцию пересыщения исходного пара и размера кластера. Из уравнений (5) и (6) получаем известное выражение

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi(r^*)^2 \sigma. \quad (7)$$

В капельном приближении ΔG^* равно одной трети поверхностной энергии кластера. Исключив r^* , получим другую форму того же выражения

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v_l^2}{(k_B T \ln S)^2}. \quad (8)$$

Динамику образования капель при давлениях, близких к равновесному давлению пара над плоской поверхностью, можно представить следующим образом. При $p < p_0$ свободная энергия образования кластера быстро возрастает с увеличением его размера. В системе в этих условиях в принципе могут существовать кластеры любых размеров, однако обычно присутствуют в основном мельчайшие из них. При $p > p_0$ число ядер размером меньше r^* подвержено случайным флуктуациям. Когда ядро достигает критического размера, любая благоприятная флуктуация приводит к его бесконечному росту. Далее проблема сводится к оценке скорости (частоты) образования ядер критического размера.

Скорость нуклеации J определяется числом жизнеспособных зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени. В соответствии с классической теорией

$$J = \beta Z s^* c_{n^*} = 2v_l \zeta_c \sqrt{\sigma} \frac{N^2}{\sqrt{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где β — поток конденсирующихся мономеров; Z — неравновесный фактор Зельдовича; s^* — поверхность критического зародыша; c_{n^*} — концентрация критических зародышей; ζ_c — коэффициент конденсации, определяемый отношением числа молекул, сконденсировавшихся на поверхности зародыша, к общему числу соударений молекул; m — масса мономера; N — концентрация мономера. Неравновесный фактор Зельдовича определяется как

$$Z = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)_{n^*}}. \quad (10)$$

Поток конденсирующихся мономеров можно выразить соотношением

$$\beta = \zeta_c \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (11)$$

где p — парциальное давление мономера.

В результате достигается одинаковая стационарная скорость роста кластеров любого размера.^{22, 25}

Одной из важных задач кинетики нестационарной нуклеации является определение периода (времени) нестационарности. Зельдович первым показал, что при внезапном изменении пересыщения пара новое стационарное распределение кластеров устанавливается по экспоненциальному закону с характерной постоянной времени τ , называемой временной задержкой или временем релаксации.⁵

В соответствии с представлениями Зельдовича в условиях нестационарного процесса скорость конденсации является функцией времени t (см.²⁶)

$$J = J_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

где J_s — стационарная скорость образования зародышей. На основании экспериментального исследования конденсации водяного пара в сверхзвуковом сопле Кантровитца²⁷ нашел эмпирическую зависимость между τ и переохлаждением пара ΔT

$$\tau(\Delta T)^4 = 9.36 \cdot 10^3 \text{ (с} \cdot \text{K}^4\text{)}.$$

Наиболее простое приближение, которое позволяет оценить время, необходимое для достижения стационарного количества зародышей, предложено в работе²⁸

$$\tau_s = \frac{25(n^*)^2(2\pi m_1 k_B T)^{1/2}}{4\pi p(r^*)^2},$$

где m_1 — масса мономера. Согласно этому приближению, в обычных экспериментальных условиях нуклеации паров (при $\zeta_c = 1$) время τ составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ с.

Авторы работ²⁷⁻²⁹ считали, что в кинетическом отношении важны кластеры, размеры которых близки к размеру критического зародыша. Часто за период нестационарности принимали время, необходимое для достижения 95–99% от значения стационарной скорости нуклеации.^{30,31} В принципе, этот уровень следует выбирать в зависимости от точности экспериментального измерения функции $J(t)$ в тех пределах, где еще можно оценить изменение скорости нуклеации. Зная зависимость $J(t)$, можно рассчитать период нестационарности.

В работе³² показано, что период нестационарности зависит от значения и формы энергетического барьера нуклеации. Самым медленным этапом нуклеации является образование кластера, состоящего из двух атомов. Кантровитц²⁷ количественно оценил, как влияет нагревание кластеров за счет скрытой теплоты конденсации на скорость образования зародышей. В типичном случае нуклеации 2%-го водяного пара в воздухе этот эффект уменьшает J_s в 5 раз. В работе³³ высказано предположение, что поправки на неравновесность обычно не имеют существенного значения для классической теории нуклеации, поэтому их вводят только в экстремальных случаях.

Существенным ограничением, затрудняющим применение теоретических выводов к решению практических задач, является условие постоянства пересыщения в системе, поскольку чаще всего нуклеация происходит при изменяющихся температуре и пересыщении. Как было показано,³⁴ скорость нуклеации, протекающей в условиях медленного возрастания пересыщения системы, меньше скорости, рассчитанной при условии стационарности процесса. Уменьшение скорости нуклеации пропорционально изменению пересыщения, времени нестационарности и размеру критического зародыша. Макроскопическая теория зародышеобразования содержит отдельные неоправданные допущения и математические приближения. Например, предполагается, что небольшие кластеры можно рассматривать как малые части макроскопической фазы.

В принципе образование и рост зародышей должны происходить при любом пересыщении паров. Критическое пересыщение определяется произвольно как условие достаточно быстрого протекания нуклеации. Скорость образования зародышей меняется с изменением степени пересыщения настолько быстро, что даже ошибке при оценке предэкспоненциального множителя в уравнении (9) в несколько порядков до недавнего времени не придавали особого значения (см., например,³⁵).

Лоте и Паунд^{36,37} пересмотрели классическую теорию нуклеации и предложили собственную схему процесса конденсации, которая включает следующие три стадии:

- 1) конденсацию nN_n молекул пара в массу жидкости путем изотермического сжатия пара;
- 2) механическое дробление этой жидкости, приводящее к появлению N_n капель равного размера;
- 3) придание всем образовавшимся каплям трансляционного и вращательного движения.

Авторы дополнительно ввели два множителя, найденные в соответствии с представлениями квантовой статистики. С учетом этих множителей скорость зародышеобразования увеличивается в $10^{17} - 10^{20}$ раз (!). При этом авторы просто предположили, что приведенное выше выражение (8) является неполным и должно включать изменение энтропии переноса и вращения кластера. Этот вопрос подробно обсужден, например, в работе³⁸. Для его решения пришлось прибегнуть к статистико-термодинамическому анализу, и в конце концов был сделан вывод, что поправка, связанная с учетом трансляционного и вращательного движения зародышей, не подтверждается экспериментом (анализ этой проблемы см. в обзоре³⁹). Следует отметить, что представление об образовании в паре неподвижной капли является принципиальным недостатком классической теории, так как кластеры совершают, например, броуновское движение.

Критики основ классической теории нуклеации указывают прежде всего на неприемлемость перенесения свойств, характерных для макроскопической капли (плотность, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров), на кластеры, состоящие всего из нескольких десятков молекул. Поскольку свойства малых кластеров невозможно разделить на объемные и поверхностные, концепция поверхностного натяжения применительно к ним выглядит искусственной. Чтобы обойти эту проблему, можно, например, избыточную свободную энергию кластера определить как разность между его свободной энергией и свободной энергией такого же, как в кластере количества молекул в макроскопическом объеме конденсата.

В работах^{40,41} получена следующая зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \left(1 - \frac{2}{kr} + \frac{2}{k^2 r^2} \right), \quad (12)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение плоской поверхности жидкости, $1/k \approx (0.2 - 0.5) \cdot 10^{-7}$ см.

При рассмотрении достаточно малых кластеров нужно не только заменить выражение для σ , но и изменить сам вид уравнения Кельвина (уравнения (6)).⁴² Впрочем, другие авторы^{43,44} считают, что уравнение Кельвина применимо к каплям размером ≥ 20 Å. Это противоречит уравнению Толмена. С помощью этого уравнения устанавливается связь между поверхностным натяжением и размером капель. Из термодинамической теории Толмена⁴⁵ следует, что при большой кривизне поверхности поверхностное натяжение должно изменяться в соответствии с уравнением

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\delta/r}, \quad (13)$$

где δ составляет 0.25–0.6 от диаметра молекулы.

До недавнего времени основные усилия многих авторов были направлены на усовершенствование классической модели путем придания ей термодинамически согласованной формы за счет введения дополнительных поправочных множителей, учитывающих отдельные факторы, но не делающих теорию универсальной.

2. Модификации классической теории нуклеации

В недавнем прошлом приобрела популярность одна из разновидностей классической теории — так называемая самосогласованная теория нуклеации (ССТ).^{46–48}

Из выражения (1), описывающего изменение свободной энергии кластера в классической теории нуклеации, следует, что работа по образованию кластера, состоящего из одного мономера, не равна нулю. В отличие от этого в ССТ благодаря введению соответствующих поправок изменение свободной энергии для мономеров равно нулю. В соответствии с этой теорией

$$\Delta G = (4\pi r^2 - s)\sigma - (n - 1)k_B T \ln S, \quad (14)$$

где s — площадь поверхности мономера.

Используя уравнение (14), записанное для приближения капли, можно получить новое выражение для скорости нуклеации

$$J_{\text{ССТ}} = \frac{\exp(\sigma s / k_B T)}{S} J, \quad (15)$$

где J — скорость, рассчитанная в рамках классической теории нуклеации по уравнению (9). Как видно, оно отличается от классического наличием множителя $e^{\sigma s / k_B T}$ (здесь $\Theta = \sigma s / k_B T$ — поверхностная энергия мономера). Остальные физические допущения ССТ совпадают с предположениями классической теории нуклеации.

В основу теории Диллмана–Мейера положена полуфеноменологическая капельная модель образования кластера.⁸ Выражение для свободной энергии в этом случае содержит такие параметры пара, как вириальные коэффициенты, давление и плотность в критической точке. В теории Диллмана–Мейера учитываются все значимые, по мнению авторов, вклады в энергию образования кластера. Соответствие экспериментальных результатов данным, полученным в рамках теории Диллмана–Мейера, обсуждены в работах^{8, 49}.

Диллман и Мейер модифицировали выражение, полученное Фишером⁵⁰ для свободной энергии образования кластера, добавив в него коэффициент k_n , который отражает различие между поверхностными энергиями кластера и макроскопической жидкой капли

$$\Delta G = k_n \sigma n^{2/3} + \tau k_B T \ln n - k_B T \ln q_0 V - n k_B T \ln S, \quad (16)$$

где k_n , τ и q_0 — параметры модели, V — объем системы. Первое слагаемое соответствует поверхностной энергии кластера, а последнее учитывает релаксацию метастабильного состояния. Отметим, что авторы не обсуждают вопрос о том, каким способом задается поверхность натяжения. Остальные два слагаемых учитывают вклад в свободную энергию капли поступательной, колебательной и вращательной степеней свободы. В отличие от Лоте и Паунда,^{36, 37} которые рассчитывали эти вклады из распределения Больцмана, авторы данной работы ввели параметры τ и q_0 , нормированные относительно экспериментальных величин. Конфигурационный вклад составляет малую долю от общей суммы и поэтому не учитывается.

Выражение для коэффициента k_n предложено Толменом⁴⁵

$$k_n = f\left(\frac{\delta}{r}\right),$$

где δ — субмолекулярная длина, которая меньше радиуса мономера. Пользуясь приближением сферического кластера, Диллман и Мейер⁸ выразили зависимость k_n от радиуса кластера в виде первых членов степенного ряда

$$k_n = 1 + \alpha_1 n^{-1/3} + \alpha_2 n^{-2/3}, \quad (17)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{(k_2 - 1) - (k_1 - 1)2^{-2/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}}, \quad (18)$$

$$\alpha_2 = -\frac{(k_2 - 1) - (k_1 - 1)2^{-1/3}}{2^{-1/3} - 2^{-2/3}}. \quad (19)$$

Они получили выражения для k_1 и k_2 , используя первые две производные плотности по давлению

$$k_1 = -\left(\frac{1}{\Theta}\right) \ln\left(\frac{p_s}{q_0 k_B T}\right), \quad (20)$$

$$k_2 = -\left(\frac{1}{2^{2/3}\Theta}\right) \ln\left[-\left(\frac{p_s}{q_0 k_B T}\right)^2 2^{\tau-1} q_0 B\right], \quad (21)$$

где B — второй вириальный коэффициент. Параметры τ и q_0 вычисляют с помощью экспериментально найденных величин, характеризующих состояние жидкости в критической точке:

$$\rho_c = q_0 \xi(\tau - 1), \quad (22)$$

$$p_c = q_0 k_B T_c \xi(\tau).$$

Здесь ρ_c , p_c , T_c — критические значения плотности, давления и температуры соответственно, а ξ — функция Римана.

Скорость нуклеации в теории Диллмана–Мейера рассчитывают по уравнению:

$$J_{\text{DM}} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\Theta}{\pi} \left[1 + \alpha_1 (n^*)^{-1/3} + \frac{9\tau}{2\Theta} (n^*) \right]^{-2/3}} \frac{s_1 p_v}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \times \\ \times q_0 \exp[-k_n \Theta (n^*)^{-2/3} - \tau \ln n^* + n^* \ln S], \quad (23)$$

где p_v — парциальное давление пара, m — масса молекулы.

Размер критического зародыша (число в нем атомов или молекул) n^* определяют, находя действительный корень кубического уравнения

$$\tau x^3 + \frac{1}{3} \alpha_1 \Theta x^2 + \frac{2}{3} \Theta x - \ln S = 0.$$

Здесь

$$x = (n^*)^{-1/3}, \quad \Theta = \frac{\sigma s_1}{k_B T}.$$

Теория Диллмана–Мейера согласуется с классической теорией нуклеации при $\tau = 0$, $q_0 = p/k_B T$ и $k_n = 1$. Противоречия теории Диллмана–Мейера обсуждены в работе⁴⁹, авторы которой ввели поправки на неидеальность пара. Однако расчет, выполненный с учетом этих поправок, дал не лучшее, а худшее согласие с экспериментальными данными.

Френкель⁶ ввел понятие гетерофазных флуктуаций в паре, которые представляют собой небольшие флуктуации плотности, не нарушающие данного агрегатного состояния системы. В соответствии с этим он предположил, что система не вполне гомогенна, т.е. содержит предзародыши новой фазы еще до начала фазового превращения.

Флуктуационный механизм нуклеации пересыщенного пара получил развитие в работах^{51–53}. Было высказано предположение, что в малых подсистемах, выделенных из большой системы, возможны такие флуктуации, при которых их плотность достигает величины, соответствующей условиям спиноподобного распада, т.е. безактивационного образования зародышей конденсата. Условия спиноподобного распада рассмотрены на примере нонана. Для этого

уравнение состояния Пинга–Робинсона (см. библиографию в работе⁵¹) было преобразовано к виду

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_T}{v(v+b)+b(v-b)} - \frac{d(\sigma s/n)}{dv}, \quad (24)$$

где P — давление в подсистеме; v — молярный объем кластера, состоящего из n молекул; a_T — температурно-зависимая константа; b — константа; s — площадь поверхности флуктуирующего объема. Потенциал Гиббса в этом случае имеет вид

$$G = A + PV = A - v \left(\frac{dA}{dv} \right),$$

где A — потенциал Гельмгольца. Последний член уравнения (24) — это вклад лапласовского давления внутри выделенного микрообъема.

Изменение потенциала Гельмгольца в результате флуктуации малой подсистемы описывается уравнением

$$\Delta A_s = v_s(P_s - P_p),$$

в котором индекс s означает соответствие спинодальным условиям, а P_p — давление в исходной фазе. Следуя известному приближению Ландау–Лифшица, авторы работ^{51–53} определили частоту образования кластера (J) как флуктуацию плотности

$$J = \Omega \exp \left(-\frac{\delta n_0 \Delta A_s}{k_B T} \right) \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right),$$

где Ω — коэффициент, соответствующий числу флуктуаций в исходной фазе в единице объема за единицу времени; $\Omega = \Omega_0(1 - T_r)^{3.57}$ ($\Omega_0 \approx 10^{23}$, $T_r = T/T_c$, T_c — критическая температура); δn_0 — флуктуации числа молекул в кластере. Вторая экспонента описывает релаксацию флуктуации

$$\frac{t}{\tau} = \beta^{-1}(1 - T_r)^3,$$

где β^{-1} — константа, связанная с коэффициентом диффузии внутри флуктуирующего объема. В итоге выражение для скорости нуклеации приобретает вид

$$J = \Omega_0(1 - T_r)^{3.57} \exp \left[-\alpha \frac{(1 - T_r)^5}{T^4} (\ln S)^{-3} \right] \times \exp[-\beta(1 - T_r)^{-2}], \quad (25)$$

где α — константа. Полагают,⁵¹ что нуклеация начинается, когда у кластера достигается размер не классического критического зародыша, а больший. Для таких кластеров выполняется условие равенства поверхностного и объемного вкладов в свободную энергию Гиббса. Предкритический зародыш имеет меньшую плотность. На границе раздела предкритический зародыш–пар скачок давления отсутствует. В конечном итоге применительно к уравнению состояния Пинга–Робинсона нуклеация рассматривается как локальный спинодальный распад на зародыш Оствальда и пересыщенную материнскую фазу. При этом скорость нуклеации, как и в классической теории нуклеации, описывается экспоненциальным уравнением, но с иным показателем экспоненты при логарифме пересыщения. Согласно классической теории нуклеации (см. уравнение (8)), логарифм скорости нуклеации должен быть линейной функцией величины, обратной квадрату логарифма пересыщения, тогда как из уравнения (25) следует, что эта величина обратна кубу логарифма пересыщения. Однако линейные регрессии экспериментально измеренных скоростей нуклеации в виде функций как $(\ln S)^{-3}$, так и $(\ln S)^{-2}$ дают одинаково хорошие аппроксимации.

В работе⁵² отмечено, что влияние общего давления в системе на скорость нуклеации, которое классическая теория не предсказывает, в рамках флуктуационной модели можно объяснить сжатием зародыша под действием газа-носителя. Ограничением модели является допущение о независимости флуктуаций плотности (или пересыщения). Время жизни флуктуаций должно быть достаточным для спинодального распада с образованием предкритического зародыша. При высоких температурах и большом пересыщении независимость флуктуаций может нарушаться из-за увеличения длины когерентности. Рассмотренный подход не получил дальнейшего развития, но здесь он упоминается как один из примеров возможных теоретических моделей.

Теория гетеромолекулярной (бинарной) нуклеации начала развиваться, как отметил Фольмер,⁵⁴ с работы Флуда, который, применив термодинамический метод, рассчитал и экспериментально исследовал в камере Вильсона критическое пересыщение пара на примере водно-спиртовых смесей. Между экспериментальными и теоретическими данными наблюдалось качественное согласие. Дальнейшее развитие эта теория получила в исследовании⁵⁵, в котором рассматривалась работа образования двухкомпонентных критических зародышей любого состава и разной величины.

Решение дифференциального уравнения, описывающего кинетику нуклеации,⁵⁶ позволило установить особенности поверхности свободной энергии кластеров как функции состава кластера — n_1 и n_2 , где n — число молекул соответствующего компонента (1 или 2) в кластере. Уравнение скорости гомогенной нуклеации в бинарной системе аналогично уравнению (9) для однокомпонентной нуклеации

$$J = C \exp \left(-\frac{\Delta G}{k_B T} \right), \quad (26)$$

где предэкспоненциальный множитель C слабо зависит от внешних условий, ΔG — энергия образования критического зародыша. Величину C для случая бинарной нуклеации впервые определил Рейсс.⁵⁶ Штауффер⁵⁷ исследовал нуклеацию в аналогичной системе, не учитывая направление роста зародыша в объеме состава (как это делалось в работах^{56, 58, 59}), и получил самосогласованное выражение для угла роста.

Количественное моделирование нуклеации паров в бинарной системе вода–этанол,⁶⁰ выполненное в продолжение работы⁵⁶, позволило рассчитать критические пересыщения и достичь хорошего качественного согласия с экспериментальными данными.¹⁸

Правильное определение седловой точки на поверхности свободной энергии кластеров очень важно для корректного предсказания скорости бинарной нуклеации. Эту точку находят, решая два уравнения:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{n_2} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0.$$

Обычно полагают, что кластер сохраняет однородный состав по всему объему. Уравнения содержат производные поверхностного натяжения

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \mu_{1l} - \mu_{1v} + \frac{2\sigma v_1}{r^*} - \frac{3X^* v}{r^*} \frac{\partial \sigma}{\partial X} \Big|_{X=X^*} = 0, \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \mu_{2l} - \mu_{2v} + \frac{2\sigma v_2}{r^*} - \frac{3v(1 - X^*)}{r^*} \frac{\partial \sigma}{\partial X} \Big|_{X=X^*} = 0, \quad (28)$$

где μ_1 и μ_v — химические потенциалы жидкой и паровой фаз соответственно; v_1 и v_2 — парциальные молярные объемы компонентов 1 и 2 соответственно; $v = (1 - x)v_1 + xv_2$ — молярный объем раствора; $X = n_2/(n_1 + n_2)$.

Однако было показано,^{60–63} что с помощью уравнений (27), (28) нельзя точно определить координаты седловой точки из-за недостаточно корректного описания кластеров. К настоящему времени предложены различные численные методы расчета положения седловой точки. В частности, в работе⁶⁴ постулируется, что величина σ при данном составе зародыша является постоянной. Но это допущение исключает, например, зависимость избыточной энергии от размера кластера и делает неточным определение координаты седловой точки. В качестве примера практического применения таких расчетов можно привести работу⁶⁵, автор которой определял скорость нуклеации смеси паров воды и серной кислоты. В дальнейшем подобные расчеты были выполнены при разных пересыщениях.⁶⁶

В работе⁶⁷ рассмотрен двухканальный механизм нуклеации в бинарной системе. Двухканальная нуклеация реализуется при возникновении двух седловых точек на поверхности свободной энергии Гиббса для кластеров. Термодинамическими методами были определены относительные вклады отдельных каналов в процесс нуклеации.⁶⁸ Ряд работ посвящен исследованию бинарной нуклеации паров как жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью,^{69–71} а также смешивающихся жидкостей.⁷²

Частным случаем бинарной системы является смесь пара и газа-носителя. В работе⁷³ исследована нуклеация 1,2- и 1,3-пропандиолов в углекислом газе и гексафториде серы. Для каждой пары пропандиол – газ обнаружен фазовый переход в конденсате. При увеличении концентрации (давления) газа-носителя наблюдался сдвиг температуры фазового перехода в сторону критической температуры этого газа. При смене газа-носителя, например при замене CO_2 на SF_6 , температура фазового перехода в зародышах конденсата меняется на 15–20°C. Отметим, что в области температур, при которых измеряли скорость нуклеации, фазовые переходы в равновесных 1,2- и 1,3-пропандиолах не происходят. Появление фазовых переходов в конденсате при добавлении газа-носителя свидетельствует об участии его молекул в образовании критических зародышей конденсата. В составе зародышей, определенном по наклону изотерм скорости нуклеации, обнаружено до 20% молекул газа-носителя.

До настоящего времени в экспериментальных и теоретических исследованиях часто не учитывают, что газ-носитель может выступать как нуклеирующий компонент (см., например, статьи^{74,75}), и нуклеацию пара в атмосфере газа рассматривают в приближении однокомпонентного пара. Газ в этом случае считается средой, термостатирующей нуклеацию. Это допущение, принятое на заре экспериментальных исследований нуклеации пара, необходимо пересмотреть.

Как было показано,⁷⁶ два различных метода вычисления скорости нуклеации в гетеромолекулярных системах в стационарном состоянии, предложенные в работах^{57,77}, фактически эквивалентны. Первый метод⁵⁷ основан на классической теории бинарной нуклеации, а второй⁷⁷ — на решении уравнения Фоккера – Планка. Хотя результаты расчета скорости бинарной нуклеации этими методами совпадают между собой, они не согласуются с экспериментальными данными.⁷⁵ Анализ⁷⁷ различных выводов⁴³ классической теории бинарной нуклеации^{62,78,79} показал, что рассматриваемые методы дают различные оценки размера и состава критических зародышей. Следует отметить, что для решения уравнения Фоккера – Планка приходится вводить коэффициенты испарения и аккомодации молекул в кластере, а их неопределенность значительно снижает достоверность расчета. Использование различных значений этих коэффициен-

тов позволяет находить численные, а иногда даже аналитические решения, которые тем не менее носят качественный характер.

В параметрической модели, рассмотренной в статье⁸⁰, за основу принято уравнение, редуцированное применительно к скорости нуклеации однокомпонентного пара (26), и введены следующие допущения: 1) кластер растет (уменьшается) за счет конденсации (испарения) мономеров; 2) вероятность закрепления молекулы на поверхности кластера при столкновении равна единице; 3) кластеры являются сферическими; 4) взаимодействие между кластерами отсутствует. Главной причиной получения неверных результатов является, по мнению авторов, использование величин поверхностного натяжения, измеренных для плоской границы раздела. Поэтому для вычисления избыточной энергии кластеров применяют, вслед за Толменом,⁴⁵ разложение в ряд

$$\sigma_{\text{micro}} = \sigma_0(1 + \alpha_\sigma n^{-1/3} + \alpha_\sigma^2 n^{-2/3} + \dots),$$

где σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения для плоской границы раздела; $\alpha_\sigma = 2\delta/r_1$ — так называемая толменовская длина (δ — длина порядка размера молекулы; r_1 определяется из соотношения $r_n = r_1 n^{1/3}$, r_n — радиус кластера из n мономеров). Работу образования кластера находят, используя уравнение (16), преобразованное к параметрическому виду

$$\beta\Omega_n = \beta\sigma_{\text{micro}} n^{2/3} + \tau \ln n - \ln q_0 V_c.$$

Параметры этого уравнения: $\beta = (k_B T)^{-1}$, $2.1 < \tau < 2.2$, $q_0 \sim \rho_c/5$, где ρ_c — плотность в критической точке.

Равновесную плотность (ρ_n) кластеров вычисляют в соответствии с распределением Больцмана

$$\rho_n = \frac{1}{V_c} \exp(-\beta\Omega_n),$$

где V_c — объем интегрирования при нахождении конфигурационного интеграла для кластера. Нормировку параметров осуществляют экстраполяцией к критической точке.

Сравнение скоростей нуклеации, вычисленных в рамках классической и параметрической теорий, показало, что в случае воды разница очень мала. В работе⁸⁰ скорость нуклеации, предсказываемую различными теориями, сравнивали с опубликованными экспериментальными данными для паров различных веществ. Оказалось, что использование параметрической модели дает наилучшие результаты.

В работе⁸¹ было учтено влияние повышения давления газа-носителя в качестве возмущающего параметра. В зависимости от этого параметра меняются свойства нуклеирующего пара, что, по мнению авторов, сводит бинарную нуклеацию к нуклеации однокомпонентного пара. Критерий, характеризующий возмущающее действие давления газа-носителя, должен удовлетворять условию $x_g \ll (S - 1)/S$, где x_g — растворимость газа-носителя в жидкой фазе при пересыщении S . Еще один параметр введен для компенсации эффектов понижения поверхностного натяжения и повышения плотности насыщающего пара. Данная модификация теории нуклеации согласуется с моделью, предложенной в работе⁸⁰, и с теорией функционала плотности.⁸² Очевидно, что при введении дополнительных параметров можно обеспечить соответствие теории и эксперимента. В работе⁸³ описание многокомпонентной нуклеации на примере тройной системы было проведено с использованием однокомпонентной модели с введением эффективных параметров процесса.

Видимо, подобные подходы можно использовать для параметрического описания практически важных систем, но они представляются малоперспективными с точки зрения развития теории, поскольку обладают низкой предсказательной способностью даже по отношению к рассматриваемой модельной системе. Такого рода параметризацию правиль-

нее было бы называть интерполяцией экспериментальных данных. Она не имеет предсказательного потенциала вне области параметризуемых экспериментальных показателей, и существует лишь небольшая вероятность, что она окажется правильной даже при рассмотрении лишь одного семейства нуклеирующих систем.

Ниже мы остановимся на моделях, в которых потенциал межмолекулярного взаимодействия вводится в явном виде, т.е. через параметры, определяющие силовое взаимодействие и геометрическое расположение молекул в системе. Одним из способов упрощенного рассмотрения коллективных взаимодействий является априорное введение зависимости функции распределения от некоторой макроскопической величины, например от плотности распределения молекул (метод функционала плотности), которая в свою очередь включает эффект коллективного взаимодействия. В классической теории учитывается флуктуационный характер обмена веществом между зародышем и его окружением. Переменной величиной, характеризующей состояние системы, является число молекул в зародыше, все другие параметры равны своим средним значениям.

В ряде работ, например в статье⁸⁴, рассмотрено влияние давления газа-носителя на нуклеацию пара. Показано, что газ может как ускорять, так и замедлять частоту нуклеации. Это зависит от знака второго вириального коэффициента. Если газ-носитель отсутствует, то различные степени свободы кластера и частиц, образующих кластер, могут соответствовать разным температурам.^{85,86} Этот эффект проявляется в экспериментах с молекулярными пучками, расширяющимися в вакуум. В опытах со смесью моносилан-аргон была зарегистрирована нуклеация в импульсной сверхзвуковой струе.⁸⁷ Кроме кластеров, впервые были обнаружены смешанные аргон-силановые комплексы и определены условия их формирования в потоке. Существование смешанных кластеров является прямым доказательством участия газа-носителя в образовании зародышей новой фазы. Изученные зависимости концентрации мономеров и кластерных ионов от давления торможения свидетельствуют, что конденсация в струе при низких давлениях торможения приводит к образованию только индивидуальных моносилановых кластеров, тогда как при высоких давлениях образуются смешанные моносилан-аргоновые кластеры. Природу этого явления целесообразно анализировать, используя диаграммы фазового состояния системы.

Определение скорости зародышеобразования путем решения одномерного уравнения Фоккера–Планка для плотности вероятности распределения зародышей по размерам обосновано, если имеет место достаточно быстрая релаксация всех степеней свободы в кластере. Необходимость учета релаксаций и, соответственно, перехода к многомерному уравнению Фоккера–Планка возникает, только если это условие нарушается. Следует признать, что классическая теория, позволившая решить в первом приближении фундаментальную проблему образования новой фазы, отличается достаточно высокой степенью завершенности и может служить образцом разумного сочетания используемых приближений и минимально необходимой сложности применяемого математического аппарата. Вместе с тем очевидно, что на смену классической теории нуклеации должна прийти теория с существованием другой аксиоматической базой, основы которой уже формируются.

Весьма перспективной представляется теория функционала плотности.[‡] В этой теории в явном виде учитывается только часть коллективного взаимодействия, отвечающего за энергию притяжения молекул. Взаимодействие на малых

расстояниях определяется в приближении твердых сфер. Такой прием позволяет рассматривать взаимодействие молекул в попарно-аддитивном приближении, для которого существуют хорошие аппроксимации, основанные на экспериментальных данных.

В работах Окстоби с соавт.^{88–91} процесс нуклеации рассматривают с применением теории функционала плотности. В отличие от Власова (см.³), который ввел представление о коллективном взаимодействии изначально (т.е. предположил, что слабое коллективное взаимодействие молекул делает систему единой и при определенных значениях параметров приводит к фазовому переходу), Окстоби считает наличие границы газ–жидкость проявлением слабой негомогенности системы по плотности. Профиль равновесной средней плотности определяется из условия равенства нулю термодинамического потенциала. Выражение для функционала свободной энергии при этом имеет вид

$$\Omega_V(\rho) = \int \{f[\rho(\mathbf{r})] - \mu\rho(\mathbf{r})\}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}d\mathbf{r}_1,$$

где f — свободная энергия единицы объема жидкости в приближении твердых сфер,⁸⁸ которая считается известной. Здесь предполагается, что потенциал взаимодействия можно представить в виде суммы сил отталкивания (в приближении твердых сфер) и притяжения. Эту сумму обозначают символом ϕ . Функциональная производная данного уравнения представляет собой интегральное уравнение для профиля критической плотности.

В работе⁸² в уравнении скорости нуклеации был использован тот же предэкспоненциальный множитель, что и в классической теории нуклеации; вместе с тем отмечена неправомерность простого использования классического предэкспоненциального множителя в других теориях. До настоящего времени актуальным остается описание динамики фазового перехода первого рода, содержащееся в работе⁹².

Теория функционала плотности была применена^{93,94} к изучению нуклеации газ–жидкость в бинарных смесях, состоящих из леннард-джонсовых атомов, в приближении одноточечных (момеры), двухточечных (димеры) и трехточечных (тримеры) твердых сфер. Рассчитанная в рамках этой теории температурная зависимость скорости нуклеации близка к соответствующей экспериментальной зависимости. В то же время получаемые результаты не всегда согласуются с данными, найденными другими методами, например методом численного моделирования. В работе⁹⁵ проведено численное моделирование (на основе потенциала Леннарда-Джонса) гомогенной нуклеации газ–жидкость в бинарной смеси и исследование зависимости размера и состава критических зародышей от состава и пересыщения пара. Для растущих зародышей характерна бифуркация состава. В случае неидеальных смесей компоненты перестают быть растворимыми: появляются капли, обогащенные либо одним, либо другим компонентом. Однако авторы, использовавшие метод функционала плотности, не обнаружили разделения фаз внутри критического зародыша.^{96–98}

Теория молекулярной гомогенной нуклеации в паровой фазе¹ содержит минимальное количество допущений и параметров. Предварительные расчеты, выполненные для аргона методом Монте-Карло,⁹⁸ показали, что свободная энергия изменяется в пределах двух порядков. Авторы полагают, что по мере усовершенствования предлагаемого ими метода будут расширяться перспективы для его применения к описанию реальных процессов гомогенной нуклеации в паре. С этим можно частично согласиться, поскольку вполне вероятно, что разумное упрощение модели нуклеирующей системы позволит получить результаты, которые можно будет проверить экспериментально.

‡ За разработку этой теории У.Кону (Австрия) в 1998 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Средние значения основных параметров равновесной системы определяются условиями ее контакта с внешней средой. Чтобы описать неравновесное состояние, необходимо ввести дополнительные параметры, характеризующие отклонение данной системы от равновесия. Сколько и каких именно дополнительных величин потребуется для определения неравновесного состояния, зависит от конкретной модели.

Необратимость может быть описана уравнениями для случайных процессов, например кинетическим уравнением Фоккера–Планка или уравнением Ланжевена. Следует отметить, что при определенных условиях область применения подобных уравнений может сужаться. В качестве примера рассмотрим кинетическое уравнение, которое, с одной стороны, служит для описания переходов между состояниями системы, а с другой — выведено с помощью методов неравновесной статистической механики в приближении невзаимодействующих частиц.^{2,3} В отсутствие эффектов памяти временная зависимость вероятности ($p_n(t)$) нахождения системы в состоянии n определяется частотой ее переходов (w_{nm}) из состояния m

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_m w_{nm} [p_m(t) - p_n(t)].$$

Согласно принципу детального равновесия, частоты прямых и обратных переходов равны, т.е. $w_{nm} = w_{mn}$. С учетом тождества $\sum_n p_n(t) = 1$ находим производную энтропии по времени

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{1}{2} k_B \sum_n \sum_m w_{nm} [p_m(t) - p_n(t)] [\ln p_m(t) - \ln p_n(t)] \geq 0.$$

Таким образом, если состояния, между которыми допускаются переходы, равновероятны, т.е. $p_n(t) = p_m(t)$, то рассматриваемый процесс является равновесным. При этом отклонение от тождественности условий стационарности и равновесности процесса (что следует из приведенных выше уравнений) возможно только в случае невыполнения принципа детального равновесия. Следовательно, выполнение этого принципа делает кинетическое уравнение при стационарных условиях непригодным для описания необратимых процессов, в частности нуклеации. Отметим, что при описании процессов возникновения и роста кластеров в неравновесной системе возникают проблемы, имеющие отношение к неравновесной термодинамике и кинетической теории разреженных газов (см., например, обзор⁹⁹).

Ролдугин¹⁶ в рамках понятий неравновесной термодинамики описал нуклеационный процесс и проанализировал симметрию диффузионного тензора в обобщенном пространстве параметров процесса. Он предположил, что в случае, например, одномерной системы скорость нуклеации должна быть ниже на несколько порядков, чем предсказывает классическая теория. Впрочем, на сделанные выводы могла повлиять распространенная ошибка, состоящая в переоценке надежности имеющихся экспериментальных данных. Обсуждавшееся выше несовпадение экспериментальных данных, полученных разными исследователями, может иметь вполне прозаическое объяснение, поскольку многие важные проблемы методики проведения нуклеационного эксперимента еще не решены. Например, остро ощущается необходимость в определении абсолютной погрешности экспериментальных измерений.

В классической кинетической теории газов только в ближних взаимодействиях учитываются столкновения. При этом остается невыясненным вопрос, можно ли при помощи последовательного учета двойных, а затем тройных, четверных и т.д. столкновений улучшить описание дальнего взаимодействия в коллективе частиц. Более того, в кинетические

уравнения входят слагаемые, связанные как с потоком, так и со столкновениями, которые нельзя отделить друг от друга.^{99–101} Применительно к неравновесным процессам в неидеальных газах был развит метод, который при условии ослабления начальных корреляций двух, трех и т.д. частиц позволяет, в принципе, получить замкнутые кинетические уравнения. Однако оказалось, что интегралы столкновений, определяющие в кинетических уравнениях диссипативные процессы, при учете взаимодействия четырех и большего числа частиц становятся расходящимися,¹⁰² и только суммирование бесконечного числа многочастичных процессов позволяет устранить расходимость.

3. Применение формального аппарата квантовой механики для описания нуклеации

Первые работы по исследованию нуклеации вблизи абсолютного нуля температур, основанные на применении формального аппарата квантовой механики, были выполнены еще в 1972 г.^{103, 104} Релаксация метастабильного состояния связана в этом случае с туннелированием зародыша новой фазы через потенциальный барьер в конфигурационном пространстве. Зародыш проходит через ряд локальных негомогенных состояний. В принятом в ранних работах феноменологическом описании нуклеации проблема роста новой фазы была отделена от квазиклассической проблемы нахождения спектра размеров кластеров. Позже получило развитие квантово-механическое описание,¹⁰⁵ включающее в себя квантовые флуктуации, которые приводят к подбарьерному прохождению виртуальных кластеров.

В качестве примера приведем краткую схему квантового расчета скорости нуклеации.¹⁶ Изменение радиуса зародыша r в потенциале

$$V(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{2}{3} \frac{4\pi\sigma}{r}$$

может быть описано уравнением Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r),$$

где $\psi(r)$ — волновая функция, E — набор энергий квантовых состояний.

Допуская сферическую симметрию, можно разделить переменные волновой функции $\psi(r) = [Z_n(r)/r] Y(\theta, \varphi)$, где $Y(\theta, \varphi)$ — сферическая функция. Отсюда для $Z_n(r)$ можно получить уравнение движения в потенциале

$$U(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2},$$

где l — квантовое число углового момента. При $l \neq 0$ существует дополнительный барьер, который заметно понижает вероятность нуклеации. Поэтому главный вклад в нуклеацию обеспечивается при $l = 0$. Вероятность туннелирования P_t определяется выражением

$$P_t \propto \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^{r^+} [2m(r) V(r)]^{1/2} dr \right\},$$

где $r^+ = (3/2)r^*$ (r^* — радиус критического зародыша), а $m(r)$ — эффективная масса, определяемая соотношением

$$m(r) = \frac{4\pi}{\rho_v} (\rho_l - \rho_v)^2 r^3,$$

в котором ρ_l и ρ_v — плотности жидкости и пара соответственно.

Несколько другой подход применен в работах^{106, 107}. В соответствии с поправками^{108, 109} к теории Лифшица – Кагана^{103, 105} кластеры считаются сферическими, состоящими из несжимаемой жидкости с энергией, которая зависит от их размера. Предполагается, что центр тяжести кластеров находится в покое, а поверхностный слой и паровое окружение движутся. Авторы работ^{106, 107} рассматривают возможность туннелирования со всех энергетических уровней, исключая основную.

Резюмируя, можно отметить, что квантовая теория нуклеации находится в развитии. Однако это единственная теория, которая может оказаться полезной для интерпретации с квантовой точки зрения результатов экспериментов, например по бинарной нуклеации в системе $^3\text{He} - ^4\text{He}$ при температурах порядка 10^{-3} K .¹¹⁰ Квантово-механический подход к описанию ион-индуцированной нуклеации применен в работе¹¹¹, в которой оценена скорость нуклеации паров воды на ионах Na^+ . Полученные результаты сравнимы с результатами, вытекающими из классической теории нуклеации. В частности, в пределах ошибки определения совпадают минимумы свободной энергии и размеры соответствующих кластеров. Что касается максимумов свободной энергии, то они также практически совпадают, но размер критического кластера согласно классической теории на 20% больше.

Систему невзаимодействующих частиц можно рассматривать с помощью обычных методов статистической механики, когда гамильтониан системы представлен в виде суммы гамильтонианов отдельных частиц. Применимость этих методов ограничена областью выполнения статистики Больцмана. Статистике Больцмана подчиняются системы многих частиц.⁸

В классической теории нуклеации молекулы метастабильной фазы и образующиеся в ней зародыши также рассматриваются как смесь невзаимодействующих частиц. При термодинамическом рассмотрении частоту столкновений молекул с кластером, состоящим из n молекул, вычисляют в приближении идеального газа, т.е. без учета их взаимодействия. При кинетическом рассмотрении подобный подход применяют для определения частот переходов зародышей от одного размера к другому, т.е. не учитывают зависимость этих частот от взаимодействия зародыша с другими молекулами и кластерами материнской фазы.

К тому же кругу теорий можно отнести феноменологические теории, которые описывают состояние растворов (например, теорию регулярных растворов), в которых используются уравнения для некоего усредненного состояния системы многих частиц. Поскольку эти уравнения, как правило, эмпирические, то сами такие теории правильнее было бы называть эмпирическими. Одной из простейших феноменологических теорий равновесных фазовых переходов, учитывающих кооперативный эффект, является теория конденсации Ван-дер-Ваальса.¹⁰⁰ Следует отметить, что используемый в работе¹⁰⁰ потенциал Каца (как эффективный потенциал) не является реалистической величиной, и распространение полученных результатов на случай реальных (в физическом смысле) потенциалов все еще остается открытой проблемой. Некоторые успехи в использовании обсуждаемых моделей объясняются не столько обособенностью их основных положений, сколько удачным выбором дополнительных факторов, что в свою очередь и позволяет рассматривать эти модели как феноменологические.

§ Движение каждой частицы в поле окружающих ее частиц рассматривается в этом случае как движение в усредненном поле, не зависящем от изменения локального расположения частиц.

III. Экспериментальные методы исследования нуклеации

Объекты экспериментальных исследований нуклеации разнообразны: от смеси изотопов $^3\text{He} - ^4\text{He}$ при температурах в несколько тысячных градуса Кельвина до плазмы, а также такие сложные процессы, как образование твердофазных зародышей из охлаждаемого расплавленного металла и вскипание металла при его перегреве, формирование экситонных капель и кавитация, например в гребном винте, или при аварии ядерного реактора и многие другие.

Экспериментальное изучение объемной нуклеации — непростая задача, так как параметры процесса образования новой фазы быстро меняются во времени и пространстве, что крайне осложняет их измерение. Поэтому экспериментальных работ по нуклеации значительно меньше, чем теоретических. Проведению опытов по нуклеации препятствует отсутствие достаточно хорошо разработанных алгоритмов определения искомых параметров для многих нуклеирующих систем. Наибольшее развитие получили методы исследования частот вскипания жидкостей и нуклеации в пересыщенном паре, которые могут быть распространены и на другие системы.

1. Тепловые эффекты конденсации

Предметом пристального изучения является неизотермичность реального процесса нуклеации. Классическая же теория предполагает как раз его изотермичность. Иными словами, считается, что смесь кластеров и мономеров находится как бы в термостате, роль которого в реальных системах выполняет инертный газ, не конденсирующийся в условиях эксперимента. Перенос энергии осуществляется в результате столкновений молекул инертного газа с паром и с кластерами, а конечное число молекул газа, как и конечная скорость этого процесса, таковы, что система переходит в состояние, при котором средняя температура кластеров превышает температуру парогазовой смеси. Это приводит к снижению эффективности элементарных актов присоединения молекул пара к малым кластерам. Согласно сделанной в работе³⁹ оценке, при скоростях нуклеации более $10^2\text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ должен проявляться эффект неизотермичности. Более поздние данные, полученные методами неравновесной термодинамики,¹¹² указывают, что влияние эффектов неизотермичности должно уменьшаться с ростом пересыщения пара, т.е. при повышенных скоростях нуклеации.

Тепловые эффекты конденсации последовательно рассмотрены в серии работ Куни с соавт.^{113–124} Сведения о стационарном потоке и стационарном распределении околокритических капель, об их температуре и характерных размерах, о скорости свободномолекулярного и диффузионного роста закритических капель, о спектре их размеров и времени его формирования, а также об условиях применимости макроскопического подхода к кинетике конденсации содержатся в публикации¹¹³. Заключительная стадия неизотермической конденсации обсуждена в работе¹¹⁴, а неизотермическая конденсация при умеренно высоких концентрациях инертного газа — в работе¹¹⁵. В публикациях^{116, 117} дано двумерное описание материального и теплового баланса частиц зарождающейся жидкой фазы в парогазовой среде и рассмотрен эффект квазиизолированности зародыша жидкой фазы в неизотермических условиях. Двумерное уравнение Зельдовича–Френкеля в кинетике неизотермического зарождения жидкой фазы рассмотрено в статье¹¹⁸, проблемы тепловой релаксации частиц зарождающейся жидкой фазы — в работе¹¹⁹, влияние температуры частиц жидкой фазы на скорость неизотермической нуклеации и другие эффекты, связанные с теплообменом, — в публикациях^{120–124}.

Теоретически проблема тепловых эффектов конденсации выглядит решенной, но экспериментально подтвердить предсказания теории еще предстоит.

2. Нуклеация в электрохимических процессах

В качестве одного из примеров практического приложения теории нуклеации рассмотрим электрохимический процесс.[†]

Очень важную роль в таких процессах играет подложка. Влияние состояния подложки на кинетику нуклеации изучалось в работах^{126–129}. В частности, подробно обсуждены химические взаимодействия при адсорбции и роль реальной поверхности в процессах кристаллизации новой фазы.¹²⁷ В работах^{128, 129} развита концепция образования зародышей на активных центрах поверхности подложки, обладающих повышенной свободной энергией. Если пренебречь влиянием зон экранирования, возникающих вокруг растущих зародышей,¹³⁰ то на основании экспериментальных зависимостей числа зародышей от пересыщения можно определить функцию распределения центров по активности.¹³¹

При описании зародышеобразования в электрохимических системах обычно считают, что

— при наличии двойного электрического слоя и электрического заряда на частицах, поступающих к поверхности электрода, необходимо учитывать кинетику переноса заряда на электроде;

— адсорбция на электроде молекул воды, катионов, анионов и органических веществ приводит к изменению работы образования зародышей и влияет на кинетику разряда ионов;

— большое значение имеет диффузия: на поверхности электрода скорость нуклеации тем выше, чем меньше энергия активации поверхностной диффузии и чем сильнее взаимодействие адсорбированных атомов с подложкой.

В гетерогенной теории зародышеобразования предполагается, что зародыш жидкости на поверхности твердой подложки имеет форму шарового сегмента. Изменение энергии системы при его образовании пропорционально работе гомогенного зарождения

$$\Delta G_{\text{het}} = \Phi \Delta G_{\text{hom}},$$

где Φ — фактор формы, зависящий от угла смачивания и равный отношению объемов шарового сегмента жидкой фазы на поверхности подложки и шара того же радиуса.

Пересыщение в данном случае может быть охарактеризовано перенапряжением на катоде η . Зависимость стационарной скорости нуклеации J_0 от работы образования зародышей имеет вид

$$J_0 = D_c Z(1) \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right), \quad (29)$$

где D_c — поток атомов, присоединяющихся к критическому зародышу; $Z(1)$ — концентрация единичных атомов, K_1 и K_2 — константы. Уравнение (29) удовлетворительно описывает экспериментальные данные в узких интервалах перенапряжений на катоде.¹²⁵ Это неудивительно, поскольку наиболее эффективным является использование классической теории для описания простых случаев нуклеации в электрохимических системах — нуклеации пара или кавитации.

Экспериментальные результаты, полученные в узких интервалах пересыщений, рассмотрены в публикациях^{126, 132–137}. Анализ полученных данных в рамках термодинамической и атомистической моделей привел к практи-

чески одинаковым заключениям. В модельные представления, которые использовались в цитированных работах, было заложено отсутствие взаимодействия между образующимися зародышами.

При широких интервалах перенапряжений существенное значение приобретает стадия переноса заряда, поэтому необходимо учитывать кинетику разряда ионов.^{138–143} В этом случае зависимости $\ln J_0 - (1/\eta^2)$ или $\ln J_0 - \eta$ являются линейными, и по их наклону можно определить значения K_2 в уравнении (29). Получение экспериментальных данных о кинетике нуклеации в широких интервалах пересыщений связано со значительными трудностями. При высоких пересыщениях вполне вероятно протекание процессов коалесценции зародышей с образованием агрегатов. Кривизна поверхности зародышей влияет на энергию активации как катодного, так и анодного процессов.^{142–144} Уравнения стационарной скорости нуклеации выводятся на основе кинетического метода Беккера и Дёринга.²²

Для образования зародыша необходимо затратить работу, пропорциональную разности электрохимических потенциалов.^{126, 132, 135, 140, 145, 146} Эта работа характеризует отклонение системы от равновесия (величины с нижним индексом 0 относятся к стабильному состоянию, соответствующие величины без нижнего индекса — к метастабильному состоянию)

$$\Delta \bar{\mu} = \bar{\mu} - \bar{\mu}_0 = zF(\psi - \psi_0) = zF(E - E_0) = zF\eta,$$

где $\bar{\mu}$ — термодинамический потенциал, z — заряд иона, F — число Фарадея, E — потенциал электрода. Потенциал зародыша металла равен потенциалу электрода E . Для образования зародыша нужно затратить работу

$$\Delta G = \Phi \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3(zF\eta)^2} = \frac{1}{2} n_c zF\eta.$$

Уравнение (6) в этом случае приобретает вид

$$r_c = \frac{2\sigma V}{zF\eta}.$$

Считается, что энергия нуклеации определяется не разностью электрохимических потенциалов, а количеством осаждаемых на поверхности электродов атомов металла.^{138, 139, 147–150} Этот подход соответствует представлениям о независимости стадий разряда ионов с образованием адсорбированных атомов и нуклеации в среде нейтральных атомов на поверхности подложки.

В процессах электрохимической нуклеации формирование зародыша наиболее вероятно по механизму прямого встраивания.^{151, 152} В газовой фазе гетерогенная нуклеация путем прямого встраивания атомов или молекул в зародыш маловероятна.¹⁵³ Концентрация поверхностных атомов влияет лишь на значение предэкспоненциального множителя в уравнении скорости процесса. Работа нуклеации определяется перенапряжением на катоде.¹⁵⁴

Отметим, что работу образования зародыша обычно рассматривают¹⁴¹ как непрерывную функцию от числа атомов в кластере n , хотя фактически она является дискретной. Предполагается, что зародыш находится в состоянии метастабильного равновесия с материнской фазой и имеет размер, при котором вероятность дальнейшего роста равна вероятности растворения. При флуктуационном образовании критическому зародышу соответствует максимальная работа. Конкретный размер зародыша зависит от структуры кластера и от сил взаимодействия между атомом и подложкой.

Авторы работы¹²⁵ полагают, что при рассмотрении процессов нуклеации в узких интервалах пересыщений измене-

[†] Подробно проблемы нуклеации в электрохимических процессах изложены в обзоре¹²⁵.

ниями поверхностной энергии и кинетического фактора можно пренебречь, поэтому число молекул (атомов) в критическом зародыше можно определить по наклону экспериментальной зависимости скорости нуклеации от пересыщения в соответствии с уравнением

$$n_c = RT \frac{d \ln J}{d \Delta \mu}.$$

Подобное уравнение было впервые получено при изучении нуклеации пересыщенных паров. Ниже мы подробно рассмотрим его вывод. Здесь отметим, что с помощью этого уравнения можно определить критический размер зародыша независимо от используемой модели зародышеобразования и найти зависимость этого размера от пересыщения $\Delta \mu$.

В обзоре¹²⁵ констатируется, что уменьшение скорости нуклеации в электрохимическом процессе, который следует за стационарным участком на вольтамперограмме, обусловлено исчерпанием активных центров подложки, перекрытием зон экранирования или коалесценцией растущих кристаллов. В теории нуклеации при электроосаждении используется предположение, что активные центры подложки могут возникать во время действия зарождающего импульса, причем скорость их возникновения зависит от величины пересыщения. Одним из методов экспериментального изучения кинетики нуклеации в различных системах является фиксирование времени появления первого зародыша. Различные в работах^{126, 132, 151, 154} методы расчета пространственного и временного распределения актов нуклеации при электроосаждении позволяют провести более детальный анализ механизма зародышеобразования. Магнитные свойства электроосажденных аморфных сплавов Fe–Cr рассмотрены, например, в работе¹⁵⁵.

Адсорбция поверхностно-активных веществ (ПАВ) влияет на работу образования зародышей и их критический размер в результате изменения поверхностной энергии на границах раздела зародыш–электролит и зародыш–подложка, сопровождаемого изменением угла смачивания и фактора формы.^{156, 157} Влияние ПАВ на начальные стадии электрокристаллизации проявляется в перераспределении соотношения скоростей образования и роста зародышей новой фазы вследствие блокировки активных центров подложки и ингибирования разряда ионов на поверхности растущих кристаллитов. В целом влияние ПАВ на нуклеацию изучено еще далеко не полно. Экспериментальные исследования обычно имеют прикладную направленность, и в них, как правило, не проводят измерения частоты образования зародышей новой фазы. Имеющиеся отдельные данные об изменении скорости нуклеации под действием ПАВ еще не сложились в систему. Более подробное обсуждение этой проблемы выходит за рамки настоящего обзора.

Для установления закономерностей образования фаз при электроосаждении применяют анализ потенциостатических зависимостей тока от времени. Теория разрастания двумерных слоев и образования трехмерных кристаллов разработана в исследованиях^{151, 158}. Благодаря применению прецизионных рентгеновских методов в последние 10 лет достигнуто чрезвычайно высокое качество описания структуры целого ряда электродных материалов, в первую очередь атомно- и молекулярно-модифицированных монокристаллических электродов и электродов, включающих изолированные наночастицы. Эти данные позволяют выявить особенности процесса нуклеации, приводящие к образованию той или иной структуры. Конечно, коалесценция и агломерация, сопровождающие рост зародышей в твердом теле, затрудняют подсчет числа зародышей вновь образованной фазы.

Значительно меньшие успехи достигнуты в структурных исследованиях электродов-катализаторов, характеризующихся большой удельной поверхностью и широким распределением частиц (или блоков) по размерам. В качестве примера таких систем можно привести электролитические осадки платиновых металлов на поликристаллических подложках. Одним из ярких проявлений так называемых «структурных эффектов» в электрокатализе является зависимость активности электролитических осадков платины и палладия от потенциала осаждения.^{159, 160} Многослойные осадки, например платиновых металлов на поликристаллических фольгах, представляют собой чрезвычайно сложные системы с многоуровневой структурной иерархией. Установить их строение на наноструктурном уровне вряд ли возможно, однако на первом этапе актуальной задачей представляется выявление факторов, ответственных за воспроизводимое образование наноструктурных фрагментов, а также установление надежных корреляций между макроскопическими свойствами материалов и структурными характеристиками.

Измерения рентгеновского излучения *k*-электронов меди позволили обнаружить соосаждение меди и ионов хлора из раствора электролита на поверхности Au(111). Полученные результаты указывают на высокую степень статистического разупорядочения молекул в осадке при узком распределении расстояний Cu–Cl, Cu–Au и Cu–Cu и соответствующих углов связей. Такие данные очень полезны при моделировании нуклеации и последующего роста пленки методами молекулярной динамики. Хронокулонометрические измерения позволили получить информацию о составе пленки и числе электронов, пересекающих границу раздела, в расчете на один ион меди. Выполнено экспериментальное исследование электрокристаллизации на бездислокационных гранях монокристаллов серебра.¹⁵¹ Изучено образование анодных пленок.¹⁶¹ При использовании методов математического моделирования (см., например,^{162, 163}) получены результаты, согласующиеся с классической теорией нуклеации. Модель двумерного зарождения и последующего трехмерного роста кристаллов приведена в работе¹⁶⁴.

Однако внешнее благополучие, которое выражается в соответствии результатов теоретических исследований электрохимической нуклеации экспериментальным данным, напоминает ситуацию в области изучения нуклеации пара, существовавшую до получения высокоточных данных. С ростом количества исследованных систем и с повышением точности эксперимента, начиная с 1980-х годов все более заметными становятся отсутствие универсальной теории нуклеации пара и необходимость поиска новых идей для развития этой теории.

3. Нуклеация в плотной ионной плазме

Для изучения атомно-молекулярных систем традиционно применяют приближенные методы, основанные на разложении в ряд малого параметра, например вириальные разложения — в статистической физике, нелинейную теорию возмущений — в неравновесной статистической механике, теорию возмущений — в квантовой механике и т.д. Автор обзора¹⁶⁵ подчеркивает, что малая система подчиняется закону распределения Гиббса при условии слабого взаимодействия с окружающей средой. Поэтому выбор такой системы из статистического ансамбля является предметом специального рассмотрения. Существуют различные способы выделения малой системы из макроскопической.

Отметим, что время установления равновесия внутри кластера значительно меньше времени, которое проходит между соударениями кластера с частицами газа. Поэтому в течение некоторого (короткого) времени кластер можно рассматривать как изолированную систему. Свойства клас-

тера как малой системы влияют на поведение макросистемы в целом. Термодинамические свойства критических зародышей определяют скорость нуклеации. Неидеальный газ рассматривают как смесь кластеров различных размеров — димеров, тримеров и т.д.

Описание кластеров заряженных частиц в области сильной неидеальности осложняется необходимостью учитывать дальние кулоновские взаимодействия. При уменьшении плотности плазмы влияние коллективных эффектов не ослабляется. Напротив, оно возрастает, поскольку увеличивается радиус дебаевской сферы экранирования. Для ионных систем основные результаты получают, используя интегральные уравнения. Макросистему делят на кластеры, а фазовое пространство системы — на соответствующие области. При оценке равновесных свойств статистический интеграл сводится к конфигурационному интегралу по координатам молекул.

Нуклеация в ионной плазме связана с экранированием электростатического взаимодействия ионов в жидкой фазе, что делает действующий кулоновский потенциал эффективно близкодействующим. Исследование равновесных свойств модели заряженных шаров методом Монте-Карло показало, что экранирование, свойственное макросистеме, наблюдается и в системах, состоящих из нескольких десятков ионов, причем при тех же температурах, что и в макросистеме.

Невозможность пересыщения в охлаждаемой ионной системе, т.е. невозможность появления метастабильных термодинамических состояний, вызвана отсутствием энергетического барьера при образовании микрокапель. Нарушение зарядовой симметрии в плазме приводит к изменению механизма нуклеации. Из всех возможных ориентаций тройников только один тип ориентации, при которой оси симметрии тройников взаимно ортогональны, приводит к их взаимному притяжению. Этот результат получен только методом компьютерного моделирования.

Термодинамическая устойчивость плотной фазы в ионной плазме определяется притяжением молекул на малых расстояниях и их отталкиванием на средних. По мере понижения температуры отталкивание сменяется притяжением. Образование устойчивой плотной фазы объясняется возникновением на малых расстояниях ориентационного ближнего порядка. В макроскопической однородной системе ориентационный ближний порядок возникает при более высоких температурах, чем в малой системе, поскольку в первой отсутствуют поверхностные частицы и среднее число ближайших соседей больше, чем во второй. Взаимное отталкивание ионных тройников можно интерпретировать как дополнительное внутреннее давление, уравновешивающее внешнее давление макросистемы. Поэтому образование микрокапель определенного радиуса в приближении заряженных шаров происходит при более высоких давлениях и более низких температурах, чем в нейтральной системе. Вследствие конкуренции электростатических сил притяжения и отталкивания возможна эмиссия заряженных частиц из кластера. Эффект торможения микроконденсации, обусловленный отталкиванием ионных тройников, наиболее сильно проявляется в случае микрокапель, состоящих из 10^2 – 10^3 ионов. Для исследования механизма торможения нуклеации применяют различные методы: численное моделирование методом Монте-Карло, решеточное приближение или приближение физических групп.

4. Развитие критических зародышей в твердых растворах

Для описания коалесценции в твердых растворах используют теорию Лифшица–Слезова,^{166,167} в которой рассматри-

вается изменение размера сферического зародыша во времени. Предполагается, что между зародышами существует слабое взаимодействие, а размер зародышей составляет малую долю от среднего расстояния между ними. В работе¹⁶⁸ на основе этой теории рассмотрен спинодальный распад бинарной системы при коалесценции в твердых растворах.

В процессе спинодального распада может возникнуть такая ситуация, когда при быстром переводе системы за спинодальное взаимодействие между зародышами уже нельзя считать слабым. Используя нелинейное уравнение для свободной энергии двухкомпонентного раствора (см.¹⁶⁹), можно описать все стадии спинодального распада. Нелинейные члены этого уравнения учитывают взаимодействие между зародышами. Нелинейность ограничивает экспоненциальный рост флуктуаций в области термодинамической неустойчивости и приводит к эффекту коалесценции.

В работе¹⁶⁸ для оценки изменения размера зародыша в возникающей упорядоченной структуре использовано «усеченное» уравнение спинодального распада. Уравнение, которое описывает изменение волнового числа, являющегося характеристикой структуры, выведено с помощью асимптотических методов. В пределе больших времен получены достаточно простые зависимости, вид которых определяется размером области распада d ($d = 1$ отвечает когерентным структурам в виде пластин, $d = 2$ — цилиндрическим структурам, $d = 3$ — трехмерным структурам, близким к сферическим).

Процесс образования пленки при возникновении и эволюции зародышей новой фазы на поверхности твердых подложек в замкнутых многокомпонентных и многофазных системах проходит через несколько стадий.¹⁷⁰ Вначале на поверхности подложки (как правило, на ее дефектах) появляются дисперсные частицы. Затем происходит перераспределение вещества между этими частицами. В процессе эволюции ансамблей дисперсных частиц выделяется скрытая теплота и повышается температура системы. Одним из способов перераспределения вещества между образовавшимися дисперсными частицами является коалесценция.¹⁷¹ Вследствие уменьшения свободной энергии при сокращении поверхности раздела фаз средний размер частиц увеличивается в результате массопереноса от частиц меньшего размера к частицам большего размера.

Взаимодействие дисперсных частиц при кристаллизации однокомпонентных расплавов, связанное с возникновением теплового поля, называют «тепловой коалесценцией».^{172, 173} Рассмотрение в общем виде эволюционных процессов, происходящих в многокомпонентных замкнутых дисперсных системах, показало, что в асимптотическом пределе концентрация компонентов и равновесная температура на поверхности частиц не зависят от природы частиц. Функции распределения выделений фаз зависят только от тепло- и массопереноса. Типы образующихся фаз определяются соотношениями между количествами растворенных веществ, температурой и константами скорости химических реакций. Найдена зависимость функции распределения выделенных новых фаз по размерам от времени.

Исследование эволюционных процессов в ансамблях многокомпонентных и многофазных дисперсных частиц нашло продолжение в работе¹⁷⁴. Рассмотрены также процессы образования фаз в закрытых системах.¹⁷⁵ Реальные системы являются открытыми, и в них могут происходить процессы обмена веществом и теплом. Дисперсные частицы на подложке, обобщенное поле адсорбированных атомов, а также потоки вещества и тепла взаимодействуют между собой.

Изучено влияние теплоты, выделяющейся при протекании химических реакций в адиабатических условиях, на дина-

мику распада и кристаллизации многокомпонентных многофазных твердых растворов и расплавов.¹⁷⁶ На завершающей стадии распада и кристаллизации растворов происходит коалесценция, сопровождающаяся выделением теплоты. В адиабатических условиях повышается температура системы и изменяются равновесные концентрации компонентов. В результате некоторые из фаз распадаются. При этом области сосуществования фаз отличаются от аналогичных областей, которые возникают при изотермическом распаде. Конденсированная фаза растет благодаря протеканию двух согласованных процессов — диффузии и теплообмена. Предложенная авторами работы¹⁷⁶ система уравнений описывает эволюцию выделений фаз на стадии коалесценции в N -компонентном твердом растворе, когда флуктуациями температуры и состава можно пренебречь. Эта система состоит из K уравнений непрерывности, N уравнений закона сохранения вещества, $(N - K)$ стехиометрических соотношений для потоков и K уравнений закона действующих масс, а также из уравнения баланса тепла и уравнения, связывающего характерный размер осаждающейся фазы с потоком вещества. Учтена зависимость констант равновесия химических реакций от температуры и размера осаждающихся фаз и введено дополнительное уравнение скорости их роста. Асимптотическое решение указанной системы уравнений позволяет определить границы областей сосуществования всех возможных K фаз в пространстве начальных количеств компонентов и температуры. Авторами работ^{174–176} высказано предположение, что полученные ими результаты имеют статус законов, используя которые, можно управлять эволюцией ансамблей многокомпонентных дисперсных частиц при выращивании пленок требуемой структуры и состава.

5. Вскипание растянутых жидкостей

Хорошее теоретическое описание процесса вскипания так называемых растянутых (перегретых) жидкостей, базирующееся на высокоточных экспериментальных исследованиях, содержится в работах^{177–179}. В обзоре¹⁸⁰ проанализированы фазовые переходы в системах, находящихся вблизи границы термодинамической устойчивости — спинодали. Эти переходы критического типа характеризуются сильной пространственно-временной корреляцией возмущений и высоким уровнем флуктуаций. При быстром протекании фазовых переходов жидкость–пар одна или обе сосуществующие фазы оказываются вне области устойчивых состояний.

Спинодальный распад представляет особый случай начальной стадии фазового превращения, для осуществления которого систему предварительно переводят в лабильное состояние. Релаксация системы сопровождается увеличением в ней числа случайных неоднородностей, что может вызвать появление модулированных релаксационных структур. Нарастание малых возмущений характерно для системы, находящейся в неустойчивом состоянии, тогда как в случае устойчивых состояний возмущения «рассасываются».

Метастабильные состояния при больших пересыщениях находятся на границе области абсолютной неустойчивости. Наряду с метастабильным при протекании быстрых процессов может возникать лабильное состояние; вещество быстро теряет пространственную однородность и приобретает ячеисто-зернистую структуру. В отличие от фазового перехода из метастабильного состояния, для осуществления спинодального распада не требуется активации. Зародыши новой фазы возникают, если сформировался устойчивый поверхностный слой. При этом отдельные участки системы могут оказаться в метастабильной области. Нарушение условия устойчивости делает невозможным возникновение стабильного слоя, разделяющего две фазы. При приближении к спинодали изменяется механизм фазового перехода. Спино-

дальный распад и зародышеобразование являются соответственно началом и концом непрерывного процесса развития неустойчивости.

В однокомпонентной системе скорость спинодального распада ограничена теплообменом между сжимающимися и расширяющимися элементами объема.¹⁸¹ Время «приготовления» неустойчивого состояния должно быть меньше характерного времени спинодального распада.

В многокомпонентных системах область неустойчивых однородных состояний ограничена критическими условиями жидкость–пар. Диффузионная неустойчивость характеризуется отрицательным коэффициентом диффузии (восходящая диффузия). В случае двухкомпонентных систем возникает механическая неустойчивость, предшествующая диффузионной.¹⁸² Диффузионный перенос вещества обусловлен градиентом химического потенциала. В случае устойчивых состояний приближение к границе устойчивости характеризуется замедлением диффузионного переноса (коэффициент диффузии D стремится к 0), для неустойчивых состояний $D < 0$.

Феноменологическая теория спинодального распада впервые была представлена в работе¹⁶⁹. Использование представления Фурье для анализа устойчивости двухкомпонентного изотропного раствора позволило установить критическое волновое число k_c и критическую длину волны $\lambda_c = 2\pi/k_c$. Внутри спинодали раствор неустойчив относительно малых флуктуаций состава с длинами волн $\lambda > \lambda_c$. Зависимость коэффициента усиления R , характеризующего изменение амплитуды концентрационной волны, от волнового числа k имеет острый максимум при

$$k = k_m = \frac{k_c}{\sqrt{2}}.$$

Это означает, что через некоторое время после начала распада можно пренебречь всеми концентрационными волнами, кроме тех, которые характеризуются волновым числом k_m . При $k < k_c$ [$R(k) > 0$] концентрационные волны экспоненциально усиливаются, а при $k > k_c$ — экспоненциально затухают [$R(k) < 0$]. В основе теории Кана¹⁶⁹ лежит теория самосогласованного поля. Вблизи спинодали возникает сильное взаимодействие флуктуаций, так что используемое представление о свободной энергии может оказаться неприменимым. Обычное линеаризованное уравнение диффузии справедливо лишь на начальных стадиях распада, когда отклонения состава от среднего малы.

Дальнейшее развитие теории Кана получила в работе Кука¹⁸³, где рассматривались тепловые флуктуации состава. Это позволило объяснить увеличение экспериментально наблюдаемого критического волнового вектора k'_c по сравнению с величиной k_c , предсказываемой теорией.

В фазовых переходах, к которым относится распад пересыщенного газом раствора, важную роль играет работа образования околоскритического пузырька.¹⁸⁴ В изотермических условиях, реализующихся при высокой теплопроводности раствора, число переменных, необходимых для описания зародыша стабильной фазы, равно двум. Работа образования околоскритического пузырька была аппроксимирована уравнением

$$F = F^* - x^2 + y^2,$$

где F^* — работа образования критического пузырька, $x = (V - V^*)/\Delta V^*$, $y = (P - P^*)/\Delta P^*$, а V^* и P^* — объем критического пузырька и давление в нем соответственно.

Работа образования пузырька включает квадраты переменных с разными знаками, а это означает, что активационный барьер F имеет «седло». Переменная x неустойчива (поэтому объем пузырька может неограниченно возрастать),

а переменная u устойчива. При переходе от переменных x, y к переменным состояния пузырька, заданным через число молекул в пузырьке v и ряд критических параметров, билинейная аппроксимация сохраняется.

Интенсивность фазового перехода пропорциональна нормировочному множителю C , соответствующему равновесному распределению кластеров. Интегрирование двумерного равновесного распределения по устойчивой переменной v позволяет получить одномерное распределение пузырьков по этой переменной

$$g_c(v) = \frac{C\pi^{1/3}}{\Delta v_c} \exp[-F(v)],$$

где $F(v) = F_c - (v - v_c)^2/(\Delta v_c)^2$. Термодинамическим способом найдена поправка ΔF к работе аккомодации молекулы газа, что позволило уточнить нормировочный множитель

$$C = \frac{P_c[2v_c(1 - \varepsilon^2)]^{1/2}}{\pi^{1/2}\varepsilon k_B T},$$

где $\varepsilon = [2\sigma/(3r^*p^*)]^{1/2}$ (r^* — радиус критического пузырька).

Уточнение нормировочного множителя в термодинамическом уравнении нуклеации выполнено в работе¹⁸⁵.

Изложенная теория может быть применена к растворам, пересыщенным вследствие увеличения их концентрации путем накачивания газа или уменьшения концентрации при изменении температуры и давления. Скорость возникновения метастабильного состояния в пересыщенном газом растворе влияет на все переменные, описывающие распад раствора.¹⁸⁶ Найдены условия достижения максимальной интенсивности зарождения закритических пузырьков газа и пересыщения раствора, а также все характеристики распада раствора в этот момент. Определен спектр размеров закритических пузырьков на стадии их зарождения.

Работа образования критического пузырька является функцией пересыщения раствора. Возникновение метастабильности раствора описывается законом роста во времени идеального пересыщения, причем время отсчитывается от момента, когда идеальное пересыщение равно нулю. Координата z максимума распределения закритических пузырьков по избыточной свободной энергии растет во времени со скоростью, зависящей от пересыщения, температуры и ряда других параметров раствора. Для характеристики спектра размеров закритических пузырьков $f(x)$ вводится переменная x , представляющая собой отклонение координаты z от максимума распределения критического пузырька. В течение всего процесса роста каждому закритическому пузырьку соответствует свое значение x . При $x = 0$ спектр $f(x)$ имеет максимум. В уравнение материального баланса в растворе входит функция g , которая соответствует разности между идеальным и реальным пересыщениями. Методом итераций находят зависимость $g(x)$ и связанный с ней спектр $f(x)$.

Большинство авторов признает, что классическая теория нуклеации хорошо описывает экспериментальные данные по частоте образования газовых зародышей при вскипании жидкостей. Возможно, это связано со сравнительно большими размерами критических зародышей, хотя такое предположение явно не оправдано в случае спинодального распада.

Наибольшие успехи в области экспериментального исследования вскипания растянутых (перегретых) жидкостей к настоящему времени достигнуты в работах Скрипова с соавт.^{177–179} Поскольку экспериментально удается наблюдать единичный акт образования пузырька, то имеется возможность показать, что процесс нуклеации является случайным: время ожидания предсказать нельзя, можно только на вероятностном уровне установить время единич-

ного акта образования первого пузырька. Экспериментально было показано, что время ожидания определяется распределением случайных величин.

Уместно отметить, что скорости нуклеации в любых системах представляют собой лишь некоторые средние величины. Чтобы их найти, необходимо провести статистически достаточную серию одиночных испытаний, как это и делается при исследовании растянутых жидкостей или при изучении вскипания перегретых металлических проволочек. Другой способ состоит в наблюдении за рождением множества зародышей новой фазы. Очевидно, что второй путь позволяет сократить время эксперимента. Исследователи, использующие этот путь, обычно отказываются от измерения единичных актов нуклеации и наблюдают только средние величины. При недостаточном числе параллельных нуклеационных событий можно наблюдать флуктуации актов появления зародышей. Для получения достоверных значений средних величин, как правило, необходимо увеличивать время наблюдения. При статистически достаточном числе измерений (с дисперсией средних величин $\sim 1\%$) и достаточной скорости релаксации эксперимент может быть квазистационарным, т.е. один из параметров системы может медленно (по сравнению со скоростью релаксации системы) изменяться. В этом случае имеется возможность получить больше экспериментальных данных, чем при накоплении результатов единичных опытов.

Одной из основных схем экспериментального исследования вскипания растянутых жидкостей (в частности, явления кавитации) является растягивание столбика термостатированной жидкости путем сброса давления. Нескольких десятков экспериментов уже достаточно для определения с хорошей точностью среднего времени ожидания разрыва (вскипания) жидкости (величина, обратная времени ожидания, нормированная к единице объема образца, является скоростью нуклеации). Таким образом, чтобы получить 10–20 точек для построения одной изотермы, нужно провести несколько сотен испытаний системы.

При использовании другой схемы состояние метастабильности достигают посредством перегрева, который обеспечивается пропусканием электрического тока через проводник. Эта схема позволяет достигать высоких степеней перегрева, когда гетерогенные центры кипения перестают играть существенную роль. Такой способ проведения экспериментов допускает применение электронных средств автоматизации и контроля. Если релаксация системы достигается за достаточно короткое время, то статистически достоверный набор данных можно получить в автоматизированном режиме относительно быстро. К примеру, таким способом было исследовано образование пузырьков в жидком азоте на поверхности проводящей пленки,¹⁸⁷ а также изучена кинетика образования пузырьков в застеклованных метилметакрилате и поликарбонате с растворенным углекислым газом.¹⁸⁸ В последнем случае для контроля за выделением пузырьков использовали луч света. Количественной мерой концентрации образующихся пор в полимерах служил коэффициент прохождения света. Были определены скачки давления и поверхностное натяжение на границе критических пузырьков при различных температурах и концентрациях растворенного CO_2 . В некоторых случаях эти значения соответствовали параметрам, типичным для гомогенной нуклеации, а в других — для гетерогенной нуклеации. Отметим, что имеется возможность более детальной интерпретации полученных результатов. Для этого следует воспользоваться диаграммами фазовых состояний системы полимер–газ: некоторые особенности поверхностей скорости нуклеации могут быть связаны с особенностями диаграмм фазовых равновесий исследуемых систем. Однако вывод о том, что нуклеационные свойства твердого раствора полимер–газ

изменяются при насыщении газом, не вызывает сомнений. Этот результат подтверждает универсальность положения о зависимости скорости нуклеации от общего давления в среде, которое рассматривалось на примере паров.

Для экспериментального изучения вскипания используют также схему исследования нуклеации в двухпоршневой камере.¹⁸⁹ К образцу жидкости в течение нескольких миллисекунд прикладывают импульс постоянного отрицательного давления, после этого растяжение уменьшают на 10–20%. В результате образование новых зародышей прекращается, и появившиеся пузырьки дорастают до размеров, которые можно регистрировать оптическим методом. Преимущество этой схемы состоит в возможности одновременного формирования нескольких пузырьков, что позволяет в одном эксперименте получить большое число данных и тем самым в сотни раз ускорить регистрацию единичных актов образования пузырька.

Авторы работы¹⁹⁰ при изучении вскипания полимеров оценивали термоустойчивость полимерной жидкости методом управляемого импульсного нагрева. Среднее время жизни полимерной жидкости до ее вскипания определяли по температурному плато на термограмме процесса. Была обнаружена корреляция между термоустойчивостью и наклоном графика зависимости среднего времени жизни перегретых жидкостей от температуры и найдена четкая связь между средним временем вскипания и общим давлением.

Кавитация в бинарных системах давно привлекает внимание исследователей. В работе¹⁹¹ изучена кинетика фазовых переходов в бинарных растворах нескольких систем на основе углеводородов и воды в окрестности критических точек расслоения. Расслоение регистрировали методом микрофотографирования. Были найдены поправки к уравнениям роста объема новой фазы. Показано, что на позднем этапе процесса зависимость приведенных средних радиусов капель новой фазы от приведенного времени описывается степенным уравнением с показателем 0.81.

Достижения в области исследования вскипания жидкости под действием импульса электрического тока не нашли пока достаточного распространения. Некоторые авторы, изучавшие, например, вскипание металлических проволок, вообще не пользовались представлениями теории нуклеации. Так, в работе¹⁹², посвященной исследованию динамики микропластичности нитевидных монокристаллов под действием импульса электрического тока, исследовано зарождение дислокаций в монокристалле и их развитие. Но экспериментально обнаруженный инкубационный период, определяемый временем задержки начала пластичности исходно бездислокационного нитевидного кристалла кремния,¹⁹² является ничем иным, как временем ожидания зародышей дислокаций. А само зарождение дислокаций представляет собой процесс нуклеации со всеми присущими ему метастабильными состояниями и случайными событиями. Время запаздывания должно быть случайной величиной и характеризоваться распределением, которое авторы не обсуждали. В цитируемой работе явно недостает использования формального аппарата теории нуклеации, что могло бы существенно изменить направленность исследования и интерпретацию результатов.

Резюмируя, следует отметить, что наибольшее развитие получили методы исследования нуклеации в паре и кавитации в жидкостях. Однако пока они недостаточно строго обоснованы и нуждаются в тщательной проверке допущений, принимаемых при интерпретации экспериментальных данных. Так, несмотря на достаточно надежное обоснование существования зависимости скорости нуклеации паров от общего давления в нуклеирующей системе (см., например,^{73, 81}), некоторые экспериментаторы традиционно, как и

четверть века назад, отрицают само наличие эффекта давления газа.¹⁹³ В двухпоршневой камере они используют переменное давление, чтобы сохранить постоянными температуру нуклеации и исходный состав парогазовой смеси. Несомненно, это облегчает проведение эксперимента с адиабатическим охлаждением, но в результате закрадывается ошибка, связанная с зависимостью скорости нуклеации от общего давления в нуклеирующей системе. Иными словами, опыт проводят в изотермических условиях, но при переменном общем давлении. Для правильной интерпретации результатов полученные данные необходимо пересчитывать применительно к условию постоянства общего давления. Это касается, например, вычисления состава критических зародышей по наклону изотерм нуклеации. Авторы работы¹⁹³ проигнорировали в пространстве параметров одну переменную и фактически зарегистрировали некий срез из различных подпространств без должного описания траектории в этом пространстве.

Нуклеация, например бинарного пара, может быть описана в пятимерном пространстве, включающем скорость нуклеации, состав исходного пара, состав зародышей конденсата, общее давление в системе и температуру нуклеации. Следует отметить, что пока уровень описания экспериментальных процессов еще недостаточно высок, чтобы дать представление об изменениях состояния нуклеирующей системы в указанном пространстве. Различные траектории в этом пространстве дают разные проекции на подпространства, что является одной из причин расхождения результатов, полученных разными методами. Общей задачей исследователей является разработка экспериментальной техники для получения более точных и надежных данных в хорошо определенных условиях нуклеации.

6. Нуклеация в конденсированных фазах

Нуклеация в конденсированных фазах предполагает существование переходов из одной конденсированной фазы в другую. В обзоре¹⁹⁴ описаны эксперименты по кристаллизации переохлажденных жидкостей. Для оценки скорости образования кристаллической фазы было использовано максимальное переохлаждение относительно температуры равновесного процесса плавления – кристаллизации. Нуклеация начинает протекать с заметной скоростью при достижении достаточно большого пересыщения. Обычно предел переохлаждения определяется скорее гетерогенной нуклеацией на стенках, наличием поверхности жидкости и гетерогенными зародышами в ней и т.д., чем гомогенным процессом. В эмульсиях и на подложках жидкость разделяется на маленькие капли. Для уменьшения взаимодействия капельки покрывают ПАВ или расплавами солей. При достаточном размере капель значительное их число не содержит гетерогенных ядер. Максимум переохлаждения обычно принимают за гомогенный предел. Значительный интерес представляют бесконтейнерные методы исследования. В методе падающей капли расплавленная капля падает в заполненной инертным газом (или вакуумированной) трубке с холодными стенками. Подвешивание капли в электромагнитном поле позволяет легче контролировать фазовое состояние образца. Наблюдение в этом случае может быть более долговременным, а измерения более точными. В случае металлов максимальное переохлаждение составляет ~20% от температуры плавления.

Авторы работы¹⁸⁵ трактуют гомогенную нуклеацию как гетерогенный процесс, в котором отдельные молекулы играют роль ядер нуклеации. Такой подход позволяет ввести поправку в уравнение работы образования зародыша в различных условиях.^{195–197} Вид поправки определяется наличием или отсутствием теплового равновесия зародыша со

средой. Работа образования зародыша зависит от внешних условий процесса нуклеации. Получено выражение для работы образования зародыша при гомогенной нуклеации в отсутствие равновесия зародыша со средой в случае изотропно-изохорического процесса. В других условиях эту работу находят, удаляя соответствующие члены из уравнения для потенциала критического зародыша. При полном равновесии зародыша со средой достигается результат, отвечающий классической теории. Формула Гиббса, описывающая работу образования зародыша в случае гетерогенной нуклеации, включает работу смачивания. Для определения работы смачивания рассматривают ансамбль макроскопических ядер нуклеации, равновесно распределенных между материнской и новой фазами. Каждое ядро считают дисперсной частицей и учитывают его химический потенциал.¹⁹⁸

Большой технологический и научный интерес представляют исследования релаксации стекол. Здесь возникает вопрос о существовании предела переохлаждения жидкости.¹⁴ При переохлаждении жидкости возрастает вязкость, при этом «размывается» возможный спинодальный переход жидкости в кристаллическое состояние. Вместе с тем стекло принято рассматривать как жидкость, находящуюся в метастабильном состоянии, которое естественно считать одним из состояний переохлажденной жидкости. В любом случае исследование скорости релаксации стекол создает уникальную возможность дать ответ на поставленный выше вопрос. Максимум скорости релаксации стекол приходится на низкие температуры. Образцы выдерживают при низкой температуре до зарождения зародышей кристаллов, потом отжигают при более высоких температурах. При этом скорость образования новых зародышей мала, а скорость роста кластеров значительно больше, чем в условиях нуклеации. Кластеры вырастают до таких размеров, что их число может быть измерено простыми методами. В металлических стеклах процессы нуклеации и роста зародышей часто не разделяют. Исследование металлических стекол не принесло новой информации по сравнению с той, которая была получена при изучении значительно более известных силикатных стекол. В опытах с рядом металлических стекол, включая системы Zr–Ti–переходный металл, Al–Fe, Ni–PЗЭ, Fe–Si–B, были обнаружены^{199–202} аномально высокие скорости нуклеации, иногда приближающиеся к $10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Исследования нуклеации в конденсированных фазах важны как для развития фундаментальных знаний, так и для решения прикладных задач. Тауэр и Падтберг²⁰³ создали систему компьютерного сбора данных о проводимости и замутненности (пропускании света) водных растворов. По их мнению, это универсальный инструмент для исследования нуклеации в подобных системах. Начало нуклеации в растворах определяют по разрыву первой производной проводимости и по появлению изгиба на кривой зависимости интенсивности прошедшего света от состава. Такие эксперименты очень напоминают начальную стадию исследования нуклеации аэрозолей, когда фиксировали сам факт их появления, а скорость нуклеации не измеряли. Похожим способом авторы работы²⁰³ исследовали и эмульсионную полимеризацию.

Большой интерес представляет нуклеация в химически реагирующих средах. Теория этого процесса была создана в рамках классических представлений о нуклеации еще в 1980-х годах. В работе²⁰⁴ выполнено моделирование воздействия ПАВ на нуклеацию. Показано, что благодаря присутствию ПАВ становится возможным существование кластеров до начала фазового перехода. Введение ПАВ эквивалентно повышению неравновесности, поскольку в уравнение термодинамического потенциала добавляется величина, пропорциональная концентрации введенных веществ. При этом энергия образования кластера проходит через минимум, что

обеспечивает появление метастабильных состояний. В силу анизотропии поверхностной энергии адсорбционное давление на различных гранях кристалла становится неодинаковым, и грани растут с разной скоростью. Этим можно объяснить образование дендритов в присутствии ПАВ.

Относительно недавно была предложена общая модель нуклеации в химически реагирующих системах.²⁰⁵ Она основывается на кинетической схеме Беккера–Дёринга,²² в соответствии с которой кластеры растут и распадаются в результате протекания одношаговых агрегационных и фрагментационных процессов. Модель учитывает каталитическое действие образовавшихся кластеров на скорость появления других кластеров. Обсуждена роль прекурсоров (или специфических реагентов), которые спонтанно разлагаются, образуя релаксирующие метастабильные состояния, и ингибиторов, которые препятствуют росту кластеров сверх определенного размера. В модели имеется несколько ключевых уравнений, которые описывают экспериментально наблюдаемое макроскопическое поведение системы. На основании этих уравнений можно установить наиболее важные составляющие реагирующей системы и выделить стадии процесса, зависящие от скорости. Один из вариантов этой модели был использован для описания гидратации цемента. Задача была решена в асимптотическом режиме. Полученные результаты совпали с экспериментальными данными.

В научной литературе активно обсуждается проблема спонтанного образования и существования димеров в нуклеирующей системе. При теоретическом исследовании роста капли в среде инертного газа, содержащего мономеры и димеры конденсирующегося агента, были предложены²⁰⁶ аналитические выражения для оценки влияния димеризации паров на скорость роста в изотермическом приближении. В качестве примера рассчитан рост капель цезия в атмосфере гелия. При высоких пересыщениях из-за образования димеров скорость роста капель значительно повышается.

В работе²⁰⁷ в общей форме описан кинетико-молекулярный механизм начала лавинообразной конденсации из пересыщенных паров с высоким содержанием димеров. Учтена возможность роста кластера за счет наличия димеров. Для учета энтропийных эффектов параметры модели подгоняли к экспериментальным значениям. С помощью этой модели можно вычислять суммарную энтропию кластеров. При высоких давлениях в константы скорости конденсации вносят поправки на ограничение диффузии участвующих в росте мономеров и димеров. Описание нуклеационного процесса в приближении функционала плотности было распространено на конденсацию в ассоциированной жидкости. Для этого использовали теорию ассоциированных жидкостей в системе сферических молекул с одной ассоциированной связью. Расчеты показали, что применение классической теории нуклеации приводит к значительному завышению активационного барьера нуклеации в этих системах. Такое отклонение можно в существенной степени скомпенсировать, используя модель, предложенную в работе²⁰⁸.

Несомненный интерес вызывает исследование нуклеации паров бензола с образованием димеров в интервале 15–123 К.²⁰⁹ Для области 15–88 К был вычислен коэффициент скорости образования димеров. Доказательства образования димеров бензола получены при изучении реакций углеводородов с C_6H_6 и анализе оптических спектров продуктов. Модельные расчеты показали, что систематическая ошибка измерений невелика. Вычисленные в предположении свободного вращения димеров коэффициенты скорости димеризации находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями для температур выше 30 К, при которых эффекты распада должны быть небольшими.

В качестве модели фазового перехода без дальнего действия можно рассматривать агломерацию нанозолей. В работе²¹⁰

определена *in situ* энергия активации реструктуризации агломератов из нанозеролей. В опытах с агломератами наночастиц серебра и меди найдена высота активационного барьера перестановки частиц в агломерате. Агломераты образуются в результате столкновений нескольких десятков исходных наночастиц. Структура агломератов может быть описана степенным законом, связывающим число исходных наночастиц с радиусом агломерата. Показатель степени, в которую возводится радиус, обычно называют размерностью фрактала. Ее определяют по электронно-микроскопическим снимкам.

Взаимодействие между наночастицами может иметь различную природу: от ван-дер-ваальсовых сил до ионных или ковалентных связей. Агломерация, при которой возникают сильные связи, приводит к образованию жестких (обычно пористых) структур. При агломерации, характеризующейся слабыми связями, кластер приобретает более компактную структуру, причем число образующих его наночастиц увеличивается. Температурная зависимость скорости реструктуризации описывается уравнением Аррениуса, в показателе экспоненты которого содержится энергия активации процесса. Предэкспоненциальный множитель имеет размерность частоты. Чтобы оценить энергию связи наночастиц в агломерате, нужно знать, как изменяется во времени координационное число наночастиц, и определить размерность фрактала в данный момент времени. Исходные частицы взаимодействуют только с соседними близко расположенными частицами. Энергия активации такого процесса на порядок меньше энергии связи, рассчитанной с использованием констант Гамакера,²¹⁰ например для серебра и меди. В исследованном диапазоне размеров нанозеролей энергии активации для серебра и меди близки. Максимальная энергия активации соответствует частицам диаметром ~ 18 нм. Она уменьшается по мере роста агломератов. Добавление кислорода до начала агломерации исходных наночастиц увеличивает энергию активации вдвое, при этом ее максимальное значение соответствует частицам диаметром 15 нм.

Как отмечено в обзоре²¹¹, в настоящее время началась разработка теорий твердотельной нуклеации, в которых учитываются термодинамические аспекты зародышеобразования и роста кластеров. Для обнаружения зародышей и определения их фазовых состояний применяют методы релеевского рассеяния мессбауэровского излучения и мессбауэровской спектроскопии. Для изучения диффузии кластеров в порах используют метод микрозонда. Обычно исследования сопровождаются изучением каталитической активности кластеров.

7. Фотонуклеация

Исследование фотонуклеации[†] позволило предложить новый способ определения ультранизких концентраций молекул.^{212, 213} Высокий уровень аналитической чувствительности достигается путем возбуждения молекул УФ-излучением. При пересыщении пара частицы продуктов фотонуклеации (радикалов, ионов и т.д.) увеличиваются до таких размеров, что их легко обнаружить простыми методами. Благодаря высокой спектральной чувствительности фотодетектирования можно избирательно возбуждать и обнаруживать искомого соединения. Резонансное возбуждение позволило, например, обнаружить пары нитротолуолов в такой низкой концентрации, при которой их давление более чем в 50 000 раз ниже давления насыщенного пара.^{212, 213} Таким образом

достигнута чувствительность по концентрации, составляющая ~ 10 частиц на триллион.

Объяснение эффекта фотоактивации можно найти, например, в работах^{214, 215}, в которых проведен теоретический анализ распределения колебательной энергии в бинарной реагирующей смеси газов после оптического возбуждения. При стационарной накачке оптическим излучением в системе возникают искажения равновесной функции распределения молекул с резонирующими уровнями. При этом распределение колебательных степеней свободы других молекул остается неизменным. В двухкомпонентной системе колебательная температура обоих компонентов заметно отличается от поступательной. Эти эффекты открывают возможность проведения экспериментов по исследованию нуклеации при релаксации уровней, предварительно возбужденных резонансным электромагнитным излучением.

Успехи в области изучения фотографических процессов в значительной степени достигнуты благодаря интуиции и практическому опыту исследователей и в меньшей мере связаны с теоретическими исследованиями. При изучении механизмов спектральной сенсibilизации галогенидов серебра красителями сделан вывод,²¹⁶ что решающее значение имеют первичный акт переноса электрона от фотовозбужденного красителя и вторичные темновые реакции с участием окислителя (серебра). В этих процессах наблюдается множество разнообразных нуклеационных явлений, которые, к сожалению, еще не рассмотрены с позиций теории нуклеации. Например, в эмульсии возникают кристаллы AgBr, от размера которых зависит качество фотографии. С нуклеацией явно связано образование агрегатов цианиновых красителей на поверхности кристаллов галогенидов серебра. Такие красители применяют для спектральной сенсibilизации фотоматериалов.

Зная механизм фотопроцессов на молекулярном и атомарном уровнях, можно проследить динамику изменения электронной плотности и ход химических реакций, связанных с перескоком фотоактивированных электронов. При исследовании образования, например, фотоаэрозолей зачастую ограничиваются лишь регистрацией самого фотоэффекта без должного изучения его кинетики и механизма. К числу немногих исключений можно отнести работы^{217, 218}, в которых предложен механизм атмосферной нуклеации при фотоактивации простейших альдегидов. Исследуя механизм образования и роста аэрозоля при фотолизе гексакARBонии вольфрама, авторы уделили особое внимание временному интервалу, в течение которого пары покидают зону облучения. Генерация конденсируемого продукта приостанавливалась до момента измерения концентрации и оценки распределения по размерам образовавшегося аэрозоля. Кинетику образования аэрозоля моделировали численными методами с использованием уравнения Смолуховского. Были рассчитаны скорости образования мономеров при различных скоростях фотолиза, которые варьировали, изменяя время облучения. Эти рассчитанные величины находились в хорошем соответствии с измеренной скоростью фотолиза. Следует отметить, что нерешенность некоторых методических вопросов затрудняет количественное определение частоты образования аэрозолей, возникающих при фотоактивации.

Выделение трансляционной энергии при многофотонной диссоциации металлоорганических соединений изучено авторами работы²¹⁹. Полученные результаты обсуждены с точки зрения затраты энергии на образование аэрозолей из продуктов фотолиза $W(CO)_6$. Процессами получения аэрозолей и тонких пленок управляли с помощью лазера. В работе²²⁰ исследованы свойства полупроводниковых наночастиц CdSe диаметром 2–15 нм. Предполагалось, что при добавлении бутиламина в коллоидный раствор наночастиц излучатель-

[†] Примером фотонуклеации является атмосферная нуклеация, приводящая к появлению утреннего тумана, который возникает с первыми солнечными лучами.

ный путь для их люминесценции исключается. Наблюдение за взаимодействием между наночастицами и акцептором дырок, к числу которых относится бутиламин, позволяет фиксировать электронные переходы в поверхностных атомах наночастиц.

8. Поиск критериев подобия

Многие авторы заняты поиском критериев подобия, которые позволяют осуществить перемасштабирование (скейлинг) результатов, полученных при изучении нуклеации (см., например,²²¹). Найден асимптотический предел энергии активации при переходе от гетерогенной к гомогенной нуклеации в зависимости от контактного угла.²²² Полученная величина согласуется с результатами численного моделирования. В работе²²³ проанализированы возможности скейлинга применительно к свойствам молекул в критическом кластере, а затем — к нуклеации. Масштабные свойства зародышей рассмотрены на базе уравнения Кельвина. Анализ проведен с использованием формального аппарата теории функционала плотности и метода молекулярной динамики. Введено представление о редуцированной высоте барьера нуклеации. Показано, что оба варианта масштабирования связаны между собой теоремой нуклеации и поэтому могут быть объединены.

Модель масштабной инвариантности для бинарной нуклеации в идеальных системах³⁵ использована для анализа экспериментальных данных по скорости нуклеации в системе гексанол–этанол.²²⁴ В работе²²⁵ методом Монте-Карло смоделирована нуклеация в парах воды, результат представлен в критериальной форме. Достигнуто согласие с данными из экспериментальной работы²²⁶. На основе скейлинга предложены поправки, применимые к данным других авторов.

9. Метод адиабатического расширения

Гомогенная нуклеация пара может протекать при быстром адиабатическом расширении парогазовой смеси. Первые данные по такой нуклеации были получены уже в конце XIX в. В ранних экспериментах (см., например,²²⁷) определяли величину критического пересыщения S_c , которой соответствует скорость нуклеации $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Конструкция камеры Вильсона, применяемой для изучения гомогенной нуклеации, постоянно совершенствовалась.^{71, 228–231} Были разработаны устройства, позволяющие достаточно долго поддерживать постоянную температуру нуклеации, что позволило контролировать изменение во времени концентрации образующихся частиц, а также их распределение по размерам.^{228, 232} С помощью двухпоршневой камеры адиабатического расширения с высокой точностью была измерена скорость нуклеации в различных системах.^{224, 233–235} В настоящее время камера Вильсона остается наиболее распространенным инструментом для изучения различных процессов, связанных с объемной нуклеацией.

В ряде работ (см., например,^{236–238}) конденсацию исследовали в ударной трубке. Ударная трубка — устройство, в котором пар нагревается и быстро охлаждается благодаря созданию ударных волн в парогазовой смеси. Обычно трубка состоит из двух разделенных диафрагмой камер, содержащих пар (газ) при высоком (ведущая секция) и низком (ведомая секция) давлениях. При разрушении диафрагмы ударная волна распространяется в секцию с низким давлением пара и быстро его нагревает. Одновременно с этим газ, находящийся при высоком давлении, охлаждается под действием волны разрежения. Нагревание может вызывать разложение химического соединения на нелетучие компоненты,²³⁶ а охлаждение приводит к пересыщению пара.²³⁷

Конструкция трубки с двумя диафрагмами, в которой пар после разрушения первой диафрагмы сжимается ударной

волной, а затем, после разрушения второй диафрагмы, расширяется в вакуум,²³⁹ позволяет значительно расширить круг исследуемых веществ. В такой трубке можно изучать вещества, давление паров которых при комнатной температуре достаточно велико (для этого их смешивают с инертным газом); вещества, твердые при комнатной температуре, вводя в виде аэрозолей. Ударная волна вызывает испарение аэрозолей, а образующийся пар конденсируется в цикле расширения.

Большой интерес представляют работы^{240–242}, в которых с помощью ударной трубки исследована нуклеация различных систем при повышенных давлениях. Авторы в числе первых пришли к выводу, что нуклеацию в атмосфере инертного газа-носителя необходимо рассматривать как бинарную.²⁴²

Ударную трубку интенсивно используют для исследования нуклеации при давлениях до 70 атм.^{243–245} Предметом изучения преимущественно была кинетика образования метангидратов. Например, в работе²⁴³ рассмотрена нуклеация воды в метане при давлениях до 40 бар, а в работе²⁴⁴ объектом исследования была система *n*-нонан–метан в интервале давлений от 10 до 40 бар. В последнем случае удалось добиться существенного снижения дисперсии экспериментальных измерений по сравнению, например, с измерениями, выполненными в работе²⁴⁵. Предложена схема использования ударной трубки для исследования нуклеации при высоких температурах.²⁴⁶ Геометрия ударной трубки разработана с таким расчетом, что после цикла расширения отраженная волна вновь повышает давление, предотвращая появление новых зародышей и создавая условия для роста уже образовавшихся.

Процессы, протекающие в рассматриваемых системах, являются нестационарными, что затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. Спонтанно возникающий аэрозоль можно получить в экспериментах со сверхзвуковым истечением пара или парогазовой смеси через сопла Лаваля. Состояние газа по всей длине сопла можно точно установить, используя газодинамические уравнения.^{247–249}

Интересные результаты получены при исследовании нуклеации легкой и тяжелой воды в соплах.^{250, 251} Оказалось, что состав получаемых аэрозолей соответствует начальному составу образца. В этих опытах применяли компьютерное моделирование. Экспериментальные результаты были ближе к величинам, рассчитанным в предположении изотермических условий процесса, чем к данным для неизотермических условий. Аналогичные результаты получены при параллельных измерениях в двухпоршневой камере.²⁵²

Нуклеацию в соплах Лаваля нельзя описывать на основе изотермической теории, так как данный процесс является как раз неизотермическим. Теория нуклеации при высоких пересыщениях³⁹ (в том числе теория процессов, протекающих в соплах) разработана еще недостаточно полно. Различие температур, отвечающих разным степеням свободы, обнаружено в экспериментах с молекулярными пучками высокой интенсивности.^{253, 254} Однако до настоящего времени не существует ни одной версии теоретического описания этих результатов. Разработанные методы диагностики молекулярных пучков позволяют непосредственно исследовать критические зародыши и распределение кластеров в паре, расширяющемся в вакуум. Эти методы чрезвычайно полезны для количественных исследований нестационарной неизотермической нуклеации.

10. Метод турбулентного смешивания

Большой интерес представляют исследования гомогенной конденсации паров методом турбулентного смешивания горячей парогазовой смеси с холодным газом.^{255, 256} До

1960-х годов проводили, как правило, качественные исследования. Основные результаты систематизированы Амелиным в монографии²⁵⁷, а первые данные Фридландера приведены в статьях^{258, 259}. Широко применяли этот метод авторы работ^{260–262}. Несмотря на простоту, он позволяет исследовать процессы нуклеации в широком интервале температур, пересыщений и скоростей нуклеации, причем в стационарных условиях, что выгодно отличает этот метод от методов с использованием камеры адиабатического расширения в циклическом режиме.

В работах^{257–259}, посвященных определению критического пересыщения пара, при котором начинается образование аэрозоля, применялись похожие установки. Нагретый до определенной температуры газовый поток выбрасывается с большой скоростью через сопло в движущуюся с определенной скоростью окружающую атмосферу²⁵⁷ или в покоящийся газ.²⁵⁸ Струя предварительно насыщается парами исследуемого вещества, и при ее охлаждении окружающим потоком возникает пересыщение пара и образуется аэрозоль. Для регистрации аэрозоля струю освещают коллимированным пучком света и фотографируют. Общим недостатком цитируемых работ является произвольное определение самого факта наличия аэрозоля и привязка начала регистрации частиц к моменту достижения критического пересыщения пара. Однако эти работы позволили создать качественное представление о происходящих превращениях.

В ходе дальнейших исследований были количественно измерены параметры аэрозоля, образующегося в турбулентной струе. В работе²⁶³ была поставлена задача проверить теорию гомогенного зародышеобразования, предложенную Беккером и Дёрингом (см.²²). Для определения концентрации образовавшихся в генераторе частиц авторы статьи²⁶³ (в отличие от авторов рассмотренных выше работ) использовали фотоэлектрический счетчик (см.²⁶⁴). Сопоставление рассчитанной и измеренной концентраций частиц показало, что наилучшее соответствие этих величин достигается в случае дибутилфталата. При измерении концентраций частиц триэтиленгликоля, октадекана и серы наблюдались существенные расхождения между экспериментальными и расчетными данными.

Примерно такая же задача решалась в работах^{265, 266}. В качестве рабочих веществ использовали октадекан и ген-эйкозан. Достигнутое различие между расчетными данными и экспериментальными результатами, достигавшее четырех порядков, считалось вполне удовлетворительным для того времени.

Разработаны способы определения концентрации и дисперсного состава образующегося аэрозоля методом турбулентного смешивания парогазовой смеси. Используя проточный ультрамикроскоп, сконструированный Дерягиным и Власенко,²⁶⁷ можно измерять концентрации аэрозоля до 10^7 см^{-3} . Менее точно, но зато быстро можно определять концентрацию по светорассеянию. После укрупнения в парах органического вещества аэрозоль можно считать монодисперсным и его концентрацию легко определить с помощью нефелометра.²⁶⁰

Моделирование временных масштабов нуклеации в турбулентных условиях выполнено Барреттом.²⁶⁸ Он исследовал температурные и концентрационные распределения, пренебрегая процессом конденсации. Была проведена оценка увеличения скорости при подходе к пику нуклеации и снижения скорости после прохождения пика. Величина, обратная времени, соответствовала скорости импульса; число образовавшихся частиц оценивали по скорости нуклеации, умноженной на длительность пика. Для проверки результатов расчета их сравнивали с более точными вычислениями, выполненными на компьютере, и с данными, полученными

в реальной турбулентной струе, содержащей пары воды. В лабораторных условиях при температуре ниже 90°C конденсация мало влияла на число капель по оси потока, но выше 95°C она заметно подавляла нуклеацию. Барретт считает, что предложенная модель может быть полезной при конструировании систем, в которых одновременно происходят нуклеация и рост частиц.

При изучении конденсации в турбулентных условиях очень важна оценка количества частиц, которые оседают на стенках, ограничивающих поток. Моделирование движения частиц в пристенном турбулентном слое²⁶⁹ основывается на анализе стабильности потока в канале. В уравнение движения входят стоковские силы, а также гравитационная и подъемная силы. Рассматривая траектории, заканчивающиеся осаждением частиц, авторы статьи²⁶⁹ проанализировали эффективность осаждения частиц из потока. Было достигнуто хорошее соответствие скоростей осаждения, предсказываемых моделью, с доступными экспериментальными данными. Осаждение частиц на мишень в виде небольшого диска исследовали в работе²⁷⁰. Были изучены эффекты осаждения, связанные с конвекцией, диффузией, седиментацией, электризацией и термофорезом, и найдено, что термофоретическая очистка от частиц может быть полностью сведена к нулю весьма слабым притяжением зарядов.

Влияние турбулентности на скорость образования частиц в потоке пара экспериментально изучено в работе²⁷¹. Авторы исследовали нуклеацию в струе с температурой 400 K , которую инжектировали в воздух при температуре 298 K и давлении 1 атм . Для упрощения расчетов число Леви принимали равным единице. Были оценены температурные флуктуации в осесимметричном пограничном потоке, а также рассчитаны усредненные по флуктуациям локальные скорости образования частиц. Турбулентные пульсации значительно снижали скорость нуклеации в локальных максимумах и увеличивали нуклеационный объем. В этой работе приведены поля распределения частиц.

В течение последних 20 лет схему с турбулентным потоком практически не применяли для исследования скорости нуклеации паров. Это связано с отсутствием уверенности в том, что гомогенизация системы происходит до начала нуклеации. Данные о нуклеации при больших градиентах температур и концентраций до сих пор не поддаются адекватной интерпретации. Впрочем, можно предположить, что этот «недостаток» в скором времени обратится в достоинство, поскольку таким способом можно количественно определять времена запаздывания нуклеации в градиентных условиях. Актуальность исследований в этой области определяется тем, что подобные процессы часто встречаются на практике.

11. Методы, основанные на молекулярной диффузии

С точки зрения точности измерений из всех устройств, используемых для изучения нуклеации, наибольший интерес представляет термодиффузионная камера, так как только в ней, в отличие от камеры Вильсона, сопел Лавала и ударных труб, конденсация протекает в стационарном режиме, благодаря чему становится возможным прецизионное измерение параметров процесса. Термодиффузионная камера впервые была предложена Лангсдорфом.²⁷² Ее действие основано на использовании вертикальной диффузии исследуемого пара через легкий газ-носитель. Вещество испаряется с горячей пластины и диффундирует через инертный газ-носитель к холодной пластине. Температура и давление пара между пластинами изменяются приблизительно по линейному закону, в то время как давление насыщения экспоненциально зависит от температуры. Вследствие этого в камере возник-

кает пересыщение. Если пересыщение превышает критическое, наблюдается гомогенная конденсация с образованием капель.

Существует два типа термодиффузионных камер, отличающихся направлением диффузии пара. Лангсдорф испарял исследуемое вещество с верхней (горячей) пластины, однако впоследствии исследователи отказались от данной конструкции и стали применять камеры, в которых горячая пластина располагается под холодной.²⁷³ Удобство таких камер заключается в том, что конденсат с верхней пластины стекает вниз и восполняет объем жидкости, испаряющейся с нижней пластины, благодаря чему устанавливается замкнутый цикл и поддерживается стационарный режим в течение многих часов. Стационарность процесса позволяет осуществлять самоочистку камеры от гетерогенных центров нуклеации. Относительно редкие акты нуклеации, вызванной космическими лучами, могут быть изъяты из статистики. С помощью диффузионной камеры были изучены зависимости скорости нуклеации от пересыщения в различных системах,^{273–279} в том числе при повышенных (до 40–100 бар) давлениях.^{273–275}

При подробном исследовании гомогенной нуклеации высших алканов были измерены критические пересыщения, скорости нуклеации,²⁸⁰ найдены соотношения соответствующих состояний и установлены зависимости критического пересыщения углеводородов от числа атомов углерода и числа молекул в критических зародышах.²⁸¹ Авторы работы²⁸² изучали ион-индуцированную нуклеацию паров шести веществ в термодиффузионной камере. Для генерирования ионов использовали α -излучатель. Путем изменения электрического поля получали либо положительные, либо отрицательные ионы. Опыты проводили как в присутствии, так и в отсутствие электрического поля в зоне нуклеации. В присутствии поля нуклеация на положительных и отрицательных ионах протекала по-разному.

Проведены интересные эксперименты по нуклеации на фотоактивированных ионах.^{212, 213, 283} Для получения дозированного количества ионов использовали незначительные добавки 4-фторанилина или гексаметилдисилазана, которые могли быть ионизированы при резонансном возбуждении. Импульс резонансного излучения от перестраиваемого УФ-лазера инициировал появление ионов в области ниже точки максимального пересыщения пара. За счет приложения электрического поля ионы нужного знака сдвигали в зону нуклеации.

С помощью диффузионных камер можно измерять частоты образования зародышей в пределах $10^{-2} - 10^2 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Нижний предел определяется большим временем ожидания жизнеспособного зародыша, а верхний предел — тем, что при скоростях нуклеации, превышающих $10^2 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, образующиеся капли начинают вносить существенное возмущение в диффузионный и тепловой потоки. Влияние стационарного гомогенного процесса конденсации пара на каплях и выделения теплоты фазового перехода на распределение пара и температуры в термодиффузионной камере, а также на скорость нуклеации рассмотрены, например, в работе²⁸⁴. Относительно небольшие изменения пересыщения и температуры в камере, вызванные выделением теплоты фазового перехода и уменьшением концентрации пара при его конденсации на каплях, приводят к заметному снижению скорости нуклеации по сравнению со скоростью, которая, согласно теории, должна наблюдаться в отсутствие расхода пара и выделения теплоты конденсации.

Искажение результатов, получаемых в поточных диффузионных камерах, может быть следствием осаждения частиц на стенках. С целью экспериментальной оценки этого эффекта был исследован термодиффузиофорез растущих капель диоктилфталата, образующихся в пересыщенном

паре при гомогенной нуклеации.²⁸⁵ Оказалось, что теория термодиффузиофореза, созданная еще в 1970-е годы, хорошо предсказывает результаты, получаемые в реальных условиях. Эта теория позволяет оценить влияние термодиффузиофореза на общую скорость нуклеации в поточной диффузионной камере. Уже в первых экспериментах с такой камерой было найдено,²⁸⁶ что образующийся вдоль оси потока аэрозольный столбик практически не расплывается за время (порядка нескольких десятых долей секунды) нахождения частиц в камере. Заметный (на пределе погрешности) эффект может наблюдаться, если в результате термодиффузиофореза число частиц уменьшается в 2–3 раза. Пока такого уменьшения в поточных диффузионных камерах не наблюдали. При исследовании нуклеации химических соединений в условиях высокого давления пара (> 30 Торр) необходимо проводить дополнительную оценку рассматриваемых эффектов.

В опытах по нуклеации существует вероятность агрегации аэрозольных частиц, вследствие которой могут измениться их число и распределение по размеру. Наиболее остро эта проблема стоит при использовании методов, основанных на адиабатическом расширении, когда в нуклеационном объеме создаются значительные концентрации аэрозолей. Решают ее относительно просто, руководствуясь положением, что за те доли миллисекунды, которые требуются для регистрации частиц, не может наблюдаться значительной коагуляции. В случае поточной камеры для регистрации нужны десятые доли секунды, при этом максимальные концентрации частиц на 4 порядка меньше, чем в случае методов адиабатического расширения, что также снимает проблему агрегации. Если используют статическую диффузионную камеру, то этой проблемы вообще не существует, поскольку максимальные концентрации частиц слишком малы, чтобы повлиять на коагуляцию. Некоторое представление о влиянии агрегирования аэрозолей на скорость нуклеации может дать работа²⁸⁷. Модель коагуляции двухкомпонентного аэрозоля описана в статье²⁸⁸, коагуляция, происходящая при различных составах и размерах частиц, — в статье²⁸⁹.

В экспериментальных исследованиях важным является вопрос о влиянии источника пара на скорость нуклеации. В реальной системе можно использовать только ограниченное количество пара, поэтому нуклеация неизбежно происходит на фоне изменяющегося пересыщения. Часто этот факт не учитывают, а получаемые результаты привязывают к усредненным параметрам системы или к условиям, при которых достигается максимальная скорость нуклеации. В работе²⁹⁰ рассмотрены скорости нуклеации и рост зародышей в условиях ограниченного количества пара. Выведены уравнения роста частиц и изменения концентрации пара в результате его конденсации в условиях, которые отвечают сочетанию континуального и свободномолекулярного режимов. Найдены характерные времена для этих режимов в зависимости от размера частиц, и проведено их сравнение с характерными временами нуклеации, коагуляции и химических реакций. Когда число частиц в системе растет, концентрация пара уменьшается. По мнению авторов работы²⁹⁰, оценка характерных времен является эффективным методом определения относительной важности конденсации по сравнению с другими конкурирующими процессами.

Для исследования процессов спонтанной нуклеации пара в потоке авторы статьи²⁸⁶ использовали идею термодиффузионной камеры. Была создана поточная диффузионная камера, в которой в ламинарном режиме движутся два разнотемпературных коаксиальных потока — нагретого газа, насыщенного паром исследуемого вещества, и холодного обдувающего газового потока, в котором пара нет. Пересыщение пара конденсирующегося вещества наступает в результате выравнивания температуры и концентрации

вследствие теплопроводности и молекулярной диффузии. В условиях ламинарного течения распределение температуры и концентрации пара в объеме трубы можно рассчитать с помощью обычных уравнений теплопроводности и диффузии. Упрощенные примеры подобных расчетов пересыщения пара в парогазовых ламинарных потоках можно найти, например, в монографии²⁵⁷. В работе²⁸⁶ детально исследовано влияние возмущений, возникающих на границе горячего и холодного потоков, и экспериментально найдены условия, при которых эти возмущения практически не влияют на скорость нуклеации.

В работе²⁹¹ проведен теоретический анализ зарождения и роста аэрозолей в ламинарном осесимметричном потоке и рассмотрены проблемы тепло- и массообмена, а также динамики установления распределения частиц по размерам. В экспериментальной установке с ламинарным осесимметричным потоком изучена²⁹² нуклеация одно- и многокомпонентных конденсационных аэрозолей. Проведено сравнение измеренных концентраций аэрозоля с концентрациями, рассчитанными в рамках классической теории нуклеации. В поточной диффузионной камере исследована скорость нуклеации паров дибутилфталата как функция температуры и пересыщения.^{293, 294} Предложен алгоритм решения двумерной задачи тепло- и массообмена.²⁹⁵ Было показано,²⁹⁶ что газ-носитель влияет на скорость нуклеации спиртов при атмосферном давлении. Этот результат очень важен, поскольку он служит независимым подтверждением тезиса о влиянии газа-носителя на нуклеацию, выдвинутого ранее автором настоящего обзора.²⁹⁷

В модифицированном варианте поточной диффузионной камеры²⁹⁷ газ вместе с паром из насытителя сначала поступает в подогретую трубу, где поток становится стационарным и ламинарным, а затем в конденсатор. Ламиниризация исходного парогазового потока значительно облегчает задание краевых условий для распределения скоростей в потоке и концентрации пара, что упрощает решение стационарной задачи тепло- и массообмена в камере. Опыт использования поточной диффузионной камеры постепенно накапливается. Например, при повторении²⁹⁸ выполненных ранее²⁹⁹ экспериментов по нуклеации паров дибутилфталата расхождение результатов составило 2–3 порядка, что совсем неплохо для начального этапа исследований.

Методы экспериментального изучения нуклеации паров интенсивно развиваются. Информацию о скоростях нуклеации в точно фиксируемых условиях зародышеобразования можно получать различными способами, но, по-видимому, наиболее перспективным является метод ламинарного осесимметричного потока или поточной диффузионной камеры. Простота реализации этого метода и возможность получения большого числа экспериментальных точек за сравнительно короткое время позволили зарегистрировать, например, изменение фазового состояния критических зародышей.⁷³ Несомненно, такой подход будет развиваться и найдет широкое применение в исследованиях процессов образования аэрозолей. Следует отметить, что различные экспериментальные методы взаимно дополняют друг друга. В порядке возрастания измеряемых скоростей нуклеации их можно расположить в такой последовательности: статическая диффузионная камера ($10^{-2} \div 10^{-3} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), поточная диффузионная камера ($10^{0 \div 1} \div 10^{6 \div 7} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), методы адиабатического расширения ($10^1 \div 10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$). Применение поточной камеры может быть дополнено методом турбулентного смешивания ($10^{5 \div 7} \div 10^{9 \div 12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$). Методы адиабатического расширения предполагают использование устройств, подобных камере Вильсона, ударным трубкам и соплам.

IV. Избыточная энергия кластеров. Эксперимент

Известно, что поведение тонкого слоя вещества на границе фаз, в частности на границе пар–конденсат, значительно отличается от поведения каждой из гомогенных фаз в объеме. Теоретическое представление о поверхностном слое как неоднородной пленке, которая разделяет однородные или почти однородные массы, было предложено еще Гиббсом. Основными термодинамическими характеристиками поверхностного слоя являются поверхностная энергия и, как следствие, поверхностное натяжение. Существующие теории поверхностного натяжения далеки от совершенства и, как правило, применимы только к узкому кругу веществ (см., например,^{8, 80}).

Такая величина, как избыточная (поверхностная) энергия кластеров, играет ключевую роль в теории нуклеации, ибо она определяет энергию активации нуклеационного процесса. Поскольку наши знания о сложных системах ограничены, полезно применять упрощенный подход с использованием методов подобия и анализа размерностей. В работе²²¹ были определены фундаментальные критерии подобия, характеризующие микродисперсные системы. Расчеты, выполненные на основании справочных данных для 38 жидкостей (сжиженных инертных газов, алканов, алкенов и диенов, ароматических углеводородов, спиртов, жидких металлов), указывают на зависимость этих критериев от температуры. Авторы полагают, что две системы термодинамически подобны, если их числа подобия имеют (попарно) близкие значения. В настоящее время еще трудно оценить все значение данного подхода для теории нуклеации, поскольку предложенные критерии нуждаются в проверке на более широком массиве данных для различных химических соединений. Однако несомненно, что поиск критериев подобия относится к классическим проблемам термодинамики. Представляется, что, используя такой или аналогичный подход, можно подготовить почву для существенного прогресса в развитии теории нуклеации. Следует отметить, что поиски масштабной инвариантности требуют максимального привлечения как всего объема накопленных знаний, так и интуиции исследователей. Последовательные теоретические подходы с меньшей вероятностью могут привести к разумному набору аксиоматических положений, способствующих развитию параметрической теории, чем полуэмпирический по своей сути поиск масштабирующих инвариантов.

Важность определения избыточной энергии критических кластеров проиллюстрирована в работе³⁰⁰, в которой установлено распределение кластеров по размерам в широкой области — от димеров до макроскопических капель. В этой работе определены соотношения между константой равновесия димеров и коэффициентом поверхностного натяжения, а также найдена поправка к коэффициенту поверхностного натяжения в формуле Френкеля. Химический потенциал кластера записывается в виде линейной функции числа «внутренних» и поверхностных молекул. Автор считает, что с помощью его полуфеноменологической модели и данных о распределении кластеров по размерам можно объяснить, например, экспериментально наблюдавшуюся аномально высокую скорость нуклеации паров ртути.

В работе³⁰⁰ пар рассматривается как идеальная смесь кластеров различных размеров. Состояние атома в кластере характеризуется координационным числом, которое близко к его значению N для соответствующей конденсированной фазы. Координационное число поверхностных атомов меньше N . Поверхностное натяжение кластеров можно описать выражением

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 0.414(n-1)n^{-2/3},$$

где n — число молекул в произвольном кластере.

Если размер критического зародыша $n^* < 30$, то поверхностное натяжение кластера σ значительно меньше σ_0 . Следовательно, модель Френкеля дает сильно заниженную скорость нуклеации, как если бы нуклеация происходила при большом пересыщении S . Нуклеация паров ртути происходит, например, при $S \approx 10^5$ с аномально высокой скоростью.³⁰¹

Еще одним примером поиска адекватного описания избыточной энергии критических зародышей может служить работа³⁰². Авторы внесли поправку в уравнение для поверхностного натяжения и межмолекулярного взаимодействия, которая учитывает второй вириальный коэффициент и тем самым модифицирует капельную модель Фишера.⁵⁰ Это привело к изменению средних значений площади поверхности кластера и числа образующих его молекул. Авторы полагают, что их подход применим к любым температурам ниже критической точки и обосновали это совпадением вычисленных величин с экспериментальными данными.

В работе³⁰³ рассмотрена нуклеация в газах, поверхностное натяжение описано модифицированным уравнением Маклеода

$$\sigma(w_g, w_l, \theta) \simeq \Theta(\theta)(w_l^{-1} - w_g^{-1})^\delta,$$

где $w_{g,l} = v_{g,l}/v_c$ — отношение удельного объема молекул газа (или жидкости) к удельному критическому объему; $\Theta(\theta) = (A/v_c)^4(w_{leq}^{-1} - w_{geq}^{-1})^{4-\delta}$, где A — константа, w_{leq} и w_{geq} — нормированные удельные объемы, соответствующие условиям бинодали; $2 \leq \delta \leq 4$, причем в большинстве расчетов принято $\delta = 2.5$.

Предполагается, что по мере приближения к условиям спинодального распада работа образования критического кластера убывает быстрее, чем это следует из классической теории нуклеации. Авторы считают, что предложенное ими приближение соединяет простоту классической теории с легкостью ее применения. В области малых пересыщений (как в предельном случае) воспроизводятся результаты классической теории. Это объясняется тем, что поверхностное натяжение кластеров при медленной нуклеации близко к равновесному значению, отвечающему плоской поверхности и высоким пересыщениям; значение поверхностного натяжения отклоняется от справочных данных, приближаясь к динамическим величинам, которые соответствуют возникновению новых поверхностей раздела. Таким образом, величина поверхностного натяжения не совпадает с его макроскопическим значением, и в результате при высоких пересыщениях применение классической теории приводит к значительным ошибкам. Легко заметить, что при таком подходе имеет место полезная, но достаточно тривиальная параметризация, замаскированная под учет представлений о динамическом поверхностном натяжении, и расчетные возможности в данном случае не выше, чем при использовании других теорий. Параметризация позволяет правильно описать поведение ряда нуклеирующих систем, но она не решает задачу создания универсальной теории.

Недостатки в определении избыточной энергии критических кластеров обсуждены в работе³⁰⁴. С использованием представлений статистической механики развита теория нуклеации, основанная на определении потенциальной энергии кластеров, не зависящей от пространственного распределения в нем молекул. Считается, что избыточная энергия кластера, состоящего из одной молекулы, должна обращаться в нуль. Используя константы потенциалов из моделей макроскопических образцов, можно вычислить скрытую теплоту и поверхностное натяжение кластеров.

Для описания образования кластеров предложено³⁰⁵ применять модель фракталов и соответствующие кинетические уравнения. Для характеристики кластеров, образующихся в результате коалесценции, можно использовать логнормальное распределение по размерам. Применение уравнения Смолуховского и различных теорий, описывающих спектр размеров кластеров, дает результаты, близкие к тем, которые получены в экспериментах с расширением молекулярного пучка в вакуум и в лазерной химии металлоорганических соединений. По мнению авторов, модель создает статистически безупречный базис для интерпретации данных о распределении кластеров, синтезированных различными методами.

В работе³⁰⁶ предложена полуфеноменологическая поправка, позволяющая уточнить величину поверхностной энергии с учетом кривизны сферической капли, известной как «толменовская длина».⁸⁰ С использованием модели капли Фишера⁵⁰ выведено уравнение состояния

$$\frac{P_{\text{sat}}}{q_0 k_B T} = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-\tau} \exp[-\theta_0(1 + \alpha_\sigma n^{-1/3})n^{2/3}],$$

где P_{sat} — давление насыщенных паров, $\theta_0 \equiv \sigma_0 s_1 / k_B T$ — безразмерное поверхностное натяжение на плоской границе, а $\alpha_\sigma \equiv -2\delta_T / r_1$. При низких температурах поверхностное натяжение велико, а толменовская длина, как ожидается, мала ($|\alpha_\sigma| \ll 1$). В этом случае решение уравнения состояния имеет вид

$$\alpha_\sigma = -\frac{1}{\theta_0} \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{q_0 k_B T} \right) - 1.$$

В общем случае уравнение состояния для различных неполярных соединений решают численными методами. Вдали от критической температуры толменовская длина положительна и в соответствии с моделью Диллмана–Мейера составляет $\sim 20\%$ от величины поверхностного натяжения капли. При приближении к критической температуре она становится отрицательной и изменяется в согласии с предсказаниями теории функционала плотности.

С проблемой избыточной энергии кластеров тесно связан вопрос о границах применимости к малым кластерам капельной модели. Для описания цепей атомов, самопроизвольно возникающих при достаточно высоких температурах, предложена модель,³⁰⁷ альтернативная модели капли для малых кластеров. Аналитические оценки сделаны в предположении о взаимодействиях атома только с ближайшими соседями. Потенциал взаимодействия является аддитивным и короткодействующим. Модель с минимальным числом связей и статистическая модель макроскопической капли в виде множества связанных цепей представляют собой две предельные модели кластера. В работе³⁰⁷ использовано как аналитическое выражение для статистической суммы газоподобного кластера, выведенное в рамках упрощенных модельных представлений о потенциале взаимодействия частиц и о структуре кластера, так и численное моделирование эволюции кластеров в пересыщенном паре методом молекулярной динамики.³⁰⁸ Дискретными методами найдено равновесное распределение кластеров по размерам, позволяющее вычислить скорость гомогенной нуклеации в пересыщенном паре.

С помощью методов молекулярной динамики и Монте-Карло установлено, что на ранних стадиях образования кластера энергетически выгодно возникновение разветвленных цепочек (фракталов), которые свертываются в сферу при достижении достаточно большого размера. По результатам компьютерного моделирования³⁰⁹ найдено, что для полярной лоннанд-джонсовой жидкости характерно образование

цепочечных кластеров. С ростом числа диполей в кластере длина цепочек увеличивается. По достижении определенного размера фрактал разрушается с образованием компактного сферического кластера. На границе сферических кластеров еще сохраняются цепочечные образования. Авторы утверждают, что поверхность раздела сферических кластеров заметно отличается от планарной границы. Коллапс фракталов происходит, когда число диполей достигает ~ 200 .

О стремлении атомов объединяться в кластеры — структурные энергетически выгодные элементы — свидетельствуют результаты масс-спектрометрических измерений. Получены кластеры в виде темно-синих кристаллов³¹⁰ состава $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot (\sim 1000 \text{ H}_2\text{O})$; 368 атомов молибдена образуют почти сферическую оболочку с двумя открытыми горлышками на противоположных участках с внутренней полостью размером $\sim 2.5 \times 4$ нм. Эта структура названа «наноежом» из-за наличия многочисленных торчащих наружу (подобно ежовым иголкам) связей $\text{Mo}=\text{O}$. «Наноеж» имеет диаметр ~ 6 нм. На поверхности кластера встречаются участки как с положительной, так и с отрицательной кривизной. Тем самым «монотонность» симметрии в границах данного нанобъекта, сравнимого по размерам с протейнами, нарушается. Предполагают, что нанокластер обладает каталитическими свойствами. Помимо этого удивительного кластера существуют целые семейства фуллеренов и углеродных нанотрубок, гигантские нанокластеры, супрамолекулярные соединения и т.д.

Идея получения алмаза путем ударного нагружения или быстрого осаждения углерода на подложку с последующим охлаждением возникла достаточно давно. Осаждением на подложку успешно занимаются отечественные исследователи. Полученные к настоящему времени результаты обобщены в ряде статей и монографий.^{311, 312} Показано,³¹³ что метеоритные алмазы являются ключевыми объектами, которые могут помочь выяснению природы ударно-волновых космических явлений. Изучение именно метеоритных алмазов позволило надежно интерпретировать феномен импактной перекристаллизации силикатных минералов в метеоритах.

Расчеты, выполненные методом Монте-Карло,³¹⁴ свидетельствуют об устойчивости сфероидальных кремниевых кластеров, число атомов в которых превышает 36, и о быстром возрастании энергии связи по мере увеличения их размера. Такое возрастание не наблюдается, если описывать кластеры в капельном приближении. Расчеты в приближении Хартри–Фока для икосаэдрического кластера Si_{60} дали подобный результат.^{315–317} В обзоре³¹⁸, посвященном компьютерному моделированию нанотрубок, отмечено, что практически одновременно с синтезом первых углеродных наноматериалов выполнена серия работ по моделированию их электронной структуры и почти «все известные нанотрубчатые вещества и многие их свойства были предсказаны по результатам расчетов». Уникальные свойства наноматериалов порождают большой интерес к этим объектам, что в свою очередь вызывает рост числа исследований.

Теоретические проблемы нуклеации в применении к нанотрубчатым материалам пока не нашли своего решения, да и практическая реализация процесса не получила значительного развития. Поэтому в настоящее время не стоит вопрос о количественном определении скорости нуклеации, а наноструктуры получают преимущественно в дуговом разряде с использованием графитовых электродов. Таким способом синтезированы различные по своей структуре кластеры.

Результаты рассмотренных выше работ добавляют аргументы в пользу фрактальной модели критических зародышей. Образование зародыша новой фазы можно представить как ряд последовательных флуктуационных пере-

ходов от одной относительно стабильной конфигурации кластера к другой. Конечно, проблема вычисления избыточной энергии кластеров для описания кинетики нуклеации без использования капельной модели становится более сложной, но, как будет показано ниже, она не является нерешаемой.

В настоящее время, несмотря на всю сложность экспериментального определения размера (а тем более формы) и избыточной энергии критических зародышей, такие попытки предпринимаются. Поверхностное натяжение на границе кристалл–расплав при атмосферном давлении рассчитывали на основе экспериментальных данных о кинетике спонтанной кристаллизации переохлажденной жидкости.³¹⁹ Область, в которой определяли поверхностное натяжение, распространяется дальше тройной точки. В расчетах был использован безразмерный параметр, связывающий поверхностное натяжение, энтропию плавления и удельный объем кристалла.

Автор работы³²⁰ избыточную энергию кластера, возникающего при кристаллизации, определял в компьютерном эксперименте в приближении Леннарда–Джонсона, а другие расчеты проводил с использованием теории функционала плотности в приближении твердых сфер. В выполнявшемся параллельно прямом эксперименте с использованием лазерного конфокального микроскопа удалось наблюдать за процессом нуклеации и роста кристаллических зародышей. Полученные данные сравнивали с результатами компьютерного моделирования. Сочетание экспериментального исследования с теоретическими методами, видимо, дает наибольший шанс достичь прогресса в изучении природы нуклеации.

На основе обобщения результатов нуклеационных экспериментов появились работы, в которых описаны алгоритмы определения числа молекул (атомов) в критических зародышах^{228, 321–324} и величины поверхностной энергии.^{323, 325–328}

Известно, что скорость нуклеации выражается экспоненциальной зависимостью, подобной уравнению (26). В классической теории нуклеации и в различных ее модификациях предэкспоненциальный множитель C является слабой функцией пересыщения. В общем виде его можно записать как

$$C = \frac{1}{\rho} \sqrt{\frac{2\sigma m}{\pi}} \left(\frac{p_0}{k_B T} \right)^2 S^{n_0}, \quad (30)$$

где ρ и σ — соответственно плотность и поверхностное натяжение конденсированной фазы, m — масса молекулы, p_0 — равновесное давление паров в данных условиях, n_0 — показатель степени, равный 1 или 2. Размер критического зародыша n^* можно рассчитать, используя зависимость скорости нуклеации от пересыщения при постоянной температуре

$$\left(\frac{d \ln J}{d \ln S_i} \right)_T = \frac{d \ln C}{d \ln S_i} + n_i^* - \frac{\partial f(n, p)}{k_B T \partial \ln S_i}, \quad (31)$$

где подстрочный индекс i — номер компонента. В работе³²⁴ показано, что данное выражение применимо в случае многокомпонентной нуклеации, а в статье³²⁰ обоснована возможность нахождения размера критического зародыша при неизотермической нуклеации в условиях кристаллизации. Предположения о существовании связи скорости нуклеации J , пересыщения S_i и размера зародыша n^* можно найти, например, в работе²²⁸.

Заметим, что получившее наибольшее распространение уравнение (31) содержит на одно слагаемое меньше, чем термодинамическое точное выражение, выведенное для однокомпонентной нуклеации,^{326, 327}

$$\left(\frac{d \ln J}{d \ln p}\right)_T = \frac{d \ln C}{d \ln p} + \frac{n_i^*}{k_B T} (v_v - v_l) - \frac{\partial f(n, p)}{k_B T \partial \ln p} \Big|_{n^*}, \quad (32)$$

где v_v и v_l — молярный объем пара и жидкости соответственно. В общем случае величины v_v и v_l следует считать молярным объемом исходной и равновесной фаз соответственно. При нуклеации в паре исходной фазой является пар и объемом жидкости вдали от условий спинодального распада и критических условий можно пренебречь. В случае кавитации по той же причине пренебрегают объемом исходной жидкой фазы, и остается объем равновесной фазы — пара.

Уравнение (31) для однокомпонентной системы независимо выведено в работе³²³, в которой оно названо нуклеационной теоремой. Вместо переменной $\ln S_i$ используют разность химических потенциалов фаз $\Delta\mu$, но, судя по оценке слагаемых, эта разность описывается в приближении идеальных газов, т.е. $\Delta\mu \equiv k_B T \lg S$. Это сразу исключает из рассмотрения слагаемое, связанное с удельным объемом v_v , и делает уравнение (31) неприменимым в области критических и спинодальных условий, где эти объемы практически не отличаются. В статье⁷⁹ обсуждена возможность определения числа молекул в зародыше по наклону экспериментальных изотерм скорости нуклеации в предположении, что первое и третье слагаемые в уравнение (32) вносят малые поправки. При нормальных условиях положение спасает различие знаков первого и третьего слагаемых, что обеспечивает их почти полную взаимную компенсацию, а удельный объем пара во втором слагаемом на три порядка больше удельного объема конденсата. Но при наличии переходов в конденсированных фазах или в окрестностях критических или спинодальных точек разница в удельных объемах практически нивелируется, и поэтому в таких случаях необходимо учитывать все слагаемые.

Следует отметить, что точное решение задачи определения размера критического зародыша — уравнение (32) — существует только для однокомпонентной системы. Для многокомпонентных систем подобного решения пока не получено. Выше упоминалось, что использование приближения идеальных растворов приводит к потере значимых слагаемых, поэтому уравнение (31) вряд ли соответствует статусу нуклеационной теоремы. Термин «нуклеационная теорема» уже используют, однако, применяя его, следует помнить об условности этого названия. Вероятно, со временем станет возможным развитие этой идеи действительно до уровня теоремы.

Нет сомнения, что приведенные уравнения расширили возможности исследования нуклеации, но проблема описания многокомпонентной нуклеации нуждается в дальнейшем анализе. Развернувшаяся в научной литературе дискуссия (см., например,⁷⁹), безусловно, поможет получению более точных представлений об области применимости уравнений (31) и (32). Они могут быть использованы для рассмотрения всех фазовых переходов первого рода. Специфика перехода может быть уточнена путем вычисления изменения термодинамического потенциала Гиббса, соответствующего образованию критического зародыша новой фазы, как это сделано, например, при изучении электрокристаллизации.¹²⁵ Обычной ошибкой является применение этих уравнений для описания двухканальной нуклеации без разделения каналов. Примером может служить работа¹⁹³, в которой не обоснована оценка состава критических зародышей по наклону поверхности скоростей нуклеации в очевидном случае двухканальной нуклеации.

Попытаемся обосновать возможность определения избыточной энергии кластеров при нуклеации в однокомпонентной системе.

Необходимость учета таких факторов, как давление внешней среды и особенно радиус кривизны поверхности, при выводе выражения для поверхностной энергии (или поверхностного натяжения) требует тщательного термодинамического анализа. В работах^{326–328} теоретически обоснован метод определения избыточной энергии критических зародышей в случае гомогенной нуклеации. Рассмотрим вывод соответствующего уравнения.

Производная изменения термодинамического потенциала процесса нуклеации ΔG имеет вид³²⁸

$$\frac{d\Delta G(n, T)}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_n + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n}\right)_T \frac{dn}{dT}.$$

Равенство нулю второго слагаемого в правой части является условием образования критического зародыша. При постоянном давлении

$$\frac{d\Delta\mu}{dT} = -\Delta s,$$

где Δs — разность энтропий старой и новой фаз, отнесенных к одной молекуле. Без каких-либо допущений о форме кластера работу его образования ΔG можно представить в виде

$$\Delta G(n, \Delta\mu, p, T) = n\Delta\mu + \Theta(n, \Delta\mu, p, T), \quad (33)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов в макроскопическом объеме жидкости и в газовой фазе; p — общее давление; T — температура; Θ — энергия кластера, обусловленная наличием границы раздела фаз. Тогда окончательное уравнение для поверхностной (избыточной) энергии критического зародыша Θ^* с учетом выражения (26) будет следующим:^{70, 325, 326}

$$\frac{d}{dT} \left(k_B T \ln \frac{J}{C} \right) = n^* \Delta s - \left(\frac{\partial \Theta^*}{\partial T} \right)_n. \quad (34)$$

Решение данного уравнения включает известные величины, определяемые граничными условиями. Чтобы найти множители в выражении для предэкспоненциального множителя C (который зависит от температуры), требуется дополнительное теоретическое исследование.

Другой способ определения поверхностной (избыточной) энергии критического зародыша развит в работах Форда^{325, 329}. Избыточную энергию можно определять через критическое пересыщение, но найдено и другое уравнение³²⁵

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

где ΔH — теплота парообразования в расчете на одну молекулу. Автор не привел достаточно данных, чтобы можно было воспроизвести его результаты (в частности, необходимо знать, как определяется производная от Θ в уравнении (34)) и сравнить их с данными, известными из литературы. Заметим, что вблизи температуры фазового перехода в конденсате не выполняется условие монотонности и непрерывности $J = J(S, T)$ как функции независимых переменных — температуры T и пересыщения S

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

Это можно объяснить тем, что зависимость размера критического зародыша от температуры на кривой изоскорости нуклеации претерпевает излом в окрестностях точек фазовых переходов.^{330, 331} Очевидно, что определенные изменения должна претерпевать и поверхностная энергия, и эти

изменения можно обнаружить, используя критерии сингулярности поверхностей нуклеации.

Рассмотрим экспериментальный метод определения поверхностной энергии критического зародыша³³² при ограничивающем условии $p = \text{const}$. Полагая, что поведение пара описывается уравнением состояния идеального газа, т.е.

$$\Delta\mu = -k_B T \ln S,$$

перейдем к новым независимым переменным в уравнении (33)

$$\Delta G(n, \ln S, T) = -n k_B T \ln S + \Theta(n, \ln S, T). \quad (35)$$

Для критического зародыша справедливо равенство

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

Число независимых переменных в выражении (35) для работы образования критического зародыша уменьшается на единицу, так как при фиксированных температуре и пересыщении размер зародыша определяется однозначно. В качестве независимых переменных выберем S и T . Тогда

$$\Delta G^*(\ln S, T) = -n^*(\ln S, T) k_B T \ln S + \Theta(\ln S, T). \quad (36)$$

После дифференцирования уравнения (36) по T при постоянном пересыщении получаем

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_S = -n^* k_B \ln S - k_B T \ln S \left(\frac{\partial n^*}{\partial T} \right)_S + \left(\frac{\partial \Theta^*}{\partial T} \right)_S.$$

Рассмотрим это уравнение применительно к нуклеации. Экспоненциальная зависимость скорости возникновения новой фазы J от работы образования зародышей этой фазы ΔG^* , описываемая уравнением (26), не вызывает сомнения. Однако предэкспоненциальный множитель C однозначно не определен. Согласно классической теории нуклеации, коэффициент C пропорционален квадрату пересыщения, но в последующих работах^{46–48} (самосогласованная теория) он был уменьшен. Не выходя за рамки классической теории нуклеации, предэкспоненциальный множитель можно в общем случае представить выражением (30).

Дифференцируя уравнение (26) по T при постоянном пересыщении, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_S + \frac{\Delta G^*}{k_B T^2} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_S. \quad (37)$$

С учетом равенства (30)

$$\left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} + 2 \frac{\partial \ln p_0}{\partial T} - \frac{2}{T}. \quad (38)$$

Как показывает анализ температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности для ряда веществ (воды, глицерина, пентанола и др.), первые два слагаемых в уравнении (38) на два порядка меньше третьего и ими можно пренебречь. С помощью уравнения Клаузиуса – Клапейрона выражение (37) можно преобразовать к виду

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial T} \right)_S = \frac{2(\Delta H - k_B T) + \Theta^*}{k_B T^2} + \ln S \left(\frac{\partial n^*}{\partial T} \right)_S - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Theta^*}{\partial T} \right)_S. \quad (39)$$

Оно сводится к линейному дифференциальному уравнению первого порядка

$$y' + f(x)y = g(x), \quad (40)$$

где $y = \Theta^*$, $x = T$. Если функции $f(x)$ и $g(x)$ непрерывны, то интегральная кривая, проходящая через точку $(x, y) = (\xi, \eta)$ при условии, что $y(x) = \eta(\xi)$ известно, описывается уравнением

$$y = e^{-F} \left(\eta + \int_{\xi}^x g(x) e^F dx \right), \quad (41)$$

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

Таким образом, чтобы решить уравнение (40), необходимо знать хотя бы одну точку, для которой определены искомые параметры системы. Зависимость $\ln p_0$ от обратной температуры, задаваемую уравнением Клаузиуса – Клапейрона, при давлениях пара, соответствующих постоянному пересыщению, вплоть до условий спинодального распада можно считать линейной.³³³ При фиксированном пересыщении повышение температуры в системе приводит к такому состоянию, при котором давление пара становится равным давлению спинодального распада. Согласно соотношению (36), в точке спинодального распада должно выполняться равенство

$$\Theta_{sp}^* = k_B T_{sp} n^* \ln S.$$

Использование этого равенства для решения уравнения (41) с учетом (39) приводит к следующему выражению для поверхностной энергии критического зародыша:

$$\frac{\Theta^*}{k_B T} = n^* \ln S + 2 \frac{\Delta H}{k_B T} \left(\frac{T}{T_{sp}} - 1 \right) - 2 \ln \frac{T}{T_{sp}} - \ln \frac{J}{J_{sp}}. \quad (42)$$

Видно, что для определения поверхностной энергии необходимо знать число молекул в критическом зародыше n^* и температуру T_{sp} в точке спинодального распада. Размер критического зародыша рассчитывают по наклону зависимости скорости изотермической нуклеации от пересыщения пара в двойных логарифмических координатах. Температуру спинодального распада T_{sp} при постоянном пересыщении находят из уравнения состояния для однокомпонентной смеси при условии $(\partial P / \partial V)_T = 0$. Соответствующую скорость нуклеации J_{sp} определяют путем линеаризации экспериментальных данных и последующей линейной экстраполяции температурной зависимости скорости нуклеации до точки T_{sp} .

Применимость предложенного способа определения поверхностной энергии критических зародышей была проверена на примере пересыщенных паров многоатомных спиртов (пропандиолов и глицерина) в атмосфере углекислого газа и гексафторида серы.³³² Этим экспериментам предшествовали детальные исследования влияния параметров систем на характеристики критических зародышей.⁷³ Так, при изучении нуклеации пересыщенных паров пропан-1,3-диола в атмосфере гексафторида серы при различных температурах и давлениях был найден фазовый переход в критических зародышах. На рис. 2 приведены изотермы скорости нуклеации при общем давлении в системе 0.30 МПа. Изотерма, полученная при температуре нуклеации 334 К, соответствует переходу от одной поверхности скорости нуклеации к другой. При температуре, отвечающей изменению фазового состояния в критических зародышах, изотерма скорости нуклеации становится немонотонной. Температурная зависимость поверхностной энергии зародышей также должна иметь некоторые особенности, свидетельствующие о разрыве пер-

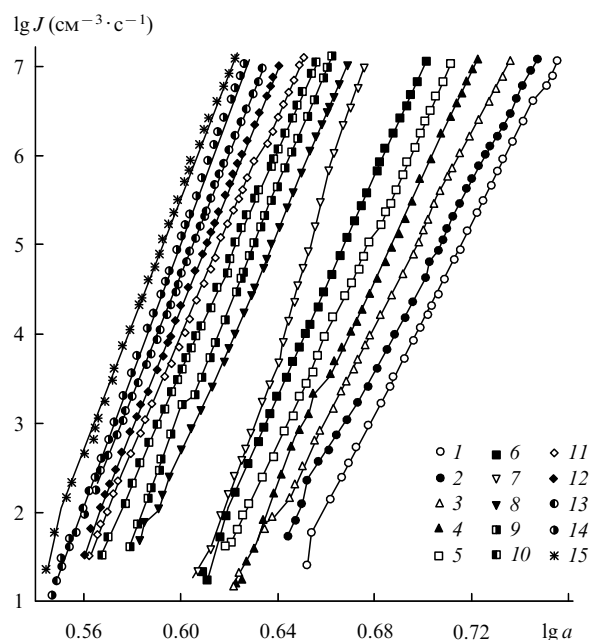


Рис. 2. Зависимости скорости нуклеации от активности паров пропан-1,3-диола в атмосфере гексафторида серы при различных температурах нуклеации.⁷³
 T , К: 1 — 320.92, 2 — 323.17, 3 — 325.29, 4 — 327.63, 5 — 329.88, 6 — 332.31, 7 — 334.25, 8 — 336.45, 9 — 338.62, 10 — 340.84, 11 — 343.16, 12 — 345.48, 13 — 347.54, 14 — 349.75, 15 — 351.90.

вой производной термодинамического потенциала, что является прямым условием фазового перехода первого рода.

Экспериментальное исследование нуклеации глицерина в атмосфере CO_2 в интервале температур 310–320 К показало, что параметры критических зародышей претерпевают скачок, вызванный фазовым переходом первого рода вблизи критической линии бинарной системы глицерин–углекислый газ.⁷³ В области температуры плавления глицерина (295 К) наблюдается anomальное поведение поверхностной энергии кластера.

Найдены температурные зависимости размера и поверхностной энергии критических зародышей пропан-1,2-диола, пропан-1,3-диола и глицерина в атмосфере углекислого газа и гексафторида серы.³³² Поверхностную энергию рассчитывали с использованием уравнения (42) при постоянной скорости нуклеации ($10^3 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$).

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость избыточной энергии от размера зародыша и представлены результаты расчета поверхностной энергии критических зародышей, возникающих (с использованием каплевой модели в однокомпонентном приближении) в системе октанол–гексафторид серы.³³² Видно, что избыточная энергия уменьшается в зависимости от числа молекул в зародыше быстрее, чем это должно быть согласно каплевой модели. Экстраполяция в область больших чисел позволяет оценить размер критического зародыша, при котором энергии, найденные по предложенному алгоритму и по каплевой модели, совпадают. Начиная с этого размера, каплевая модель зародыша становится применимой. В обсуждаемом случае в зародыше должно быть ~100–140 молекул.

Для экстраполяции рассматриваемой зависимости к размеру зародыша, состоящего из одной молекулы (атома), необходимо определить такое понятие, как поверхностная (избыточная) энергия молекулы. Ленгмюр предложил (на примере некоторых простых веществ) рассматривать в ка-

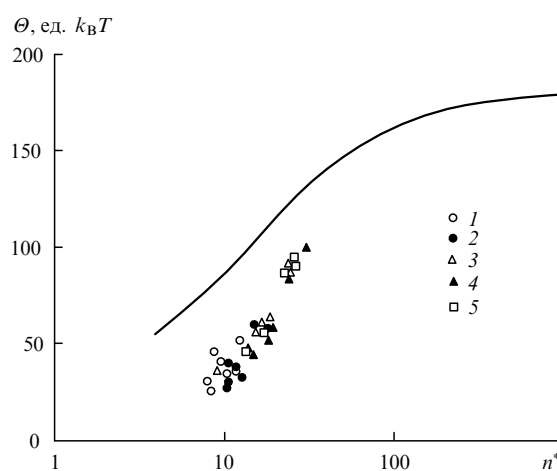


Рис. 3. Зависимость поверхностной энергии от размера критического зародыша октанола в атмосфере гексафторида серы. Точки — эксперимент, линия — расчет с использованием каплевой модели.

Общее давление в системе пар–газ, МПа: 1 — 0.10, 2 — 0.15, 3 — 0.20, 4 — 0.25, 5 — 0.30.

честве аналога поверхностной энергии теплоту испарения одной молекулы.³³⁴ Это предположение достаточно условно, несмотря на то, что энергия испарения и поверхностная энергия определяются одним и тем же — межмолекулярным взаимодействием. Несовпадение обусловлено различиями в распределении межмолекулярных связей в объеме макроскопического объекта и в кластере.

Зависимость поверхностной энергии критических зародышей от радиуса кластера имеет степень выше второй,³³⁵ что подтверждает сделанный на основании компьютерного моделирования вывод о фрактальной структуре кластеров на начальном этапе роста конденсированной фазы. Экстраполируя экспериментальные логарифмические зависимости энергии от размера зародышей, можно определить «поверхностную» энергию одной молекулы. Сравнение величин поверхностной энергии критических зародышей многоатомных спиртов со справочными данными³³⁶ о теплоте испарения индивидуальных веществ показало, что, например, теплота испарения молекулы глицерина в два раза превышает ее поверхностную энергию. По-видимому, эта разница может служить характеристикой (в энергетических единицах) избыточной энергии, накопленной в кластере. Другой причиной расхождения является присутствие в кластере растворенного газа.

Предложенный способ определения поверхностной энергии критических зародышей на основании экспериментальных результатов, несомненно, может стать удобным инструментом для количественной оценки этого важнейшего физико-химического параметра. Однако к неверной интерпретации может привести, например, измерение суммарной скорости при наличии двух поверхностей нуклеации. Отсутствие надежных методов измерения скорости нуклеации, соответствующей каждой отдельной поверхности, затрудняет сопоставление теоретических и экспериментальных данных. Применение теории, созданной для случая одноканальной нуклеации, к интерпретации результатов измерения суммарной скорости при наличии двух (и более) поверхностей нуклеации создает тупиковую ситуацию. Становится очевидной необходимость разработки экспериментальных методов раздельного измерения скоростей нуклеации для каждой поверхности.

Большое значение имеет разработка способов проверки экспериментальных методов. В качестве проверочной может быть использована система *n*-пентанол – гелий.³³⁷ Найденная аппроксимационная зависимость скорости нуклеации от общего давления в этой системе, конечно, содержит определенные погрешности, но после получения более надежных данных параметры аппроксимации могут быть уточнены.

Для контроля больших массивов экспериментальных результатов может быть рекомендовано использование дифференциальных величин,³³¹ формально характеризующих условие монотонности и непрерывности функции. Таким способом можно добиться более высокой точности при анализе данных и обнаружить перегибы на соответствующих экспериментальных зависимостях.

Имеющийся набор аналитических методов явно не удовлетворяет современным требованиям. При проведении теоретического анализа приходится изначально вводить предположения о фазовых переходах и их кинетике, а не получать соответствующие параметры на основании более общих законов. Часто экспериментальные результаты служат источником новых теоретических идей. Например, до недавнего времени совершенно не рассматривалась возможность использования диаграмм фазовых равновесий для развития теории нуклеации. Если вспомнить, что эти диаграммы (или их сечения), имеющиеся в различных справочниках, являются линиями нулевых скоростей нуклеации, то обнаруживается возможность представить топологию поверхности нуклеации в пределе ее нулевых скоростей. Проведя небольшое число экспериментальных измерений, можно найти наклон линеаризованной поверхности скоростей нуклеации и тем самым определить скорость с точностью, заведомо превышающей точность любых теоретических расчетов. Эта простая идея легла в основу полуэмпирических методов построения поверхности скорости нуклеации,^{14,338} которые рассмотрены ниже.

V. Полуэмпирические методы построения поверхностей скорости нуклеации

Используя теоретические модели, не всегда можно определить скорость нуклеации в практически важных системах. В статье¹⁴ описан способ полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации.

Известно, что поверхность химического потенциала одной фазы как функция температуры и давления в системе может пересекать поверхность химического потенциала другой фазы. Пересечение этих поверхностей дает линию равновесия фаз. Если первые производные претерпевают разрыв вдоль этой линии, то имеет место фазовый переход первого рода. В случае равновесия пар – жидкость линия равновесия является множеством точек фазовых переходов первого рода с температурой фазового перехода T_p (рис. 4). В конце этой линии находится критическая точка, отвечающая фазовому переходу второго рода с температурой T_c . Химические потенциалы жидкой и паровой фаз и их первые производные в критической точке совпадают. Индивидуальная фаза «нечувствительна» к линии равновесия. Фаза может перейти ее и достичь области, где химический потенциал данной фазы выше химического потенциала другой фазы. Эти метастабильные состояния отмечены символами V_m и L_m для пара и жидкости соответственно. Границами метастабильных состояний являются линии спинодального распада. На рис. 4 линии спинодального распада имеют проекции cs_1 и cs_2 на плоскости PT . Проекция линии равновесия химических потенциалов образует линию равновесия пар – жидкость $T_p c$. Эту картину легко обобщить на случай многокомпонентной системы.

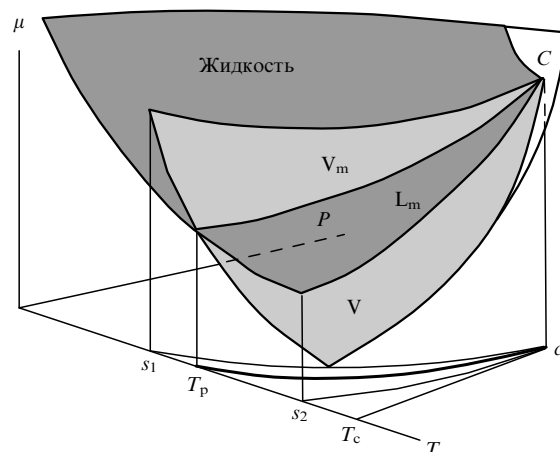


Рис. 4. Поверхность химического потенциала μ для равновесия пар – жидкость как функция давления P и температуры T .^{12,14}

Метастабильные состояния возникают при фазовых переходах первого рода вследствие необходимости затраты энергии на создание поверхности раздела критических зародышей. Время жизни метастабильной фазы зависит от глубины проникновения одной фазы в область сосуществования устойчивой фазы, т.е. от степени пересыщения начальной фазы. Диаграммы метастабильных состояний в процессах плавления и кавитации неоднократно обсуждались (см., например, ^{339–342}). Диаграмма метастабильного состояния пара и поверхности скорости нуклеации предложены и проанализированы автором настоящего обзора.³³⁸

1. Фазовая PT -диаграмма неустойчивых равновесий

Основные представления о топологии поверхности скоростей нуклеации можно получить, анализируя упрощенную PT -диаграмму однокомпонентной системы с критической точкой.¹⁴ На рис. 5 выделены области метастабильных состояний, которые существуют для каждой фазы.

Как известно, линии фазового равновесия никогда не заканчиваются в тройной точке. По этой причине линия равновесия $S-L$ имеет точку пересечения с линией спинодального распада (kbd) перегретого (растянутого) кристалла и с линией спинодального распада (cbl) растянутой (переохлажденной) жидкости. Точка b является точкой критической неустойчивости,¹⁴ в которой линия равновесия $S-L$ пересекается со спинодальной для кавитации cbl . В точке b линия лабильных состояний жидкости cbl пересекается с линией лабильных состояний кристалла kbd и линией неустойчивого равновесия $fl_p b$ жидкость – кристалл.

Вязкость переохлажденной жидкости с понижением температуры увеличивается, и такая жидкость может существовать при сколь угодно низких температурах,¹⁴ при этом она может находиться в жидком или стеклообразном состоянии. Стеклообразное состояние не является самостоятельной фазой, поскольку не имеет линий равновесия с другими фазами. По степени упорядочения стеклообразное состояние ближе к жидкости, в которой не существует дальнего порядка. Представляется естественным считать стеклообразные состояния метастабильным состоянием жидкости. Однако иногда (см., например,³⁴¹) стекла рассматривают как отдельные фазы и проводят линии спинодального распада жидкости в область существования кристаллических состояний. В этой связи заметим, что переход жидкости в стеклообразное состояние не имеет смысла фазового равновесия стекло – переохлажденная жидкость и его невозможно

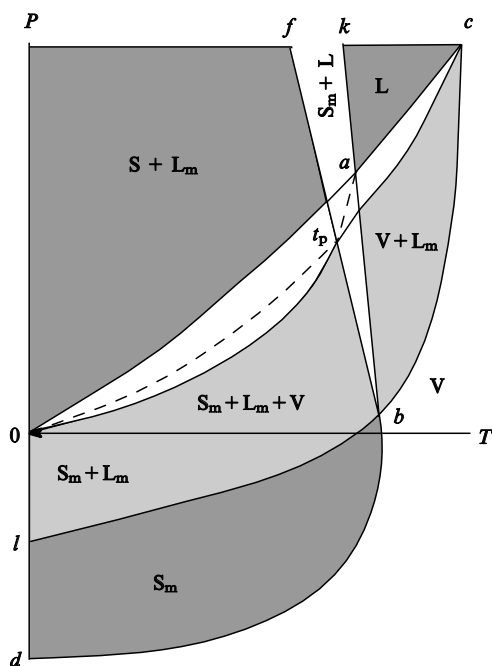


Рис. 5. Упрощенная PT -диаграмма метастабильных состояний.¹⁴ Стрелкой показан предел нулевой температуры; символами L, S и V — жидкое, твердое и газообразное состояния соответственно; нижний индекс m обозначает метастабильное состояние.

характеризовать равновесной температурой перехода. Это не позволяет считать стекло отдельной фазой. Тем не менее в работе³⁴¹ область существования стекла аппроксимируют линией и относят ее к условиям спинодального распада жидкости, называя окончание этой линии критической точкой. Автор настоящего обзора отдает предпочтение представлению об отсутствии температурного предела для спинодального распада жидкости (см. линию *cbl* на рис. 5) вплоть до предельной температуры — абсолютного нуля.

Линия равновесия $S-V$ проходит от точки a до точки 0 . Существенно, что эта линия начинается в точке a , где пересекается спинодальная линия для кристаллов kb со спинодальной линией для пара $ca0$. Это означает, что линия равновесия пар-кристалл продолжается вверх, в сторону более высоких температур. Точка a соответствует самым высоким температуре и давлению, при которых метастабильное равновесие твердое тело-жидкость-пар может возникнуть на короткое время. Кристаллическое состояние спонтанно переходит в жидкое. В работе ¹⁴ утверждается, что точка a не является критической точкой кристалл-пар, подобно точке c , потому что обе фазы в точке a находятся при одной температуре и давлении, хотя отличаются по плотности, структуре и другим свойствам и не могут без активации переходить друг в друга. Следует отметить, что различие в плотности может быть и несущественным, поскольку пересыщение пара в эксперименте может достигать нескольких сотен единиц. При спинодальном распаде разумно ожидать пересыщения пара порядка тысячи единиц, что близко к отношению плотностей конденсированной и паровой фаз, т.е. различие в плотности кристалла и пара может оказаться исчезающе малым. Открытым остается вопрос о возможности непрерывного изменения параметра порядка при обходе точки a .

В экспериментах по генерированию аэрозолей можно получать кристаллические частицы при относительно низких пересыщениях. При высоких пересыщениях преимущест-

венно образуются частицы с некристаллической структурой, т.е. переохлажденная жидкость или аморфное твердое тело. В условиях спинодального распада скорость нуклеации метастабильной жидкости вследствие кинетических ограничений должна превышать скорость образования кристаллов. Указанные ограничения обусловлены тем, что для образования зародыша с кристаллической структурой необходимо, чтобы молекулы (атомы) имели возможность мигрировать в узлы формирующейся кристаллической решетки. Очевидно, что при том большом потоке молекул, который возникает в условиях спинодального распада, времени для перескоков молекул, заполняющих узлы кристаллической решетки и образующих кристаллический зародыш, может не хватить. Соответственно вероятность (и скорость) образования капель (или стекол) должна быть выше вероятности (и скорости) образования кристаллических зародышей.

2. Примеры построения поверхностей скорости нуклеации

Поверхность скоростей нуклеации может быть построена ¹⁴ над упрощенной *PT*-диаграммой с тройной точкой (см. рис. 5). Скорости нуклеации считаются установившимися. Переходные явления при установлении стационарной скорости нуклеации или эффекты истощения пара не обсуждаются. Для построения поверхности скоростей нуклеации используют следующие допущения.

1. Индивидуальная фаза может существовать за линией межфазного равновесия в метастабильном состоянии. Линию равновесия можно продолжить в область равновесного состояния другой фазы как линию неустойчивого равновесия.

2. Линии равновесия на диаграмме состояния являются линиями нулевой скорости нуклеации.

3. В условиях спинодального распада достигается наивысшая скорость нуклеации при постоянном давлении или постоянной температуре.

4. В условиях спиновального распада скорость нуклеации, приводящей к появлению менее стабильных состояний, больше скорости образования зародышей более упорядоченной стабильной фазы.

5. Скорость нуклеации в критической точке равна нулю.

Первые три допущения соответствуют известным эмпирическим результатам, полученным при изучении фазовых переходов первого рода. Четвертое допущение выглядит разумным с учетом имеющихся данных о кинетике образования фазы: в условиях спинодального распада молекулы не успевают встраиваться в узлы кристаллической решетки и с высокой вероятностью образуют аморфные частицы. Пятое допущение является следствием того, что критической точке соответствует фазовый переход второго рода, где нет разделения на фазы, и следовательно, нуклеация в критической точке невозможна. Как было отмечено в работе¹⁴, пятое допущение может вытекать из второго.

Рассмотрим фрагмент диаграммы равновесия фаз в окрестности тройной точки t (рис. 6). Линии равновесий пар – кристалл (kt) и пар – жидкость (tm) продолжены в области существования третьих равновесных фаз. Светло-серым цветом изображена поверхность скоростей нуклеации жидкокапельных зародышей. Темно-серая поверхность соответствует скорости нуклеации кристаллических зародышей. Поверхности пересекаются по линии et . Пересечение поверхностей образует восходящую ветвь ke (и штриховая линия — ее продолжение до условий спинодального распада), отвечающую скорости нуклеации кристаллов. Скорость нуклеации жидкокапельных зародышей отображается линией eh (и ее продолжением к нулевым скоростям). Если насыщенный пар в точке m начать охлаждать при постоянном давлении, то

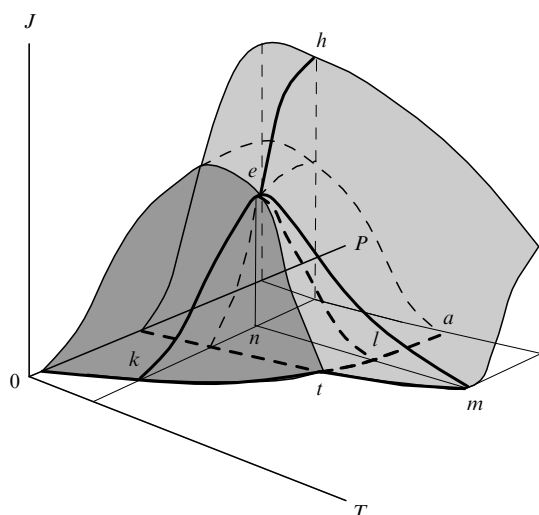


Рис. 6. Поверхности скоростей нуклеации однокомпонентного пара.¹⁵

можно получить жидкокапельный аэрозоль. При температуре, соответствующей точке l , и ниже начнется образование кристаллических зародышей. С понижением температуры будет наблюдаться рост скоростей нуклеации обеих фаз, но для кристаллов этот рост будет более быстрым. В точке e скорости образования жидкокапельных и кристаллических зародышей сравняются. Если фазовое состояние зародышей при последующем конденсационном росте сохраняется, то, как легко понять, размеры аэрозольных частиц будут разными из-за известного неравенства коэффициентов аккомодации молекул на поверхностях с различными фазовыми состояниями. Этот вывод экспериментально подтвержден в работе¹⁵.

Были построены поверхности скоростей нуклеации в перегретых (или растянутых) кристаллах, нуклеации в переохлажденной жидкости и кавитации.¹⁴ Следует отметить, что допущение о ненулевой скорости нуклеации пара в пределе нулевой температуры¹⁴ является, скорее всего, ошибочным. В самом деле, при абсолютном нуле давление пара также становится нулевым и вопрос о нуклеации в паре отпадает. Отсюда следует, что скорость нуклеации в паре над линией спинодального распада по мере понижения температуры от критической сначала растет, достигает максимума и потом падает до нуля в пределе нулевой температуры. Скорость нуклеации в условиях спинодального распада равна по величине предэкспоненциальному множителю в выражении для скорости нуклеации. В случае пара этот множитель возрастает от нуля до максимума и вновь снижается до нуля при снижении температуры от критической до абсолютного нуля. В то же время в случае нуклеации в конденсированных фазах предэкспоненциальный множитель, видимо, только растет с понижением температуры. Впрочем, это предположение еще нуждается в проверке. Возможность такой проверки появляется при одновременном проведении гомогенной и гетерогенной нуклеации, как это было показано на примере ион-индуцированной нуклеации в работе³³³.

Поверхность скорости нуклеации бинарных паров может быть изображена в четырехмерном пространстве JTa_1a_2 , где J — скорость нуклеации, T — температура, a_1 и a_2 — активности паров компонентов. Рассмотрим упрощенную PX -диаграмму бинарного раствора при фиксированной температуре T , полном давлении в системе P и составе x . В этом случае фазовая диаграмма имеет сигарообразную форму (линии mfn и $nrgm$ на рис. 7).

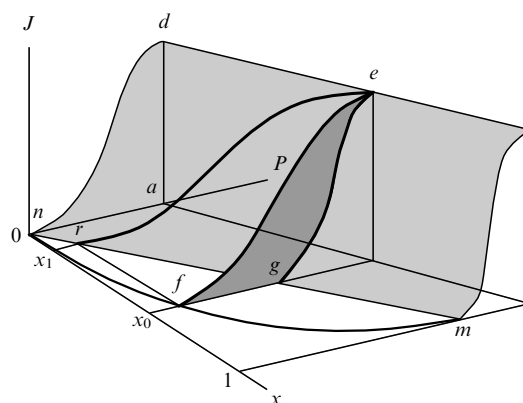


Рис. 7. Поверхность скоростей нуклеации (J) для идеальных растворов (P — общее давление, x — состав бинарного раствора).¹⁴

Скорости нуклеации индивидуальных компонентов отображены кривыми nd и mh . В точках равновесия пара равны нулю. Скорости нуклеации компонентов имеют максимальные значения над точками спинодального распада a и b . Эти максимальные скорости упрощенно можно связать линией deh , отвечающей максимумам скорости бинарной нуклеации. Нуклеация бинарного пара с составом x_0 начинается в точке f .

Конденсированная фаза имеет состав x_1 в точке r . Каждой точке линии nfm соответствует точка на линии $nrgm$. Последняя, представляющая собой линию равновесия между жидкостью и двухфазными состояниями, есть траектория точек нулевой скорости нуклеации, и она образует границу поверхности скоростей нуклеации. Поверхность скорости нуклеации ограничена контуром $hednrgm$. Над спинодалью составы пара и конденсированных фаз совпадают из-за отсутствия барьера для перехода в конденсированную фазу. Линия re описывает скорость нуклеации пара (с известным составом критических зародышей) в ходе повышения давления от точки r до точки e при постоянной температуре нуклеации T и начальном составе пара x_1 . Кривая fe является проекцией кривой re на плоскость, отвечающую составу x_0 . Из кривой fe уже нельзя извлечь информации о составе критических зародышей.

Построить поверхность скорости нуклеации при неизвестном составе критических зародышей можно, если все экспериментальные скорости нуклеации (типа кривой re) относятся к исходному составу пара на диаграмме состояния (например, линия fe для состава x_0). В этом случае точки нулевой скорости нуклеации пара лежат на нижней линии сигарообразной диаграммы. Обсуждаемая поверхность скорости изображается в координатах JxP . Очевидно, что способ представления скоростей бинарной нуклеации пара в этих координатах зависит от того, известен или нет состав критических зародышей. Поверхность скорости нуклеации для идеального бинарного раствора при неизвестном составе критических зародышей ограничена контуром $hednfm$ (см. рис. 7). В эксперименте состав зародышей обычно неизвестен, и измеряемую скорость нуклеации в бинарной системе приписывают ее исходному составу. В дальнейшем состав зародышей конденсата можно определить по наклону изотерм скорости нуклеации.^{324, 343}

Нуклеация в бинарной системе с частичной взаимной растворимостью компонентов обсуждена в работе³⁴⁴. В данном случае имеет место двухканальная нуклеация, как это было показано в более ранней работе⁶⁹. Новым является предположение, что каждому каналу соответствует своя поверхность скоростей нуклеации для идеальных растворов.

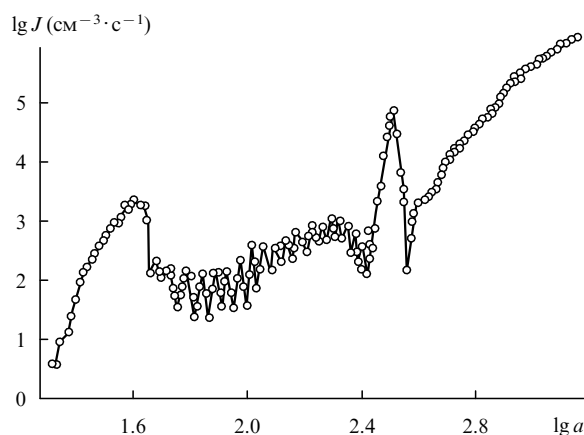


Рис. 8. Зависимость скорости нуклеации в системе *n*-пентанол–аргон от активности паров *n*-пентанола.³³⁸

Авторы использовали правило сложения скоростей нуклеации для обоих каналов в линейном приближении, аналогичное правилу рычага для растворов. Правомомерность линейного сложения скоростей нуклеации еще нуждается в экспериментальной проверке. Однако существенным достижением такого подхода является обоснование возможности появления локальных максимумов на изотерме скорости нуклеации, что никак не следует из классической теории. Этот результат можно проиллюстрировать экспериментальной зависимостью скоростей нуклеации от активности паров спирта в системах *n*-пентанол–аргон (рис. 8) и *n*-пентанол–гексафторид серы.³⁴⁴

Давление в системе влияет на ход нуклеации, однако в ранних экспериментах Вильсона и других исследователей этот факт не был замечен. Примеры явно выраженного влияния давления при вскипании воды, этанола, ацетона и их растворов можно найти в работах^{345, 346}. Заслуживает внимания использованная авторами этих работ идея перколяции связей, но она не подтвердилась при экспериментальной проверке, и пришлось вводить предположение о порого непрерывности неразрушенных межмолекулярных связей жидкости в метастабильной области. Определенно выраженный эффект влияния общего давления на скорость нуклеации в парах ряда химических соединений авторы работы³⁴⁷ и их коллеги^{233, 348–350} до сих пор объясняют иными причинами, ссылаясь на поправки, вызванные неидеальностью пара, на сжимаемость критического кластера и на эффект Пойтинга. Безусловно, все эти факторы необходимо учитывать, но есть еще одно важное обстоятельство. Как было показано в прямых экспериментах (см., например,⁷³), газ и пар представляют собой бинарную систему, в которой наблюдаются фазовые переходы в критических зародышах, вызванные присутствием газа-носителя.

VI. Нуклеация в бинарной системе

Нуклеация в бинарном растворе, в котором протекает химическая реакция (см., например,³⁵¹), имеет свои особенности. В этом случае фазовая диаграмма состоит из фазовых диаграмм двух индивидуальных бинарных систем, а вновь образующееся соединение рассматривается как предельное вещество в каждой из них. Возникающие в результате взаимодействия поверхности скоростей нуклеации невозможно предсказать в рамках ни одной из существующих теорий нуклеации. Остается еще много нерешенных вопросов, например вопрос о скорости нестехиометрической химической реакции, которая определяется продолжением поверх-

ности скоростей нуклеации в нестехиометрическую область. Не исключено, что в ходе дальнейших исследований обнаружится возможность объединения подходов химической кинетики и кинетики нуклеации.

1. Феноменологический учет межмолекулярного взаимодействия

Полуэмпирический подход к построению поверхностей нуклеации^{12–14} основан на взаимосвязи между скоростями нуклеации и фазовыми диаграммами состояния. Эта взаимосвязь очевидна в случае стационарных динамических систем, близких к равновесию, однако вдали от равновесия необходимо более внимательное рассмотрение. Например, при образовании облачного слоя в атмосфере или выпадении осадков возникают потоки больших масс вещества. В то же время известно, что для потоковых систем характерен сильный динамический отклик,¹⁸² который находит выражение в переходе системы в другой динамический режим (гидродинамический или термодинамический кризис, автоволновой режим). Первый исследованный эффект такого рода носит название неустойчивости Бенара, он выражается в возникновении и перестройке конвективных ячеек в слое жидкости, подогреваемой снизу. В условиях, далеких от равновесия, возникающие неустойчивости задают дальний порядок, и в результате система действует как единое целое.¹⁸² Кроме того, при неравновесном фазовом переходе первого рода вещество проходит через метастабильное состояние (пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость), в связи с чем метастабильная фаза сама становится потоковой системой, которая при заданных температуре, давлении и составе может создавать стационарный поток зародышей новой фазы. В работе³⁵² рассмотрена эволюция динамических фазовых диаграмм бинарной системы при возрастании потока J (скорости нуклеации) в предположении о его доминирующей роли по сравнению с другими видами потоков (например, гидродинамическим). Для характеристики отклонения нуклеирующей системы от равновесия используют величину потока зародышей новой фазы. Это позволяет рассматривать изоскорости нуклеации ($J = \text{const}$) в соответствующих координатах как динамические фазовые диаграммы.

Экспериментальные данные по скорости нуклеации сопоставляли с эмпирическими фазовыми диаграммами бинарных систем на примере системы вода–пропан-1-ол, имеющей азеотропную точку.³⁵³ На рис. 9 представлены статическая ($J = 0$ при $T = 298 \text{ K}$) и динамические

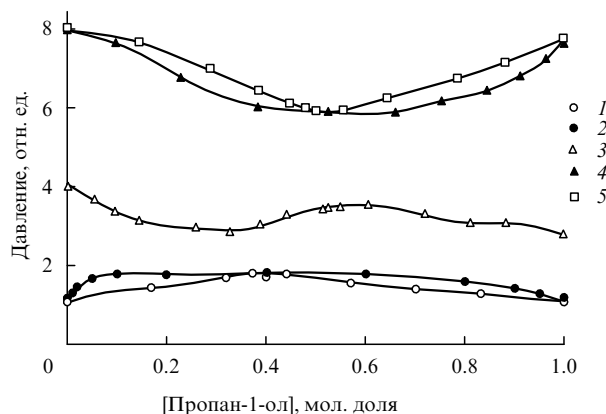


Рис. 9. Фазовые диаграммы системы вода–пропан-1-ол при скоростях нуклеации $J = 0$ (1 — пар, 2 — жидкость), $J = 1$ (3 — пар) и $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (4 — пар, 5 — жидкость).³⁵³

($J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$ и $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 260 \text{ К}$) фазовые диаграммы системы вода – пропан-1-ол в координатах мольная доля спирта – приведенное давление (общее давление, отнесенное к давлению насыщенных паров пропан-1-ола в идеальном растворе $P_{298} = 2700 \text{ Па}$ при $T = 298 \text{ К}$ и $P_{260} = 125 \text{ Па}$ при $T = 260 \text{ К}$). Линия жидкости 5 на динамической фазовой диаграмме построена на основании данных о мольном составе критических зародышей (см. ссылки в работе³⁵³).

При большом отклонении от идеального раствора динамические фазовые диаграммы по мере увеличения скорости нуклеации трансформируются. Из рис. 9 видно, что азеотропная точка системы вода – пропан-1-ол смещается при этом вдоль оси состава. Аналогичная смена выпуклой диаграммы на вогнутую наблюдается для системы вода – этанол.³⁵⁵ Спинодаль схематично изображена на рис. 10 линией *be*. Принимается во внимание, что с ростом скорости нуклеации выпуклость диаграммы сменяется на вогнутость, и учитывается, что в условиях спинодального распада линии для пара и жидкости должны совпадать. Динамические диаграммы, отвечающие величинам $\lg J = 0, 4, 7$ и $10 \text{ (см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$, схематично изображены соответствующими контурами (выделенная серым цветом поверхность скоростей нуклеации проходит через линии пара). Спинодаль *be* имеет вогнутую форму, т.е. давление паров смеси на конце линии азеотропов меньше давления паров чистых компонентов. В то же время равновесная диаграмма (*ad*), наоборот, является выпуклой (в точке азеотропа на диаграмме равновесий фаз давление максимально). Отклонение динамических диаграмм от равновесной диаграммы прежде всего должно наблюдаться в случае обогащения смеси водой, что и имеет место в эксперименте (см. рис. 9). Изменение вида кривой спинодали может привести к иной трансформации динамических диаграмм.

При удалении бинарной системы от равновесия малые вклады бинарного взаимодействия между молекулами могут, наоборот, оказаться преобладающими. В таких нелинейных системах индивидуальность отдельных компонентов (характерная для равновесного состояния) теряется, и смесь ведет себя как единое целое, т.е. межмолекулярное взаимодействие при сильных отклонениях от равновесия имеет коллективный характер. Применительно к статическим фазо-

вым диаграммам бинарных систем увеличение межмолекулярного взаимодействия выражается в усилении отрицательного отклонения системы от идеального раствора (общее давление пара меньше аддитивной величины). Эволюция фазовых диаграмм, представленных на рис. 9 и 10, по мере удаления системы от равновесия (с увеличением J) также сопровождается уменьшением общего давления. Иными словами, изменения динамических фазовых диаграмм аналогичны изменениям обычных фазовых диаграмм при увеличении межмолекулярных взаимодействий.

При расчете фазовых диаграмм бинарной системы в рамках одножидкостной модели (гомогенная жидкость) в уравнение состояния (например, в уравнение Ван-дер-Ваальса) вводят корректирующий параметр k , который учитывает бинарное взаимодействие и определяет взаимное притяжение между молекулами различных компонентов.³⁵³ Таким образом, изоскорости нуклеации пара можно интерпретировать как фазовые диаграммы, отвечающие соответствующим значениям параметра бинарного взаимодействия k . Для метастабильного состояния граница устойчивой однородности фазы определяется условием обращения в нуль упругости пара ($\partial P / \partial V$) на изотерме состояния, т.е. спинодально.

Выбор алгоритма расчета спинодали определяется условием устойчивости бинарного раствора. По мере углубления в метастабильную область система сохраняет фиксированные значения энтропии S , объема V и количества вещества при неизменной внутренней энергии $dU = 0$. Неустойчивость относительно непрерывных изменений параметров состояния первоначально проявляется в обращении в нуль диффузионного коэффициента устойчивости

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial x} \right)_{P,T} = 0, \quad (43)$$

где x — состав бинарной системы. Тогда необходимые и достаточные условия устойчивости бинарного раствора будут выражаться неравенством

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial x} \right)_{P,T} > 0 \quad (44)$$

или системой неравенств

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,x} > 0, \quad (45)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,x} > 0. \quad (46)$$

В одножидкостной модели Ван-дер-Ваальса бинарный раствор при фиксированном x рассматривается как эффективный однокомпонентный флюид, подчиняющийся уравнению состояния в приведенных переменных

$$\pi = \frac{8\tau}{\varphi - b(x)/b_{11}} - \frac{27a(x)/a_{11}}{\varphi^2}, \quad (47)$$

где $\pi = P/P_{c1}$, $\tau = T/T_{c1}$ (P_{c1} и T_{c1} — соответственно давление и температура в критической точке низкотемпературного компонента 1); $\varphi = V/b_{11}$; коэффициенты $a(x)$ и $b(x)$ зависят от концентрации второго компонента и определяются выражениями

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_{22}, \quad (48)$$

$$b(x) = (1-x)b_{11} + xb_{22}, \quad (49)$$

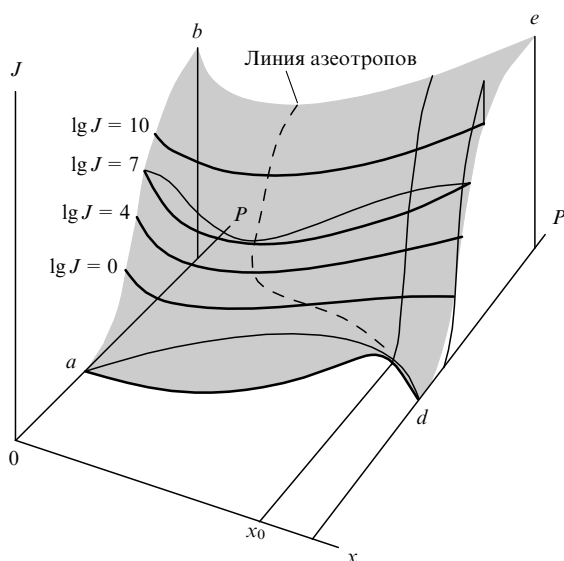


Рис. 10. Схематическое изображение поверхности скорости нуклеации в бинарной системе, построенной на основании экспериментальных данных для системы вода – этанол.

константы a_{11} и a_{22} характеризуют интенсивность межмолекулярного притяжения в компонентах 1 и 2, а константа a_{12} — между молекулами различных компонентов; величины b_{11} и b_{22} определяются размерами молекул раствора. В соответствии с комбинационным правилом константу a_{12} можно записать через параметр бинарного взаимодействия k^*

$$a_{12} = k^*(a_{11}a_{22})^{1/2}. \quad (50)$$

С учетом равенства (47) выполняется условие (46). Условие (45) на спинодали обращается в нуль, и с учетом уравнения (47) получаем уравнение для диффузионной спинодали

$$\varphi^3 - \left[\varphi - \frac{b(x)}{b_{11}} \right]^2 \frac{a(x)}{a_{11}} \frac{27}{4\tau} = 0. \quad (51)$$

Константы уравнения состояния можно определить через критические параметры

$$a_{11} = \frac{27}{64} \frac{(RT_{c1})^2}{P_{c1}}; \quad a_{22} = \frac{27}{64} \frac{(RT_{c2})^2}{P_{c2}};$$

$$b_{11} = \frac{RT_{c1}}{8P_{c1}}; \quad b_{22} = \frac{RT_{c2}}{8P_{c2}}.$$

На рис. 11 представлены расчетные кривые спинодали для системы вода–пропан-1-ол при температуре 260 К и различных значениях параметра k^* в координатах мольная доля пропан-1-ола — приведенное давление (общее давление, отнесенное к критическому давлению спирта). Как видно,^{352, 353} асимметрия, вызванная различием индивидуальных свойств компонентов, с увеличением бинарного взаимодействия уменьшается, и при больших значениях k^* спинодаль становится симметричной относительно эквимолярного состава. Это можно объяснить потерей индивидуальности отдельных компонентов системы по мере ее удаления от состояния равновесия. Видимо, в таком случае имеется нечто общее с явлением, отмеченным в обзоре³⁵⁴: «...обезличенность индивидуальности вещества возникает по мере приближения к критическим условиям. Характер проявляемых свойств определяется степенью приближения к критическим условиям, а не индивидуальностью веществ и даже не типом фазового равновесия». С приближением к условиям спинодального распада свободная энергия образования критических зародышей уменьшается. Обращение этой энергии в нуль и является условием спинодального распада. Внешне это напоминает континуум фазовых переходов жидкость–пар, оканчивающихся критической точкой. Отметим, что в нормальных условиях нуклеации пара его

пересыщение достигает нескольких тысяч единиц. Это означает, что плотность пересыщенного пара приближается к плотности конденсата и возникают условия для фазового изменения с малой энтальпией перехода. Здесь может идти речь о фазовом переходе первого рода, близком к переходу второго рода, что дает некоторые основания предполагать возможность потери веществом индивидуальности при приближении к спинодали.

С увеличением J вид динамических фазовых диаграмм приближается к виду спинодали. При этом допускается, что параметр k^* в уравнении состояния метастабильной фазы может существенно превышать значение, допустимое в уравнении состояния равновесной фазы. Другими словами, уравнения состояния равновесной и метастабильной фаз могут отличаться значениями параметров, определяющих межмолекулярное взаимодействие в бинарной системе. Например, давление на спинодали, согласно представленному выше расчету (см. уравнения (43)–(51)), соответствует параметру бинарного взаимодействия $k^* = 5.65$.

Если взять за основу спинодаль с параметром бинарного взаимодействия k^* , близким к единице, то такая трансформация фазовых диаграмм, как на рис. 9, становится невозможной. Таким образом, поведение бинарной системы при ее удалении от условий равновесия будет определяться спинодалью. Как предполагается,³⁵³ отклонение системы от линейности характеризует изменение межмолекулярных взаимодействий по мере ее удаления от равновесия. Зная значения параметра k^* в метастабильном состоянии, можно определить предельные значения J и тем самым установить границу устойчивости данного состояния. Дальнейшее удаление от состояния равновесия должно приводить к переходу системы в другой режим, что, как правило, сопровождается организацией новой структуры.¹⁸²

2. Бимодальное распределение аэрозолей

Общезвестный эффект бимодального распределения атмосферного аэрозоля пока не нашел должного объяснения. Попытки объяснить его флуктуациями параметров атмосферы во времени и пространстве выглядят искусственными, поскольку обычно временной интервал усреднения составляет несколько минут, что статистически выравнивает условия роста всех гетерогенных зародышей и приводит к широкому одномодовому распределению. Использование средних по времени величин, действительно, не может привести к бимодальному распределению, поскольку время нуклеации на несколько порядков меньше сотой доли секунды, т.е. нуклеация успевает произойти и зародыши успевают вырасти в пределах одного флуктуационного цикла.

Бимодальное распределение аэрозолей находит естественное объяснение, если предположить существование двух самостоятельных поверхностей (каналов) нуклеации и образования отдельно кристаллов и жидких зародышей. Очевидно, что коэффициенты аккомодации молекул на зародышах, находящихся в различных фазовых состояниях, различны. Неодинаковая скорость роста жидких и кристаллических аэрозольных частиц может приводить к бимодальному распределению частиц в атмосфере, где нуклеация паров воды обычно происходит в окрестности тройной точки. Прямой эксперимент по нуклеации глицерина вблизи тройной точки¹⁵ показал, что для возникновения бимодального распределения частиц вовсе не требуется наличие ядер конденсации. Впрочем, в реальной атмосфере ядра конденсации, несомненно, вносят дополнительный вклад в распределение частиц по размерам.

Упомянутый эксперимент¹⁵ имеет принципиальное значение для проверки полуэмпирического способа построения

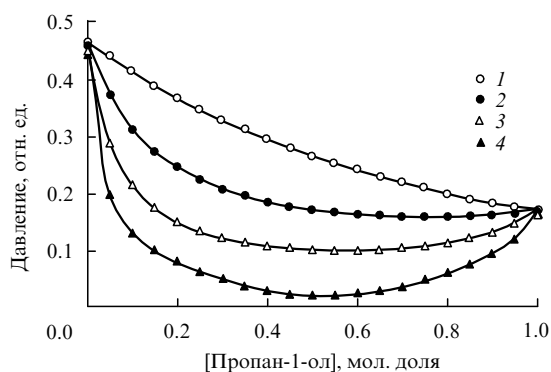


Рис. 11. Спинодали системы вода–пропан-1-ол при температуре 260 К для различных значений параметра бинарного взаимодействия.

k^* : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 8.

поверхностей скоростей нуклеации над диаграммами фазовых равновесий. Проблема очередности образования фаз при нуклеации пара ниже тройной точки нашла простое решение: кристаллические и жидкокапельные зародыши возникают одновременно в отношениях, определяемых положением поверхностей скоростей образования каждой из фаз относительно друг друга. Конечно, переохлажденные капельки с определенной вероятностью могут приобрести кристаллическую или аморфную структуру. В работе¹⁵, видимо, удалось сохранить исходные фазовые состояния зародышей благодаря использованию образца с высокой вязкостью. Несомненно, подобные опыты дают ключ к разделению каналов нуклеации, что имеет принципиальное значение для оценки соответствия между теорией и экспериментом. Исследователи фактически не имели возможности проверить правильность той или иной теории, поскольку обычно теоретические результаты, полученные в одноканальном приближении, сравнивали с показателями, отвечающими реально двухканальной нуклеации.

3. Ион-индуцированная нуклеация

В данном обзоре проблема гетерогенной нуклеации детально не обсуждается. Подробное рассмотрение этого процесса в условиях медленно изменяющегося пересыщения можно найти в работе¹²⁰.

В условиях ион-индуцированной нуклеации действуют следующие правила.³⁵²

1. Энергия ион-индуцированной нуклеации пара всегда ниже энергии гомогенной нуклеации. По сравнению с гомогенной нуклеацией линии (или в случае многокомпонентной системы — подпространства) скоростей ион-индуцированной нуклеации соответствуют более низким пересыщениям (активностям) пара или, при изобарной нуклеации, более высоким температурам нуклеации.

Отметим известный факт,^{326,327} что при переходе всех ионов в конденсированную фазу линии скорости ион-индуцированной нуклеации совпадают с линией скорости гомогенной нуклеации. Свойства нуклеирующего вещества (например, поляризуемость) могут влиять на относительную интенсивность гетерогенной нуклеации различных паров. При изотермической нуклеации на этот показатель влияют различия в активности пара, а при изобарической нуклеации — различия в температуре.³³³

2. При постоянном пересыщении пара скорость гетерогенной изотермической (или изобарической) нуклеации пара пропорциональна концентрации ионов. Когда концентрация ионов становится близкой к концентрации нуклеирующих молекул или превышает ее, скорость гетерогенной нуклеации достигает своего верхнего предела. Этот предел определяет огибающую кривую (или многомерную поверхность), которая отвечает предельной скорости ион-индуцированной нуклеации как функции активности пара. Линии самой высокой и нулевой скоростей гетерогенной нуклеации находятся на поверхности скоростей гомогенной нуклеации.

3. Поверхности гомогенной и гетерогенной нуклеации пара пересекаются при высоких температурах по линии спинодального распада.

Примеры качественного построения поверхностей скоростей нуклеации, описывающих фазовые трансформации различных исходных фаз, можно найти в работе¹⁴.

4. Экспериментальное определение условий спинодального распада

Экспериментальный способ определения условий спинодального распада развит в работе³³³. Линии ct_p и mt_p на рис. 12 соответствуют равновесиям пар–жидкость и пар–

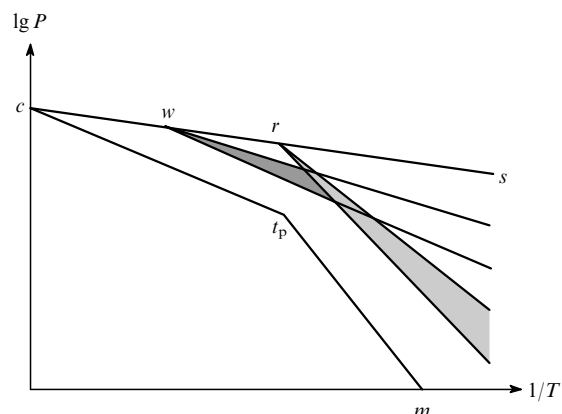


Рис. 12. Схематическое изображение равновесий пар–жидкость и пар–твердое тело в координатах $\lg P - 1/T$.³³³

твердое тело. Для простоты линия спинодали sc считается общей для жидкого и твердого состояний. Изоскорости гомогенной и гетерогенной нуклеации жидкости могут быть измерены при относительно низком пересыщении. Экстраполяция обеих линий дает точку пересечения w , принадлежащую линии спинодали для жидкости, как это следует из третьего правила для ион-индуцированной нуклеации. Аналогичная экстраполяция возможна и в случае кристаллического состояния (точка r на рис. 12). Результаты измерений пересыщения как функции температуры нуклеации n -бутанола³⁵² представлены на рис. 13. Линейная регрессия логарифма давления пара от обратной температуры для гомогенной нуклеации описывается уравнением

$$\lg P_{\text{hom}} = 7.4076 - \frac{1582}{T},$$

а для ион-индуцированной нуклеации —

$$\lg P_{\text{het}} = 8.0728 - \frac{1791}{T}.$$

Экстраполяция позволяет определить давление (230 мм рт. ст.) и температуру (310 К) спинодального распада. Найденное давление соответствует разумной оценке пересыщения пара на спинодали ($\lg S = 2.6$). Другими словами, изучение гетерогенной и гомогенной нуклеации дает возможность экспериментально оценить условия спинодального распада, а это позволяет определить температурную зависи-

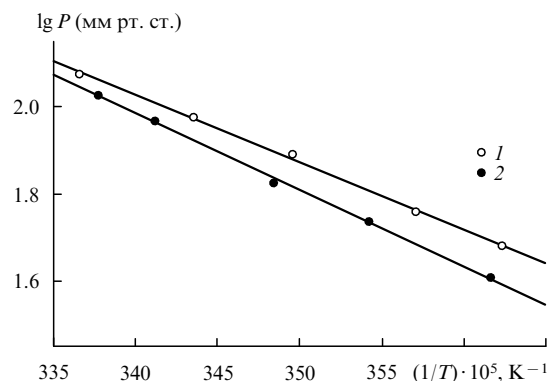


Рис. 13. Экспериментальные данные о критических пересыщениях n -бутанола в координатах $\lg P - 1/T$.³³³
1 — гомогенная нуклеация, 2 — ион-индуцированная нуклеация.

мость предэкспоненциального множителя в уравнении для скорости нуклеации в классической теории. Очевидно, что в случае спинодали экспоненциальный сомножитель обращается в единицу, так что остающийся единственный сомножитель и является предэкспоненциальным. Обычно этот сомножитель считают константой. Принимая во внимание равенство нулю скорости нуклеации в критической точке жидкость–пар, легко понять, что значение предэкспоненциального члена возрастает от нуля в критической точке до максимального, а затем вновь уменьшается и обращается в нуль при абсолютном нуле температуры.

На развитие представлений о механике аэрозолей и на применение этих представлений к описанию роста кластеров оказали работы Фукса[‡] и Сутугина.³⁵⁵

VII. Применение нуклеации в научных исследованиях и в некоторых технологических процессах

Нуклеация так или иначе используется во многих научных исследованиях и в ряде технологических процессов. Это столь распространенное явление, что часто исполнители и не задумываются, что имеют дело с нуклеацией.

Известно, что аэрозоли применяют для визуализации движения частиц, возникающих при ядерном распаде, в камере Вильсона, которую активно используют и для исследования нуклеации пересыщенных паров. Синклер и Ла Мер более полувека назад создали генератор монодисперсных частиц, описание которого можно найти в статье³⁵⁶. В различных лабораториях мира активно используют конденсационный счетчик частиц, работа которого основана на схеме Синклера и Ла Мера. Недостаточное пока теоретическое обоснование принципа его действия вызвало поток экспериментальных и теоретических исследований. В работе³⁵⁷ предложена теоретическая модель счетчика и приведены результаты его испытаний при различных давлениях, температурах нуклеации и расходах анализируемого газа. Конденсационный счетчик был использован в качестве детектора для капиллярной хроматографии.³⁵⁸ Достигнутая чувствительность первоначально составляла $100 \text{ нг} \cdot \text{мл}^{-1}$, но затем этот предел был снижен на два порядка.^{347, 359} Конденсационный счетчик, будучи инструментом для исследований, и сам стал объектом самостоятельного исследования.³⁶⁰ Конструкцию счетчика аэрозольных частиц постоянно совершенствуют: уже существуют схемы,^{361, 362} позволяющие почти со 100%-ной эффективностью детектировать частицы размером до 3 нм.

Наночастицы применяют для создания квантовых точек, люминесцентных материалов, сенсоров газа, сопротивлений, проводящих и емкостных пленок, высокотемпературных сверхпроводников, термоэлектрических, оптических, магнитных, лазерных материалов и т.д. Обзор методов синтеза таких частиц приведен в работе³⁶³.

Перспективным направлением является получение наночастиц в плазме. Проведено экспериментальное исследование и численное моделирование порошков, образующихся в результате испарения и конденсации в плазме различных материалов.³⁶⁴ Теоретическое рассмотрение процессов, протекающих в индуктивно образованной плазме, позволило дать рекомендации по конструированию устройств для получения наночастиц.³⁶⁵ При моделировании нуклеации и роста

частиц железа в плазменном реакторе было получено параметрическое уравнение для описания спектра размеров и числа образующихся частиц.³⁶⁶ Эти показатели сильно зависят от скорости охлаждения и от начальной концентрации мономеров. Предложена математическая модель образования порошков металлов и керамики высокой чистоты.^{367, 368} Экспериментальные методы получения и простые модели генерации металлических кластеров рассмотрены в обзоре³⁶⁹. Экспериментальное устройство для генерации ультрадисперсного оксида титана, используемого в качестве пигмента, катализатора, для создания электронных устройств и т.д., описано в работе³⁷⁰. Отмечено, что получаемые наночастицы обладают высокой механической прочностью и имеют низкую температуру спекания.

Достаточно производительными и относительно простыми являются высокотемпературные химические реакторы, в которых в атмосфере кислорода происходит окисление материалов и создаются условия для генерации ультрадисперсных частиц. Описана схема производства ультрадисперсных порошков (с размером частиц $< 100 \text{ нм}$) оксида титана.³⁷¹ Анализ результатов экспериментальных исследований испарения металлов под действием импульсов электрического тока и последующего образования ультрадисперсных металлических порошков в среде различных газов при разных температурах и давлениях, которые проводили в России уже в 1960-х годах, содержится в работе³⁷². Отмечена зависимость нуклеационных процессов от природы газа и общего давления.

Развитие нового научного направления — нанохимии — показало, что классические уравнения химической кинетики неприменимы при наноразмерах частиц. Избыточная энергия поверхностных атомов, доля которых по отношению к внутренним атомам велика, существенно влияет на температуры фазовых переходов в наночастицах. Если их размер сопоставим, например, с радиусом делокализации носителей заряда, возникают нелинейные оптические и электрические явления. С этим связано появление новых оригинальных методов получения наночастиц.

Наночастицы предложено получать путем испарения металлов в статической диффузионной камере под действием импульсного лазерного излучения.^{373–375} Образование соответствующего соединения происходит в результате химической реакции между разогретыми атомами металла и газом-реагентом (например, O_2 , N_2 , NH_3 и т.д.) в среде инертного газа (Ne или Ar) при давлениях 1–0.01 Торр. Образовавшиеся молекулы и непрореагировавшие атомы металла оседают на холодной верхней поверхности диффузионной камеры. Изменяя состав газов, градиент температуры и мощность лазерного импульса, можно контролировать химический состав и размеры нанокластеров.

Размер нанокластера влияет, в частности, на ширину запрещенной зоны в полупроводниках,³⁷⁶ а это в свою очередь сильно влияет на скорость тушения люминесценции. Отмечена³⁷⁷ зависимость скорости тушения люминесценции молекулами кислорода от размера облученных светом наночастиц MoS_2 . Таким образом, наночастицы могут влиять на окислительно-восстановительные процессы, что важно при решении ряда практических задач. Уже можно привести примеры такого «размерного» воздействия на ширину запрещенной зоны, в частности, при фотовосстановлении метилвиологена на поверхности наночастиц халькогенидов металлов.^{378, 379} Немалые перспективы открывает применение наночастиц в фотокатализе. Металл, нанесенный на поверхность наночастицы, может выступать в роли катализатора. Так, платина, нанесенная на наночастицы TiO_2 , катализирует выделение водорода из воды.³⁸⁰

В работе³⁸¹ изучена кинетика формирования металлополимерного материала. Металлополимеры — это компози-

‡ Книгу Н.А.Фукса «Механика аэрозолей» (изд-во АН СССР, Москва, 1955), написанную автором в лагерных условиях, до настоящего времени активно цитируют. Признание вклада Н.А.Фукса в развитие науки об аэрозолях нашло отражение в учреждении премии его имени, которая вручается на представительных Международных конференциях по проблемам аэрозолей.

ционные материалы, свойства которых определяются составом и размерами дисперсных частиц, распределенных в полимерной матрице. Наиболее известные методы их получения описаны в работах^{382, 383}. Упрощенно схема термического синтеза включает три ступени: разложение металлосодержащего соединения, рост зародыша металлической фазы и формирование летучего соединения, которое затем удаляется из зоны реакции. Реальные процессы, протекающие при образовании композита, гораздо сложнее.

Для создания промышленных технологий применяют численное моделирование кинетики роста металлических кластеров. Реакционное пространство разбивают на кубические ячейки, в каждой из которых может образоваться только один зародыш. Предполагается, что зарождение новой фазы обусловлено гомогенной нуклеацией. Вероятность образования зародышей рассчитывают по классической теории.³⁸⁴ Зародыши растут благодаря диффузии вещества из объема раствора в образующуюся фазу. Считается, что зародыши не распадаются и не перемещаются вследствие большой вязкости полимерных расплавов. Рассмотрены две модели обмена веществом между соседними ячейками. В модели с перемешиванием изменение концентрации в одной ячейке приводит к мгновенному изменению концентрации в других ячейках, а в модели без перемешивания происходит обмен веществом между соседними ячейками. В последнем случае средний размер частиц вначале растет со временем, а затем остается практически постоянным. Число частиц также резко увеличивается до тех пор, пока скорость нуклеации не достигает максимума, после чего перестает изменяться. В системе с перемешиванием образуются более крупные частицы, но их число меньше, чем в системе без перемешивания. Рассчитанные распределения частиц по размерам близки к экспериментальным.³⁸⁵ Если реагент подается по каплям, то в модели с перемешиванием распределение имеет полимодальный характер. В отсутствие перемешивания происходит перекрывание мод.

Нуклеационные процессы применяют при изготовлении металлических ультрадисперсных порошков, служащих катализаторами. Исследование таких катализаторов способствует развитию научных основ катализа и разработке соответствующих технологий. Например, переход от обычных порошков серебра к ультрадисперсным порошкам, полученным посредством электрического взрыва проводников, позволил значительно расширить температурную область селективного окисления этанола в ацетальдегид.³⁸⁶ Оказалось, что ультрадисперсные металлы представляют собой существенно неравновесные системы, при релаксации которых образуются однотипные частицы, обладающие высокой каталитической активностью.

При образовании подобных друг другу соединений определяющую роль играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия.³⁸⁷ В середине 1930-х годов было сформулировано правило аналогии Никитина: «Если два вещества обладают сходными ван-дер-ваальсовыми силами и молекулы их сходны по размеру и форме, то они должны давать с третьим веществом аналогичные соединения, обладающие близкой устойчивостью и способные образовывать друг с другом смешанные кристаллы». Никитин предвосхитил одно из основных понятий супрамолекулярной химии — пространственную комплементарность — и ее определяющую роль при образовании надмолекулярных соединений.

Обнаружена и описана³⁸⁸ принципиально новая организация химической материи на более высоком уровне, когда при образовании тех или иных соединений из компонентов решающее значение приобретает не их реакционная способность, а соответствие размеров и формы одних молекул — «гостей» — полостям каркаса, построенного другими молекулами, — «хозяевами» (или полости другой, более крупной

молекулы-хозяина). Такой принцип образования соединений позволяет объединить координационно-насыщенные молекулы, не вступающие в химическое взаимодействие друг с другом, в надмолекулы или надмолекулярные кристаллические фазы, термодинамически более устойчивые, чем смесь исходных компонентов. С позиций традиционной химии трудно представить, что такие разные по химической природе вещества, как Xe, SO₂, H₂S, HBr, CH₄, CO, HCOOH и т.д., могут одинаково взаимодействовать, например с гидрохиноном, с образованием изоструктурных клатратных соединений. Однако с точки зрения клатратной химии эти вещества являются аналогами. В то же время из двух химических аналогов — CH₃OH и C₂H₅OH — клатрат с гидрохиноном образует только метиловый спирт, поскольку молекула этанола слишком велика, чтобы расположиться в полости каркаса гидрохинона.

Основные концепции клатратной химии, сформулированные Пауэллом,³⁸⁸ стимулировали развитие исследований в этой области, повлекли за собой ряд открытий и дали начало осознанному поискам надмолекулярных образований. Статистико-термодинамические исследования клатратов^{389, 390} помогают понять, почему при полном отсутствии валентных химических связей между молекулами исходных компонентов они способны объединиться в термодинамически устойчивую фазу.

Французский химик Лен подчеркивал важную роль невалентных взаимодействий в формировании подобных соединений. Он ввел новое понятие «супрамолекулярная химия», которую он определил как «химию за пределами молекулы», «химию молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей»^{391, 392} (см. §).

Открытие клатратообразующих комплексов металлов обогатило химию множеством новых объектов и дало в руки исследователей неисчерпаемые возможности для быстрого и целенаправленного создания или модифицирования молекулы хозяина. Обнаружение супрамолекулярных соединений позволило выявить еще один механизм образования зародышей новой фазы. Этот механизм настолько термодинамически выгоден, что позволяет решать довольно сложную проблему получения газов особой чистоты (газовые гидраты признаны новым классом примесей в особо чистых газах и газовых смесях).³⁹³

После открытия в 1970 г. в Якутии залежей метангидратов³⁹⁴ выяснилось, что в мире существуют огромные запасы ископаемого метана. Метан может стать основным топливом в будущем. Но ограничивающим фактором являются безопасные условия его добычи. Эта проблема имеет прямое отношение к нуклеации. В самом деле, пробуравив скважину, можно легко нарушить равновесие метангидрата. В результате декомпрессии метангидрат становится неустойчивым и начинает разлагаться с выделением метана, так что может образоваться значительный объем метастабильного водяного льда. Поскольку термодинамический потенциал метастабильного состояния выше соответствующего потенциала стабильного состояния, при достаточном объеме льда релаксация может приобрести характер взрыва, энергия которого способна превысить энергию взрыва мощной водородной бомбы.³⁹⁵ В настоящее время исследование частот «вскипания» метангидратов еще не проводят. Частная, казалось бы, задача оценки скоростей образования газовых пузырьков в газогидратных системах становится одной из ключевых современных проблем. В работе³⁹⁵ проведен анализ возможных схем экспериментального исследования частот образования газовых зародышей в метастабильных газовых гидратах.

§ В 1987 г. Ж.М.Лену (Франция), Ч.Педерсену и Д.Крамму (США) была присуждена Нобелевская премия по химии.

Важный класс клатратов составляют интеркаляционные соединения графита и фуллерена.³⁹⁶ Особенности химических и физических свойств интеркаляционных соединений открывают широкие возможности для их использования в различных областях, наиболее важные из которых — гетерогенный катализ и электрохимия. Эти соединения используют также в аналитической химии и фармакологии.

* * *

Теоретические методы изучения нуклеации имеют ряд ограничений фундаментального характера. В этих условиях важное значение приобретают экспериментальные исследования, которые позволяют получать данные, недоступные для теоретических методов. Проводя аналогию с классической механикой, можно сказать, что классической этап теории нуклеации заканчивается. Но аналога, эквивалентного квантовой механике, в теории нуклеации еще нет.

Сложившуюся ситуацию можно охарактеризовать как «предреволюционную», когда недостатки теории выступают все четче, модели нуклеации усложняются, и возрастающее мастерство теоретиков подготавливает новый этап развития теории нуклеации, которая будет в своей основе полуэмпирической. Однако для этого нужна новая ключевая идея, появлению которой может способствовать постановка оригинального эксперимента в сочетании с критическим взглядом на аксиоматические понятия теории. Одним из шагов на этом пути является полуэмпирический способ построения поверхностей скорости нуклеации. В самом деле, такой, казалось бы, простой подход, как использование диаграмм фазовых равновесий, позволяет определить топологию поверхности скоростей нуклеации в нулевом пределе. Этого уже достаточно для пересмотра некоторых приближений, к которым прибегают в эксперименте, и некоторых аксиом теории нуклеации.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить академиков И.И.Моисеева и В.Н.Пармона за внимание и поддержку при подготовке обзора.

Литература

1. B.Senger, P.Schaaf, D.S.Corti, R.Bowles, J.-C.Voegel, H.Reiss. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6421 (1999)
2. Д.Н.Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Изд-во физ.-мат. лит., Москва, 1972
3. Г.Рёпке. *Неравновесная статистическая механика*. Мир, Москва, 1990
4. J.Lothe, G.Pound. *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080 (1962)
5. Я.Б.Зельдович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **12**, 525 (1942)
6. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1945
7. F.F.Abraham. *J. Chem. Phys.*, **50**, 3977 (1969)
8. A.Dillmann, G.E.A.Meier. *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 71 (1989)
9. A.Dillmann, G.E.A.Meier. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3872 (1991)
10. H.Reiss, R.Bowles. *J. Chem. Phys.*, **112**, 1390 (2000)
11. M.Anisimov, P.Hopke, I.Shaimordanov, S.Shandakov, L.E.Magnusson. *J. Chem. Phys.*, **115**, 810 (2001)
12. М.Р.Анисимов. *J. Aerosol Sci.*, **21** (Suppl. 1), 23 (1990)
13. М.П.Анисимов. *Докл. АН*, **352**, 816 (1997)
14. М.Р.Анисимов, Р.К.Нопке, Д.Н.Рассмуссен, С.Д.Шандаков, В.А.Пинаев. *J. Chem. Phys.*, **109**, 1435 (1998)
15. L.Anisimova, P.K.Hopke, J.Terry. *J. Chem. Phys.*, **114**, 9852 (2001)
16. V.I.Roldugin. *Russ. J. Phys. Chem.*, **74** (Suppl. 3), 522 (2000)
17. Дж.У.Гиббс. *Термодинамические работы*. Гостехиздат, Москва; Ленинград, 1950
18. M.Volmer, A.Weber. *Z. Phys. Chem. A*, **119**, 277 (1926)
19. M.Volmer. *Kinetik der Phasenbildung*. Steinkopf Verlag, Dresden; Leipzig, 1926
20. L.Farkas. *Z. Phys. Chem.*, **125**, 236 (1927)
21. R.Kaischew, I.N.Stranski. *Z. Phys. Chem.*, **26**, 317 (1934)
22. R.Becker, W.Döring. *Ann. Phys. (Leipzig)*. (Folge 5), **24**, 712 (1935)
23. Н.О.Фукс. *Успехи физ. наук*, **15**, 496 (1935)
24. В.Данинг. В кн. *Химия твердого состояния*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1961. С. 213
25. *Nucleation Theory and Applications*. (Eds J.W.S.Schmelzer, G.Röpke, V.Priezzhev). JINR, Dubna, 1999–2002
26. G.S.Springer. *Adv. Heat Transf.*, **14**, 281 (1978)
27. A.Kantrowitz. *J. Chem. Phys.*, **19**, 1097 (1951)
28. F.Farley. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **212**, 530 (1952)
29. H.Wakeshima. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1614 (1954)
30. В.С.Герасименко, Б.Я.Любов. В кн. *Механизм и кинетика кристаллизации*. Наука и техника, Минск, 1969. С. 80
31. W.G.Courtney. *J. Chem. Phys.*, **36**, 2009 (1962)
32. Б.И.Кидяров. *Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы*. Наука, Новосибирск, 1979
33. Ю.И.Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, Москва, 1986
34. D.Kashchiev. *J. Surf. Sci.*, **14**, 209 (1969)
35. B.Hale, D.DiMatto. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 31
36. J.Lothe, G.Pound. *J. Chem. Phys.*, **45**, 630 (1966)
37. J.Lothe, G.Pound. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1849 (1968)
38. R.A.Oriany, B.E.Sandquist. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2082 (1963)
39. А.А.Лушников, А.Г.Сутугин. *Успехи химии*, **45**, 385 (1976)
40. Л.М.Шербаков. *Коллоид. журн.*, **14**, 379 (1952)
41. Л.М.Шербаков, П.П.Рязанцев, Н.П.Филиппов. *Коллоид. журн.*, **23**, 338 (1961)
42. Л.М.Шербаков. *Коллоид. журн.*, **24**, 502 (1962)
43. O.Sinanoğlu. *J. Chem. Phys.*, **75**, 463 (1981)
44. A.W.Sun, J.M.Shik, P.Hyungsuk, C.Seihum. *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 605 (1972)
45. R.C.Tolmen. *J. Chem. Phys.*, **17**, 333 (1949)
46. S.Girshick, C.-P.Chiu. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1273 (1990)
47. S.Girshick, C.-P.Chiu, P.McMurry. *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 465 (1982)
48. S.Girshick. *J. Chem. Phys.*, **94**, 826 (1991)
49. A.Laaksonen, I.J.Ford, M.Kulmala. *Phys. Rev. E*, **49**, 5517 (1994)
50. M.Fisher. *Physics*, **3**, 255 (1967)
51. D.H.Rasmussen, M.Liang, E.Esen, M.R.Appleby. *Langmuir*, **8**, 1868 (1992)
52. D.H.Rasmussen. *Aerosol Sci. Technol.*, **5**, 438 (1996)
53. D.H.Rasmussen. *J. Cryst. Growth*, **56**, 45 (1982)
54. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
55. K.Neuman, W.Döring. *Z. Phys. Chem. A*, **186**, 203 (1940)
56. H.Reiss. *J. Chem. Phys.*, **18**, 840 (1950)
57. D.Stauffer. *J. Aerosol Sci.*, **7**, 319 (1976)
58. J.O.Hirshfelder. *J. Chem. Phys.*, **61**, 2690 (1974)
59. P.Mirabel, J.L.Katz. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1138 (1974)
60. G.Wilemski. *J. Chem. Phys.*, **62**, 3763 (1975)
61. R.Renninger, F.Hiller, R.Bone. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1584 (1981)
62. G.Wilemski. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1370 (1984)
63. P.Mirabel, H.Reiss. *Langmuir*, **3**, 228 (1987)
64. N.Robinson. *J. Aerosol Sci.*, **12**, 75 (1981)
65. G.Doyle. *J. Chem. Phys.*, **35**, 795 (1961)
66. C.S.Kiang, D.Stauffer. *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **7**, 26 (1973)
67. Д.Е.Темкин. В кн. *Рост кристаллов*. Наука, Москва, 1983. С. 71
68. А.А.Мелихов, В.Б.Курасов, Ю.Ш.Джикаев, Ф.М.Куни. В кн. *Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем. (Тез. докл. XV Всесоюз. конф.). Т. 1*. Одесса, 1989. С. 39
69. A.K.Ray, M.Chalam, L.K.Peters. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2161 (1986)
70. М.П.Анисимов. *К вопросу об экспериментальном исследовании объемной нуклеации пара*. Препринт ИХХ СО АН СССР, (12). Новосибирск, 1981
71. R.Strei, P.E.Wagner. *J. Aerosol Sci.*, **19**, 813 (1988)
72. В.Е.Вислюзил, С.Н.Хеатх, J.L.Cheung, G.Wilemski. *J. Chem. Phys.*, **113**, 7317 (2000)
73. М.Р.Анисимов, J.A.Koropchak, A.G.Nasibulin, L.V.Timoshina. *J. Chem. Phys.*, **112**, 9917 (1998)
74. P.Mirabel, J.Katz. *J. Chem. Phys.*, **67**, 1697 (1977)
75. A.Graßmann, F.Peters. *J. Chem. Phys.*, **113**, 6774 (2000)

76. P.G.Kevrekidis, M.Lazaridis, P.G.Georgopoulos. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8010 (1999)
77. A.Laaksonen, R.McGraw, H.Vehkamaki. *J. Chem. Phys.*, **111**, 2019 (1999)
78. P.G.Debenedetti. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, Princeton, 1996
79. D.W.Oxtoby, D.Kashchiev. *J. Chem. Phys.*, **100**, 7665 (1994)
80. V.Kalikmanov, M.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4250 (1995)
81. C.C.M.Luijten, M.E.H.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8524 (1999)
82. X.C.Zeng, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **95**, 5940 (1991)
83. P.Peeters, J.Hruby, M.E.H.van Dongen. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11763 (2001)
84. D.Kashchiev. *J. Chem. Phys.*, **104**, 8671 (1996)
85. А.В.Богданов, Н.Р.Зайналов, В.А.Павлов. *Хим. физика*, **10**, 1 (1991)
86. А.Е.Беликов, Г.В.Дубровский, А.Е.Зарвин, Н.Н.Карелов. *Численные методы в кинетической теории газов*. Наука, Новосибирск, 1986
87. Р.Г.Шарафутдинов, А.Е.Зарвин, Н.Г.Коробейщиков, В.Ж.Мадирбаев, С.Я.Хмель. *Письма в ЖТФ*, **25**, 47 (1999)
88. D.W.Oxtoby. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 7627 (1992)
89. X.C.Zeng, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4472 (1990)
90. V.Talanquer, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5190 (1993)
91. A.Laaksonen, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **102**, 5803 (1995)
92. Н.Н.Туницкий. *Журн. физ. химии*, **15**, 41 (1941)
93. I.Napari, A.Laaksonen, R.Strey. *J. Chem. Phys.*, **113**, 4476 (2000)
94. I.Napari, A.Laaksonen, R.Strey. *J. Chem. Phys.*, **113**, 4480 (2000)
95. P.R.Wolde, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **109**, 9919 (1998)
96. V.Talanquer, D.W.Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, **104**, 1993 (1996)
97. I.Napari, A.Laaksonen. *J. Chem. Phys.*, **111**, 5485 (1999)
98. B.Senger, P.Schaaf, D.S.Corti, R.Bowles, D.Pointu, J.-C.Voegel, H.Reiss. *J. Chem. Phys.*, **110**, 6438 (1999)
99. В.М.Жданов, В.И.Ролдугин. *Успехи физ. наук*, **168**, 408 (1998)
100. М.Кац. *Несколько вероятностных задач физики и математики*. Наука, Москва, 1987
101. Ю.Л.Климонтович. *Статистическая физика*. Наука, Москва, 1982
102. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. *Физическая кинетика*. Наука, Москва, 1979
103. И.М.Лифшиц, Ю.М.Каган. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **62**, 385 (1972)
104. С.В.Иорданский, А.М.Финкельштейн. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **62**, 403 (1972)
105. Ю.М.Каган, Л.А.Максимов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **76**, 687 (1979)
106. I.K.Robinson, D.J.Tweer. *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 599 (1992)
107. S.Godoy, L.S.Garcia-Golin. *Phys. Rev. E*, **53**, 5779 (1996)
108. T.Nakamura, Y.Kanno, S.Takagy. *Phys. Rev. B*, **51**, 8446 (1995)
109. J.C.Martinez. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 476 (1998)
110. T.Satoh, M.Morishita, S.Katoh. *Physica B (Amsterdam)*, **197**, 397 (1994)
111. K.Sakiyama, H.Takano, H.Tomida, M.Itoh. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 225
112. И.В.Скутова, С.П.Фисенко, С.И.Шабуня. *Математическое моделирование кинетики неизотермической нуклеации в парогазовых смесях. Препринт Ин-т тепло- и массообмена, АН БССР, (3)*. Минск, 1986
113. Ф.М.Куни, А.А.Мелихов, К.В.Копейкин. *Коллоид. журн.*, **48**, 270 (1986)
114. Ф.М.Куни, И.А.Терентьев, А.А.Мелихов. *Коллоид. журн.*, **48**, 474 (1986)
115. А.П.Гринин, Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **52**, 21 (1990)
116. А.П.Гринин, Ф.М.Куни. *Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология*, **2**, 91 (1989)
117. Ф.М.Куни, А.П.Гринин. *Коллоид. журн.*, **52**, 54 (1990)
118. А.П.Гринин, Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **52**, 227 (1990)
119. Ф.М.Куни, А.П.Гринин. *Коллоид. журн.*, **52**, 351 (1990)
120. Ф.М.Куни, А.К.Щекин, А.П.Гринин. *Успехи физ. наук*, **171**, 345 (2001)
121. Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **47**, 39 (1985)
122. Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **47**, 284 (1985)
123. Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **47**, 497 (1985)
124. Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **47**, 698 (1985)
125. А.И.Данилов, Ю.М.Полукаров. *Успехи химии*, **56**, 1082 (1987)
126. S.Wu, Z.Shi, J.Lipkowski, A.P.Hitchcock, T.Tyliszczak. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10310 (1997)
127. L.Ickert. *Z. Phys. Chem.*, **221**, 328 (1962)
128. I.Markov, D.Kashchiev. *Thin Solid Films*, **15**, 181 (1973)
129. W.Obretenov, I.Petrov, I.Nachev, G.Staikov. *J. Electroanal. Chem.*, **109**, 195 (1980)
130. I.Markov, S.Toshev. *Electrodepos. Surf. Treat.*, **3**, 385 (1975)
131. В.В.Трофименко, В.П.Житник, Ю.М.Лошкарев. *Электрохимия*, **17**, 1644 (1981)
132. А.Н.Барабошкин. *Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей*. Наука, Москва, 1976
133. S.Stoyanov. *Curr. Top. Mater. Sci.*, **3**, 422 (1979)
134. D.Kashchiev. *Surf. Sci.*, **86**, 14 (1979)
135. Р.Каишев. *Избрани трудове*. Изд-во Болг. АН, София, 1980
136. S.Stoyanov, D.Kashchiev. *Curr. Top. Mater. Sci.*, **7**, 69 (1981)
137. R.Kaischew, S.Stoyanov, D.Kashchiev. *J. Cryst. Growth*, **52**, 3 (1981)
138. В.В.Трофименко, Ю.М.Лошкарев, В.С.Коваленко. *Докл. АН СССР*, **227**, 45 (1976)
139. В.В.Трофименко, В.С.Коваленко, Ю.М.Лошкарев, В.П.Артемченко, А.Т.Замулюкин. *Укр. хим. журн.*, **43**, 152 (1977)
140. Р.Каишев. *Годишн. Софийск. унив., физ.-мат. фак. (хим.)*, **43**, 53 (1946/1947)
141. А.Милчев, С.Стойанов, Р.Каишев. *Электрохимия*, **13**, 855 (1977)
142. В.А.Исаев, В.Н.Чеботин. В кн. *Ионные расплавы и твердые электролиты. (Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР)*. Вып. 27. Свердловск, 1978. С. 46
143. А.И.Данилов, Ю.М.Полукаров. *Электрохимия*, **17**, 1883 (1981)
144. G.J.Hills, D.J.Schiffirin, J.Thompson. *Electrochim. Acta*, **10**, 671 (1974)
145. Д.Бокрис, А.Дамьянович. В кн. *Современные аспекты электрохимии*. Химия, Москва, 1967. С. 259
146. G.Tohmfor, M.Volmer. *Ann. Phys. B*, **33**, 109 (1938)
147. W.F.Schottky. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **31**, 40 (1962)
148. G.Mierke, W.F.Schottky. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. B*, **71**, 516 (1967)
149. И.Гуцов. *Изв. ин-та физ. химии Болг. АН*, **4**, 69 (1964)
150. N.Pangarov. *Electrochim. Acta*, **28**, 763 (1983)
151. E.Budevski, V.Bostanov, G.Staikov. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **10**, 85 (1980)
152. T.Vitanov, A.Popov, E.Budevski. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 207 (1974)
153. R.L.Deutsher, S.J.Fletcher. *J. Electroanal. Chem.*, **164**, 1 (1984)
154. А.И.Данилов, Ю.М.Полукаров. *Электрохимия*, **19**, 1427 (1983)
155. С.Д.Антипов, Г.Е.Горюнов, А.А.Едигарян, Ю.М.Полукаров, П.Н.Стеценко. В кн. *Сборник трудов XVIII Международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники»*. Москва, 2000. С. 172
156. Г.Близикиев. *Изв. Болг. АН. Сер. физ.*, **6**, 301 (1956)
157. Р.Каишев. *Изв. хим. ин-та Болг. АН*, **7**, 145 (1959)
158. S.Fletcher, R.G.Barradas, J.D.Porter. *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1960 (1978)
159. Б.И.Подловченко, Р.П.Петухова. *Получение и свойства дисперсных электролитических осадков металлов группы платины*. Изд-во МГУ, Москва, 1988
160. М.Ю.Русанова, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий, Т.Я.Сафонова, С.Ю.Васильев. *Электрохимия*, **36**, 517 (2000)
161. R.G.Barradas, J.D.Porter. *J. Electroanal. Chem.*, **110**, 159 (1980)
162. G.Staikov, J.A.Harrison. *J. Electroanal. Chem.*, **77**, 187 (1977)
163. R.G.Barradas, S.Fletcher, J.D.Porter. *Can. J. Chem.*, **56**, 336 (1978)
164. M.Y.Abyaneh, M.Fleischmann. *J. Electroanal. Chem.*, **119**, 187 (1981)
165. С.В.Шевкунов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **104**, 3032 (1993)

166. И.М.Лифшиц, В.В.Слезов. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **55**, 479 (1958)
167. В.В.Слезов, Е.Ф.Тихонов. *Докл. АН СССР*, **266**, 619 (1982)
168. В.С.Митлин. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **95**, 1826 (1989)
169. J.W.Cahn, J.E.Hillard. *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959)
170. С.А.Кукушкин. *Физика тв. тела*, **35**, 1582 (1993)
171. Я.Е.Гегузин, Ю.С.Кагановский. *Успехи физ. наук*, **125**, 489 (1978)
172. С.А.Кукушкин. *Физика тв. тела*, **27**, 2987 (1985)
173. С.А.Кукушкин. *Поверхность*, **10**, 53 (1986)
174. С.А.Кукушкин. *Физика тв. тела*, **35**, 1597 (1993)
175. A.L.Fradkov, P.Y.Guzenko, S.A.Kukushkin, A.V.Osipov. *J. Phys. D*, **30**, 2794 (1997)
176. С.А.Кукушкин, В.В.Слезов. *Хим. физика*, **9**, 563 (1990)
177. В.П.Скрипов. *Метастабильная жидкость*. Наука, Москва, 1972
178. В.П.Скрипов, Е.Н.Синицын, П.А.Павлов, Г.В.Ермаков, Г.Н.Муратов, Н.В.Буланов, В.Г.Байдаков. *Теплофизические свойства жидкостей в метастабильной области*. Атомиздат, Москва, 1980
179. В.Г.Байдаков, В.П.Скрипов. *Термодинамические свойства жидкого аргона в метастабильном (перегретом) состоянии*. УрНЦ АН СССР, Свердловск, 1978
180. В.П.Скрипов, А.В.Скрипов. *Успехи физ. наук*, **128**, 193 (1979)
181. Я.Б.Зельдович, О.М.Тодес. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **10**, 1441 (1940)
182. И.Пригожин, Р.Дефей. *Химическая термодинамика*. Наука, Новосибирск, 1966
183. Н.Е.Скок. *Acta Met.*, **18**, 297 (1970)
184. Ф.М.Куни, В.М.Огенко, Л.Н.Ганюк, Л.Г.Гречко. *Коллоид. журн.*, **55**, 22 (1993)
185. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, А.К.Щекин. *Коллоид. журн.*, **49**, 309 (1987)
186. А.А.Мелихов, Ю.В.Трофимов, Ф.М.Куни. *Коллоид. журн.*, **56**, 201 (1994)
187. В.Н.Скоков, В.П.Коверда, В.П.Скрипов, В.Б.Ивакин, Н.М.Семенова. *Докл. АН*, **333**, 614 (1993)
188. E.I.Blednykh, V.P.Skripov. *Colloid J.*, **58**, 15 (1996)
189. B.Rathke, H.Boumgartl, R.Strey. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 414
190. П.В.Скрипов, А.А.Старостин, Д.В.Волосников. *Журн. техн. физики*, **69**, 92 (1999)
191. О.М.Лаптева, Г.И.Позхарская, Y.D.Kolpakov, S.P.Samokhin, V.P.Skripov. *Colloid J.*, **56**, 717 (1994)
192. А.И.Дрожжин, Ф.П.Ермаков, С.Н.Яценко. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **3**, 194 (2001)
193. P.E.Wagner, R.Strey. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11656 (2001)
194. K.F.Kelton. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 386
195. D.Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2000
196. H.Reiss, J.L.Katz, E.R.Cohen. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5553 (1968)
197. R.J.Kikuchi. *Stat. Phys.*, **1**, 351 (1969)
198. А.И.Русанов, Ф.М.Куни, Е.Д.Щукин, П.А.Ребиндер. *Коллоид. журн.*, **30**, 744 (1968)
199. Y.H.Kim, A.Inoue, T.Masumoto. *Mater. Trans., JIM*, **31**, 747 (1990)
200. S.Schneider, P.Thiyagarajan, W.L.Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 493 (1996)
201. D.R.Allen, J.C.Foley, J.H.Perepezhko. *Acta Mater.*, **46**, 431 (1998)
202. S.Omata, Y.Tanaka, T.Ishida, A.Sato, A.Inoue. *Philos. Mag. A*, **76**, 397 (1997)
203. K.Tauer, K.Padtberg. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 432
204. В.Б.Федоров, Е.Г.Калашников, М.Х.Шоршоров. *Физика и химия обраб. материалов*, **1**, 65 (1981)
205. H.A.D.Wattis, P.V.Coveney. *J. Chem. Phys.*, **106**, 9122 (1997)
206. J.Smolik, B.Triska. *J. Aerosol Sci.*, **24**, 737 (1993)
207. S.H.Bauer, Y.-X.Zhang, C.F.Wilcox. *J. Chem. Phys.*, **110**, 7926 (1999)
208. J.L.Katz, H.Saltsburg, H.Reiss. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 560 (1966)
209. S.Hamon, S.D.LePicard, A.Canosa, B.R.Rowe, I.W.M.Smith. *J. Chem. Phys.*, **112**, 4506 (2000)
210. A.Weber, S.Friedlander. *J. Aerosol Sci.*, **28**, 179 (1997)
211. И.П.Суздаев, В.Н.Буравцев, Ю.В.Максимов, В.К.Имшенник, С.В.Повичихин, В.В.Матвеев, А.С.Планинда. *Рос. хим. журн.*, **45**, 66 (2001)
212. J.Katz, B.Johnson, H.Lihavainen, M.Rudek, B.Salter. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 284
213. J.Katz, H.Lihavainen, M.Rudek, B.Salter. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8363 (2000)
214. Т.З.Каланов, А.И.Осипов, В.Я.Панченко. *Письма в ЖТФ*, **4**, 3 (1977)
215. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **63**, 243 (1994)
216. Б.И.Шапиро. *Успехи химии*, **66**, 278 (1997)
217. Г.И.Скубневская, Г.Г.Дульцева, С.Н.Дубцов. *Оптика атмосферы и океана*, **13**, 562 (2000)
218. S.N.Dubtsov, A.I.Levykin, K.K.Sabelfeld. *J. Aerosol Sci.*, **31**, 509 (2000)
219. R.M.Villarica, B.Samoriski, J.Chaiken, S.E.Novick. *Appl. Surf. Sci.*, **106**, 99 (1996)
220. C.F.Landes, M.Braun, M.A.El-Sayed. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10554 (2001)
221. Л.М.Шербаков, В.М.Самсонов, В.А.Лавров, О.А.Рыбальченко. *Коллоид. журн.*, **61**, 128 (1999)
222. V.Shneydman, M.Weinberg. *J. Chem. Phys.*, **95**, 9146 (1991)
223. R.McGraw. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 373
224. R.Strey, Y.Vissanen. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4693 (1993)
225. B.Hale, G.Wilemski. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 263 (1999)
226. Y.Viisanen, R.Strey, H.Reiss. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8205 (2000)
227. R.T.Helmholz. *Wied. Ann.*, **27**, 508 (1896)
228. L.B.Allen, J.L.Kassner. *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 81 (1969)
229. M.A.Sharaf, R.A.Dobbins. *J. Chem. Phys.*, **77**, 1517 (1982)
230. P.E.Wagner, R.Strey. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2694 (1981)
231. R.Strey, P.E.Wagner, Y.Viisanen. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7748 (1994)
232. D.E.Hagen, J.L.Kassner. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1416 (1984)
233. Y.Viisanen, R.Strey, H.Reiss. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4680 (1993)
234. R.Strey, P.E.Wagner, T.Schmelting. *J. Chem. Phys.*, **84**, 2325 (1986)
235. J.Hruby, Y.Viisanen, R.Strey. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5181 (1995)
236. P.Wegener, G.Lundquist. *J. Appl. Phys.*, **22**, 233 (1951)
237. J.B.Homer, I.R.Hurle. *Proc. R. Soc. London, A*, **327**, 61 (1972)
238. R.A.Zahoransky, F.Peters. *J. Chem. Phys.*, **83**, 6425 (1985)
239. A.W.Hodgson, J.C.Mackie. *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 547 (1981)
240. C.C.M.Luijten, O.D.E.Baas, M.E.H.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4152 (1997)
241. C.C.M.Luijten, K.J.Bosschaart, M.E.H.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **106**, 8116 (1997)
242. K.N.H.Looijmans, J.F.H.Willems, M.E.H.van Dongen. In *Shock Waves @ Marseille I*. (Eds R.Brun, L.Z.Dumitrescu). Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 1997. P. 215
243. P.Peeters, M.E.H.van Dongen. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 67
244. K.N.H.Looijmans, C.C.M.Luijten, M.E.H.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1714 (1995)
245. C.C.M.Luijten, O.D.E.Baas, M.E.H.van Dongen. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4152 (1997)
246. J.Hruby, J.Hosek, J.Blaho, F.Marsik. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 237
247. B.J.C.Wu, G.A.Lagune. *J. Chem. Phys.*, **71**, 2991 (1979)
248. P.Wegener, G.Stein. *J. Chem. Phys.*, **46**, 3685 (1967)
249. P.Wegener, A.Pouring. *Phys. Fluids*, **7**, 348 (1965)
250. C.H.Heath, K.A.Streletsky, J.Wolk, B.E.Wysloulzil, R.Strey. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 57

251. C.H.Heath, K.A.Streletzky, B.E.Wyslouzil, G.Wilemski. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 63
252. J.Wolk, R.Strey. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11683 (2001)
253. A.Kantrowitz, J.Grey. *Rev. Sci. Instrum.*, **22**, 328 (1951)
254. А.К.Ребров. В кн. *6-я Всесоюзная конференция по динамике разреженных газов. Расширенные тезисы докладов*. Новосибирск, 1979. С. 165
255. А.Г.Амелин. *Коллоид. журн.*, **10**, 169 (1948)
256. А.Г.Амелин. *Новые идеи в области изучения аэрозолей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1949
257. А.Г.Амелин. *Теоретические основы образования тумана при конденсации пара*. Химия, Москва, 1972
258. G.M.Hidy, S.K.Friedlander. *AICHE J.*, **10**, 115 (1964)
259. D.G.Levine, S.K.Friedlander. *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 49 (1960)
260. Я.И.Коган, З.А.Бурнышева. *Журн. физ. химии*, **34**, 2631 (1960)
261. А.Г.Сутугин, Н.А.Фукс. *Коллоид. журн.*, **32**, 255 (1970)
262. А.Г.Сутугин, А.А.Лushnikov. *J. Aerosol Sci.*, **47**, 295 (1973)
263. W.J.Higuchi, C.T.O.Konski. *J. Colloid Sci.*, **15**, 14 (1960)
264. С.Т.О'Konski, G.T.Doyle. *Anal. Chem.*, **27**, 694 (1955)
265. А.С.Пучков, А.Г.Сутугин. *Докл. АН СССР*, **224**, 1418 (1979)
266. А.Г.Сутугин, А.С.Пучков, А.А.Лушников. *Коллоид. журн.*, **40**, 285 (1978)
267. Б.В.Дерягин, Г.Я.Власенко. *Докл. АН СССР*, **63**, 155 (1948)
268. J.C.Barrett. *J. Aerosol Sci.*, **31**, 51 (2000)
269. F.-G.Fan, G.Ahmad. *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 263 (1995)
270. T.W.Peterson, F.Stratmann, H.Fissan. *J. Aerosol Sci.*, **20**, 683 (1989)
271. T.Leniewski, S.K.Friedlander. *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 174 (1995)
272. A.Langsford. *Rev. Sci. Instrum.*, **10**, 91 (1939)
273. В.Н.Чуканов, Б.А.Коробицын. *Журн. физ. химии*, **63**, 1970 (1989)
274. J.L.Katz, H.Cheng-Hung, M.J.Krasnopoler. *Lect. Notes Phys.*, **309**, 356 (1988)
275. H.Cheng-Hung, M.J.Krasnopoler, J.L.Katz. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1856 (1989)
276. Л.Д.Студов, А.Н.Гримберг, А.Г.Сутугин. *Коллоид. журн.*, **50**, 313 (1988)
277. J.Smolik, V.Zdimal. *Aerosol Sci. Technol.*, **20**, 127 (1994)
278. R.H.Heist, J.Ahmed, M.Janua. *J. Phys. Chem.*, **99**, 375 (1995)
279. A.Bertelsmann, R.Stuczynski, R.H.Heist. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9762 (1996)
280. M.Rusyniak, V.Addelsayed, J.Campbell, M.Samy El-Shall. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11866 (2001)
281. M.Rusyniak, M.S.El-Shall. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11873 (2001)
282. H.Rabeony, P.Mirabel. *J. Phys. Chem.*, **91**, 1815 (1987)
283. J.L.Katz, J.A.Fisk, V.M.Chakarov. *J. Chem. Phys.*, **101**, 2309 (1994)
284. А.П.Гринин, П.С.Автономов. *Журн. техн. физики*, **66**, 55 (1996)
285. J.Smolik, J.Vasakova. *Colloid Surf. A*, **78**, 85 (1993)
286. М.П.Анисимов, В.Г.Костровский, М.С.Штейн. *Коллоид. журн.*, **40**, 116 (1978)
287. Z.Alexandrowicz. *J. Phys. A*, **26**, L655 (1993)
288. Y.Efendiev, M.R.Zachariah. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 5763 (2001)
289. M.Z.Jacobson, R.P.Turco, E.J.Jensen, O.B.Toon. *Atmos. Environ.*, **28**, 1327 (1994)
290. C.-Y.Wu, P.Biswas. *Aerosol Sci. Technol.*, **28**, 1 (1998)
291. A.J.Peshty, R.C.Flagan, J.H.Seinfeld. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**, 525 (1983)
292. J.R.Brock, P.J.Kuhn, D.Zenavi. *J. Aerosol Sci.*, **17**, 11 (1986)
293. K.Hämeri, M.Kulmala. *J. Chem. Phys.*, **105**, 7696 (1996)
294. M.Wilck, K.Hämeri, F.Stratmann, M.Kulmala. *J. Aerosol Sci.*, **28**, (Suppl. 1), 171 (1997)
295. M.Wilck, K.Hämeri, F.Stratmann, M.Kulmala. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 899 (1998)
296. H.Lihavainen, Y.Viisanen. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11619 (2001)
297. М.Р.Анисимов, С.Н.Вершинин. In *Proceedings of 3rd International Aerosol Conference. Vol. 1*. Kyoto, 1990. P. 205
298. V.Mikheev, N.Laulainen, S.Barlow, M.Knott, I.Ford. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3704 (2000)
299. K.Hämeri, M.Kulmala, E.Kriszenel, G.Kodenev. *J. Chem. Phys.*, **105**, 7683 (1996)
300. Д.И.Жуховицкий. *Журн. физ. химии*, **67**, 1962 (1993)
301. J.Martens, H.Uchtmann, F.Hensel. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2489 (1987)
302. C.F.Delale, G.E.A.Meier. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9850 (1993)
303. J.W.P.Schmelzer, J.Schmelzer Jr. *J. Chem. Phys.*, **114**, 5180 (2001)
304. I.Ford, J.Barrett, M.Lazaridis. *J. Aerosol Sci.*, **24**, 581 (1993)
305. M.Villarica, M.J.Casey, J.Goodisman, J.Chaiken. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4610 (1993)
306. V.Kalikmanov. *Phys. Rev. E*, **55**, 3068 (1997)
307. Д.И.Жуховицкий. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **113**, 181 (1998)
308. Д.И.Жуховицкий. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **109**, 1 (1996)
309. P.Rein ten Wolde, D.W.Oxtoby, D.Frenkel. *J. Chem. Phys.*, **111**, 4762 (1999)
310. A.Muller. *Angew. Chem.*, **114**, 1210 (2002)
311. Д.В.Федосеев, Б.В.Дерягин, И.Г.Варшавская, А.С.Семенова-Тян-Шанская. *Кристаллизация алмаза*. Наука, Москва, 1984
312. Д.В.Федосеев. *Алмаз в электронной технике*. Энергоатомиздат, Москва, 1990
313. Г.П.Вдовыкин. *Бюл. МОИП. Отд. геол.*, **66** (2), 87 (1991)
314. В.П.Мелешко. *Журн. структур. химии*, **40**, 21 (1999)
315. H.Boukari, M.E.Briggs, J.N.Shaumeyer, R.W.Gamman. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2654 (1990)
316. F.Zhong, H.Meyer. *Phys. Rev. E*, **51**, 3223 (1995)
317. J.Straub, L.Eicher, A.Haupt. *Phys. Rev. E*, **51**, 5556 (1995)
318. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
319. В.П.Скрипов, М.З.Файзуллин. *Журн. физ. химии*, **75**, 670 (2001)
320. U.Gasser. *Science*, **292**, 258 (2001)
321. М.П.Анисимов, В.Г.Костровский, М.С.Штейн. *Коллоид. журн.*, **40**, 317 (1978)
322. В.Г.Байдаков, А.М.Каверин, В.П.Скрипов. *Коллоид. журн.*, **42**, 314 (1980)
323. D.Kashchiev. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5098 (1982)
324. М.П.Анисимов, С.Н.Вершинин, А.А.Аксенов, А.М.Сгоннов, Г.Л.Семян. *Коллоид. журн.*, **49**, 842 (1987)
325. I.J.Ford. *Phys. Rev. E*, **56**, 5615 (1997)
326. М.Р.Анисимов, А.Г.Черевко. *J. Aerosol Sci.*, **16**, 97 (1985)
327. М.П.Анисимов, А.Г.Черевко. *Изв. СО АН СССР*, **4** (2), 15 (1982)
328. М.Р.Анисимов, А.В.Тайлаков. *J. Aerosol Sci.*, **20**, 1063 (1989)
329. I.J.Ford. *J. Chem. Phys.*, **105**, 8324 (1996)
330. М.Р.Анисимов, А.Г.Насибулин, I.N.Shaimordanov. *J. Aerosol Sci.*, **30** (Suppl. 1), 315 (1999)
331. М.Р.Анисимов, А.Г.Насибулин, S.D.Shandakov. *J. Chem. Phys.*, **112**, 2348 (2000)
332. М.П.Анисимов, А.Г.Насибулин, С.Д.Шандаков, И.Н.Шайморданов. *Коллоид. журн.*, **63**, 149 (2001)
333. М.Р.Анисимов, Р.К.Нопке, J.Terry, S.Shandakov, V.A.Pinaev. *Aerosol Sci. Technol.*, **29**, 547 (1998)
334. I.Langmuir. *Chem. Rev.*, **13**, 147 (1933)
335. М.Р.Анисимов, I.N.Shaimordanov, S.D.Shandakov. In *Abstracts of Reports of the 19th Annual AAAR Conference*. St. Louis MO, 2000. 11P03
336. Р.Рид, Дж.Праусниц, Т.Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Химия, Ленинград, 1982
337. М.Р.Анисимов, Р.К.Нопке, S.D.Shandakov, I.I.Shvets. *J. Phys. Chem.*, **113**, 1971 (2000)
338. М.П.Анисимов, А.Г.Насибулин, С.Д.Шандаков, И.И.Швец, Л.В.Тимошина. *Оптика атмосферы и океана*, **9**, 1573 (1996)
339. В.Р.Скрипов. *High Temp.*, **31**, 448 (1993)
340. В.П.Скрипов. *Журн. физ. химии*, **68**, 1382 (1994)
341. P.G.Debenedetti. In *Physical Chemistry of Aqueous Systems*. (Eds H.J.White Jr, J.V.Sengers, D.B.Neuman, J.C.Bellows). Wallingford, New York, 1995. P. 339
342. P.G.Debenedetti, M.C.D.Antonio. *AIChE J.*, **34**, 447 (1988)
343. М.П.Анисимов, А.Г.Насибулин, Л.В.Тимошина. *Коллоид. журн.*, **59**, 437 (1997)
344. М.Анисимов, Р.Нопке. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11683 (2001)
345. В.Н.Чуканов, А.П.Кулигин. *Теплофизика высоких температур*, **25** (1), 70 (1987)

346. В.Чуканов, Б.Коробицын, А.Звир. *Кинетика нуклеации в растворах LiClO₄ в воде, этаноле и ацетоне*. УПИ им. С.М.Кирова, Свердловск, 1987; Деп. в ВИНТИ № 2172-B87 (Москва, 1987)
347. J.Koropchak, S.Sadain, X.H.Yang, L.-E.Magnusson, M.Heybroek, M.P.Anisimov, S.Kaufman. *Anal. Chem.*, **71**, 386A (1999)
348. G.Wilemsky, B.E.Wyslouzil, M.Gauthier, M.B.Frish. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols*. (Eds N.Fukuta, P.E.Wagner). Deepak, Hampton, VA, 1992. P. 11
349. P.E.Wagner, R.Strey, Y.Viisanen. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols*. (Eds N.Fukuta, P.E.Wagner). Deepak, Hampton, VA, 1992. P. 27
350. J.A.Fisk, J.L.Katz. *J. Chem. Phys.*, **104**, 8649 (1996)
351. A.Nasibulin, E.Kaupinen, D.Brown, J.Jokiniemi. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11067 (2001)
352. M.Anisimov, S.Shandakov, V.Pinaev, I.Shvets, P.Hopke. In *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000*. (Eds B.Hale, M.Kulmala). AIP, Melville, NY, 2000. P. 315
353. M.Anisimov, P.Hopke, S.Shandakov, P.Seraphimov. In *Abstracts of Reports of the 20th Annual AAAR Conference*. Portland, OR, 2001. P. 133
354. В.Г.Юркин. *Успехи химии*, **64**, 237 (1995)
355. Н.А.Фукс, А.Г.Сутугин. *Успехи химии*, **37**, 1965 (1968)
356. K.-W.Tu. *J. Aerosol Sci.*, **13**, 363 (1982)
357. Z.Q.Zhang, B.Y.H.Liu. *Aerosol Sci. Technol.*, **13**, 493 (1990)
358. J.A.Koropchak, C.L.Heenan, L.B.Allen. *J. Chromatogr. A*, **736**, 11 (1996)
359. J.Koropchak, L.-E.Magnusson, M.Heybroek, S.Sadain, X.Yang, M.P.Anisimov. *Adv. Chromatogr.*, **40**, 275 (2000)
360. W.T.McDermott, R.C.Octovic, M.R.Stolzenburg. *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 278 (1991)
361. K.-H.Ahn, B.Y.H.Liu. *J. Aerosol Sci.*, **21**, 263 (1990)
362. A.Rebours, D.Boulaud, A.Renoux. *J. Aerosol Sci.*, **27**, 1227 (1996)
363. F.E.Kruis, G.Fissan, A.Peled. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 511 (1998)
364. M.Vardelle, A.Vardelle, P.Fauchais, C.Trassy, P.Proulx. *Colloq. Phys.*, **51** (C5), 171 (1990)
365. J.-F.Bilodeau, P.Proulx. *J. High Temp. Chem. Proc. (Colloq., Suppl. 3)*, **1**, 141 (1992)
366. S.L.Girshik, C.-P.Chiu. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **9**, 355 (1989)
367. J.F.Bilodeau, P.Proulx. *Aerosol Sci. Technol.*, **24**, 175 (1996)
368. S.V.Joshi, Q.Liang, J.Y.Park, J.A.Batdorf. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **10**, 339 (1990)
369. W.A.de Heer. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611 (1993)
370. T.Seto, M.Shimada, K.Okuyama. *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 183 (1995)
371. H.D.Jang, J.Jeong. *Aerosol Sci. Technol.*, **23**, 553 (1995)
372. М.Я.Ген, Ю.И.Петров. *Успехи химии*, **38**, 2249 (1969)
373. M.S.El-Shall, W.Slack, W.Vann, D.Kane, D.Hanley. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3067 (1994)
374. M.S.El-Shall, S.Li, D.Graiver, U.Pernisz. *Nanotechnology, Mol. Des. Mater. (ACS Symp. Ser.)*, **622**, 79 (1996)
375. M.S.El-Shall, D.Graiver, U.Pernisz, M.I.Baron. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 297 (1995)
376. T.Rajh, O.I.Micic, A.J.Noziq. *J. Phys. Chem.*, **97**, 11999 (1993)
377. R.F.Khairutdinov, N.A.Rubtsova, S.M.B.Costa. *J. Lumin.*, **68**, 293 (1996)
378. P.V.Kamat, N.M.Dmitrijevic. *Proc.-Electrochem. Soc.*, **6**, 90 (1988)
379. A.Green, A.Mills. *J. Photochem. Photobiol., A*, **64**, 211 (1992)
380. R.Palmans, A.J.Frank. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9438 (1991)
381. Н.Д.Журавлев, В.И.Ролдугин, А.П.Тихонов. *Коллоид. журн.*, **61**, 322 (1999)
382. С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Успехи химии*, **52**, 1350 (1983)
383. С.П.Козинкин, С.П.Губин. *Неорган. материалы*, **30**, 678 (1994)
384. B.V.Derjagin. *J. Chem. Phys.*, **61**, 3665 (1974)
385. С.П.Погорелова, Г.М.Плавник, А.П.Тихонов, Т.П.Пудряева. *Коллоид. журн.*, **61**, 100 (1999)
386. Б.С.Бальжинмаев. *Рос. хим. журн.*, **45**, 59 (2001)
387. Б.А.Никитин. *Избранные труды. Исследования по химии благородных газов*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1956
388. H.M.Powell. In *Inclusion Compounds*. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol). Academic Press, London, 1984. P. 1
389. J.H.Van der Waals, J.C.Platteuw. *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 1, (1959)
390. R.-M.Barrer, W.I.Stuart. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **243**, 172 (1957)
391. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия*. Наука, Новосибирск, 1998
392. C.J.Pedersen, J.-M.Lehn, D.J.Cram. *J. Inclusion Phenom.*, **6**, 337 (1988)
393. В.М.Воротынцев, В.М.Мальшев. *Успехи химии*, **67**, 87 (1998)
394. Ю.Ф.Макагон, А.А.Трофимук, В.П.Царев, Н.В.Черский. *Геология и геофизика*, **4**, 3 (1973)
395. М.П.Анисимов, С.Д.Шандаков, А.Г.Насибулин, Ю.И.Польгалов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **8**, 465 (2000)
396. F.Okino, H.Touhara. *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 7*. (Eds J.L.Atwood, J.E.D.Davies, D.D.MacNicol, F.Vögtle). Pergamon Press, Oxford, 1996. P. 5

NUCLEATION: THEORY AND EXPERIMENT

M.P.Anisimov

Aerosol Nucleation Laboratory, G.K.Boreskov Institute of Catalysis

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

41A, Moskovskii prosp., 650065 Kemerovo, Russian Federation, Fax +7(383)234-3056

Various theoretical and experimental methods used to study nucleation are considered. Since theoretical methods have some fundamental limitations, lacking information is usually gained from experimental research. It is demonstrated that the nucleation theory is at the beginning of the new stage of development which is going to be, in essence, semiempirical. A semiempirical method for constructing nucleation rate surfaces is described. The topology of these surfaces in the limit of zero nucleation rate can be determined using phase equilibration diagrams. This opens up the way for revising some approximations applied in experiments and some axioms of the classical nucleation theory. Some examples of practical use of nucleation essential for the development of modern technology are given.

Bibliography — 396 references.

Received 5th August 2002