

М.П. Анисимов

Достижения в исследовании нуклеации для описания динамики атмосферного аэрозоля. I. Эксперимент и полуэмпирические подходы

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

С использованием экспериментального и полуэмпирического подходов определена топология поверхности скорости нуклеации в окрестности тройной точки. Сформулированы общие требования к экспериментам по нуклеации пара. Наиболее важной проблемой в настоящее время является измерение скорости нуклеации в каждом канале для нуклеации, протекающей по двум и более каналам. Измерение скорости нуклеации в каждом канале играет ключевую роль для сравнения экспериментальных данных по скоростям нуклеации и теоретических результатов по одноканальной нуклеации.

Введение

Соответствие между экспериментально измеренными значениями скоростей нуклеации в пересыщенном паре и предсказаниями современных теорий существует только для ограниченного числа эмпирических данных [1]. Следует отметить, что в настоящее время теоретически можно получить близкие наклоны экспериментальных изотерм скоростей нуклеации в области достижимых для экспериментов условий, но, как правило, температурный тренд этих результатов различен. Поэтому в последнее время для согласования теории и эксперимента в теоретическое выражение для скорости нуклеации вводятся линейные поправки [2]. Такие поправки делают теории по своей сути параметрическими и не гарантируют соответствия действительности за пределами экспериментальных данных, по которым выполнялась нормировка теории. Отметим, что линейность поправок к скорости нуклеации не проверена в достаточно широком (более 100 градусов) интервале температур нуклеации. Возможность достаточно простой параметризации создает впечатление, что современная теория очень близка к своему завершению, т.е. нужно направить усилия на нахождение «последней» поправки к теории, после чего наступит гармония между теорией нуклеации и экспериментом. В настоящее время осуществляются только первые попытки учета влияния общего давления и свойств индивидуального вида газа-носителя на скорость нуклеации. С очевидностью учет этих эффектов делает задачу введения поправок к теории более сложной, как минимум — неоднородной.

При внимательном рассмотрении для достижения согласия теории и эксперимента еще необходимо преодолеть ряд проблем фундаментального ха-

рактера, не имеющих решения до настоящего времени. В самом деле, достаточно очевидно, что нулевым пределом для скоростей нуклеации являются линии межфазных равновесий на соответствующих диаграммах. Другими словами, поверхности скоростей образования зародышей новых фаз восходят из линий равновесия фаз. Отсюда легко понять, что успех создания теории нуклеации определенно зависит от успехов в построении из первых принципов теории равновесия фаз. Предсказание (построение) количественных диаграмм фазовых равновесий из первых принципов остается до настоящего времени нерешаемой задачей. Отсюда следует, что построения общей теории нуклеации следует ожидать только после существенного прогресса в теоретическом описании динамики многих тел и построения общей (непараметрической) теории диаграмм фазовых равновесий. Приближение среднего поля и популярное в последнее время приближение функционала плотности не дают достаточной базы для построения теории нуклеации [1].

В настоящее время можно надеяться только на создание параметризаций для классов систем, имеющих приводимые диаграммы фазовых равновесий [1]. Здесь речь идет о топологически однотипных диаграммах, приводимых к одной универсальной диаграмме путем перемасштабирования. Однако это условие является необходимым, но, с большой вероятностью, не является достаточным. Остается, например, вопрос о существовании универсального выражения для скоростей нуклеации, точнее, об универсальных выражениях для предэкспоненциального множителя и показателя экспоненты в выражении для скорости нуклеации. Формально универсальные выражения существуют, но, как показывает практика, их универсальность очень ограничена и не дает возможности получать

достаточно точные значения скоростей нуклеации в практически значимых случаях.

Одной из актуальнейших задач сегодняшнего дня является критический анализ наборов аксиоматических утверждений, используемых для интерпретации экспериментальных данных и получения теоретических построений. Однако сейчас существуют только предпосылки для такого анализа. Создание полного набора аксиоматических утверждений, достаточных для построения замкнутой теории нуклеации, будет оставаться актуальной задачей на достаточно долгую перспективу.

В данной статье рассматривается адекватность отдельных аксиоматических утверждений, используемых до сегодняшнего дня для построения новых версий теории нуклеации и интерпретации экспериментальных данных. Очевидно, что критическое обновление этих утверждений позволит облегчить решение проблем моделирования динамики атмосферных аэрозолей. Кроме того, обсуждаются отдельные детали модели нуклеации, которые уже устарели, и показаны новые подходы для адекватного (сегодняшнему времени) теоретического описания атмосферной нуклеации, а также приведены требования к современным экспериментам по нуклеации.

Изменение фазового состояния в критических зародышах

В настоящее время чувствительность большинства экспериментальных устройств, предназначенных для измерения скоростей нуклеации в пересыщенных парах, достаточна для обнаружения изменения фазового состояния в критических зародышах конденсата. Приведем коротко обоснование для таких измерений. В самом деле, по определению фазового перехода первого рода первая производная химического потенциала по температуре претерпевает разрыв при температуре перехода. Разность химических потенциалов исходной и вновь образованной фаз входит в выражение для скорости нуклеации. Туда же входит вклад от границы раздела между конденсатом и паром. Из этого следует, что свободная энергия образования критического зародыша конденсата имеет разрыв первой производной и, соответственно, поверхность скоростей образования зародышей конденсата в области фазового перехода должна терять свою монотонность и непрерывность.

Противоположные знаки объемного и поверхностного слагаемых свободной энергии критического зародыша могут привести к ситуации, когда разрывы первой производной этих слагаемых оказываются равными по абсолютным значениям. Это равенство будет означать, что немонотонность поверхности скоростей нуклеации не выполняется только в одной точке. Отсюда следует, что обнаружение сингулярности на поверхности скоростей нуклеации позволяет идентифицировать изменение фазового состояния в критических зародышах конденсата, но нужно учесть вероятность попадания

в единственную точку (точка — для случая двухканальной нуклеации), где разрывы производных компенсируются.

Достаточно очевидно, что может быть зарегистрирован не сам фазовый переход в критическом зародыше, а смена фазового состояния критических кластеров. Поскольку условия зарождения фаз перекрываются из-за возможности возникновения метастабильных состояний каждой фазы конденсата, то возникает некоторый интервал параметров, где поверхность скоростей будет иметь нерегулярный характер вследствие конкуренции вероятностей возникновения обеих фаз конденсата.

Ниже приведены экспериментальные результаты, иллюстрирующие сказанное. На рис. 1 представлены изотермы скоростей нуклеации 1,3 пропандиола в атмосфере шестифтористой серы (SF_6) [3].

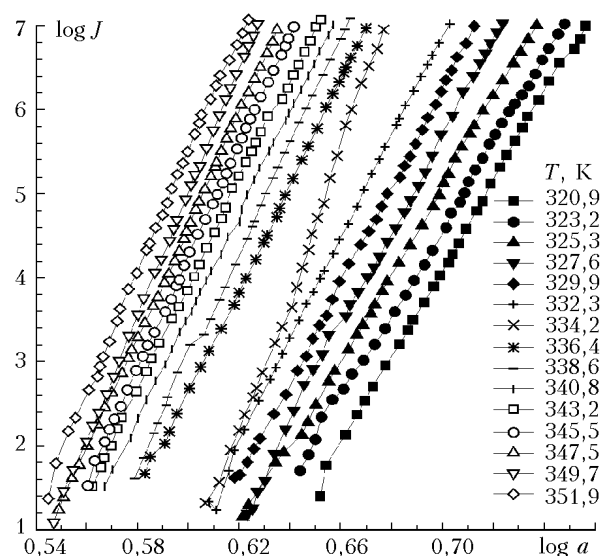


Рис. 1. Зависимость скорости нуклеации (J) 1,3 пропандиола в шестифтористой сере от активности паров a при общем давлении $P = 0,30$ МПа

Изотермы, следующие через интервал 2–3 градуса, явно распадаются на две серии относительно изотермы с температурой нуклеации 334,2 К. Эта изотерма проходит через разрыв монотонности и непрерывности поверхности скоростей нуклеации.

На рис. 2 приведено сечение экспериментальных изотерм при двух постоянных значениях скоростей. Отчетливо видны два разрыва монотонности поверхности скоростей нуклеации. Сечения приведены для двух значений общего давления. Отчетливый сдвиг температур фазовых переходов в зависимости от давления иллюстрирует эффект давления газа-носителя. Следует обратить внимание на то, что при шаге в температуре нуклеации более 5 градусов немонотонность может быть потеряна или исключена из серии за «ошибочное» выпадение одной изотермы из общего температурного хода. Измерение меньше 5–6 точек на десятичный порядок в скорости нуклеации также может привести к необоснованному желанию исключить 1–2 точки, «выпадающие по неизвестной причине».

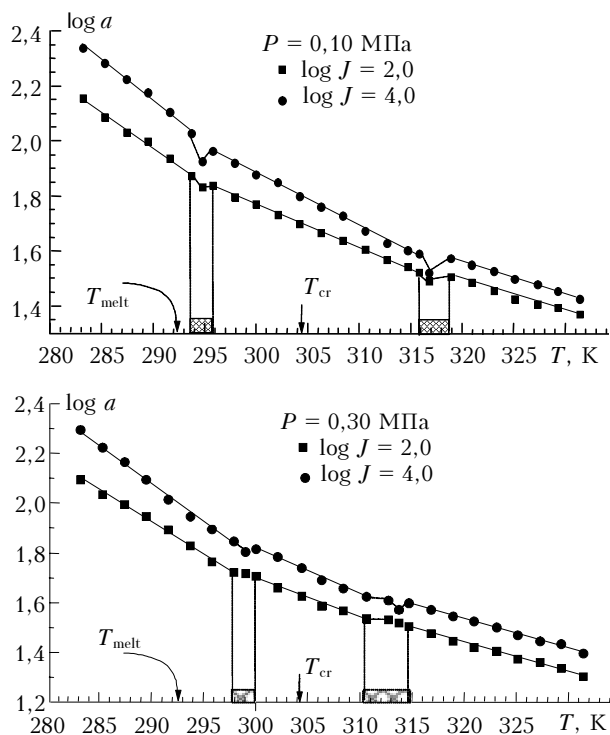


Рис. 2. Сдвиги двух фазовых переходов относительно температуры плавления, T_{melt} , и критической температуры, T_{cr} , на сечениях поверхности скоростей нуклеации паров глицерина от активности паров при общих давлениях 0,10 и 0,30 МПа

Несоблюдение рекомендаций, упомянутых выше, приведет к потере данных о физическом эффекте и, очевидно, снизит достоверность выводов исследования. Нахождение изменения фазовых состояний в критических зародышах упрощается технически при изобарическом измерении скорости нуклеации. Наиболее надежным путем детектирования смены фазовых состояний зародышей может быть сканирование системы при постоянном парциальном давлении пара с дрейфом температуры нуклеации порядка десятых долей градуса в минуту. Однако реальный эксперимент целесообразнее проводить в интервале легко детектируемых концентраций аэрозолей, как это сделано в работе [4]. Интервал детектируемых концентраций непрерывно расширяется, что позволяет надеяться на повышение эффективности изобарических измерений скоростей нуклеации. Ожидается, что после первых работ [3, 6, 9, 12 и др.] по определению влияния фазового перехода в конденсированной фазе на топологию поверхности скоростей нуклеации появятся новые. Очевидно, что явление нуждается в более детальном исследовании.

Отметим, что визуальный анализ экспериментальных данных может не обнаружить сингулярность. Общеизвестно, что применение дифференциальных характеристик увеличивает чувствительность анализа поверхностей. Главной проблемой является присутствие случайных ошибок. Случайные ошибки являются неизбежными спутниками даже очень точных измерений, как, например, это

наблюдается в работе Штрея и др. [5]. Для уточненного анализа данных можно использовать известное из математического анализа условие непрерывности и монотонности функции. Для поверхности, которая соответствует функции двух переменных $F(x_1, x_2)$, при $F(x_1, x_2) = \text{const}$, это условие имеет вид

$$\left(\frac{dF}{dx_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_F = 0.$$

Это уравнение может быть представлено в виде

$$\left(\frac{dF}{dx_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_F = A,$$

где A введено в качестве критерия монотонности и непрерывности функции. Критерий A будет иметь ненулевое значение вдоль линии сингулярности на поверхности. Достаточно просто показать, что для $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ критерий может быть представлен в матричном виде [6]. Для любого набора экспериментальных данных значение критерия, превышающее утроенную величину стандартного отклонения (утроенное значение стандартного отклонения принято за минимальную величину достоверного сигнала, как это следует из основ анализа сигнала с шумом), может использоваться в качестве доказательства присутствия сингулярности поверхности или наличия неконтролируемо изменяющегося параметра в измерительном устройстве.

На рис. 3 приведены значения критерия A для бинарной системы « n -пентанол–вода» по данным работы [5].

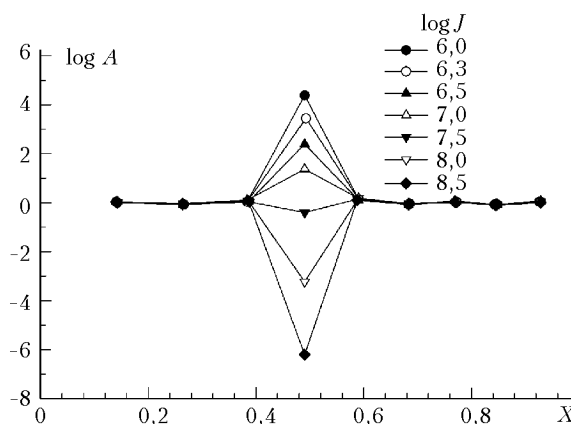


Рис. 3. Значения критерия A как функции мольной доли, X , по результатам работы [5]

В работе [5] среднее значение критерия $\langle A \rangle$ равно 0,01 при среднеквадратическом отклонении экспериментальных значений, равном 0,06. При составе смеси $X \approx 0,5$ наблюдаются хорошо выраженные отклонения от нулевого значения A . Они являются свидетельством немонотонности поверхности скоростей нуклеации в системе с ограниченной растворимостью компонентов в конденсированном состоянии. Эта сингулярность была упущена авторами [5], которые ошибочно аппроксимировали

экспериментальные значения гладкой кривой. Критерий A имеет положительные и отрицательные значения. Это говорит о том, что при некотором постоянном значении скорости нуклеации критерий может иметь локальное нулевое значение. Очевидно, чтобы избежать ошибочного заключения о монотонности и непрерывности функции, требуется проверка критерия при нескольких (не менее двух) постоянных значениях скорости нуклеации или двух различных направлениях в пространстве параметров для заданной точки.

Следует подчеркнуть, что предложенный в [6] критерий может быть использован для анализа данных с любым количеством переменных (при любой размерности пространства параметров). Критерий позволяет получать безразмерную оценку шума экспериментальных данных и оценку безразмерного стандартного отклонения.

Тест для проверки экспериментальных систем по нуклеации и эффект общего давления в нуклеирующей среде

До недавнего времени для экспериментальных устройств, предназначенных измерять скорость нуклеации, не существовало образцовой системы для поверочных измерений. Выбор образцовой системы для тестирования экспериментальных схем, предназначенных для измерения скоростей нуклеации в пересыщенных парах, произошел на Международном семинаре «Nucleation Experiments – State of the Art and Future Development». Этот семинар был проведен в Праге (1995 г., Чешская Республика) [7].

В качестве тестовой системы на семинаре была выбрана смесь n -пентанол–гелий. Но существующих измерений этой системы было недостаточно, чтобы предложить их в качестве поверочных значений, поэтому в нескольких лабораториях мира были проведены измерения скоростей нуклеации n -пентанола в гелии. Образец n -пентанола из одного сосуда с n -пентанолом, купленного в Германии [8], был использован для всех измерений. Суммарные результаты измерений были аппроксимированы классической формулой с линейной поправкой на общее давление в нуклеирующей системе [8]. Аппроксимационная зависимость рекомендована для практической проверки измерительных устройств. Со временем аппроксимационное уравнение, несомненно, будет уточняться, но уже сейчас это уравнение может дать представление об относительной связи данных, полученных разными авторами с использованием различных измерительных систем при различающихся условиях нуклеации.

Отметим, что эффект общего давления на скорость нуклеации и собственно эффекты от присутствия в системе газа еще не признаются отдельными исследователями, например [2, 5]. Но эффект точно установлен в нескольких независимых группах, например [9, 10], и большинство исследовате-

лей уже не сомневаются, что газ-носитель должен рассматриваться в качестве второго компонента, оказывающего влияние на скорость нуклеации.

Например, в работе [9] была исследована нуклеация паров глицерина в атмосфере углекислого газа. Два фазовых перехода в критических зародышах конденсата были использованы в качестве маркеров (см. рис. 2). В результате было найдено, что температура плавления глицерина растет с увеличением давления, и это разумно с точки зрения теории бинарных растворов. А температура второго фазового перехода приближалась к температуре критической точки чистого газа-носителя, т.е. понижалась. Встречный тренд температур фазовых переходов свидетельствует о том, что неизбежная погрешность экспериментального определения температур в системе была в этих экспериментах существенно меньше эффекта от общего давления, создаваемого вторым компонентом — углекислым газом. Данный результат является прямым доказательством влияния общего давления в нуклеирующей системе на скорость нуклеации. Отсюда следует, что скорость нуклеации паров воды, например в стратосфере, должна существенно отличаться от таковой при нормальном атмосферном давлении, при одинаковых значениях парциального давления паров воды и температуре нуклеации.

Шарафутдинов и др. [10] в импульсной сверхзвуковой струе зарегистрировали смешанные аргон-силановые комплексы, что подтверждает участие газа в образовании зародышей новой фазы и переводит газ из роли термостата, как это предполагалось ранее, на роль полноправного участника нуклеационного процесса. Последнее, естественно, приводит к зависимости от концентрации (парциального давления) газа, как это должно следовать из теории нуклеации бинарной смеси. В данном случае приходится констатировать, что проблема, получившая название *gas pressure effect*, возникла в результате принятия необоснованного сведения роли газа, сопутствующего аэрозолеобразованию, к роли термостатирующей среды. В результате, как сейчас стало ясно, ошибочного допущения о роли газа-носителя в нуклеации следует осторожно рассматривать выводы работ, сделанные на старой аксиоматической базе.

Суммируя эти результаты, можно сделать вывод, что на сегодняшний день использование теории нуклеации в однокомпонентном приближении для описания нуклеации пара в газовой среде уже требует специального обоснования и дополнительных оценок для определения области параметров, где это приближение применимо с удовлетворительной точностью.

Многоканальная нуклеация в паре

Достаточно очевидно, что будет ошибкой использовать одноканальное приближение для описания многоканальной нуклеации (нуклеации через несколько перевалов на поверхности свободной энергии критических зародышей новой фазы). Представления о многоканальной нуклеации еще

не получили достаточного распространения в практике исследования аэрозолеобразования, поэтому рассмотрим кратко предпосылки ее возникновения. Обратимся к концепции полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммами фазовых равновесий [11]. Легко понять, что поверхности скоростей нуклеации, восстающие, как правило, из нескольких линий равновесия фаз, образуют многослойные конструкции. Эта ситуация реализуется во многих случаях, поскольку практически значимые исследования нуклеации происходят в окрестности тройных точек, где реализуется двухслойная поверхность скоростей нуклеации.

Впервые двухслойная поверхность скоростей в окрестности тройной точки была построена в работе [12]. Экспериментально их существование было подтверждено в работе [13], авторы которой использовали измерения дисперсного состава аэрозолей. Основная идея предполагала учет общеизвестной разницы в вероятности аккомодации молекулы при соударении с поверхностями частиц одного вещества, но находящихся в различных фазовых состояниях. Отсюда неизбежно следует, что скорость роста (укрупнения) частиц, имеющих разное фазовое состояние, будет различна, что должно приводить к образованию частиц разного размера. То есть простые измерения дисперсного состава по окончании конденсационного роста частиц должны позволить судить о различии в начальном фазовом состоянии частиц. Хорошо выраженное бимодальное распределение частиц глицерина, полученное в работе [13], свидетельствует о том, что начальное фазовое состояние частиц сохранялось до окончания конденсационного роста частиц, поскольку несохранение фазового состояния неизбежно привело бы к слиянию обоих пиков (или, что то же самое, к заполнению провала между пиками). Измерение дисперсного состава аэрозолей является многообещающим для измерения скоростей нуклеации в индивидуальном канале нуклеации. Последнее позволит находить осредненные значения числа молекул в критических зародышах в одно- и многокомпонентных системах, как было предложено ранее [14, 15].

Нахождение сингулярностей поверхности скоростей нуклеации имеет принципиальную значимость, поскольку они являются индикаторами двухканальной нуклеации, где одноканальное приближение может быть использовано только после идентификации индивидуальных поверхностей для каждого канала нуклеации. Однако следует признать, что методы разделения каналов нуклеации еще находятся в эмбриональном состоянии. Пока представляется перспективным только измерение дисперсного состава аэрозолей, как это сделано в работе [13]. Умозрительно кажется перспективным разделение аэрозолей по фазовому состоянию на основе разницы в коэффициенте преломления. Разница в коэффициенте преломления вносит изменения в сигнал рэлеевского рассеяния от частиц и, соответственно, может быть использована для

раздельной регистрации частиц, находящихся в различных фазовых состояниях, но этот подход еще не был применен для практических измерений.

Следует подчеркнуть, что современное экспериментальное устройство, предназначенное для измерения скоростей нуклеации в паре, должно отвечать определенным требованиям, а именно:

1) должно быть проверено измерением тестовой системы (на данный момент *n*-пентанола в гелии);

2) иметь сенсоры и алгоритмы для выделения каждого канала нуклеации;

3) иметь короткий цикл (1–2 мин) измерения данных для одной экспериментальной точки;

4) быть достаточно чувствительным для обнаружения фазового перехода или неполной растворимости компонентов в конденсированном состоянии;

5) иметь компьютерное обеспечение для обработки данных, чтобы:

а) определить эмпирически состав критических зародышей;

б) обнаружить сингулярность поверхности скоростей нуклеации и т.д.

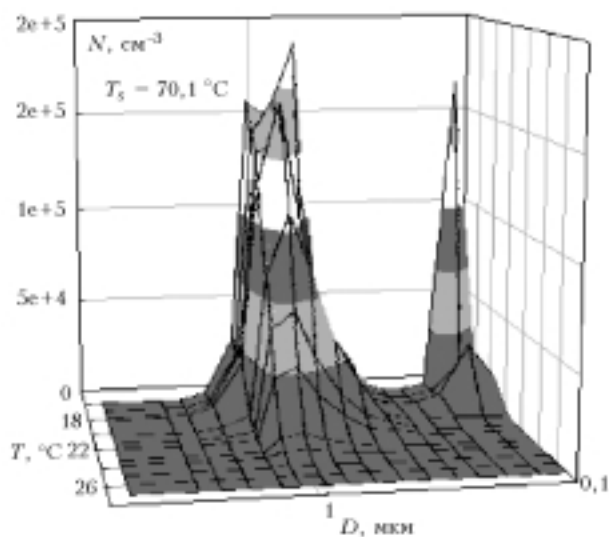
Ниже приводятся более подробно результаты, подтверждающие существование двух каналов нуклеации в окрестности тройных точек.

Экспериментальное доказательство двухканальной нуклеации в окрестности тройной точки

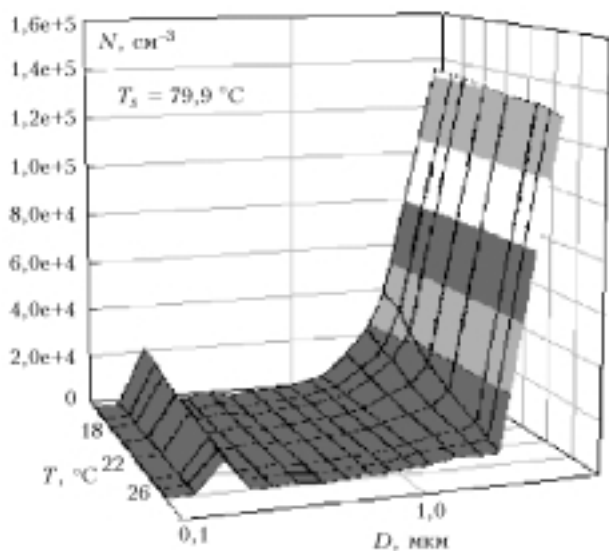
Из идеи полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммами фазовых равновесий следует существование двух поверхностей скорости нуклеации в окрестности тройной точки [12]. В самом деле, на примере воды всем известно, что линия равновесия пар–жидкость продолжается за тройную точку при понижении температуры. В этом случае говорят о неустойчивом равновесии паров с переохлажденной жидкостью. Достаточно очевидно, что тройная точка никак не выделена (в термодинамическом смысле) и представляет собой лишь пересечение линий бинарного равновесия фаз (в однокомпонентном случае) и точку, соответствующую условиям одновременного сосуществования трех фаз. Логично предположить, что равновесие пар–кристалл также может быть продолжено за тройную точку. В этом случае реализуется неустойчивое равновесие пара с перегретым кристаллом.

Как уже упоминалось, из линий равновесия фаз (включая неустойчивые равновесия) восстают поверхности скоростей нуклеации. Две линии равновесий порождают две поверхности скоростей нуклеации, т.е. поверхность скоростей нуклеации двухслойна в окрестности тройной точки. В общем случае поверхность двухслойна и в далекой окрестности тройной точки, но при современном развитии экспериментальной техники двухслойность можно обнаружить только в окрестности линии пересечения поверхностей, соответствующих нуклеации за-

родышей, находящихся в различных фазовых состояниях. Данное рассмотрение имеет силу для всех тройных точек, т.е. для точек плавления и для точек переходов кристалл–кристалл. Каждая поверхность скоростей соответствует одному независимому каналу нуклеации. В работе [13] этот результат нашел экспериментальное подтверждение. Было показано существование двух независимых каналов нуклеации для глицерина, нуклеирующего в окрестности тройной точки. В работе [16] этот результат был повторен и углублен.



a



б

Рис. 4. Распределение частиц глицерина по размерам как функции температуры нуклеации T для парциальных давлений при температуре насыщения парами глицерина $T_s = (70,1 \pm 0,2)$ и $(79,9 \pm 0,2)$ °C; D – диаметр частиц; N – относительное содержание частиц

Работы [13, 16] имеют принципиальную значимость для данного обсуждения, поэтому приведем их основные положения. Как уже упоминалось

выше, вероятность прилипания различна для молекул (атомов) пара, соударяющихся с поверхностями (в нашем случае с зародышами), находящимися в различных фазовых состояниях. Это приводит к разным скоростям роста кластеров и итоговым размерам частиц, имеющих различное фазовое состояние [13]. Существование двух хорошо разделенных пиков в спектре размеров приводит к выводу, что зародыши сохраняют свое исходное фазовое состояние. На рис. 4,*a* показано повторение результатов работы [13], где получен бимодальный спектр аэрозоля из паров глицерина, насыщенных при температуре $(70,1 \pm 0,2)$ °C.

Температура насыщения $(79,9 \pm 0,2)$ °C (рис. 4,*б*) обуславливает существенно неравные пики, которые в сочетании с результатами, показанными на рис. 4,*a*, приводят к мысли, что изотермы скоростей нуклеации кристаллов при приближении к условиям спиnodального распада пар–кристалл имеют максимум. Топология поверхностей скорости нуклеации для этого случая показана схематично на рис. 5.



Рис. 5. Поверхность скоростей нуклеации для капель (серый цвет) и кристаллических частиц (темно-серый), схематично представленная по данным рис. 4; t – тройная точка

Ламинарный поток устанавливался при температуре 91,2 °C для всех экспериментов, что делает пар ненасыщенным. Диапазон изменений температур конденсора составлял интервал 15–28 °C с шагом 1 °C для каждого индивидуального измерения спектра размеров аэрозоля. При температуре конденсации, равной 60 °C, детектируемые частицы отсутствовали (см. [16]).

При рассмотрении данного эксперимента влияние газа-носителя на нуклеацию считалось постоянным и не определялось. Результаты работы [16]

подтверждают, что простым измерением дисперсного состава аэрозолей можно обнаружить существование двух фазовых состояний критических зародышей конденсата, образующегося из пара в окрестности тройной точки. Ранее бимодальное распределение аэрозоля, например при нуклеации в парах магния вблизи тройной точки, было найдено в работе Бакле и др. [17], но авторы не связали полученный результат с существованием двух поверхностей скорости нуклеации, возникающей в окрестности тройной точки.

Континуум топологий поверхностей скорости нуклеации

Достаточно очевидно, что рассмотрение многослойной поверхности скоростей нуклеации в приближении однолистной (одноканальной) нуклеации абсолютно некорректно, т.е. создает больше проблем и не решает вопросы о соответствии теории и экспериментов. Остановимся более детально на топологии поверхности скоростей в окрестности тройной точки.

Рассмотрим фрагмент диаграммы равновесия фаз в окрестности тройной точки t , приведенный на рис. 6.

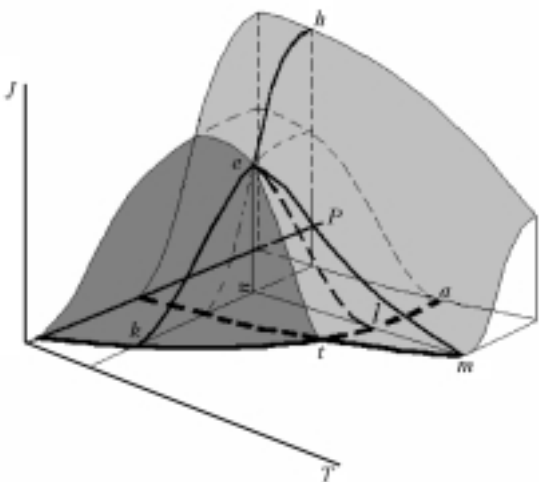


Рис. 6. Поверхности скоростей нуклеации однокомпонентного пара. Линии равновесий пар–кристалл – kt и пар–жидкость – km

Линии равновесий пар–кристалл (kt) и пар–жидкость (km) продолжены в области существования третьих равновесных фаз (рис. 6). Светло-серая поверхность отображает поверхность скоростей нуклеации для жидкокапельных зародышей. Темно-серая поверхность соответствует скорости нуклеации кристаллических зародышей. Поверхности пересекаются по линии et . Сечение поверхности дает восходящую ветвь ke (и ее пунктирное продолжение до условий спинопального распада) для скорости нуклеации кристаллов. Скорость нуклеации жидкокапельных зародышей отображается линией eh (и ее продолжением к нулевым скоро-

стям). Если насыщенный пар в точке t охлаждать при постоянном давлении, то 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 быстрее, поэтому в точке e скорости образования жидкокапельных и кристаллических зародышей сравниваются. Если фазовое состояние зародышей сохраняется при последующем конденсационном росте, то легко понять, что размеры аэрозольных частиц будут, как уже было упомянуто выше, различными из-за общеизвестной разницы коэффициентов аккомодации молекул на поверхностях с различными фазовыми состояниями.

В нулевом пределе температур давление пара становится нулевым, и вопрос о нуклеации в паре в этом пределе исчезает вообще. Отсюда следует, что скорость нуклеации в паре над линией спинопального распада растет с понижением температуры от критической, достигает максимума и опять падает до нуля в пределе нулевой температуры. Если учесть, что скорость нуклеации в условиях спинопального распада равна предэкспоненциальному множителю в выражении для скорости нуклеации, то для нуклеации в паре предэкспоненциальный множитель меняется от нуля до максимума и опять до нуля при температурном тренде от критической в сторону нулевой термодинамической температуры, в то время как для нуклеации в конденсированных фазах предэкспоненциальный множитель, видимо, только растет с понижением температуры. Впрочем, это утверждение еще нуждается в проверке. Возможность такой проверки появляется при одновременном измерении гомогенной и гетерогенной нуклеаций, как это показано на примере ион-индуцированной нуклеации [18].

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 PX -диаграмму бинарного раствора при фиксированной температуре T , полном давлении в системе P и составе X . В упрощенном случае имеем сигарообразную фазовую диаграмму (кривые mfn и $nrgm$ на рис. 7).

Скорости нуклеации индивидуальных компонентов могут быть отображены с помощью кривых nd и mh . В точках равновесия пара (n , m) скорости нуклеации пара равны нулю. Скорости нуклеации компонентов имеют максимальные значения над точками спинопального распада a и b . Точки максимальной скорости нуклеации индивидуальных компонентов упрощенно связаны прямой линией deh , представляющей собой максимум 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 $nrgm$. Линия $nrgm$, линия равновесия жидкости и двухфазных состояний, есть траекто-

рия точек с нулевой скоростью нуклеации и она должна быть границей поверхности скоростей нуклеации. Поверхность скорости нуклеации ограничивается контуром *hednrgm* (светло-серый цвет). Над спинопалью составы пара и конденсированных фаз совпадают вследствие безбарьерного перехода в конденсированную фазу. Повышение давления от точки *r* до точки *e* дает линию скорости нуклеации пара *re* (линия соответствует известному составу критических зародышей) при постоянной температуре нуклеации *T* и начальном составе пара X_1 . Кривая *fe* является проекцией кривой *re* на диаграмме состояния при составе X_0 . Кривая *fe* уже не содержит информацию о составе критических зародышей.

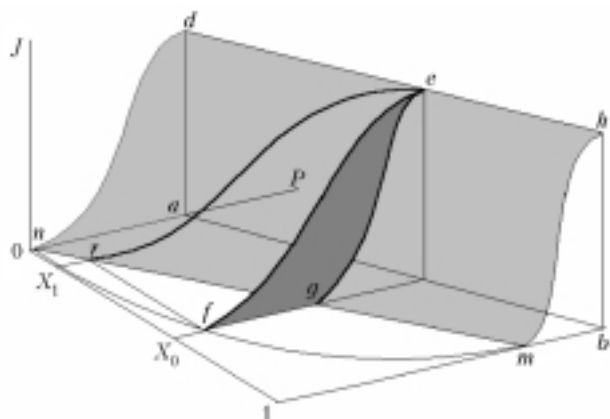


Рис. 7. Поверхность скоростей нуклеации J для идеальных бинарных растворов: P — общее давление; X — состав бинарного раствора

Представление поверхности скорости нуклеации с неизвестным составом критических зародышей становится возможным, если все экспериментальные скорости нуклеации (типа кривой *re*) относятся к исходному составу пара на диаграмме состояния (например, *fe* для состава X_0). В этом случае точки с нулевой скоростью нуклеации пара принадлежат нижней линии сигарообразной диаграммы. Эта поверхность изображена в координатах JXP . Очевидно, что в координатах JPX существуют два способа представления скоростей бинарной нуклеации пара — с известным составом критических зародышей и неизвестным. Поверхность скорости нуклеации с неизвестными составами критических зародышей изображается на контуре *hednfm* (см. рис. 7) для идеального бинарного раствора. В эксперименте состав зародышей обычно не известен и результат для скорости нуклеации бинарной системы приписывается исходному составу системы.

Нуклеация бинарной системы с частичной взаимной растворимостью компонентов обсуждена в работе [19]. Авторы показали, что в этом случае реализуется двухканальная нуклеация, как это было показано ранее Рейем и др. [20]. Новым здесь является предположение, что каждому каналу нуклеации соответствует поверхность скоростей на

примере для растворов с сигарообразной диаграммой. В линейном приближении авторы предполагают правило сложения скоростей нуклеации для обоих каналов, аналогичное правилу рычага для растворов. Линейность сложения скоростей нуклеации не имеет доказательств и еще нуждается в проверке экспериментом. Существенным результатом здесь является обоснование возможности получения изотермы скорости нуклеации с локальными максимумами, что никак не следует из классической теории нуклеации. Этот результат можно проиллюстрировать экспериментальной зависимостью для нуклеации в системе «*n*-пентанол—аргон» от активности паров *n*-пентанола (рис. 8) или пентанол—шестифтористая сера [19].

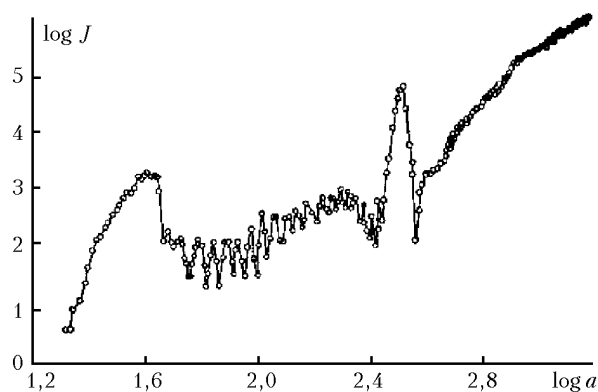


Рис. 8. Зависимость скорости нуклеации (J , $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) в системе «*n*-пентанол—аргон» от активности a паров *n*-пентанола

На рис. 9 схематично представлен спектр диаграмм фазовых равновесий для бинарной системы от критической линии до некоторой температуры в области жидких состояний конденсированной фазы. Видно, что сигарообразные диаграммы фазовых равновесий переходят в диаграммы с перитектической точкой.

Как известно из теории растворов, сигарообразная диаграмма свидетельствует о растворимости без ограничений во взаимном содержании компонентов в растворе, а присутствие перитектической (или эвтектической) точки свидетельствует об ограниченной растворимости компонентов. Как следует из работы [19], сигарообразной диаграмме соответствует один канал нуклеации (например, см. рис. 7), а для случая системы с ограниченной растворимостью компонентов конденсированной фазы реализуется двухканальная нуклеация с двулистной поверхностью скоростей нуклеации. Эта область соответствует окрестности критической точки (точка C_A на рис. 9) одного из компонентов.

При температуре, промежуточной между критическими температурами компонентов, диаграмма фазовых равновесий приобретает каплеобразную форму, что снова соответствует одноканальной нуклеации. Нуклеация остается одноканальной далее до самого высокого значения температуры критической линии.

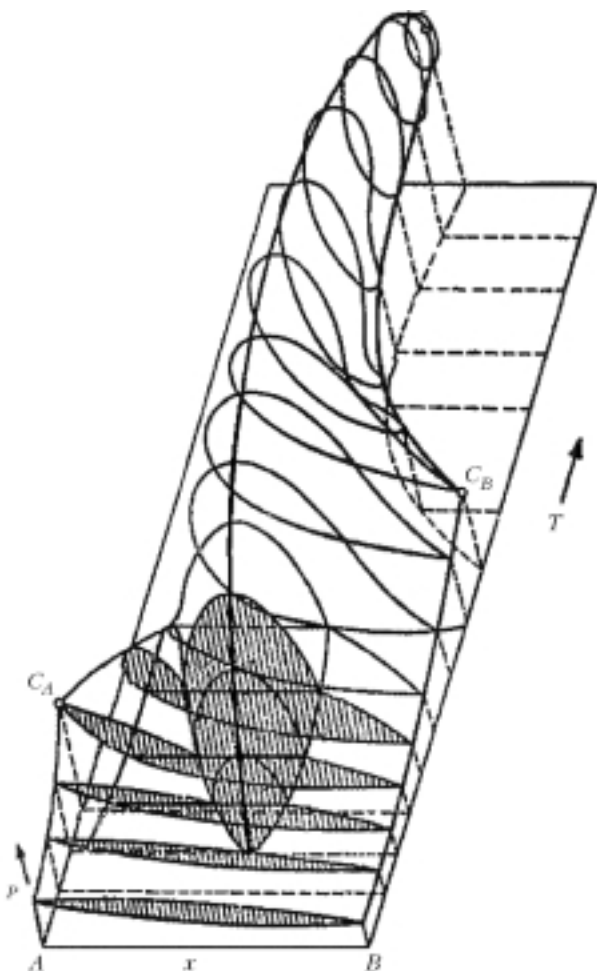


Рис. 9. Пример диаграмм фазовых равновесий для бинарной системы

Из приведенного упрощенного примера видно, что с повышением температуры наблюдается континуум скоростей нуклеации, где одноканальный вариант нуклеации должен быть сопряжен с двухканальным и из двухканального перейти опять к одноканальной нуклеации. В любом справочнике по диаграммам фазовых равновесий указано, что практически значимые системы обычно имеют несколько перитектических или эвтектических точек. Более того, все это может усложняться образованием новых устойчивых структур (например, клатратов) или химических соединений. Из приведенного примера видно, что современная практика использования одноканального варианта теории нуклеации является в большинстве случаев ошибочной. Очевидно, что требуется развитие вариантов теории, позволяющих сопрягать выражения для скоростей нуклеации систем с изменяющимся числом каналов зародышеобразования.

Отметим, что изложенный выше подход к исследованию топологии поверхностей скорости нуклеации уже развит достаточно для применения к любым, сколь угодно сложным диаграммам фазовых равновесий. Подчеркнем, оставляя за скобками проблемы одноканальной теории нуклеации, что

последние достижения в полуэмпирическом анализе топологии поверхностей скорости нуклеации позволяют установить количество каналов нуклеации, реализующихся в нуклеирующей системе, основываясь на диаграммах фазовых равновесий.

Современное развитие теории и эксперимента по исследованию диаграмм фазовых равновесий дает достаточную базу для анализа топологии поверхностей скорости нуклеации. Безусловно, что учет топологии поверхностей скорости усложняет задачу исследования. Но неучет заводит исследователей нуклеации в тупик, поскольку применение одноканального варианта теории нуклеации для интерпретации поликанальной нуклеации без разделения на индивидуальные каналы не имеет смысла вообще. Более подробно с проблемами описания атмосферной нуклеации можно познакомиться в обзорах К.Я. Кондратьева [21, 22].

Заключение

Суммируя результаты, следует отметить, что к настоящему времени уже создан первый вариант тестовой системы [8] для проверки экспериментальных систем по нуклеации. Как отмечено в работе [8], следующим тестом для измерительных систем может быть детектирование изменений фазового состояния критических зародышей, например при плавлении глицерина. Серия экспериментов с глицерином выполнена только одной группой ученых (см. [9] и др.). По мере развития общего уровня измерения скоростей нуклеации обнаружение изменения фазового состояния критических кластеров станет рутинным делом и тогда имеет смысл вводить тест для такого рода проверок. Эффект общего давления нуклеирующей среды и влияние свойств газа-носителя на скорость нуклеации следует отнести к разряду установленных фактов, и эти зависимости можно использовать в практических моделях нуклеации, в том числе и в атмосферной.

Изменение фазового состояния в критических зародышах соответствует тройной точке на диаграмме фазовых равновесий. Оно порождает двуслойность поверхности скоростей или двухканальность процесса нуклеации. Для настоящего времени актуальной задачей является экспериментальное измерение скоростей нуклеации отдельно для каждого канала. Задача разделения каналов, существующих в окрестности тройной точки, является принципиально важной для дальнейшего прогресса в развитии представлений о нуклеации. Исследователи должны быть подготовлены для изучения многоканальной (более чем два канала) нуклеации.

На сегодняшний день стало очевидным, что континуум топологий поверхностей скорости нуклеации должен быть параметризован вариантом (вариантами) теории нуклеации, позволяющим(и) сопрягать изменяющееся число каналов нуклеации. Экспериментальные измерения скоростей нуклеации остаются до настоящего времени наиболее надежным источником данных о нуклеации. Досто-

верность экспериментальных результатов возрастет, когда появится возможность измерения скоростей для каждого канала нуклеации.

Следует признать, что достижимая в эксперименте область параметров нуклеации составляет ничтожную (на 10–15 порядков меньше) долю от возможной площади поверхности скоростей нуклеации. Отсюда понятна необходимость развития компьютерных методов построения поверхностей нуклеации. Представляется, что наиболее надежным является полуэмпирический подход, основанный на использовании диаграмм фазовых равновесий и небольшого объема экспериментальных измерений для каждой поверхности скоростей нуклеации. Известно, что атмосферная нуклеация происходит в ближайшей (около 100 градусов) окрестности тройной точки воды, поэтому рассмотрение двух каналов нуклеации (двулистность поверхности скоростей нуклеации) в данном случае обязательно.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-03-32208.

1. *Anisimov M.P.* Нуклеация: теория и эксперименты // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 7. С. 664–705.
2. *Wolk J., Strey R., Wyslouzil B.E.* Homogeneous Nucleation Rates of Water: State of the Art // Nucleation and Atmospheric Aerosols: 16th International Conference, Eds: Mikio Kasahara & Markku Kulmala. Kyoto University Press. Kyoto, Japan, 2004. P. 101–114.
3. *Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* 1–2 Propandiol and 1–3 Propandiol homogeneous nucleation rates // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 22. P. 9917–9928.
4. *Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д.* Нуклеация паров глицерина в окрестности температуры плавления // Оптика атмосфер. и океана. 1996. Т. 9. № 6. С. 861–871.
5. *Strey R., Viisanen Y., Wagner P.E.* Measurement of the molecular content of binary nuclei. III. Use of the nucleation rate surfaces for the water-*n*-alcohol series // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 10. P. 4333–4339.
6. *Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Shandakov S.D.* Experimental detection of nucleation rate surface singularity // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 5. P. 2348–2354.
7. *Smolik J., Wagner P.E.* Joint experiments on homogeneous nucleation. Measurements of nucleation // Nucleation and Atmosph. Aerosols / M. Kulmala and P.E. Wagner, eds. Pergamon, Helsinki, Finland. 1996. P. 58.
8. *Anisimov M.P., Hopke P.K., Shandakov S.D., Shvets I.I.* *n*-Pentanol Helium Homogeneous Nucleation Rates // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. N 5. P. 9917–9928.

9. *Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* Critical embryo phase transitions in the nucleated binary glycerin – carbon dioxide system // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 22. P. 10004–10010.
10. *Хмель С.Я., Федоров С.Ю., Шарафутдинов Р.Г.* Конденсация смесей моносилан–аргон и моносилан–гелий в свободной струе // Ж. теор. физ. 2001. Т. 71. № 6. P. 116–121.
11. *Anisimov M.P., Hopke P.K., Rasmussen D.H., Shandakov S.D., Pinaev V.A.* Relation of phase state diagrams and surfaces of new phase nucleation rates // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 4. P. 1435–1444.
12. *Anisimov M.P.*, Metastable vapor states diagram // J. Aerosol Sci. 1990. V. 21 (Suppl. 1). P. 23–26.
13. *Anisimova L., Hopke P.K., Terry J.* Two channel vapor nucleation // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. N 20. P. 9852–9856.
14. *Анисимов М.П., Костровский В.Г., Штейн М.С.* Измерение числа молекул и поверхности натяжения в критических зародышах по скорости зародышеобразования // Коллоид. ж. 1978. Т. 40. № 2. С. 317–321.
15. *Анисимов М.П., Вершинин С.Н., Аксенов А.А., Сгоннов А.М., Семин Г.Л.* Экспериментальное определение скорости спонтанной нуклеации, размера и состава критического зародыша в пересыщенном многокомпонентном паре // Коллоид. ж. 1987. Т. 49. № 5. С. 842–846.
16. *Anisimov M.P., Hopke P.K.* Experimental proof of the two-channel nucleation near the triple point // Nucleat. and Atmosph. Aerosols 2004: 16th International Conference, Eds: Mikio Kasahara & Markku Kulmala. Kyoto University Press. Kyoto, Japan, 2004. P. 44–48.
17. *Buckle E.R., Maxwell K.J.A., Tsakiropolous P.* Particle Condensation in the Vapor Emitted by Heated Source // J. Colloid and Interface Sci. 1986. V. 112. N 1. P. 42–53.
18. *Anisimov M.P., Hopke P.K., Terry J., Rasmussen D.H., Shandakov S.D. and Pinaev V.A.* Surface topology of ion-induced nucleation rates of single systems // Aerosol Sci. and Technol. 1998. V. 29. P. 547–556.
19. *Anisimov M.P. and Hopke P.K.* Nucleation rate surface topologies for binary systems // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 47. P. 11817–11822.
20. *Ray A.K., Chalam M., Peters L.K.* Homogeneous nucleation of binary vapors partially miscible in liquid state // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 4. P. 2161–2168.
21. *Кондратьев К.Я.* От нано- до глобальных масштабов: процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля. Ч. I–II. Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 9. С. 699–741.
22. *Кондратьев К.Я.* От нано- до глобальных масштабов: процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля. Части III–IV // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 10. С. 787–820.

M.P. Anisimov. Nucleation research progress for description of atmospheric aerosol dynamics.

I. Experiment and semi-empirical approaches.

Using the experimental and semi-empirical approaches, the topology of the nucleation rate surface in the triple point vicinity is determined. Some general requirements for vapor nucleation experiments are formulated. The most important problem for the current time is the limitation in measurement of a single channel nucleation rate for two and more channel nucleation. Measurement of the single-channel nucleation rate plays a key role in comparison of the experimental data on the nucleation rate and one-channel nucleation theory.