

---

**М О Н О Г Р А Ф И И   Н Г Т У**

---

**М. П. АНИСИМОВ**

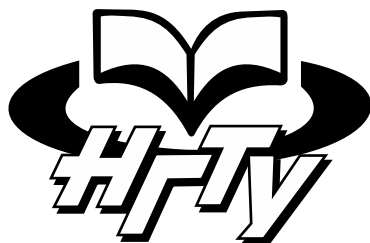
**ПОВЕРХНОСТИ  
СКОРОСТЕЙ  
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**



# Монографии НГТУ

---

Серия основана в 2004 году



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ  
СЕРИИ «МОНОГРАФИИ НГТУ»**

д-р техн. наук, проф. (председатель) *А.А. Батаев*  
д-р техн. наук, проф. (зам. председателя) *А.Г. Вострецов*  
д-р техн. наук, проф. (отв. секретарь) *В.Н. Васюков*

д-р техн. наук, проф. *А.А. Воевода*  
д-р техн. наук, проф. *В.И. Денисов*  
д-р физ.-мат. наук, проф. *А.К. Дмитриев*  
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.Г. Дубровский*  
д-р филос. наук, проф. *В.И. Игнатьев*  
д-р филос. наук, проф. *В.В. Крюков*  
д-р соц. наук, проф. *Л.А. Осьмук*  
д-р техн. наук, проф. *Н.В. Пустовой*  
д-р техн. наук, проф. *Г.И. Расторгуев*  
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.А. Селезнев*  
д-р техн. наук, проф. *Ю.Г. Соловейчик*  
д-р техн. наук, проф. *А.А. Спектор*  
д-р техн. наук, проф. *А.Г. Фишов*  
д-р экон. наук, проф. *М.В. Хайруллина*  
д-р техн. наук, проф. *В.А. Хрусталеv*  
д-р техн. наук, проф. *А.Ф. Шевченко*

**М. П. АНИСИМОВ**

**ПОВЕРХНОСТИ  
СКОРОСТЕЙ  
ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**



**НОВОСИБИРСК  
2 0 1 7**

УДК 544.015.2

А 674

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Института  
физики и полупроводников СО РАН *Б.И. Кидяров*

д-р хим. наук, профессор *Н.Ф. Уваров*

д-р техн. наук, гл. науч. сотр. ФГБУН Института  
теплофизики *А.Б. Каплун*

**Анисимов М.П.**

А 674 Поверхности скоростей зародышеобразования : монография /  
М.П. Анисимов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. – 172 с.  
(Серия «Монографии НГТУ»).

ISBN 978-5-7782-3291-4

Дан краткий обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований по кинетике зародышеобразования в метастабильных системах. Приведены примеры полей метастабильных состояний жидкой, паровой и кристаллических фаз для упрощенных систем. Сочетание эмпирических закономерностей и физически непротиворечивых аксиоматических утверждений позволило автору монографии впервые в научной практике получить топологии поверхностей скорости зародышеобразования для рядов систем, имеющих однотипные диаграммы фазовых равновесий. Совершенствуется новая идея, предполагающая полуэмпирические построения поверхностей скорости зародышеобразования над диаграммами фазовых равновесий. Ожидается, что данный подход приведет к созданию банков данных, содержащих топологии и научные основы построения поверхностей скорости зародышеобразования. Адресована научным работникам, студентам старших курсов высших учебных заведений, а также широкому кругу специалистов, создающих или развивающих новые технологии.

Автор благодарит аспирантку О.О. Петрову-Богданову за возможность использования материалов ее диссертации при написании разделов 4.1; 4.2; 4.2.1 и 4.2.2, а также Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку исследований в рамках контракта № 14.Z50.31.0041 от 13 февраля 2017 года.

УДК 544.015.2

ISBN 978-5-7782-3291-4

© Анисимов М.П., 2017

© Новосибирский государственный  
технический университет, 2017

**M. P. ANISIMOV**

# **NUCLEATION RATE SURFACES**



**NOVOSIBIRSK**

**2 0 1 7**

УДК 544.015.2

A 674

Reviewers:

*B.I. Kidyarov*, D. Sc. (Phys.&Math.),

*N.F. Uvarov*, D. Sc. (Chemical),

*A.B. Kaplun*, D. Sc. (Technical)

**Anisimov M.P.**

A 674 Nucleation rate surfaces : monograph / M.P. Anisimov. – Novosibirsk : NSTU Publisher, 2017. – 172 p. (“NSTU monographs” series).

ISBN 978-5-7782-3291-4

A short description of the state of the art of theoretical and experimental research on the kinetics of nucleation in metastable systems is provided. Some examples of fields of metastable states of liquid, steam and crystal phases for simplified systems are given. A combination of empirical regularities and physically consistent axiomatic statements allowed the author to become the first to obtain topologies of nucleation rate surfaces for a number of systems having similar diagrams of phase equilibrium. A new idea assuming semiempirical constructions of nucleation rate surfaces over phase equilibria diagrams is refined. It is expected that the proposed approach will result in creating data banks comprising topologies and theoretical fundamentals of constructing nucleation rate surfaces.

The monograph is addressed to researchers, senior university students as well as a wide circle of specialists who develop or further elaborate new technologies.

PhD student O.O. Petrova-Bogdanova is appreciated for permission to use her PhD thesis in the book chapters 4.1; 4.2; 4.2.1 and 4.2.2. The Russian Ministry of Education and Science contract № 14.Z50.31.0041 on February 13<sup>th</sup> 2017 is acknowledged.

УДК 544.015.2

ISBN 978-5-7782-3291-4

© Anisimov M.P., 2017

© Novosibirsk State

Technical University, 2017

*In memory of academician Howard Reiss*  
*Посвящается памяти академика Говарда Рисса*



## ВВЕДЕНИЕ

**П**рактически все технологии предполагают различные преобразования исходных материалов в конечный продукт. Эти преобразования сопровождаются фазовыми переходами первого рода. Знание кинетики этих фазовых переходов позволяет оптимизировать технологические процессы. Однако современные представления о кинетике фазовых преобразований (о нуклеации) нуждаются в значительном развитии. Современное состояние теории нуклеации дает возможность оценивать только качественное соответствие теории и экспериментальных данных по скоростям зародышеобразования [1]. Предсказания различных теорий, например по скорости нуклеации паров воды, существенно отличаются от экспериментальных данных [2]. Случаи совпадения теоретических расчетов скоростей зародышеобразования являются скорее случайностью, а не закономерностью [3]. Это не должно вызывать удивления, поскольку в настоящее время эмпирические данные, полученные различными методами, не совпадают друг с другом [4]. Проблема настолько значима, что до настоящего времени не удастся создать тестовую систему для проверки устройств, предназначенных для измерения скоростей [5]. Совпадения эмпирических данных различного происхождения и теоретических предсказаний с экспериментом свидетельствуют больше об имеющихся степенях свободы в расчетных схемах теории и о присутствии недостаточно определенных параметров, позволяющих получать совпадение с теорией при обработке исходных данных, получаемых с помощью измерительных устройств.

---

---

# ГЛАВА 1

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НУКЛЕАЦИИ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ПАРЕ

---

---

### 1.1. Теория гомогенной нуклеации

**С** точки зрения термодинамики нуклеация (зародышеобразование) сопровождается фазовые переходы первого рода. Для них типичны метастабильные состояния.

Фазовые превращения первого рода протекают в исходной метастабильной фазе в результате флуктуационного возникновения зародышей новой фазы (кластеров) и их дальнейшего роста [6]. Это предположение о существовании кластеров, введенное в теорию нуклеации, было доказано многими экспериментальными исследованиями [7]. Поскольку возникновение макроскопического зародыша требует затрат энергии системы на построение поверхности раздела старой и новой фазы, указанные превращения всегда сопровождаются гистерезисными явлениями: переохлаждением расплава ниже равновесной точки плавления, перегревом твердой фазы или жидкости в процессе вскипания, пересыщением растворов и т. д.

Первое теоретическое описание процесса образования новой фазы было сделано в 1878 г. Дж. Гиббсом [8]. Гиббс впервые ввел строгое термодинамическое понятие о критических зародышах новой фазы и заложил основу для формализованного описания скорости нуклеации. Спустя 50 лет были опубликованы работы Фольмера и Вебера [9, 10], развивающие кинетический базис теории нуклеации. Рассмотрев работу образования зародышей как энергию активации, Фольмер [10] показал возможность количественного описания зародышей новой фазы и кристаллизации. Он ввел понятия о трехмерных и двумерных зародышах



новой фазы, связав их флуктуационное возникновение с проблемой скорости зародышеобразования и линейной скоростью кристаллизации. Однако на этом этапе предлагаемая теория еще не была свободна от ряда недостатков. Так, оставались неопределенными предэкспоненциальные множители, что придавало теории полуколичественный характер. Затем усилия исследователей были направлены на достижение большей строгости в описании кинетики процесса. Для генерации капелек это удалось осуществить Л. Фаркашу [11] на основе решения системы уравнений, предложенных Сциллардом. Дальнейшее развитие теории стационарной кинетики возникновения капель из пересыщенного пара приведено, например, в работах Каишева и Странского [12].

Беккер и Деринг [13] доопределили константы теории Фаркаша. Им удалось обобщить многообразие единичных молекулярных актов, протекающих при построении новой фазы. В статистической теории Беккера и Деринга рассматривается упрощенная стационарная картина, согласно которой среднее число кластеров, состоящих из 2, 3, 4, ...,  $N$  молекул, во времени не меняется, хотя и зависит от внешних условий. Растущие кластеры (т. е. ассоциаты молекул или атомов, с размером больше критического) выводятся из системы, давление пара поддерживается постоянным за счет ввода молекул пара (мономера) извне. Очевидно, что в этом случае для кластеров каждого размера устанавливается баланс скоростей испарения и конденсации. Применив интегрирование, авторы смогли оценить поток  $J$ , равный скорости образования кластеров, содержащих  $n$  молекул, из ассоциатов, имеющих  $(n - 1)$  молекулу [13]. Более законченный вид теории нуклеации придали Зельдович [14] и Френкель [15, 16]. Уже в этих работах обсуждается специфика образования кристаллических зародышей из жидкой и газообразной фаз, а также проблема гетерогенной нуклеации [17–21]. Теория, сформулированная этими авторами, стала называться *классической теорией нуклеации*.

До начала 60-х гг. XX века считалось, что теория, созданная трудами Фольмера и Вебера, Фаркаша, Беккера и Деринга, Зельдовича, правильно описывает гомогенную конденсацию пересыщенного пара. Ее предсказания хорошо согласовывались с экспериментальными результатами по определению критических пересыщений, полученными при использовании камеры Вильсона, изоэнтропийного расширения газа в сопле или при введении струи пара в холодный газ. Однако в 80-е гг.



XX века, когда появилась возможность определять зависимость скорости нуклеации от пересыщения, принципиальные основы классической теории были критически пересмотрены, а ее согласие с экспериментом подвергнуто сомнению. В настоящее время существует несколько десятков выражений для скорости образования зародышей новой фазы. Экспериментально было найдено, что результаты по измерению скоростей зародышеобразования в различающихся по схеме измерения устройствах не совпадают между собой.

Рассмотрим основные положения классической теории нуклеации пересыщенного пара.

## 1.2. Классическая теория зародышеобразования

### 1.2.1. Свободная энергия образования зародышей в классической теории нуклеации и уравнение Кельвина

Причина устойчивости метастабильных состояний связана с необходимостью совершения работы для создания межфазной поверхности раздела [8]. Свободная энергия образования кластеров, с которой связан ряд важных термодинамических соотношений, является одним из основных параметров в теории зародышеобразования. Единственную возможность количественного описания нуклеации дает макроскопический подход, использующий представления термодинамики и статистической физики.

Рассмотрим замкнутую систему при температуре  $T$ , содержащую пар при давлении  $P$  и отдельные капельки жидкости радиусом  $r$ , состоящие из  $n$  молекул. Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  при образовании кластера может быть записано в приближении сферического кластера:

$$\Delta G = n (\mu_l - \mu_v) + 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.1)$$

где  $\mu_l$ ,  $\mu_v$  – химические потенциалы каждой молекулы в макроскопических жидкой и паровой фазах соответственно;  $r$  – радиус кластера;  $\sigma$  – поверхностное натяжение. Первое слагаемое правой части уравнения (1.1) может быть оценено с помощью следующего отношения:

$$d(\mu_l - \mu_v) = (v_l - v_v) dP_v, \quad (1.2)$$



где  $v_l$  и  $v_v$  – удельные объемы молекул в жидкой и паровой фазах соответственно;  $P_v$  – давление пара. Рассматривая пар как идеальный газ, пренебрегая объемом молекулы в конденсированной фазе по сравнению с газообразной фазой и интегрируя уравнение (1.2), получим

$$\mu_l - \mu_v = -kT \ln S, \quad (1.3)$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура.

Предположив, что значения физико-химических свойств зародыша новой фазы (кластера) соответствуют значениям для макроскопической фазы, можно выразить суммарную работу образования кластера как сумму поверхностного (поверхностная энергия капли равна  $4\pi r^2 \sigma$ ) и объемного изменения свободной энергии Гиббса, связанного с фазовым переходом, например, пар-конденсат. Тогда выражение изменения свободной энергии при образовании кластера  $\Delta G$  запишется как

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - nkT \ln S. \quad (1.4)$$

Зародыш жидкости может вырасти в каплю только при достижении им большего размера, чем критический радиус  $r^*$ . Для свободной энергии образования кластера критического размера можно записать

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi r^{*3} kT \ln S / v_l + 4\pi r^{*2} \sigma. \quad (1.5)$$

Слагаемые этого уравнения неодинаково зависят от  $r$  и к тому же при  $S$  больше единицы имеют противоположные знаки. Поэтому кривая зависимости  $\Delta G$  от  $r$  проходит через максимум. В максимуме  $r = r^*$  и  $d(\Delta G)/dr = 0$ , следовательно,

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S}. \quad (1.6)$$

Свободная энергия, затрачиваемая на создание капли радиусом  $r^*$ , имеет максимальное положительное значение, поэтому радиус, соответствующий точке максимума, называется критическим радиусом.

Уравнение (1.6), совпадающее по форме с уравнением Кельвина, дает равновесное давление насыщенных паров капель радиусом  $r^*$  и



описывает связь между пересыщением пара и критическим размером кластера. Из выражений (1.5) и (1.6) получаем выражение для  $\Delta G^*$ :

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma. \quad (1.7)$$

К выводу о том, что  $\Delta G^*$  равно одной трети свободной поверхностной энергии кластера в капельном приближении, пришел еще Гиббс [8]. Исключая  $r^*$ , из формулы (1.7) приходим к другой форме этого выражения:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v_l^2}{(kT \ln S)^2}. \quad (1.8)$$

Динамику образования капель при давлениях, близких к равновесному давлению пара над плоской поверхностью  $P_0$ , можно представить следующим образом. При  $P < P_0$  свободная энергия образования кластера быстро возрастает в зависимости от его размера. Хотя в этих условиях в принципе могут существовать кластеры любых размеров, все кластеры, за исключением мельчайших, очень редки и их число подвергается случайным флуктуациям. При  $P > P_0$  аналогичным образом флуктуирует число зародышевых ядер размером меньше  $r^*$ . Когда ядро достигает критического размера, любая благоприятная флуктуация приводит к его бесконечному росту.

Как видим, суть проблемы заключается в оценке скорости (частоте) возникновения кластеров критического размера, т. е. скорость нуклеации определяется числом устойчивых кластеров, генерируемых в единичном объеме (обычно кубический сантиметр) за единицу времени (секунда).

### 1.2.2. Скорость возникновения зародышей новой фазы

Даже в устойчивой термодинамической системе, как, например, ненасыщенный пар, силы притяжения между молекулами ведут к образованию молекулярных ассоциатов и возникновению некоторого динамического равновесия концентрации пара и кластеров. В пересыщенном паре кластеры растут до размеров, определяемых избытком пара по отношению к его (пара) равновесному давлению.



Рассмотрим систему, состоящую из единичных молекул (мономеров) и кластеров конденсирующегося пара. В случае, когда пар ненасыщенный, роста числа кластеров не происходит, а возникновение и разрушение кластеров находится в динамическом равновесии:

$$A(n-1) + A(1) \rightleftharpoons A(n), \quad (1.9)$$

где  $A(n)$  – кластеры, содержащие  $n$  молекул;  $A(1)$  – молекулярные мономеры. Это равновесное соотношение иначе можно записать следующим образом [21]:

$$\beta s_{n-1} C_{n-1}^e = \alpha_n s_n C_n^e, \quad (1.10)$$

где  $C_n^e$  – равновесная концентрация кластеров, содержащих  $n$  молекул;  $\beta$  – поток конденсирующихся кластеров;  $\alpha$  – поток испаряющихся кластеров;  $s_{n-1}$  – эффективная площадь конденсации;  $s_n$  – площадь испарения кластера.

Поток конденсирующихся кластеров определим общеизвестным соотношением из кинетической теории газов:

$$\beta = \zeta_c \frac{p}{\sqrt{(2\pi m k T)}}, \quad (1.11)$$

где  $\zeta_c$  – коэффициент конденсации, определяемый как отношение числа молекул, сконденсировавшихся на поверхности зародыша к общему потоку молекул;  $p$  – парциальное давление мономера.

Из уравнения (1.10) следует:

$$\alpha_n = \beta \frac{C_{n-1}^e}{C_n^e} \frac{s_{n-1}}{s_n}. \quad (1.12)$$

Переход  $n$  молекул из паровой фазы в конденсированную сопровождается изменением свободной энергии Гиббса. В равновесной системе концентрация кластеров, содержащих  $n$  молекул, составит

$$C_n^e = \frac{p}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right). \quad (1.13)$$



Поток испарения

$$\alpha_n = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \frac{P_0}{p} \exp \left( \frac{2\sigma v_l}{rkT} \right) = \frac{p_r}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (1.14)$$

где  $p_r$  – давление насыщенных паров для кластера радиусом  $r$ .

Величина равновесной концентрации кластеров может быть вычислена из уравнения (1.13), конденсационный поток – из уравнения (1.11), а поток испарения – из (1.14). Эти величины необходимы для вычисления скорости нуклеации.

Нуклеация происходит в системе, где кластеры находятся среди мономеров. В этой системе кластеры растут благодаря столкновениям с единичными молекулами пара, так как столкновения между кластерами редки. Экспериментальные данные показывают, что кластеры закритического размера ( $n > n^*$ ) в лабораторных условиях обычно состоят из 100 единичных молекул пара и более.

Изменение числа кластеров размером  $n$  может происходить в четырех случаях. Число кластеров  $C_n$  может увеличиваться благодаря присоединению единичных молекул к кластеру размером  $n-1$  и отрыву единичных молекул от кластера размера  $n+1$ .  $C_n$  уменьшается из-за конденсации или испарения молекул от кластера размером  $n$ . Величину изменения  $C_n$ , следовательно, можно представить уравнением вида

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = (\beta s_{n-1} C_{n-1} + \alpha_{n+1} s_{n+1} C_{n+1}) - (\beta s_n C_n + \alpha_n s_n C_n). \quad (1.15)$$

Определим

$$J_n = \beta s_n C_n - \alpha_{n+1} s_{n+1} C_{n+1}. \quad (1.16)$$

Уравнение (1.15) можно записать как

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = J_{n-1} - J_n. \quad (1.17)$$

Здесь  $J_n$  можно рассматривать как поток кластеров, растущих от размера  $n$  до размера  $n+1$ . Уравнение (1.17) имеет силу как в условиях устойчивого, так и метастабильного равновесия. В стационарном состоянии популяция кластеров любого размера остается постоянной, тогда уравнение (1.17) запишется следующим образом:





$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = 0 = J_{n-1} - J_n, \quad (1.18)$$

и, следовательно,  $J_n = \text{const} = J$ . Исключим из уравнения (1.16)  $\alpha_n$ , применив уравнение (1.12). Таким образом, величина скорости нуклеации будет

$$J = C_{n-1}^e s_{n-1} \beta \left( \frac{C_{n-1}}{C_{n-1}^e} - \frac{C_n}{C_n^e} \right). \quad (1.19)$$

Для достаточно больших значений  $n$  ( $n > 10$ ) переменные, появляющиеся в этом уравнении, могут быть рассмотрены как непрерывные функции от  $n$ . Тогда уравнение (1.19) можно заменить дифференциальным уравнением

$$J(n) = -\beta s C^e \frac{\partial C / C^e}{\partial n} = -\beta s \frac{\partial C}{\partial n} + \beta s \frac{C}{C^e} \frac{\partial C^e}{\partial n}. \quad (1.20)$$

Тогда с учетом выражения (1.13) для равновесного распределения получим

$$J(n) = -\beta s \frac{\partial C}{\partial n} - \frac{\beta s C}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial n}. \quad (1.21)$$

Кинетическое уравнение (1.15) для функции непрерывного распределения будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J(n)}{\partial n}. \quad (1.22)$$

Так как система находится в стационарном состоянии, поток кластеров  $J$  не зависит от размера, т. е.  $J(n) = J = \text{const}$ . Существует два граничных условия для решения уравнения (1.20):

1) для  $n \rightarrow 0$  функция неравновесного распределения обращается в функцию равновесного распределения, или

$$\frac{C_n}{C_n^e} \rightarrow 1, \quad (1.23)$$

так как  $n \rightarrow 1$ ;



2) все закритические зародыши размером  $n \geq \bar{n} > n^*$  удаляются из системы, так что

$$C_n = 0, \quad (1.24)$$

когда  $n \geq \bar{n}$ .

Принимая эти граничные условия, уравнение (1.20) можно записать как

$$J = \frac{\beta}{\int_0^{\bar{n}} \frac{1}{C_n^e} dn}. \quad (1.25)$$

Оценивая интеграл, получаем

$$J = N s^* \beta \left[ -\frac{1}{2\pi kT} \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)_{n^*} \right]^{1/2} \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{kT} \right), \quad (1.26)$$

$$J = \beta k s^* C_{n^*} = 2\nu_l \zeta_c \sqrt{\sigma} \frac{N^2}{\sqrt{2\pi m}} \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{kT} \right), \quad (1.27)$$

где  $Z$  – неравновесный фактор Зельдовича, определяемый как

$$k = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)_{n^*}}. \quad (1.28)$$

Кроме термодинамических проблем классической теории существует еще и ее кинетический аспект, поскольку применение понятия стационарное состояние к таким быстрым процессам, как нуклеация, весьма проблематично.

Классическая теория нуклеации предполагает, что после вырастания кластеров до некоторого критического размера они удаляются из системы, давление пара в системе поддерживается постоянным за счет ввода мономерного пара извне. Таким путем достигается стационарная скорость роста  $J$  ( $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) критических зародышей новой фазы [10, 13]. Следует отметить, что принцип детального равновесия неприме-



ним к данному процессу, поскольку микроскопическая обратимость процессов нарушается вследствие преобладающего перехода кластеров из группы меньших размеров в группу больших размеров.

### 1.2.3. Нестационарная теория зародышеобразования

Я.Б. Зельдович [14], а затем Я.И. Френкель [15] заложили основы нестационарной теории нуклеации. Они рассматривали рост капелек в пересыщенном паре как нестационарный процесс перескока кластеров из группы с одним размером в группу с другим размером и обратно под действием двух причин: направленной внешней силы, обусловленной разностью термодинамических потенциалов, и хаотических толчков броуновского движения.

Одна из проблем в теории кинетики нестационарной нуклеации – определение периода (времени) нестационарности. Зельдович [14] первым показал, что при мгновенном изменении пересыщения пара новое стационарное распределение кластеров устанавливается не сразу, а по экспоненциальному закону с характерной постоянной времени  $\tau$ , называемой временной задержкой, или временем релаксации. При нестационарном процессе скорость нуклеации является функцией времени ( $t$ ) [21]:

$$J = J_{\text{ст}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (1.29)$$

где  $J_{\text{ст}}$  – стационарная скорость образования зародышей. Зельдович [14] нашел, что увеличение  $\tau$  происходит с ростом размера кластера. Далее это явление рассматривали другие авторы [22–24], использующие приближение, когда в кинетическом отношении важны кластеры с размерами вблизи критического зародыша, поскольку распределение кластеров меньшего размера быстро принимает новое стационарное состояние.

На основании экспериментальных результатов для конденсации водяного пара в сверхзвуковом сопле А. Кантровитц [24] установил аппроксимирующую зависимость между  $\tau$  и переохлаждением пара  $\Delta T$ :

$$\tau(\Delta T)^4 = 9,36 \cdot 10^3 \text{ [с} \cdot \text{K}^4\text{]}. \quad (1.30)$$



Наиболее простое приближение для оценки времени  $\tau$ , необходимого для достижения стационарного количества зародышей, предложил Фарли [25]:

$$\tau_{\text{ст}} = \frac{25g^{*2}(2\pi m_l kT)^{1/1}}{4\pi P_0 r^{*2}}, \quad (1.31)$$

где  $g^*$ ,  $r^*$  – число молекул в критическом кластере и его радиус;  $m_l$  – масса мономера;  $P_0$  – равновесное давление пара над плоской поверхностью. Согласно этому приближению для лабораторных условий (при коэффициенте аккомодации  $\xi_c = 1$ ) величина  $\tau$  может составлять  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  с.

По данным ряда работ за период нестационарности считают то время, которое необходимо, чтобы достигнуть примерно 95...99 % от уровня стационарной скорости нуклеации [26, 27]. В принципе этот уровень необходимо выбирать в соответствии с точностью экспериментального измерения зависимости  $J(t)$ , в пределах которой еще возможно определять изменение скорости нуклеации. При известной зависимости  $J(t)$  можно вычислить период нестационарности.

В работе [28] установлено, что период нестационарности зависит от величины и формы энергетического барьера нуклеации. Наиболее существенный вклад в задержку скорости образования кластеров вносит время образования кластера, состоящего из двух атомов. А. Кантровиц [24] вычислил влияние нагревания кластеров за счет скрытой теплоты конденсации на скорость образования зародышей. В типичном случае наличие 2 %-го водяного пара в воздухе уменьшает стационарную величину  $J$  на фактор 0,2, что находится в пределах ошибки эксперимента до настоящего времени. В работе [29] отмечается, что неравновесные коррекции обычно несущественны для классической теории нуклеации и проявляются только в экстремальных случаях. Однако единого взгляда на проблему еще не существует.

Значительным ограничением в приложении теоретических выводов к практическим проблемам является условие постоянства пересыщения в системе (позволяет получить полезную информацию о кинетических закономерностях нестационарной нуклеации), поскольку наиболее часто нуклеация протекает при изменяющейся температуре и



пересыщении системы. Д. Кашчиевым [30] было найдено решение кинетики нуклеации, протекающей при медленном изменении пересыщения системы, и показано, что скорость нуклеации при возрастающем со временем пересыщении системы меньше, чем скорость процесса, рассчитываемая из условия стационарности процесса нуклеации. Это уменьшение скорости нуклеации пропорционально скорости изменения пересыщения, времени нестационарности и размеру критического зародыша, т. е. указанный эффект в большей мере проявляется при низком пересыщении системы.

Следует отметить, что макроскопическая теория зародышеобразования содержит неоправданные допущения и математические приближения. Так, например, она предполагает, что небольшие кластеры имеют свойства макроскопических фаз. Внимательно рассмотрев это допущение, Кан и Хиллард [31] пришли к выводу, что по мере уменьшения степени пересыщения объемной фазы поверхность кластеров становится все более и более диффузной. С этим вопросом также связаны такие важные вопросы, как, например, оценка межфазного натяжения на сильно искривленных поверхностях и расположение поверхности натяжения.

В принципе образование и рост зародышей должны происходить при любом пересыщении паров. Длительность возникновения кластера и величина пересыщения пара определяются произвольно, с точки зрения наблюдателя процесс протекает достаточно быстро. Скорость образования зародышей  $J$  меняется со степенью пересыщения настолько быстро, что даже ошибка на несколько порядков, например в предэкспоненциальном множителе, не имеет особого значения.

Ситуация усложнилась, когда в 1962 г. Лоте и Паунд [32–34] предприняли пересмотр классической теории нуклеации и предложили собственную схему процесса конденсации, включающую в себя следующие три стадии:

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



Они дополнительно ввели два (до сих пор не учитывавшихся) множителя, эквивалентных увеличению скорости зародышеобразования в  $10^{17} \dots 10^{20}$  (!) раз. При этом авторы предполагали, что приведенное выше выражение для  $\Delta G^*$  является неполным и должно включать в себя члены, учитывающие энтропию переноса и вращение кластера. Этот вопрос подробно обсуждался в работах [35, 36]. В свое время для его выяснения пришлось прибегнуть к довольно тонкому статистико-термодинамическому анализу, и в конечном счете после некоторого периода неопределенности оказалось, что классическая теория является наиболее правильной.

Однако следует отметить, что рассмотрение возникновения в паре неподвижной капли является важным принципиальным недостатком классической теории, так как, например, кластеры совершают броуновское движение и вращаются. Попытки учесть это обстоятельство предпринимались также Френкелем [15]. Предметом пристального изучения является неизотермичность процесса нуклеации.

Классическая теория нуклеации предполагает вместе с тем изотермичность процесса, т. е. считается, что смесь кластеров и мономеров находится как бы в термостате, роль которого в реальных системах выполняет инертный газ, неконденсирующийся при условиях процесса. Перенос энергии осуществляется путем столкновений молекул инертного газа с паром и кластерами, а конечное число молекул газа, как и конечная скорость этого процесса, обуславливают такое состояние системы, при котором средняя температура кластеров будет выше температуры парогазовой смеси. Это приведет к снижению эффективности элементарных актов присоединения молекул пара к малым кластерам. Оценки Сутугина и Лушникова [36] показали, что при скоростях нуклеации более  $10^2 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  должен проявляться эффект неизотермичности. Согласно более поздним оценкам этого эффекта, сделанным с помощью неравновесной термодинамики [37], влияние эффектов неизотермичности уменьшается с увеличением пересыщения пара, т. е. при повышенных скоростях нуклеации. В работе [38] выполнена оценка, показывающая, что изотермичность нуклеации сохраняется для паров органических соединений до скоростей  $10^5 \dots 10^6 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . В настоящее время вопрос о влиянии неизотер-



мичности до конца еще не решен. Теория, которая бы учитывала не-изотермичность нуклеации, нуждается в развитии.

Критики основ классической теории нуклеации прежде всего указывают на неприемлемость так называемого капиллярного приближения, переносящего свойства, характерные для макроскопической капли (плотность, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров) на кластеры, состоящие всего из нескольких десятков молекул. Согласно [29] кластеры, содержащие  $\leq 100$  атомов, имеют неоднородное распределение плотности по радиусу, не позволяющее выделить в них объемную и поверхностную части. В силу невозможности разделения свойств кластеров на объемные и поверхностные концепция поверхностного натяжения для них бесполезна.

Многие авторы пытались обойти эти затруднения и усовершенствовать метод капиллярного приближения. Щербаков [39] предположил, что избыточные термодинамические потенциалы системы, включающей кластер, не связываются только с границей раздела фаз, а относятся ко всей системе. При этом избыточными по сравнению с потенциалами такого же числа молекул внутри массивной жидкости считаются потенциалы молекул кластера. Щербаков отмечает, что в очень мелких кластерах нельзя делить молекулы на объемные и поверхностные, а избыток свободной энергии необходимо относить ко всему кластеру. Представляется разумным присоединиться к этой точке зрения. В общем виде можно использовать разницу свободной энергии кластера и такого же, как в кластере, количества молекул (атомов) в макроскопическом объеме образца. В нашей работе [40] приводится алгоритм, позволяющий определять эмпирически разницу свободной энергии критического зародыша и эквивалентного количества материи в макроскопическом образце исследуемого вещества.

Щербаков [41] получил следующую зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \left( 1 - \frac{a}{r} \right), \quad (1.32)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение для плоской поверхности жидкости;  $a$  – эффективный поперечник молекулы, который можно вычислить из данных по теплоте испарения, плотности и поверхностного натяжения жидкости.



Кроме того, по мнению Щербакова, для очень малых агрегатов молекул уравнение Кельвина вообще неприменимо, и выражение для энергии образования кластера должно иметь другой вид [41]. Впрочем, Синаноглу [42] полагает, что уравнение Кельвина применимо для капель размером до 20 Å. Из термодинамической теории Толмена [43] следует, что при большой кривизне поверхности величина поверхностного натяжения должна меняться в соответствии с уравнением

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\delta/r}, \quad (1.33)$$

где  $\delta$  – величина порядка 0,25...0,6 диаметра молекулы.

Эта зависимость имеет существенное значение только при очень маленьких радиусах капель. Недостаток этого уравнения заключается в следующем: при его выводе, по существу безмодельном и полуэмпирическом, капля рассматривается как непрерывная среда, хотя рассматриваемое влияние становится значительным только тогда, когда кривизна капли будет соизмерима с молекулярными размерами.

По мнению Сана [44], использование макроскопического поверхностного натяжения допустимо даже для кластеров радиусом всего около 10 Å. Это противоречит уравнению Толмена, устанавливающему связь поверхностного натяжения с размером капель. Как было сказано выше, теория Толмена предполагает непрерывность среды, и, следовательно, для очень малых капель эта теория не является точной.

До недавнего времени основные усилия многочисленных авторов были направлены на усовершенствование классической модели, заключающееся в придании ей термодинамически согласованной формы, учете дополнительных поправочных факторов и т. д. Трудности классической теории выражаются в расхождениях, иногда весьма значительных, между скоростями нуклеации, рассчитанными теоретически и наблюдаемыми экспериментально.

В настоящее время в литературе нет единого мнения на зависимость поверхностного натяжения, являющегося существенным параметром для конденсации, от размеров капли. Представляется, что пока наиболее результативный подход – совершенствование методов эмпирического определения разницы свободной энергии кластера и такого же, как в кластере, количества молекул (атомов) в макроскопическом объеме образца [39, 40].





### 1.3. Модификации классической теории нуклеации

#### 1.3.1. Теория самосогласованного поля

В последнее время стала популярной разновидность классической теории – самосогласованная теория нуклеации, впервые представленная Гиршиком с соавторами в работах [45–47]. Они сформулировали «кинетическое приближение», отличающееся от классической теории. Учет истощения пара в результате образования критического зародыша в теории самосогласованного поля (ССП) приводит к уменьшению количества кластеров по сравнению с классической теорией нуклеации (1.13) в  $S$  раз.

Из анализа выражения изменения свободной энергии Гиббса при образовании кластера  $\Delta G$  в классической теории нуклеации (1.4) видно, что работа образования кластера, состоящего из одного мономера, не равна нулю. Благодаря поправкам, введенным в теории СПП для мономера,  $\Delta G = 0$ .

Свободную энергию кластера в теории СПП можно представить в виде

$$\Delta G = (4\pi r^2 - s)\sigma - (n - 1)kT \ln S, \quad (1.34)$$

здесь  $s$  – свободная поверхность мономера.

Изменение свободной энергии кластера в капиллярном приближении Гиббса приводит к новому выражению для скорости нуклеации, которое превышает классическое выражение на множитель  $e^{\Theta} / S$ , где

$\Theta = \frac{\sigma s}{kT}$  – величина поверхностной энергии, нормированная на  $kT$ , где  $k$  – константа Больцмана, а  $T$  – температура.

Скорость нуклеации в теории СПП ( $J_{sc}$ )

$$J_{sc} = \frac{\exp(s\sigma / kT)}{S} J, \quad (1.35)$$

где  $J$  – скорость, рассчитываемая по классической теории нуклеации (1.27).

Остальные физические предположения в теории СПП те же, что и в классической теории нуклеации.



### 1.3.2. Теория Дилмана–Мейера

Теория Дилмана–Мейера основывается на полуфеноменологической капельной модели для свободной энергии образования кластера [48, 49]. В ней используется функция свободной энергии, содержащая параметры известных свойств пара, такие как вириальные коэффициенты, давление и плотность в критической точке. Теория Дилмана–Мейера принимает во внимание все возможно важные вклады для образования кластера. В работах [49, 50] были получены экспериментальные результаты, которые находятся в хорошем соответствии с теорией Дилмана–Мейера.

Модель Дилмана–Мейера учитывает большее количество вкладов в свободную энергию кластера, чем капельное приближение Гиббса (классическая теория) или другие модификации классической теории (например, теория самосогласованного поля). Свободная энергия образования кластера в теории Дилмана–Мейера имеет вид

$$\Delta G = k_n \sigma s_1 n^{2/3} + \tau k T \ln n - k T \ln q_0 V - n k T \ln S, \quad (1.36)$$

где  $V$  – объем системы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $s_1$  – поверхностная площадь мономера;  $k_n$ ,  $\tau$ ,  $q_0$  – параметры модели.

Здесь  $k_n$  – величина, которая зависит от размера кластера  $n$ . Эта функция описывает отклонение поверхностной энергии кластера от поверхностной энергии макроскопической жидкой капли. Другие слагаемые появляются в результате вклада в свободную энергию капли поступательной, колебательной и вращательной степеней свободы.

В приближении Дилмана и Мейера [48] зависимость  $k_n$  от радиуса кластера имеет вид

$$k_n = 1 + \alpha_1 n^{-1/3} + \alpha_2 n^{-2/3}, \quad (1.37)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  определяются как

$$\alpha_1 = \left[ (k_2 - 1) - (k_1 - 1) 2^{-2/3} \right] / \left[ 2^{-1/3} - 2^{-2/3} \right], \quad (1.38)$$

$$\alpha_2 = - \left[ (k_2 - 1) - (k_1 - 1) 2^{-1/3} \right] / \left[ 2^{-1/3} - 2^{-2/3} \right]. \quad (1.39)$$

Так может быть рассчитан параметр  $k_n$ , если известны  $k_1$  и  $k_2$ . Дилман и Мейер оценили выражения для  $k_1$  и  $k_2$ , используя первые две производные плотности по давлению из вириального уравнения состояния, приводящие к выражениям

$$k_1 = -(1/\Theta) \ln(p_s/q_0 kT), \quad (1.40)$$

$$k_2 = -\left(1/\Theta 2^{2/3}\right) \ln \left[ -\left(p_s/q_0 kT\right)^2 2^{\tau-1} q_0 B \right], \quad (1.41)$$

где  $B$  – второй вириальный коэффициент. Параметры  $\tau$  и  $q_0$  вычисляются из экспериментально известных переменных состояния в критической точке жидкости через соотношения

$$\rho_{cr} = q_0 \xi(\tau - 1), \quad (1.42)$$

$$p_{cr} = q_0 k T_{cr} \xi(\tau), \quad (1.43)$$

где  $\rho_{cr}$ ,  $p_{cr}$ ,  $T_{cr}$  – критические значения плотности, давления и температуры соответственно;  $\xi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x}$  – функция Римана.

Скорость нуклеации в этом случае рассчитывается из выражения

$$J_{DM} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\Theta}{\pi} \left( 1 + \alpha_1 n^{*-1/3} + \frac{9\tau}{2\Theta} n^{*-2/3} \right) \frac{s_1 p_v}{\sqrt{2\pi m k T}}} \times \\ \times q_0 \exp \left( -k_n^* \Theta n^{*-2/3} - \tau \ln n^* + n^* \ln S \right), \quad (1.44)$$

где  $p_v$  – парциальное давление пара;  $m$  – масса молекулы.

Размер критического зародыша  $n^*$  определяется как действительный корень кубического уравнения

$$\tau x^3 + \frac{1}{3} \alpha_1 \Theta x^2 + \frac{2}{3} \Theta x - \ln S = 0, \quad x = n^{*-1/3}, \quad (1.45)$$

здесь  $\Theta = \frac{\sigma s_1}{kT}$ .



Теория Дилмана–Мейера согласуется с классической теорией нуклеации при  $\tau = 0$ ,  $q_0 = p / kT$  и  $k_n = 1$ . Противоречивость теории Дилмана–Мейера обосновывает Лааксонен [50], который ввел поправку на неидеальность пара. Однако расчет по исправленной теории дал меньшее согласие с экспериментальными данными.

### 1.3.3. Кинетическая теория бинарной гомогенной нуклеации

По Фольмеру [51], теория гетеромолекулярной (бинарной) нуклеации начала развиваться с работы Флуда, который на основе термодинамического метода рассчитал и экспериментально проверил в камере Вильсона критическое пересыщение пара на примере спиртоводных смесей. Экспериментальные данные и теоретические предсказания дали качественное согласие. Деринг и Нейман [52] продолжили разработку теории для двухкомпонентного критического зародыша, рассмотрев работы образования зародышей любого состава и величины.

Дальнейшее развитие эта теория получила в работах Ховарда Рисса [53], который в 1950 г. обобщил классическую теорию для нуклеации бинарного пара. Рисс ввел новый тип поверхности энергии Гиббса, и исследование особенностей поверхности позволило упростить решение дифференциального уравнения, которое определяет кинетический процесс нуклеации.

Скорость гомогенной нуклеации бинарной системы записывается в виде

$$J = C \exp(-\Delta G / kT), \quad (1.46)$$

где  $C$  – относительно слабо меняющаяся от внешних условий частота столкновений одиночных молекул с поверхностью кластера;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $\Delta G$  – работа образования критического зародыша.

Энергия образования критического зародыша, содержащего  $n_1$  молекул первого вещества и  $n_2$  молекул второго вещества, выражается в виде

$$\Delta G = n_1(\mu_{1l} - \mu_{1g}) + n_2(\mu_{2l} - \mu_{2g}) + 4\pi\sigma r^2, \quad (1.47)$$



где  $r$ ,  $\sigma$  – радиус и поверхностное натяжение капли соответственно;  $\mu_{1l}$ ,  $\mu_{2l}$  – химические потенциалы компонентов 1 и 2 для макроскопической жидкой фазы того же состава;  $\mu_{1g}$ ,  $\mu_{2g}$  – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в газовой фазе.

Выражение для частоты столкновений  $C$  вслед за Риссом [53] было получено Штауффером [54]:

$$C = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 \sin^2 \varnothing + \beta_2 \cos^2 \varnothing} [N_1 + N_2] s Z, \quad (1.48)$$

где  $Z$  – неравновесный фактор, аналогичный фактору Зельдовича для однокомпонентных систем;  $N_1$ ,  $N_2$  – численная концентрация молекул в газовой фазе;  $s$  – поверхностная площадь критического зародыша;  $\varnothing$  – угол между направлением роста в седловой точке и осью  $n_1$ , дается в теории Рисса направлением скорейшего спуска на поверхности свободной энергии, однако, по Штауфферу, это направление роста прямо заменяется компонентом, имеющим более высокую скорость столкновений;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  – частота столкновений частиц 1-го и 2-го вида, т. е.

$$\beta_i = \frac{p_i}{(2\pi m_i kT)^{1/2}}, \quad (1.49)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го компонента. Штауффер [54] исследовал нуклеацию в бинарной системе, не делая каких-либо предположений о направлении роста в отличие от авторов работ [53, 55, 56], и получил самосогласованным способом выражение для угла роста.

Как отмечает Вилемски [57], предэкспоненциальный множитель  $C$  невозможно точно рассчитать из-за влияния  $\varnothing$  и множителя  $Z$ . Для практических целей оправданно оценивать  $C$ , используя внутренний состав или определив значения величины  $Z$  в интервале от 0,1 до 1 (например, 0,25) и задав угол  $\varnothing$  как  $\text{tg } \varnothing = n_2^* / (n_1^* + n_2^*)$ .

Правильное определение седловой точки  $\Delta G^*$  на поверхности свободной энергии является очень важным для корректного предсказания



скорости бинарной нуклеации. Эта точка находится решением двух уравнений:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{n_2} = 0, \quad \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 0. \quad (1.50)$$

Стандартный метод предполагает однородный состав по всему объему кластера. Уравнения, которые содержат производные поверхностного натяжения, записываются в виде

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \mu_{1l} - \mu_{1g} + \frac{2\gamma \bar{V}_1}{r^*} - \frac{3X^*V}{r^*} \frac{\partial \gamma}{\partial X} \Big|_{X=X^*} = 0, \quad (1.51a)$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \mu_{2l} - \mu_{2g} + \frac{2\gamma \bar{V}_2}{r^*} - \frac{3V(1-X^*)}{r^*} \frac{\partial \gamma}{\partial X} \Big|_{X=X^*} = 0, \quad (1.51b)$$

$$X = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (1.52)$$

где  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$  – парциальные молярные объемы;  $V = (1-x) \bar{V}_1 + x \bar{V}_2$  – молярный объем раствора.

Однако, как было показано Ренингером [58], Вилемски [57, 59], Мирабелом и Риссом [60], уравнения (1.51a) и (1.51b) не дают точных координат седловой точки.

Для определения положения седловой точки на поверхности свободной энергии были предложены различные численные методы расчета, например [61].

Для практических расчетов теория Рисса впервые была применена Дойлом [62], который определил скорость нуклеации смеси паров воды и серной кислоты. В дальнейшем расчеты Дойла были повторены Киангом и Штауффером [63] при других пересыщениях. В работе [64] рассматривается двухканальный механизм нуклеации. Куни и его соавторы [65] с помощью термодинамики определили относительные вклады каналов в процесс нуклеации. Имеется ряд работ, посвященных исследованию бинарной нуклеации паров, имеющих ограниченную взаимную растворимость в конденсированном состоянии [66], а также взаимно растворимых конденсатов [67, 68].



### 1.3.4. Флуктуационные теории

В классической теории нуклеации предполагается флуктуационный характер роста зародыша, разрешающий движение в направлении увеличения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , системы, вплоть до критического размера, определяемого максимумом  $\Delta G^*$ , после чего зародыш может увеличивать свой размер уже самопроизвольно. Но при этом подразумевается последовательный рост по стадиям, каждой из которых соответствует присоединение одной молекулы (атома). Это значит, что рассматривается «химическая» модель конденсации, когда промежуточные продукты (кластеры) промежуточного размера  $n$  находятся в равновесии друг с другом.

В настоящем разделе будут рассмотрены модели, предполагающие флуктуационный механизм возникновения конечных продуктов сразу, без промежуточных стадий, т. е. критических зародышей или предкритических образований.

Рассматривать данные модели будем в соответствии с работой Френкеля [16], который ввел понятие гетерофазных флуктуаций в паре, отличающихся от гомофазных, а именно небольших флуктуаций плотности, лежащих в пределах, совместимых с сохранением данного агрегатного состояния системы.

Согласно основному представлению о гетерофазных флуктуациях Френкель вводит предположение, что еще до начала обычного скачкообразного превращения  $A$  в  $B$  система, называемая  $A$ , не вполне гомогенна, но содержит зародыши фазы  $B$ , и далее он рассматривает реальную гетерогенную систему, соответствующую предпереходному состоянию идеализированной системы  $A$ . Тем самым переход молекулы из фазы  $A$  в кластер  $g$  и наоборот происходит в две стадии. Так, при испарении из кластера  $g$  одной молекулы число молекул фазы  $A$  возрастает на единицу, число зародышей  $N_g$  (размера  $g$ ) уменьшается на единицу, а число зародышей с  $g - 1$  частицами возрастает на единицу.

В результате Френкель приходит к распределению  $N_g$  по размерам кластеров ( $g$ ) в виде распределения Больцмана, но с заменой предэкспоненциального множителя, а именно в виде

$$N_g = F \left( \frac{N_A}{F} \right)^g \exp \left( - \frac{(\mu_B - \mu_A)g + \alpha g^{2/3}}{kT} \right), \quad (1.53)$$



где  $\alpha$  – величина, характеризующая поверхностную энергию;  $N_A$  – число простых молекул в фазе  $A$ ;  $N_g$  – число кластеров размера  $g$ . Величину

$$F = N_A + \sum N_g \quad (1.54)$$

при малой доле молекул, находящихся в конденсированной фазе  $N$ , можно считать полным числом простых молекул, определяемым как

$$N = N_A + \sum g N_g. \quad (1.55)$$

Отметим, что при выводе формулы (1.53) принималось условие  $N = \text{const}$ . Если  $A$  обозначает газообразную, а  $B$  – жидкую фазу, то приближенная формула для разности химических потенциалов может быть представлена в виде

$$\mu_B - \mu_A \approx -kT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (1.56)$$

Здесь отношение давления пара  $P$  к его равновесному значению  $P_0$  можно записать как пересыщение  $S = P / P_0$ . Впоследствии Зельдович [14] отметил, что простые качественные аргументы обнаруживают чрезвычайную малость эффектов, рассматриваемых Френкелем в теории предпереходных состояний и гетерофазных флуктуаций.

В настоящее время флуктуационный механизм нуклеации пересыщенного пара развивается, например, в работах Расмуссена [69–71]. Его теория основывается на положении, что для малых подсистем возможны такие флуктуации, когда их плотность достигает величины, соответствующей спинодальной точке изотермы уравнения состояния пара.

Для  $\delta i_0$  мономеров во флуктуации плотности спинодальный распад на  $(\delta - 1)i_0$  атомов пара и  $i_0$  атомов в жидкоподобном кластере возможно, по Расмуссену, когда

$$i_0 v_s = (\delta - 1) i_0 v_p + i_0 v_l, \quad (1.57)$$

где  $v_p$ ,  $v_l$ ,  $v_s$  – удельные объемы в фазе пересыщенного пара, в жидкой фазе и спинодальном пределе соответственно. Определяя  $i_0$  из





уравнения Кельвина для пересыщенного пара и капельной модели для поверхности кластера множитель  $\delta$  из уравнения состояния, основываясь на флуктуационной теории плотности, Расмуссен приходит к выражению вероятности образования кластера Оствальда:

$$J = \Omega \exp\left(-\frac{\delta i_0 \Delta A_{PS}}{kT}\right) e^{(-t/z)}. \quad (1.58)$$

Здесь  $\Omega$  – мера числа флуктуаций плотности в единице объема в единицу времени, определяемая, например [72], через приведенную температуру  $T_r$  как

$$\Omega = \Omega_0 (1 - T_r)^{3,75}, \quad \Omega = 10^{23} \text{ [см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]. \quad (1.59)$$

Первый экспоненциальный сомножитель описывает долю флуктуаций достаточно больших по размеру, чтобы стать стабильными кластерами. Исходя из природы равновесия кластера Оствальда и применения уравнения Кельвина барьер свободной энергии для флуктуации может быть выражен уравнением

$$\frac{i_0 \delta \Delta A_{PS}}{kT} = \alpha \frac{(1 - T_r)^5}{T_r^4 (\ln S)^3}, \quad (1.60)$$

где численная константа  $\alpha$  зависит от выбора используемого уравнения состояния.

При этом принимается, что для кластера Оствальда выполняется условие механического равновесия, т. е. его давление равно давлению насыщенного пара в материнской фазе, сжатого до удельного объема. Расмуссен полагает, что нуклеация имеет место не при размере классического критического зародыша, а при размере кластера Оствальда, который больше, чем критический. Следовательно, предкритический зародыш имеет меньшую плотность (или больший размер, чем критический), так что на границе раздела (предкритический зародыш–пар) скачок давления отсутствует.

Здесь следует отметить, что удельный объем (скажем, удельный объем  $v_\mu$ ) предкритического кластера, вводимого Расмуссеном, должен попасть (например, для изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса) в так называемую «запрещенную» зону, где производная  $(\partial P / \partial v_\mu)_T$



положительна. Второй экспоненциальный показатель в (1.58) описывает долю флуктуаций плотности, которые распадаются с образованием стабильного зародыша за время  $t$ . Отношение  $t/z$  определяется следующим образом:

$$t/z = \frac{\beta}{(1-T_r)^2}, \quad (1.61)$$

где  $\beta$  – константа, связанная с коэффициентом самодиффузии, поверхностного натяжения и критической температурой.

В конечном итоге для уравнения состояния Ренг-Робинсона скорость нуклеации, рассматриваемая как локальный спинодальный распад на зародыш Оствальда и пересыщенную материнскую фазу пара, была представлена Расмуссеном в виде

$$J = \Omega_0 (1-T_r)^{3.57} \exp \left[ -\alpha \left( \frac{(1-T_r)^5}{T_r^4} \right) (\ln S)^{-3} \right] \times \\ \times \exp \left[ -\beta (1-T_r)^{-2} \right]. \quad (1.62)$$

Классическая теория нуклеации предсказывает, что логарифм скорости нуклеации должен быть линейной функцией величины, обратной квадрату логарифма пересыщения, определяемой как

$$J = A_0 \exp \left[ -(16\pi/3)(\sigma^3 v^2 / (RT)^3)(\ln S)^{-2} \right]. \quad (1.63)$$

Отсюда следует уравнение [39]:

$$J = A_0 \exp \left[ -\left( \frac{16\pi}{3} \right) \left( \frac{k_0}{R} \right)^3 \left( \frac{1-T_r}{T_r} \right)^3 (\ln S)^{-2} \right], \quad (1.64)$$

где  $A_0$  – классический предэкспоненциальный множитель;  $k_0$  – константа.

Расмуссен отмечает, что линейные регрессии экспериментальных данных по скорости нуклеации от  $(\ln S)^{-3}$  и от  $(\ln S)^{-2}$  дают одинаково хорошие подгонки к данным, к сожалению, не позволяющие определить степень при логарифме пересыщения.



Более лучшим тестом теории является температурная зависимость наклона  $\ln J$  от  $\ln(S)^{(-3 \text{ или } -2)}$ . Кац и его соавторы [73], проанализировав ряд данных по нонану, показали, что результаты классической теории нуклеации отклоняются от эксперимента в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^5$  раз. Подгонка коэффициента  $\Omega_0$  выявила [70], что  $\Omega_0$  сохраняет постоянное значение почти для всех данных по нонану.

В своей работе [70] Расмуссен также отмечает, что эффект общего давления системы на скорость нуклеации, не предсказываемый в классической теории, может найти объяснение в рамках флуктуационной модели.

В качестве ограничений своей модели Расмуссен отмечает введение положения независимости флуктуаций по плотности (или пересыщению). При этом время жизни флуктуаций должно быть достаточным для спинодального распада с образованием предкритического зародыша. При высокой температуре и пересыщении положение независимости флуктуации будет под вопросом по причине увеличения длины когерентности.

В работе [74] рассматриваются флуктуации пересыщений водяного пара в атмосфере. Показано, что за счет флуктуаций нуклеация может происходить в условиях, когда среднее значение пересыщения меньше единицы (недонасыщенный пар). В рамках данной модели авторы пытаются объяснить наблюдаемое двумодальное распределение по размерам капель в облаках. Однако этот эффект может быть объяснен более правдоподобно нуклеацией вблизи тройной точки воды, где существуют два канала нуклеации аналогично экспериментально обнаруженным каналам при нуклеации глицерина [75, 76].

#### **1.4. Теории, основанные на учете межмолекулярного взаимодействия**

В принципе во всех теориях в той или иной мере неявно присутствует учет межмолекулярного взаимодействия молекул нуклеирующей системы. Во-первых, введение понятия равновесного состояния, например жидкость–пар, подразумевает, что условия этого равновесия определяются различием взаимодействия молекул в сосуществующих фазах. Во-вторых, вводя предположение о рассмотрении малого кла-



стера как отдельной субстанции, неучет взаимодействия молекул этой субстанции со всеми остальными молекулами рассматриваемой системы мы компенсируем введением тех или иных свойств этой субстанции с ее окружением. Межмолекулярные взаимодействия неявно присутствуют в уравнении состояния системы и т. д.

Ниже остановимся на рассмотрении моделей, в которых потенциал межмолекулярного взаимодействия вводится в явном виде, т. е. через параметры, определяющие силовое взаимодействие, и через взаимное расположение молекул в системе.

Власов [77] обобщил кинетическое уравнение описания плазмы на случай нейтральных частиц. Основным положением этой теории является введение слабого межмолекулярного взаимодействия в систему. Тем самым принимается, что для каждой молекулы независимыми друг от друга являются не только координаты  $r$  и скорости  $v$ , но и их ускорения  $a$ . Введение ускорения молекулы как независимой переменной позволяет записать кинетическое уравнение бесстолкновительного интеграла, т. е. как уравнения неразрывности для функции распределения  $f(r, v, t)$ :

$$\frac{df(r, v, t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}_r \left( \frac{\partial r}{\partial t} f \right) + \operatorname{div}_v \left( \frac{\partial v}{\partial t} f \right) = 0, \quad (1.65)$$

которое в силу независимости скорости  $v = \partial r / \partial t$  от координаты  $r$ , а ускорения  $a = \partial v / \partial t$  от скорости  $v$  приобретает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \operatorname{grad}_r f + a \operatorname{grad}_v f = 0. \quad (1.66)$$

Как видим, уравнение (1.66) кардинально отличается от кинетического уравнения Больцмана. Далее, определяя ускорение частиц массы  $m$  через потенциал  $V(r, t)$  ее взаимодействия с другими частицами системы как

$$a = -\frac{1}{m} \operatorname{grad}_r V, \quad (1.67)$$

в предположении распределения скоростей максвелловского типа, Власов приходит к интегральному уравнению. Для стационарного состояния оно имеет вид



$$V(r) = \alpha \int_0^{\infty} K(|r - r_1|) \exp\left(-\frac{V(r_1)}{kT}\right) dr_1. \quad (1.68)$$

Концентрация частиц  $n(r)$  при этом равна

$$n(r) = \alpha \exp\left(-\frac{V(r_1)}{kT}\right). \quad (1.70)$$

Здесь  $K(r)$  – потенциал межмолекулярного взаимодействия в аддитивном приближении;  $\alpha$  – параметр интегрального уравнения (1.68).

Власов показывает, что это интегральное уравнение приводит к «ветвящимся» решениям, начиная с некоторого значения параметра  $\alpha$ . Например, применяя свою теорию к описанию кристаллизации, он показывает возможность прохождения процесса по нескольким ветвям, с разными периодами кристаллической решетки. В своей работе он отмечает сложность выхода данной теории к эксперименту ввиду необходимости знания закона действия сил на всем интервале по  $r$  (от 0 до  $\infty$ ), так как экспериментальные данные на всем указанном интервале не приводят к этому закону.

Идея необходимости учета межмолекулярных взаимодействий для адекватного описания нуклеации системы газ–жидкость приводится в работах Окстоби и его соавторов [78–82]. Свое рассмотрение процесса нуклеации они проводят в рамках формализма функционала плотности. В отличие от подхода Власова, где коллективное взаимодействие вводится первоначально как постулат (т. е. предполагается, что слабое коллективное взаимодействие молекул делает систему единой и при определенных значениях ее параметров приводит к фазовому переходу), в теории функционала плотности в явном виде вводится только часть этого взаимодействия, отвечающего энергии притяжения молекул  $\phi(r)$ . При этом взаимодействие на малых расстояниях определяется в приближении твердых сфер. Этот прием позволяет рассматривать взаимодействие молекул в попарно-аддитивном приближении, для которого существуют хорошие аппроксимации экспериментальных данных.

Рассматривая границу газ–жидкость как слабую негомогенность системы по плотности  $\rho(r)$ , профиль равновесной средней плотности



$\rho_{eq}(r)$  определяют из условия равенства нулю вариации термодинамического потенциала  $\Omega_V(\rho)$  по  $\rho(r)$ :

$$\delta\Omega_V[\rho(r)]/\delta\rho(r) = 0 \quad (1.71)$$

при  $\rho(r) = \rho_{eq}(r)$ ,

$$\Omega_V[\rho_{eq}(r)] = -pV, \quad (1.72)$$

где  $V$  – объем;  $p$  – давление.

Функционал свободной энергии при этом представлен в виде [78]

$$\begin{aligned} \Omega_V[\rho] = & \int dr [f_h(\rho(r)) - \mu\rho(r)] + \\ & + \frac{1}{2} \iint dr d\mathbf{r}_1 \varnothing(|r - \mathbf{r}_1|) \rho(r) \rho(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (1.73)$$

где  $f_h$  – принимаемая известной свободная энергия (единицы объема) жидкости твердых сфер.

Функциональная производная данного уравнения дает не дифференциальное, а интегральное уравнение для профиля критической плотности:

$$\mu_h(\rho(r)) = \mu - \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \varnothing(|r - \mathbf{r}_1|), \quad (1.74)$$

где  $\mu_h(\rho) = df_h(\rho) / d\rho$  – химический потенциал твердых сфер. Данное уравнение может быть решено методом итераций.

В работе [80] скорость нуклеации  $J$  представлена в виде

$$J = J_0 \exp(-\Delta\Omega^* / kT) \quad (1.75)$$

с тем же самым предэкспоненциальным множителем  $J_0$ , как и в классической теории нуклеации.

В работе [81] отмечается несостоятельность простого переноса классического предэкспоненциального множителя в другую теорию. Результаты расчета  $J$  в рамках теории функционала плотности показывают тенденцию к согласию с экспериментом для температурной зависимости скорости нуклеации, но расчеты не приводят к полному согласию со скоростями нуклеации произвольных систем.



## 1.5. Ион-индуцированная нуклеация

Нуклеация пара на ионах исследовалась еще Вильсоном [83]. По сравнению с гомогенной нуклеацией ион-индуцированная нуклеация включает в себя дополнительное электростатическое взаимодействие между молекулами (атомами) пара и ионами. Электростатическая сила способствует формированию ион-стабилизированных преднуклеационных зародышей и понижает барьер свободной энергии нуклеации. Ион-индуцированная нуклеация происходит, например, в атмосфере.

Для учета присутствия ионов в выражении для свободной энергии образования зародышей Томсон [84] предложил дополнительное слагаемое в виде

$$\frac{q^2}{2} \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right), \quad (1.76)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная жидкости;  $q$  – заряд иона;  $r$  – радиус кластера;  $r_0$  – радиус иона. Так как  $(1/r - 1/r_0) < 0$ , то выражение (1.76) отрицательно. На основе исследования выражения были получены некоторые основные физические характеристики ион-индуцированной нуклеации.

Во-первых, свободная энергия уменьшается до тех пор, пока не достигнет минимума отрицательной энергии, давая рост числу стабильных преднуклеационных зародышей. Движущая сила, вызывающая это уменьшение энергии, является силой электростатического притяжения между ионом и окружающими его поляризованными молекулами.

Во-вторых, вместе с увеличением числа молекул влияние ионного притяжения уменьшается до тех пор, пока поверхностное слагаемое не станет доминирующим и энергия взаимодействия молекул начнет возрастать. В конце концов движущая сила, вызванная пересыщением, становится значительной, и свободная энергия снова уменьшается за нуклеационным барьером. Как только ионные кластеры достигают размеров, превосходящих критический радиус, дальнейший рост числа капель становится необратимым.

В-третьих, график кривой свободной энергии обычно имеет характерные точки минимума и максимума. Точка минимума связана с



наиболее стабильным состоянием, характеризующимся большим процентом преднуклеационных зародышей. Точка максимума связана с нестабильным равновесием, или критическим состоянием, и, проходя через этот максимум, ионный кластер увеличивает свой размер. Энергетический барьер нуклеации представляет собой разницу в выражении для  $\Delta G^*$  между наиболее стабильным состоянием и критическим. При определенном пересыщении энергетический барьер исчезает, и все ионы участвуют в безбарьерной нуклеации. Обычно предположение о необходимой свободной энергии для ион-индуцированной нуклеации основано на формуле Томсона для капли. Она эмпирически проверена и достаточно проста. Однако капиллярная аппроксимация подразумевает использование уравнения Кельвина и пренебрегает характеристиками центрального иона, что делает теорию несколько недоработанной.

Сак [85] обратил внимание на детали межмолекулярного взаимодействия между ионами и окружающими их молекулами в преднуклеационной стадии и развил другой подход, при котором должен учитываться суммарный эффект дипольного момента и энергии поляризации. В результате формула Томсона трансформируется в следующее выражение:

$$-\frac{3}{2}\lambda \frac{3(\varepsilon-1)\varepsilon}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)} \left[ q^2 \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right) + \frac{2}{3} \mu_1^2 \left( \frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r^3} \right) \right] -$$

$$-\frac{4\pi}{3V_m} \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1} \alpha_1 \mu_s^2 \left( \frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r^3} \right), \quad (1.77)$$

где  $\mu_i$  и  $\mu_s$  – постоянные дипольные моменты постороннего центра и окружающих его молекул соответственно;  $\alpha_1$  – поляризуемость центрального иона;  $V_m$  – молярный объем конденсированных молекул.

Из этой теории Сак получил следующие выводы: нуклеация действительно облегчается в присутствии ионов, но различия в этом эффекте зависят от радиуса центрального кластера и коэффициента конденсации молекул пара. Используя теории Томсона и Сака, Ву [86]





предсказал ион-индуцированную нуклеацию для ряда летучих органических соединений. Эти результаты подтверждают, что в случае нулевой поляризуемости при нулевом дипольном моменте центральных частиц и окружающих их молекул значения свободной энергии, рассчитанные по уравнениям Томсона и Сака, будут близки между собой. Однако присутствие центральных частиц и окружающих их молекул с большими дипольными моментами и поляризуемостью будет снижать барьер нуклеации. Вследствие довольно значительного электростатического межмолекулярного взаимодействия между центральными ионами и окружающими их молекулами при определении полной энергии она для малых кластеров должна быть больше, чем для больших. Это может быть объяснением того факта, что свободная энергия заряда, предсказанная теориями Томсона и Сака, различается для поляризованных молекул. Проверка теории Сака для пересыщенных паров, термодинамической теории нуклеации на заряженных частицах была предложена Русановым и Куни [87]. В противоположность другим теориям эта теория не учитывает физических свойств центрального иона, таких как их радиусы, поляризуемость и т. д. Эта теория является исключительно электростатической и целиком основывается на различии между механическим и термодинамическим поверхностным натяжением в присутствии электрического поля.

Кроме модели Сака, в литературе встречаются и другие модели. Рассел [88] модифицировал классическую теорию ион-индуцированной нуклеации, предложенную Лотом и Паундом [32]. Эта модель позволила предсказать небольшой эффект ионов по сравнению с классической теорией. Брайнт и Бартон [89] развили молекулярную динамическую модель нуклеации водяного пара на ионах. Эта модель предполагает, что свободная энергия заряда зависит в основном от радиусов ионов и в меньшей степени от величины заряда ионов. Они пришли к заключению, что ионы сильно ориентируют диполи молекул воды. Эти результаты показывают, что постоянные моменты диполей, окружающих молекулы пара, также вносят вклад в свободную энергию заряда.

Из приведенного обзора видно, что понимание ион-индуцированной нуклеации еще далеко не полное.



## 1.6. Полуэмпирические теории

В связи с появлением новых эффектов, не объяснимых в рамках предыдущих теорий, например, эффект влияния давления газоносителя на скорость нуклеации пересыщенных паров [90–92], возникает вопрос о несоответствии теоретического описания не только на количественном, но и на качественном уровне. Для выявления положений теорий, которые могут быть причиной несоответствия экспериментальным данным, целесообразно использовать полуэмпирические теории. Нуклеационные теории в основном отличаются моделями, используемыми для расчета изменения свободной энергии критического зародыша  $\Delta G^*$ . В классической теории нуклеации есть неоспоримое достоинство: она позволяет оценивать микроскопические свойства нуклеирующих систем через макроскопические. Но для малых кластеров такие понятия, как поверхность, а значит, ее натяжение или кривизна, становятся неопределенными.

В полуэмпирической модели Каликманова и Ван Донгена [93] была найдена свободная энергия Гиббса образования  $n$ -кластера на основе применения модели капли Фишера [94] с микроскопическим поверхностным натяжением. В модели Фишера предполагается, что пар представляет собой набор кластеров различных размеров, для которого выполняется закон Дальтона:

$$\frac{P_{VS}}{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n^s. \quad (1.78)$$

Здесь применено кинетическое приближение, где давление пара есть давление насыщенного пара при температуре  $T$ . Суммарная плотность дается как

$$\rho_{VS} = \sum_{n=1}^{\infty} n \rho_n^s, \quad (1.79)$$

где плотность  $\rho_n^s$  кластеров размером  $n$  определяется в форме Больцмана

$$\rho_n^S = \frac{1}{V} \exp(-\Delta\Omega_n^S / kT), \quad (1.80)$$

где  $\Delta\Omega_n^S$  – термодинамический потенциал (система с постоянным объемом  $V$ , температурой  $T$  и химическим потенциалом  $\mu$ ).

В работе [93] потенциал  $\Delta\Omega$  представлен в виде

$$\Delta\Omega = \sigma_{\text{micro}} a_0 n^{2/3} + \tau \ln n - \ln(q_0 V). \quad (1.81)$$

Здесь микроскопическое поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{micro}}$  включает в себя эффект кривизны и записывается в соответствии с выражением Толмена:

$$\sigma_{\text{micro}} = \sigma \left( 1 + \alpha_\sigma n^{-1/3} \right). \quad (1.82)$$

Два последних слагаемых в формуле (1.81) учитывают дополнительные степени свободы  $n$ -кластера по сравнению с макроскопической жидкостью;  $\tau \ln n$  – для вращательных и колебательных степеней свободы и  $q_0$  – для поступательных степеней свободы.

Экстраполируя модель к критической точке и подставляя критические параметры пара  $T_{\text{cr}}$ ,  $P_{\text{cr}}$  и  $\rho_{\text{cr}}$ , авторы [93] приходят к двум уравнениям, из которых определяются параметры  $\tau$  и  $q_0$ :

$$\frac{P_{\text{cr}}}{kT_{\text{cr}}} = q_0 \zeta(\tau); \quad (1.83)$$

$$\rho_{\text{cr}} = q_0 \zeta(\tau - 1), \quad (1.84)$$

где  $\zeta$  – функция Римана.

Параметр  $\alpha_\sigma$  определяется по известному значению давления насыщенного пара при температуре  $T$ , а выражения (1.78), (1.79) преобразуются к виду

$$\frac{P_{\text{VS}}(T)}{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} q_0 \exp \left( -\Theta_0 \left( 1 + \alpha_\sigma n^{-1/3} \right) n^{2/3} - \tau \ln n \right), \quad (1.85)$$



где  $\Theta_0 = \frac{\sigma a_0}{kT}$ . Отсюда можно получить выражение для скорости нуклеации:

$$J = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\Theta^3}{\pi} (1 + \alpha_\sigma (n^*)^{-1/3}) + \frac{9}{2\pi} \left( \tau - \frac{2}{3} \right) (n^*)^{-2/3}} \times \\ \times \frac{P_V a_0}{\sqrt{2\pi m k T}} q_0 S^{n^*} \times \\ \times \exp \left( -\Theta_0 (1 + \alpha_\sigma (n^*)^{-1/3}) (n^*)^{2/3} \right) - \tau \ln n^*, \quad (1.86)$$

где  $n^*$  есть действительный корень уравнения

$$-n \ln S + \frac{2}{3} \Theta_0 n^{2/3} + \frac{1}{3} \Theta_0 \alpha_\sigma n^{1/3} + \tau - \frac{2}{3} = 0. \quad (1.87)$$

Сравнение результатов классической и полуэмпирической теорий по скорости нуклеации  $J$  показывает, что для воды разница по  $J$  очень мала. В своей работе Каликманов и Ван Донген сравнивали скорости нуклеации, предсказываемые разными теориями, с данными, приведенными в литературе для различных паров.

## 1.7. Нуклеационные теоремы

В классической теории нуклеации детализация фазовых превращений, как перехода молекул  $A_1$  исходной фазы в образование из  $n$  молекул  $A_n$ , выражается в принятии условия статистического равновесия по отношению к переходу

$$nA_1 \leftrightarrow A_n. \quad (1.88)$$

Тем самым априори вводится положение зависимости конечного продукта от исходного. Естественно, данная «химическая теория конденсации» не является единственно возможным описанием процесса нуклеации в той же мере, как и химические реакции не ограничиваются случаем (1.88). Если принять дополнительные предположения, например в рамках капельной модели, то можно в явном виде выразить



функциональную зависимость критического зародыша размером  $n^*$  и его работы образования  $W$  от пересыщения в исходной системе  $\Delta\mu$  (вернее, разности химических потенциалов между исходной и новой фазами) как

$$n^* \approx 1 / \Delta\mu^3, \quad W = (1/2)n^* \Delta\mu. \quad (1.89)$$

Для перехода пар–жидкость  $\Delta\mu = kT \ln S$ , где  $S$  – пересыщение пара.

К сожалению, до настоящего времени вариация исходных предположений типа (1.88) не привела к адекватной зависимости типа (1.89).

В этой связи особый интерес представляет определение зародышей новой фазы без детального описания, а лишь на основе общих принципов. Работы в данном направлении позволили сформулировать общее соотношение между критическим размером и энергией или экспериментально определяемой скоростью их образования, известное в настоящее время как нуклеационные теоремы [95–102 и др.].

Доказательство теорем исходит из принципа (как и в классической теории нуклеации), что термодинамический потенциал  $W$  системы имеет максимальное значение при образовании зародыша критического размера, т. е. при выполнении условия

$$\left( \frac{\partial W}{\partial n} \right)_{\Delta\mu} \bigg|_{n=n^*} = 0. \quad (1.90)$$

В то же время реализация условия (1.90) в явном виде приводит к необходимости использования дополнительных предположений, которые в той или иной мере присутствуют в работах, посвященных доказательству теорем.

Сущность первой теоремы сводится к доказательству соотношения между размером  $n^*$  (числом атомов или молекул) критического зародыша и работой его образования  $W$  в виде

$$\frac{dW^*}{d\Delta\mu} = -n^*. \quad (1.91)$$

К числу первых работ, посвященных доказательству данной теоремы, относят работы Анисимова [95] и Кашчиева [96], которые получили для уарной системы соотношение в виде



$$\frac{dW^*}{d\Delta\mu} = -n^* + \frac{\partial f^*}{\partial \Delta\mu}, \quad (1.92)$$

где  $f^* = f^*(n^*, \Delta\mu)$  – избыточная энергия зародыша, обусловленная появлением границы раздела фаз. Далее, полагая слабую зависимость поверхностной энергии  $f^*$  от  $\Delta\mu$ , Кашчиев приходит к соотношению (1.91). Поскольку производная  $\partial f^*/\partial \Delta\mu$  в (1.92) берется при  $T = \text{const}$ , то ее можно представить в виде  $\frac{\partial f^*}{\partial \Delta\mu} = \frac{\partial f^*}{\partial n^*} \frac{\partial n^*}{\partial \Delta\mu}$ . Отсюда видно, что малость левой части будет определяться производной  $\partial n^*/\partial \Delta\mu$ .

Кашчиев получил выражение (1.92) исходя из представления изменения свободной энергии системы при образовании в ней кластера размером  $n$  в виде

$$W(n, \Delta\mu) = -n\Delta\mu + f(n, \Delta\mu) \quad (1.93)$$

и условия экстремума (1.90).

На самом деле в уравнении (1.92) вместо последней производной

стоит  $\left( \frac{\partial f(n, \Delta\mu)}{\partial \Delta\mu} \right)_n \bigg|_{n=n^*}$ . Здесь под чертой указано, что производная

берется в окрестности  $n = n^*$ . Кашчиев принимает данные производные как идентичные, что следует также из принимаемого как очевидное равенства

$$\left( \frac{\partial f^*}{\partial n^*} \right)_T = \left( \frac{\partial f}{\partial n} \right)_{\Delta\mu, T} \bigg|_{n=n^*}. \quad (1.94)$$

Но эти производные в общем случае не идентичны, так как они берутся при разных условиях. Как видно, равенство (1.94) совсем не



очевидно, так как, если  $n^* = n^*(\Delta\mu, T)$ , то в левой части производная берется не при постоянном  $\Delta\mu$ , а в правой – при  $\Delta\mu = \text{const}$ , что не одно и то же. Производные в (1.94) равны только в случае независимости  $n^*$  от  $\Delta\mu$ .

Доказательство рассматриваемой теоремы в работе Форда [101] в рамках термодинамики малых систем проводится также с использованием равенства (1.94). При доказательстве теоремы в пространстве других переменных, например в работе Окстоби–Кашчиева [100], таких как объем кластера  $V_f$ , число молекул  $n_f$  в этом объеме и число поверхностных молекул  $n_s$ , вместо принятых ранее (число молекул в кластере  $n$ , пересыщение  $\Delta\mu$  и температура  $T$ ) тоже используется соотношение (1.94), только для производных по другим переменным.

Во второй нуклеационной теореме при определении поверхностной энергии критического зародыша по температурной зависимости энергии его образования [59] используется приближение, аналогичное (1.32), где условие  $T = \text{const}$  заменяется условием  $S = \text{const}$ .

Таким образом, для нахождения характеристик критического зародыша, согласно нуклеационным теоремам, необходимо сделать предположение слабой зависимости  $n^*$  от состояния системы  $n^* \neq n^*(\Delta\mu)$ . Поэтому доказательство теорем не является достаточно строгим, и на данном уровне теорема сводится к замене рассмотрения одного крайнего случая, а именно зависимости свойств зародыша от состояния исходной фазы в классической форме (1.88), другим – полного отсутствия этой зависимости. Это значит, что теоремы не являются общими и стоят в одном ряду с другими приближениями описания процесса нуклеации.

## 1.8. Проблемы классической теории зародышеобразования

Экспериментальные исследования нуклеации начали проводиться около ста лет назад с изобретением в 1897 г. камеры Вильсона [103]. В классической теории [14] учитывается флуктуационный характер процесса обмена веществом между зародышем и окружением. Число молекул в зародыше является функцией состояния системы. Все



другие параметры состояния равны своим средним значениям. В работе [104] рассмотрен вопрос об учете флуктуаций этих дополнительных степеней свободы в кинетике фазового перехода. Значит, автор учитывает те параметры системы, флуктуации которых малы по сравнению с флуктуациями числа частиц в зародыше. В этой же работе показано, что представление о том, что путь определения скорости зародышеобразования через решение одномерного уравнения Фоккера–Планка для плотности вероятности распределения зародышей по размерам обоснован в случае достаточно быстрой релаксации остальных степеней свободы, а их учет и соответственно переход к многомерному уравнению Фоккера–Планка необходим, если это условие нарушается [37, 105–106].

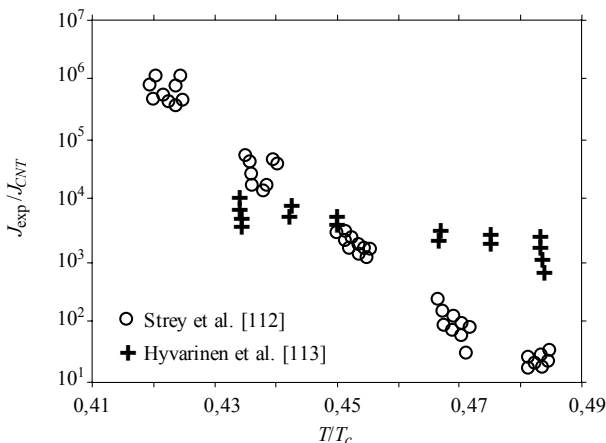
Действительно, величина флуктуационного вклада быстро релаксирующей устойчивой переменной определяется не скоростью ее релаксации, а нелинейностью этой переменной [104]. Автор [104] приходит к выводу, что решившая фундаментальную проблему образования новой фазы классическая теория обладает достаточно высокой степенью завершенности и является образцом идеальной согласованности использованных приближений с минимально необходимыми при этом уровне сложности в математической формулировке задачи. Поэтому возникают сомнения в возможности корректно решить вопрос уточнения классического варианта теории чисто теоретически, оставаясь в рамках макроскопического описания, несмотря на его кажущуюся простоту.

Сравнения различных теорий с экспериментальными результатами были выполнены авторами работ [107, 108], Лушниковым и Сутугиным [36] и позднее Окстоби [78] и другими. Одно время стала популярной разновидность классической теории – самосогласованная теория нуклеации [109–111]. Однако успехи в развитии теории не привели к созданию универсального описания нуклеации, имеющего предсказательную силу. Более того, имеется ряд трудностей для обобщения этой теории на более сложные явления, такие как ион-индуцированная нуклеация, нуклеация в присутствии большого количества газа-носителя и др. Дискуссионным до сегодняшнего дня остается, например, вопрос о влиянии давления газа-носителя на нуклеацию пара. В частности, обнаруженный в последнее время эффект влияния давления газа-носителя на скорость нуклеации обсуждался в работах





[112 – 116]. Несоответствие между теоретическими и экспериментальными результатами может составлять несколько порядков (см. рисунок).



Сравнительное представление экспериментальных данных Strey et al. [112] (expansion chamber) и Hyvarinen et al. [113] (laminar flow chamber), нормированных на теоретические скорости нуклеации  $J_{\text{CNT}}$  для *n*-гексанола от нормированной температуры нуклеации  $T/T_{\text{cr}}$ , где  $T_{\text{cr}}$  – критическая температура образца

Рисунок однозначно иллюстрирует различные температурные тренды экспериментальных результатов по отношению к теоретическим значениям скоростей зародышеобразования, что должно инициировать пересмотр аксиоматических утверждений, принятых в каждом методе измерения кинетических зависимостей скоростей зародышеобразования. Несоответствия делают очевидной необходимость поиска новых идей для развития представлений об аэрозолеобразовании в пересыщенном паре и о совершенствовании методов измерения.

---

---

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

---

---

#### 2.1. Конструктивные особенности поточной диффузионной камеры и оценки скорости зародышеобразования

**Д**ля экспериментального исследования процессов спонтанной нуклеации в газовой среде использовался метод ламинарного осесимметричного потока, разработанный М.П. Анисимовым [117].

Схема генератора аэрозолей (конденсирующего устройства) для исследования спонтанной нуклеации паров в газовой среде представлена на рис. 2.1. Одним из основных элементов генератора аэрозолей является горячий термостат-насытитель, который представляет собой медную трубку 1 с внешним диаметром 38 мм, толщиной стенки 18 мм и длиной 110 мм. Медные детали термостата хромированы. На его внешней поверхности расположен нихромовый проволочный нагреватель 2. Дрейф температуры насыщения газа-носителя исследуемым веществом во всех экспериментах составлял  $0,25 \dots 0,5$  °С/мин, что соответствовало скорости изменения подаваемого напряжения на нагреватель  $0,5 \dots 1$  В/мин. Измерение температуры осуществлялось медно-константановой термопарой 3, нулевой конец которой термостатировался при температуре 40 °С жидкостным ультратермостатом UT-4. Термопара калибровалась в соответствующем интервале температур по показаниям ртутных термометров с точностью 0,1 °С. Температура термостата и ее изменения поддерживались программируемым температурным контроллером (на рисунке не показан).

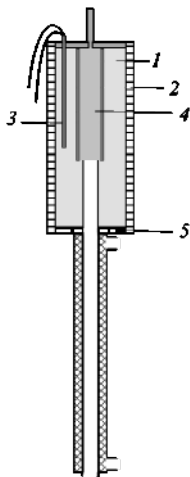


Рис. 2.1. Конденсирующее устройство (пояснения в тексте)

Показания датчика медьконстантановой термопары 3 позволяли управляющей схеме поддерживать температуру термостата с погрешностью не более  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Термостат наполнялся инертным хроматографическим носителем 4 марки ИНЗ-600 (зернение  $0,5\ldots 1\text{ мм}$ ). Носитель удерживался мелкой сеточкой из нержавеющей стали. Носитель, прокаленный в проточной атмосфере газа-носителя, пропитывался 20 вес. % исследуемого вещества. Между горячим и холодным термостатами находится теплоизолятор 5 длиной 8 мм.

Жидкостный термостат позволяет охлаждать стенку конденсора до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что приводило к охлаждению парогазового потока и пересыщению пара. Температура конденсора поддерживалась с помощью криостата МК-70 с точностью  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Известно, что при малых числах Рейнольдса ( $Re$ ) в трубке круглого сечения реализуется устойчивое ламинарное течение. Исследование течений в трубке с острыми кромками показало, что критическое значение числа  $Re_{кр} = 2300$ . При  $Re < Re_{кр}$  турбулентное течение в трубке не может существовать даже при сильных начальных возмущениях [118, 119]. В наших экспериментальных исследованиях число  $Re$  было порядка 100. В работе [120] представлены результаты экспериментальных исследований скорости нуклеации как функции скорости потока в интервале от 5 до  $40\text{ см}^3/\text{с}$  для визуального установления характера течения в системе, изображенной на схеме рис. 2.1. Показано, что при суммарном расходе газа, меньшем  $17\text{ см}^3/\text{с}$ , реализуется чисто ламинарный режим течения в парогазовом потоке.

Получение и измерение параметров аэрозоля в работе производилось на установке, блок-схема которой представлена на рис. 2.2 [121]. Источником газа служит баллон 1 с газом высокой чистоты (содержание основного вещества не менее 99,99 об. %). Инертный газ-носитель поступает через фильтр Петрянова 2, ротаметр РМ-06 3 и регулятор расхода газа 4 в конденсирующее устройство 5, проходит через хроматографический носитель 6 (рис. 2.2) и насыщается парами исследуемого вещества. Распределение скоростей в потоке приобретает параболический характер.



ческий профиль при температуре насыщения (или выше) в части термостата *B*, в которой устанавливается ламинарное течение. Длина этой части трубки составляет 40 мм, диаметр 8 мм. Затем смесь проходит в холодную трубку *C*. Парогазовый поток остывает за счет молекулярной диффузии и теплопроводности, пар переходит в пересыщенное состояние, что приводит к генерации аэрозольных частиц. Объемные расходы приводились к нормальному давлению и температуре 20 °С. Ротаметр позволял регулировать расход газа.

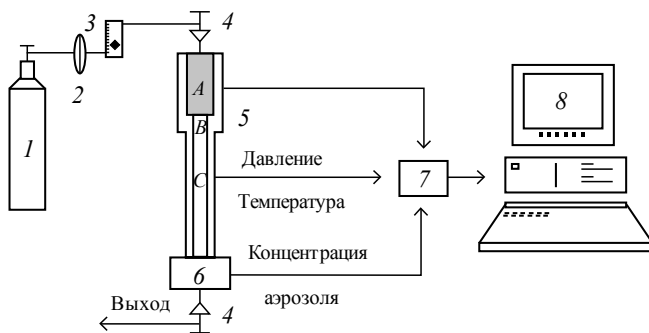


Рис. 2.2. Блок-схема экспериментальной установки:

1 – баллон с инертным газом; 2 – фильтр Петрянова; 3 – ротаметр; 4 – регулятор расхода и давления газа; 5 – аэрозольный генератор; 6 – счетчик аэрозольных частиц; 7 – буферная память; 8 – персональный компьютер

Измерения расхода газового потока производились газосчетчиком ГСБ-400 первого класса точности, с помощью которого измерялся объем истекающего газа. Кроме этого выполнялись контрольные измерения расхода газа по времени истечения данного объема инертного газа секундомером с ценой деления 0,02 с. Объемные расходы измерялись при нормальном давлении и температуре 20 °С. Абсолютная ошибка в измерении расхода газа не превышала 2,0 %. Давление и расход газа регулировались игольчатыми вентилями 4. Концентрация образующегося аэрозоля измерялась фотоэлектрическим счетчиком аэрозольных частиц 6. Счетный объем фотоэлектрического счетчика находился на 1–2 мм ниже среза выходной трубки аэрозольного генератора, что позволило исключить генерацию аэрозоля при охлаждении парогазового



потока в счетчике. Давление газа в конденсирующем устройстве и счетчике аэрозолей было равным и постоянным в одном эксперименте. Информация с датчиков в цифровом виде накапливалась в буферной памяти 7 и передавалась в персональный компьютер 8 для последующей обработки.

В качестве источника света в фотоэлектрическом счетчике использовался гелий-неоновый лазер УНЛЗ-У5. Фотоэлектронный умножитель ФЭУ-114 регистрировал светорассеяние от частиц, попадающих в счетный объем счетчика частиц. Счетный объем образовывался пересечением сфокусированного лазерного пучка и полем зрения оптической системы фотоэлектронного умножителя. Внутренняя поверхность счетчика была покрыта светопоглощающим слоем для подавления остаточной засветки. Счетное устройство имело два входа – для абсолютного и для относительного счета. При низких скоростях нуклеации происходил подсчет всех частиц абсолютным счетчиком. При переходе на высокие концентрации счетное устройство программно переключалось на второй канал, обеспечивающий общепринятый режим счета известной доли частиц. Доля частиц, составляющая в наших экспериментах величину менее 0,01, определялась программно – калибровкой по показаниям абсолютного счетчика.

## **2.2. Расчет тепломассообмена и скоростей зародышеобразования в приближении идеального газа**

Определение активности паров исследуемого вещества в конденсирующем устройстве проводили численным решением системы уравнений Навье–Стокса в приближении идеального газа для ламинарного стационарного осесимметричного парогазового потока. Стационарное движение осесимметричного ламинарного потока вязкого газа представлено системой уравнений Навье–Стокса [121, 122]:

$$P = \rho R_0 T / m; \quad (2.1)$$

$$2\pi \int_0^R r \rho u dr = Q, \quad (2.2)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \eta \frac{\partial u}{\partial r} \right); \quad (2.3)$$

$$\rho u C_p \frac{\partial T}{\partial x} = u \frac{\partial P}{\partial x} + \eta \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (2.4)$$

Здесь  $x$  – координата по оси цилиндрической трубы;  $r$  – координата по радиусу;  $u$  – скорость газа;  $T$  – температура;  $P$  – давление;  $\rho$  – плотность газа;  $\eta$ ,  $\lambda$  – коэффициенты вязкости и температуропроводности газа соответственно;  $C_p$  – теплоемкость газа;  $R_0$  – универсальная газовая постоянная;  $m$  – молекулярная масса газа;  $R$  – радиус трубки;  $Q$  – массовый расход газа.

Уравнения (2.1) – (2.4) имеют следующий физический смысл: (2.1) – уравнение состояния идеального газа; (2.2) – уравнение неразрывности; (2.3) – уравнение движения (закон сохранения импульса); (2.4) – закон сохранения энергии (первое начало термодинамики).

В нашем случае движение газа-носителя в цилиндрической трубе описывалось уравнениями (2.1)–(2.4) с краевыми условиями:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, & \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0, \\ u(R, x) &= 0, \quad T(R, x) = T_c(x), \\ T(r, 0) &= T_0(r), \quad u(r, 0) = u_0(r), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $T_c(x)$  – заданная температура стенки трубы;  $T_0(r)$  – начальный профиль температуры потока при входе в трубку;  $u_0(r)$  – начальный профиль скорости потока при входе в трубку. При решении задачи пренебрегали влиянием малых газовых примесей (пара исследуемого вещества) на плотность, теплоемкость, вязкость и теплопроводность газа-носителя. Поля скоростей и температур газа-носителя рассчитывались численным решением уравнений Навье–Стокса (2.1)–(2.4) с граничными условиями (2.5) методом конечных разностей.

Погрешность решения уравнений (2.1)–(2.4) определялась путем сравнения точного аналитического решения при  $\rho = \text{const}$  с результа-



тами численного счета. В случае  $\rho = \text{const}$  система (2.1)–(2.4) является замкнутой и при  $x \rightarrow \infty$  и  $T_c(x) = T_c = \text{const}$  имеет точное решение:

$$u = \frac{2Q}{R\pi^2\rho} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right); \quad \frac{\partial P(x)}{\partial x} = - \frac{8Q\eta}{\pi\rho R^4}; \quad (2.6)$$

$$P(x) = - \frac{8Q\eta}{\pi\rho R^4} x + P_0; \quad T(r) = T_c = \text{const}.$$

Контрольный пример рассчитывался при следующих значениях параметров:  $R = 0,4$  см;  $\eta = 2,095 \cdot 10^{-4}$  г/(с · см);  $P_0 = 1,013 \cdot 10^6$  дин/см;  $\rho = 0,487 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>;  $Q = 0,0292$  г/с;  $T_0 = 100$  К;  $T_c = 293$  К;  $\lambda = 2,22 \cdot 10^3$  кал/(см · с · град). Рассчитанное значение скорости газа на оси трубы  $u = 23,9$  см/с, точное значение, вычисленное по выражению (2,6),  $u = 23,86$  см/с. Аналогично – для градиента давления  $0,1253$  дин/см<sup>3</sup> и  $0,1250$  дин/см<sup>3</sup>. Из сравнительного анализа точных и приближенных решений уравнений движения газа (2.1)–(2.4) следует, что относительная погрешность расчета не превышала 0,5 %.

Диффузия паров исследуемого вещества в ламинарном стационарном осесимметричном потоке вязкого газа, движущегося в цилиндрической трубе, описывалась уравнением молекулярной диффузии, которое в цилиндрической системе координат записывается в виде

$$\rho u \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (2.7)$$

Это уравнение решалось методом конечных разностей при краевых условиях:

$$C(R, x) = C^0(T_c(x)),$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad C(r, 0) = C^*(r).$$

Здесь  $C(R, x)$  – массовая концентрация пара исследуемого вещества;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $C^0(P, T_c(x))$  – концен-



трация насыщенного пара вещества на стенке трубки (предполагалось, что стенки трубки покрыты слоем исследуемого вещества);  $C^*(r)$  – начальный профиль концентрации пара на входе в трубку. Профиль скорости потока во входном сечении трубы принимался пуазейлевским.

Пусть распределение температур и концентрации пара исследуемого вещества в трубе записывается в виде

$$\tilde{T} = T_0 \left( \frac{r^2 x}{R^3} \right) + T_0, \quad (2.8)$$

$$\tilde{C}_i = C_i^* \left( \frac{r^2 x}{R^3} \right) + C_i^*,$$

тогда

$$\tilde{T}(r, 0) = T_0; \quad \left. \frac{\partial \tilde{T}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \tilde{T}(R, x) = T_0 \frac{x}{R} + T_0; \quad (2.9)$$

$$\tilde{C}_i(r, 0) = C_i^*; \quad \left. \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad \tilde{C}_i(R, x) = C_i^* \frac{x}{R} + C_i^*. \quad (2.10)$$

Подставляя (2.8) в (2.4) и (2.7), получим:

$$\begin{aligned} & \rho u C_p \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} - u \frac{dP}{dx} - \eta \left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial r} \right) = \\ & = \rho u C_p T_0 \frac{r^2}{R^3} + \frac{16\eta Q^2}{\pi^3 R^5 \rho^2} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{8\eta Q}{\pi^2 R^3 \rho} - \frac{4T_0 \lambda x}{R^3}; \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\rho u \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial x} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_i \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial r} \right) = \rho C_i^* u \frac{r^2}{R^3} - \rho \frac{4C_i^* D_i x}{R^3}. \quad (2.12)$$





Выражения (2.8) являются точными решениями уравнений (2.4) и (2.7) с правыми частями уравнений (2.11) и (2.12), а также краевыми условиями (2.9), (2.10) при

$$\begin{aligned} T_i(x) &= T_0 \left( \frac{x}{R} + 1 \right), \\ C_i^0(x) &= C_i^* \left( \frac{x}{R} + 1 \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Для определения погрешности численного решения уравнений (2.4) и (2.7) в программу были добавлены операторы вычисления правых частей уравнений (2.11) и (2.12). Сравнение точного решения уравнения (2.8) с результатами численного счета показало, что относительная погрешность расчета не превышала 0,5 %.

На участке трубы  $B$  (см. рис. 2.1) газ-носитель содержал насыщенный пар исследуемого вещества. Начальные профили температуры газа-носителя и концентрации пара исследуемого вещества принимались постоянными и не зависящими от радиуса. Температура  $T_c$  и концентрация  $C_i$  на стенке участка трубы  $C$  (см. рис. 2.1) задавались постоянными. Изменение температуры стенки от  $T_0$  к  $T_c$  на участке перехода от  $B$  к  $C$  длиной  $2R$  задавалось в виде гладкой функции от  $x$ , аппроксимирующей граничную температуру. Краевые условия при решении задачи задавались в виде

$$\begin{aligned} T(r, 0) &= T_0, \quad 0 \leq r \leq R; \\ C_i(r, 0) &= (kT_0)^{-1} \cdot 10^{a-b/T_0}, \quad 0 \leq r \leq R, \\ u(r, 0) &= \begin{cases} u_0, & 0 \leq r \leq R, \\ 0, & r = R; \end{cases} \\ \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} &= 0; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; \quad u(0, x) = 0; \end{aligned} \quad (2.14)$$



$$T(r, x) = \begin{cases} T_0, & 0 \leq x \leq 8R, \\ T_c + (T_0 - T_c) \cos^2 \left[ \frac{\pi}{4R} (x - 8R) \right], & 8R < x < 10R, \\ T_c, & 10R \leq x \leq 70R; \end{cases}$$

$$C_i(R, x) = C_i^0(T(R, x)) = (1 / kT(R, x)) 10^{a-b/T(R, x)};$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0,$$

здесь  $a$  и  $b$  – константы, определяющие упругость насыщенного пара рабочего вещества.

Активность паров исследуемого вещества  $a(r, x)$  определялась из распределений температуры  $T(r, x)$  и концентрации  $C(r, x)$  через соотношение

$$a(r, x) = \frac{C(r, x)}{C^0(r, x)}, \quad (2.15)$$

где  $C^0(r, x)$  – концентрация насыщенного пара исследуемого вещества при температуре  $T(r, x)$ .

Давление насыщенных паров  $P_0$  [мм рт. ст.] исследуемых веществ рассчитывалось по уравнению Клапейрона  $\lg(P_0) = A - B / T$  [123], где значения коэффициентов для глицерина  $A = 11,27423$ ,  $B = 4480$ . Для 1,2- и 1,3-пропандиолов коэффициенты рассчитывались на основе данных работы [124] и соответственно равны  $A = 9,31808$  и  $9,0547$ ,  $B = 2963,13518$  и  $3008,61373$ .

Коэффициент диффузии  $D$  [см<sup>2</sup>/с] рассчитывался для бинарных газовых систем по эмпирической корреляции Фуллера, Шлеттера и Гиддингса [125]:

$$D_i = \frac{0,0017^{1,75} [(M_1 + M_2)/M_1 M_2]^{1/2}}{P_{tot} [(\sum V)_1^{1/3} + (\sum V)_2^{1/3}]^2}, \quad (2.16)$$



где  $P_{tot}$  – общее давление, выраженное в бар;  $M_1$ ,  $M_2$  – молекулярные массы исследуемого вещества и соответствующего газа-носителя;  $(\Sigma V)_1$ ,  $(\Sigma V)_2$  – молекулярные диффузионные объемы компонентов.

Коэффициенты температуропроводности  $\lambda$  [Дж/(см · с · К)] углекислого газа и гексафторида серы рассчитывались по аппроксимационному уравнению, полученному нами на основе данных работы [126]:

$$l = T^{1,75}(P^k + l) + (P^2m + Pn + f), \quad (2.17)$$

где  $P_{tot}$  выражено в физических атмосферах. Коэффициенты для расчета теплопроводности газов приведены в таблице.

Газ	$k$	$l$	$m$	$n$	$f$
SF <sub>6</sub>	$-1,345 \cdot 10^{-8}$	$5,465 \cdot 10^{-7}$	0	$4,605 \cdot 10^{-4}$	$9,131 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$-4,41995 \cdot 10^{-9}$	$5,7498 \cdot 10^{-7}$	$9,5477 \cdot 10^{-7}$	$1,5510 \cdot 10^{-4}$	$4,0693 \cdot 10^{-3}$

Молярные теплоемкости для SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> соответственно равны 97,5 и 37,11 [Дж/(моль · К)] [127].

Коэффициент динамической вязкости выражается в виде [128]

$$\eta = \frac{1}{\pi d^2} \left( \frac{kTm}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2.18)$$

здесь  $d$  – диаметр молекулы.

Для нахождения активности паров 1,2- и 1,3-пропандиолов в конденсирующем устройстве использовалась программа, примененная в работе [129]. При решении уравнений тепломассообмена (течение смеси рассматривается как стационарное и осесимметричное) иногда необходимо было учитывать присутствие паров исследуемых веществ, так как давление насыщенных паров сравнимо с атмосферным. Смесь газов (газ-носитель и пар исследуемого вещества) рассматривалась как бинарная.

Коэффициент термодиффузии для бинарных систем рассчитывался на основе потенциала Леннарда–Джонса. Параметры потенциала Леннарда–Джонса для компонентов бинарных систем определялись через соотношения [125]



$$\sigma_i \left( \frac{P_{cr}}{T_{cr}} \right)^{1/3} = 2,351 - 0,0874\omega_i, \quad (2.19)$$

$$\frac{\varepsilon_i}{kT_{cr}} = 0,7915 + 0,1693\omega_i, \quad (2.20)$$

где  $\omega_i$  – фактор ацентричности  $i$ -го компонента;  $\sigma_i$  – параметр потенциала Леннарда–Джонса  $i$ -го компонента, Å;  $P_{cr}$  – критическое давление, атм;  $T_{cr}$  – критическая температура, К;  $\varepsilon_i$  – параметр потенциала Леннарда–Джонса  $i$ -го компонента, эрг;  $k$  – постоянная Больцмана.

Зависимости коэффициентов тепло- и массопереноса от концентрации пара в смеси учитывались через безразмерные параметры Рейнольдса, Шмидта и Прандтля.

Примеры решения для  $T(x, r)$ ,  $a(r, x)$  показаны на рис. 2.3 и 2.4 соответственно. Первые работы по определению скорости нуклеации в поточных диффузионных камерах появились в 1978 г. [117]. Для определения средней скорости зародышеобразования по нуклеационному объему было использовано следующее выражение:  $J = N/t$ , где за нуклеационный объем принимался физический объем, в котором генерируется 90 % аэрозоля. Здесь  $J$  [см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>] – расчетная скорость нуклеации;  $N$  [см<sup>-3</sup>] – экспериментально найденная концентрация аэрозоля;  $t$  [с] – время пребывания в нуклеационном объеме 1 см<sup>3</sup> парогазовой смеси.

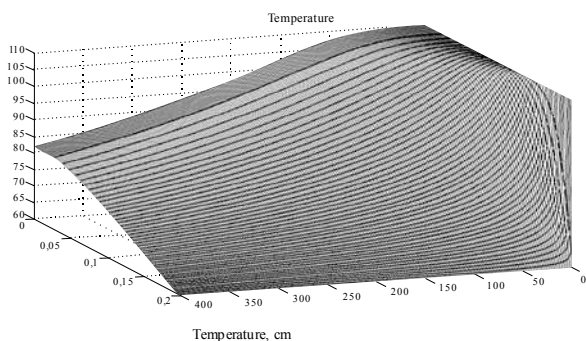


Рис. 2.3. Распределение температур  $T(x, r)$  в конденсирующем устройстве:

$x$  – координата по оси;  $r$  – координата по радиусу трубки

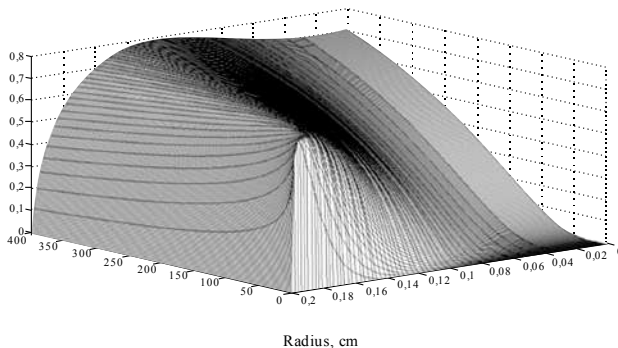


Рис. 2.4. Распределение пересыщений пара  $\lg S(x, r)$

## 2.3. Расчет скорости зародышеобразования в камере

Этот метод определения скорости образования аэрозольных частиц обладает не очень высокой точностью и на данное время при исследовании кинетики зародышеобразования в поточных камерах почти не используется.

В настоящей работе использовался алгоритм расчета максимальной скорости аэрозолеобразования, предложенный Вагнером и Анисимовым в работе [130]. Для определения скорости образования аэрозольных частиц по этой методике необходимо использование выражения для оценки теоретической скорости нуклеации.

Теоретическая скорость зародышеобразования была получена на основе классической теории нуклеации. Отношение максимума теоретической скорости нуклеации  $J_{\text{theor}}^{\max}$  к расчетному числу аэрозольных частиц ( $N_{\text{theor}} = \int J_{\text{theor}} dv$ ), производимых аэрозольным генератором в единицу времени, примерно равно соответствующему значению экспериментальных величин, т. е.

$$\frac{J_{\text{theor}}^{\max}}{\int J_{\text{theor}} dv} \cong \frac{J_{\text{exp}}^{\max}}{N_{\text{exp}}}. \quad (2.21)$$

Неточность равенства связана с недостатками теории. Однако использование теоретических величин дает величину отношения с не-



большой погрешностью, поскольку недостаточно определенные коэффициенты теоретического выражения для скорости нуклеации практически точно сокращаются. Отсюда легко получить выражение для максимума скорости нуклеации:

$$J_{\text{exp}}^{\text{max}} = \frac{N_{\text{exp}} J_{\text{theor}}^{\text{max}}}{\int J_{\text{theor}} dv}, \quad (2.22)$$

где  $N_{\text{exp}}$ ,  $\int J_{\text{theor}} dv$  – экспериментальное и теоретическое число частиц, произведенных генератором аэрозолей в единицу времени;  $J_{\text{theor}}^{\text{max}}$  – теоретическая скорость нуклеации в зоне наиболее интенсивного зародышеобразования. При соблюдении подобия в распределении концентраций пара и температур (это в эксперименте выполняется) отсутствие зависимости значения максимальной скорости нуклеации от расхода газа является очевидным, что снижает требования к точности измерения расхода газа. Варьирование использованных в расчетах теорий нуклеации приводит к незначительным изменениям в величине эмпирических скоростей нуклеации. Достаточно очевидно, что разработка алгоритма измерения скоростей зародышеобразования, не зависящего от теории нуклеации, является актуальной проблемой современности.

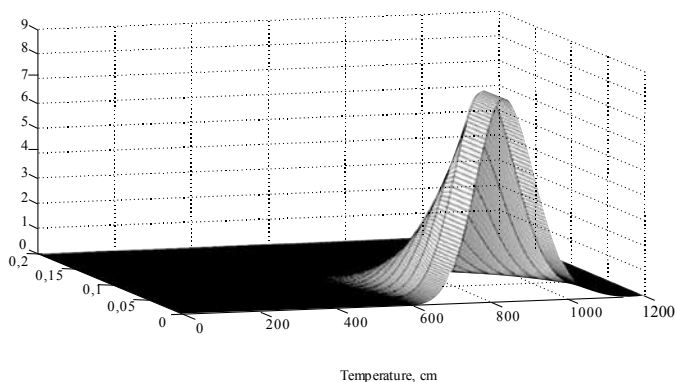


Рис. 2.5. Распределение скоростей нуклеации  $J(x, r)$

Максимальная скорость аэрозолеобразования  $J_{\text{theor}}^{\text{max}}$  в конденсирующем устройстве рассчитывалась при решении задачи тепломассо-



обмена из распределения температуры и концентрации пара в генераторе аэрозолей. Модельный пример распределения скоростей генерации частиц  $J$  [см<sup>-3</sup>/с] в конденсирующем устройстве показан на рис. 2.5 ( $x$ ,  $r$  – координата по оси и радиусу трубки соответственно).

## 2.4. Оценки точности эмпирических данных

При определении погрешности скорости нуклеации можно использовать выражение  $J = N_{\text{exp}}/V_n$ , здесь  $N_{\text{exp}}$  – количество аэрозольных частиц, образующихся в единицу времени в объеме  $V_n$ .

Погрешность расчета средней величины скорости нуклеации определяется систематической и случайной ошибкой измерения количества образующихся аэрозольных частиц и неточности приближенного расчета объема зародышеобразования:

$$\Delta J = \frac{\Delta N_{\text{exp}}}{V_n} + \frac{N_{\text{exp}} \Delta V_n}{V_n^2}, \quad (2.23)$$

где  $DN_{\text{exp}}$  и  $DV_n$  – относительные ошибки определения числа частиц, образующихся в единицу времени, и объема зоны максимального зародышеобразования.

Относительная ошибка определения концентрации образующегося аэрозоля составляла не более 8 %. Ошибка складывается из случайной ошибки, обусловленной стохастичностью процесса нуклеации, а также погрешностью счета частиц аэрозольным счетчиком. Случайная ошибка определялась путем осреднения измеренных концентраций образующихся аэрозольных частиц из опытов, проведенных в разное время.

Погрешность определения объема нуклеации складывается из погрешности расчета полей активностей и температур:

$$\Delta V_n = \Delta a \left( \frac{\partial V_n}{\partial a} \right)_T + \Delta T \left( \frac{\partial V_n}{\partial T} \right)_a, \quad (2.24)$$

здесь  $\Delta a$ ,  $\Delta T$  определяются систематической и случайной ошибкой измерения температуры, давления и расчета теплофизических констант, а также ошибкой, возникающей при численном решении задачи тепломассообмена:



$$\begin{aligned}\Delta a = & \Delta D_i \left( \frac{\partial a}{\partial D_i} \right)_{T_c, P, \lambda, \eta} + \Delta \eta \left( \frac{\partial a}{\partial \eta} \right)_{T_c, P, \lambda, D_i} + \\ & + \Delta \lambda \left( \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right)_{T_c, P, \eta, D_i} + \Delta P \left( \frac{\partial a}{\partial P} \right)_{T_c, \lambda, \eta, D_i} + \\ & + \Delta T_c \left( \frac{\partial a}{\partial T_c} \right)_{P, \lambda, \eta, D_i} + \Delta a_p;\end{aligned}\quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}\Delta T = & \Delta D_i \left( \frac{\partial T}{\partial D_i} \right)_{T_c, P, \lambda, \eta} + \Delta \eta \left( \frac{\partial T}{\partial \eta} \right)_{T_c, P, \lambda, D_i} + \\ & + \Delta \lambda \left( \frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_{T_c, P, \eta, D_i} + \Delta P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{T_c, \lambda, \eta, D_i} + \\ & + \Delta T_c \left( \frac{\partial T}{\partial T_c} \right)_{P, \lambda, \eta, D_i} + \Delta T_p,\end{aligned}\quad (2.26)$$

где  $\Delta a_p$ ,  $\Delta T_p$  – абсолютная ошибка определения  $a$  и  $T$  при численном решении задачи тепломассообмена соответственно, которая, как уже ранее отмечалось, составляла не более 0,5 %.

Погрешности  $\Delta D_i$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\Delta \eta$  определялись точностью значений  $D_i$ ,  $\lambda$ ,  $\eta$ , приведенных в [125], и составляли величину порядка одного процента. Относительная погрешность измерения температуры и давления в эксперименте составляла не более 2 %. Значения производных  $a$  и  $T$  от  $D_i$ ,  $\lambda$ ,  $\eta$ ,  $P$ ,  $T_c$  определялись численным дифференцированием.

Суммарная относительная погрешность определения активности пара  $a$  и температуры нуклеации  $T$  составляла 5...8 % и в значительной степени обуславливалась неточностью определения теплофизических констант, т. е. практически сводилась к систематической ошибке.





Абсолютные значения  $\left(\frac{\partial V_n}{\partial a}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial V_n}{\partial T}\right)_a$  определялись по экспериментальным зависимостям  $J$  от  $a$  и  $T$ :

$$\left(\frac{\partial V_n}{\partial a}\right)_T = \frac{V_n^2}{N_{\text{exp}}} \left(\frac{\partial J}{\partial a}\right)_T; \quad (2.27)$$

$$\left(\frac{\partial V_n}{\partial T}\right)_a = \frac{V_n^2}{N_{\text{exp}}} \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_a. \quad (2.28)$$

Общая суммарная относительная ошибка при определении объема нуклеации составляла не более 40 %.

Суммарная относительная погрешность определения скорости нуклеации  $J$  составила величину порядка 25 %. Используя значения  $\Delta V_n$ ,  $\Delta N_{\text{exp}}$ , можно определить, что скорость нуклеации в экспериментах определялась с точностью не хуже  $\pm 0,5$  десятичного порядка.

---

---

## ГЛАВА 3

# СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ\*

---

---

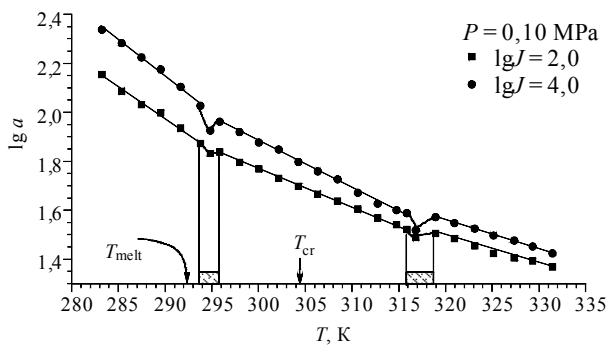
### 3.1. Исследование бинарной нуклеации паров глицерина, 1,2-пропандиола и 1,3-пропандиола в атмосфере диоксида углерода

**Д**ля исследования процессов изотермической нуклеации в парогазовых системах при различных давлениях газа-носителя использовалась экспериментальная установка, принципиальная схема которой и схема конденсационного устройства представлены на рис. 2.1 и 2.2 соответственно. В экспериментах измерялась зависимость концентрации образующегося аэрозоля от температуры насыщения газа-носителя исследуемым веществом при различных температурах холодного термостата и давлениях газа-носителя. Скорость нуклеации от активности паров исследуемых веществ и температуры нуклеации пересчитывалась на основании подходов, изложенных в гл. 2 и экспериментальных данных.

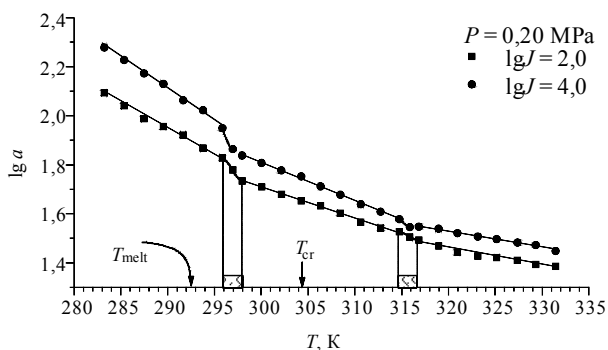
Состояние теории и эксперимента по нуклеации в критической области достаточно подробно рассмотрено в работе МакГроу [131]. Необходимо отметить, что систематических исследований кинетики образования новой фазы в окрестности критической линии бинарных систем не проводилось.

Исследования влияния параметров критической линии и линии плавления на нуклеацию в системе глицерин–диоксид углерода проводились при 26 различных температурах (в интервале от 283,25 К до 331,45 К), включая точку плавления глицерина и критическую точку диоксида углерода, во всем диапазоне исследуемых давлений диоксида углерода [132–134].

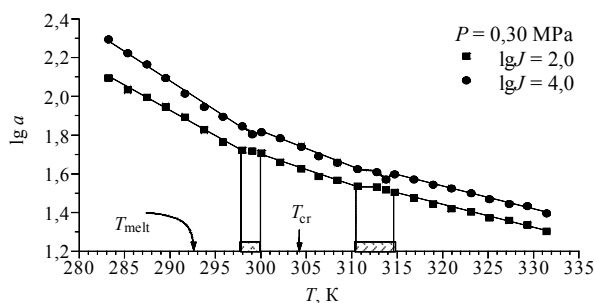
Экспериментальные зависимости скорости нуклеации  $J$  от активности  $a$  паров глицерина представлены в работе [134] в двойных логарифмических координатах при давлениях газа-носителя  $P = 0,10 \dots 0,30$  МПа. На рис. 3.1, *а, б, в* представлены зависимости активности паров глицерина  $\lg a$  от температуры зародышеобразования  $T$  при постоянных значениях скорости нуклеации ( $\lg J = 2,0$  и  $\lg J = 4,0$ ) при общем давлении в системе  $P = 0,10; 0,20; 0,30$  МПа. Из рис. 3.1 видно, что температурный ход логарифма активности  $\lg a$  претерпевает два излома, которые не совпадают с температурами плавления глицерина и критической температурой диоксида углерода. Температурный интервал плавления с увеличением общего давления в системе сдвигается в область более высоких температур (при давлении в системе  $P = 0,10$  МПа – 293,75...295,85 К; при давлении  $P = 0,20$  МПа – 293,75...297,95 К; при  $P = 0,30$  МПа – 297,95...300,05 К), удаляясь от температуры плавления чистого глицерина. Температурный интервал фазового перехода, связанного с критической линией бинарной системы, с увеличением давления в системе сдвигается к критической температуре  $\text{CO}_2$ , т. е. в область более низких температур (при  $P = 0,10$  МПа – 315,85... 318,95 К; при  $P = 0,20$  МПа – 314,75...316,85 К и при  $P = 0,30$  МПа – 310,65...314,75 К). В окрестности линии плавления подобное поведение активности паров исследуемого вещества было установлено нами ранее для других систем [121, 135–137]. Анализ изменения температур переходов с позиции теории бинарных растворов позволяет связать найденные фазовые переходы с линией плавления и критической линией бинарной системы глицерин–диоксид углерода. При изучении влияния критической линии бинарных систем на нуклеацию в системе 1,2-пропандиол–диоксид углерода исследования проводились при 15 различных температурах и в системе 1,3-пропандиол–диоксид углерода при 16 температурах во всем диапазоне достижимых в эксперименте давлений диоксида углерода [138, 139]. Экспериментальные результаты зависимости скорости нуклеации  $J$  от активности  $a$  паров 1,2-пропандиола и 1,3-пропандиола при давлениях диоксида углерода в системе  $P = 0,10 \dots 0,30$  МПа представлены на рис. 3.2, 3.3 (полные данные опубликованы в работе [143]). На рис. 3.2, *а, б, в* и рис. 3.3, *а, б, в* показан ход логарифма активности  $\lg a$  от температуры нуклеации  $T$  при двух сечениях скоростей нуклеации ( $\lg J = 5,0$  и  $\lg J = 6,5$ ) для различных давлений в системах. Видно, что для всех



a



б



в

Рис. 3.1. Зависимость активности паров глицерина от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода при различных давлениях в системе [134]

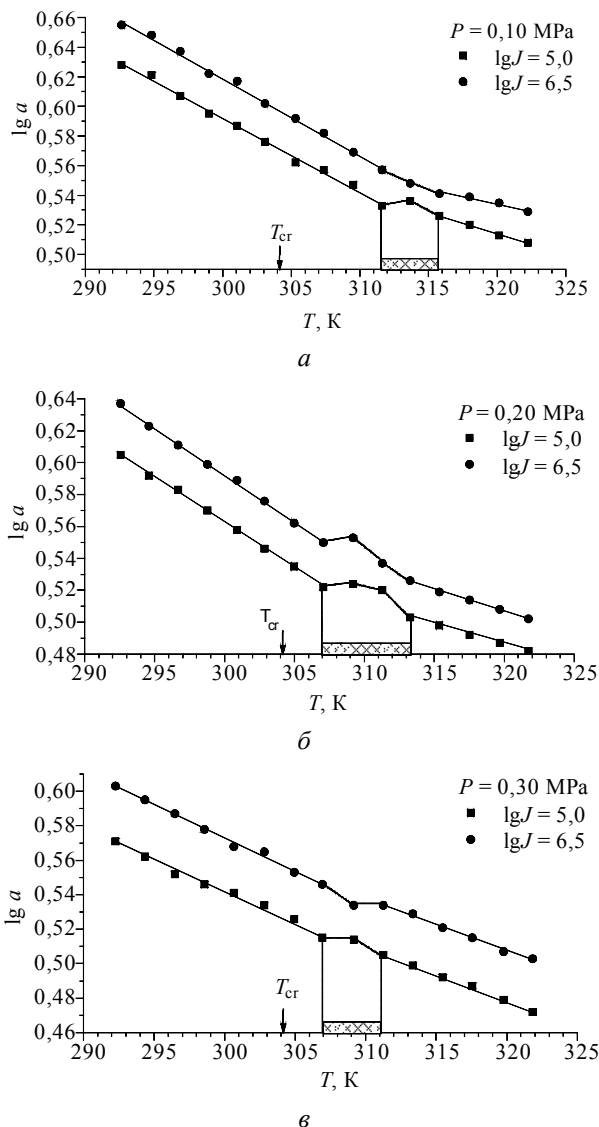
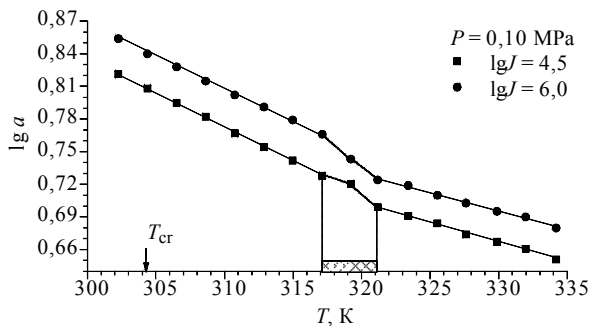
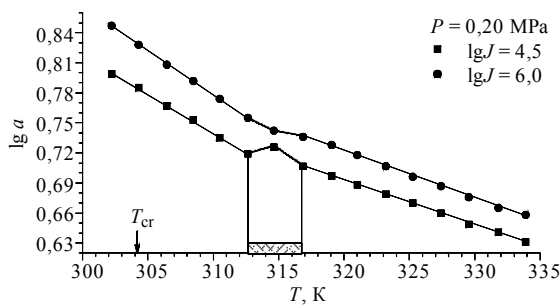


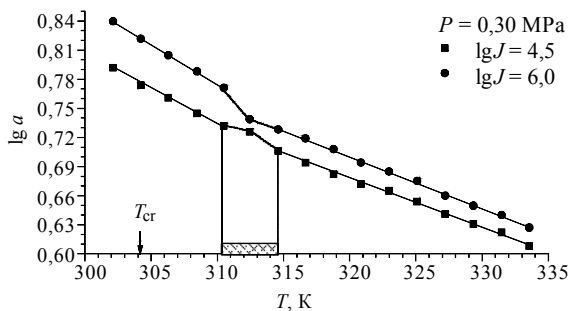
Рис. 3.2. Зависимость активности паров 1,2-пропандиола от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода при различных давлениях в системе



a



б



в

Рис. 3.3. Зависимость активности паров 1,3-пропандиола от температуры нуклеации при фиксированных скоростях нуклеации в атмосфере диоксида углерода при различных давлениях в системе [143]



сечений и давлений имеется немонотонность логарифма активности от температуры нуклеации как в случае нуклеации паров 1,2-пропандиола, так и при нуклеации 1,3-пропандиола. С ростом температуры значения логарифма активности  $\lg a$  монотонно падают, далее возникает разрывное поведение функции  $\lg a(T)$ , которое является следствием ранее неизвестных фазовых переходов первого рода в окрестности критических условий бинарных систем. Дальнейший рост температуры нуклеации приводит опять к регулярному монотонному ходу  $\lg a(T)$ . Температуры точек разрыва логарифма активности паров с увеличением давления в системах уменьшаются, т. е. температурные интервалы фазового перехода, связанного с критической линией бинарных систем, сдвигаются с увеличением давления систем к критической температуре диоксида углерода и для 1,2-пропандиола (при  $P = 0,10$  МПа – 311,60...315,80 К; при  $P = 0,20$  МПа – 307,06... 313,26 К; при  $P = 0,30$  МПа – 306,94...311,23 К); для 1,3-пропандиола ( $P = 0,10$  МПа – 317,14...321,19К; при  $P = 0,20$  МПа – 312,64...316,86 К; при  $P = 0,30$  МПа – 310,5...314,6 К).

Температурный тренд фазовых переходов, выраженный наличием области перегиба в окрестности критической линии бинарных парогазовых систем, свидетельствует о влиянии газа-носителя на процесс нуклеации и служит достаточно убедительным подтверждением влияния критических условий на процесс аэрозолеобразования. Результаты качественно верно согласуются с полуэмпирическими оценками критических параметров исследуемых систем.

### 3.2. Соответствие теории нуклеации эксперименту

Соответствие между экспериментально измеренными значениями скоростей нуклеации в пересыщенном паре и предсказаниями современных теорий существует только для ограниченного числа эмпирических данных [1]. В настоящее время теоретически можно получить лишь наклоны, близкие к экспериментальным изотермам скоростей нуклеации, но, как правило, температурный тренд теоретических и эмпирических результатов различен. В последнее время для согласования теории и эксперимента вводятся линейные поправки в теоретическое выражение для частот зародышеобразования [142]. Такие поправки делают теорию параметрической по своей сути и не гарантируют соот-



ветствия действительности за пределами эмпирических данных, по которым выполнялась нормировка. Отметим, что популярные в настоящее время линейные поправки к скорости нуклеации не проверены в достаточно широком (более 100 градусов) интервале температур нуклеации и полностью отсутствуют для достижимого в настоящее время интервала давлений. 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. Однако это далеко от действительности. В настоящее время осуществляются только первые попытки учета влияния общего давления и свойств индивидуального вида газа-носителя на скорость нуклеации. Учет этих эффектов дает некоторую надежду на успешное решение задачи согласования эмпирических и теоретических результатов по скоростям зародышеобразования [1].

Для достижения согласия теории и эксперимента необходимо преодолеть ряд проблем фундаментального характера, не имеющих решения до настоящего времени. В самом деле, очевидно, что нулевым пределом для скоростей нуклеации являются линии межфазных равновесий на соответствующих диаграммах. Другими словами, поверхности скоростей образования зародышей новых фаз поднимаются из линий равновесия фаз. Отсюда легко понять, что успех создания теории нуклеации определенно зависит от успехов в построении теории равновесия фаз из первых принципов. Предсказание (построение) количественных диаграмм фазовых равновесий из первых принципов остается до настоящего времени нерешенной 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 адекватной 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 перемасштабированием к одной универсальной для данных систем диаграмме фазовых равновесий. Однако это условие





является необходимым, но с большой вероятностью не является достаточным. Остается, например, вопрос о существовании универсального выражения для скоростей зародышеобразования в рамках отдельных систем с приводимыми диаграммами, точнее, остается вопрос 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 пересмотр допущений для теоретических построений. Однако в настоящее время существуют только предпосылки для такого анализа. Создание полного набора аксиоматических утверждений, достаточных для построения замкнутой теории нуклеации, будет оставаться актуальным на достаточно долгую перспективу.

В настоящей работе рассмотрена адекватность отдельных аксиоматических утверждений, используемых до сегодняшнего дня при создании новых версий теории нуклеации и интерпретации экспериментальных данных. Очевидно, что критическое обновление этих утверждений позволит облегчить теоретическое описание кинетики зародышеобразования. Обсуждаются также утверждения, которые следует признать устаревшими, показаны новые подходы для создания адекватного сегодняшнему времени теоретического описания кинетики генерации зародышей новой фазы и сформулированы требования к современным экспериментам по нуклеации.

### **3.3. Фазовые состояния критических зародышей**

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. Недостаточная чувствительность обычно связана с ограниченной возможностью получить статистически необходимый объем эмпирических данных



по скорости нуклеации, поскольку в большинстве случаев сегодня измеряется несколько десятков эмперических значений скорости при необходимом объеме в несколько сотен.

Приведем коротко обоснование для таких измерений. Разность химических потенциалов исходной и новой фаз  $\Delta\mu$  входит в выражение для скорости нуклеации. Туда же входит вклад  $f$  от возникновения границы раздела между конденсатом и паром. Результирующее выражение для изменения свободной энергии системы  $\Delta G^*$  при возникновении критического зародыша новой фазы имеет вид

$$\Delta G^* = -\Delta\mu n + f,$$

где  $n$  – число молекул, перешедших из пересыщенного пара, имеющего химпотенциал  $\mu_v$  в конденсированную фазу с химпотенциалом  $\mu_l$ , а  $\Delta\mu = \mu_v - \mu_l$ . Термодинамический потенциал пересыщенного пара является гладкой функцией с непрерывной первой и второй производными по температуре  $T$ . Разрыв первой производной возникает при фазовом переходе первого рода в конденсате, например, плавлении. В этом случае свободная энергия возникновения критического зародыша конденсата  $\Delta G^*$  имеет разрыв первой производной, и соответственно поверхность скоростей образования зародышей конденсата должна терять свою монотонность в области фазового перехода в конденсированной фазе. Очевидно, что регистрация нарушений монотонности поверхности скоростей нуклеации дает возможность эмпирически идентифицировать изменение фазового состояния в критических зародышах конденсата. Противоположные знаки объемного и поверхностного слагаемых свободной энергии критического зародыша могут привести к ситуации, когда разрывы первых производных от этих слагаемых могут оказаться равными по абсолютным значениям, и производная  $d\Delta G^*/dT$  будет непрерывной в одном из направлений. Попадания в единственную точку, где разрывы производных компенсируются, можно избежать при измерениях производной на двух уровнях поверхности скоростей нуклеации или в двух направлениях для выбранной точки на поверхности скоростей.

В эксперименте может быть обнаружен не сам фазовый переход в критическом зародыше, а только смена фазового состояния в ансамбле критических кластеров. Условия зарождения различных фаз перекрываются из-за возникновения метастабильных состояний каждой фазы

конденсата, поэтому возникает некоторый интервал параметров, где поверхность скоростей будет иметь нерегулярный характер вследствие конкуренции в возникновении обеих фаз конденсата.

На рис. 3.4 представлены изотермы скоростей нуклеации 1,3-пропандиола в атмосфере шестифтористой серы ( $\text{SF}_6$ ) [143]. Изотермы, для изоскоростей зародышеобразования от активности паров глицерина при общем давлении 0,30 МПа, следующие через интервал 2...3 градуса, явно распадаются на две серии относительно изотермы с температурой нуклеации 334,2 К, которая проходит через разрыв монотонности поверхности скоростей нуклеации.

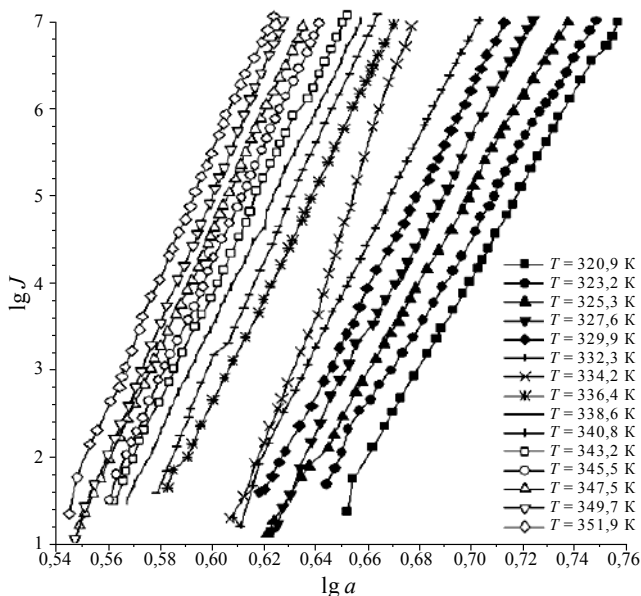


Рис. 3.4. Скорости нуклеации ( $J$ ,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) 1,3-пропандиола в шестифтористой сере от активности паров  $a$  при общем давлении  $P = 0,30$  МПа [143]

Подобная топология наблюдается для системы глицерин–двуокись углерода (эмпирические данные приведены в приложении). На рис. 3.5 представлены экспериментальные зависимости активности паров глицерина от температуры нуклеации [92 и др.]. Стрелками показаны



температура плавления глицерина  $T_{\text{melt}}$  и критическая температура двуокиси углерода  $T_{\text{cr}}$ .

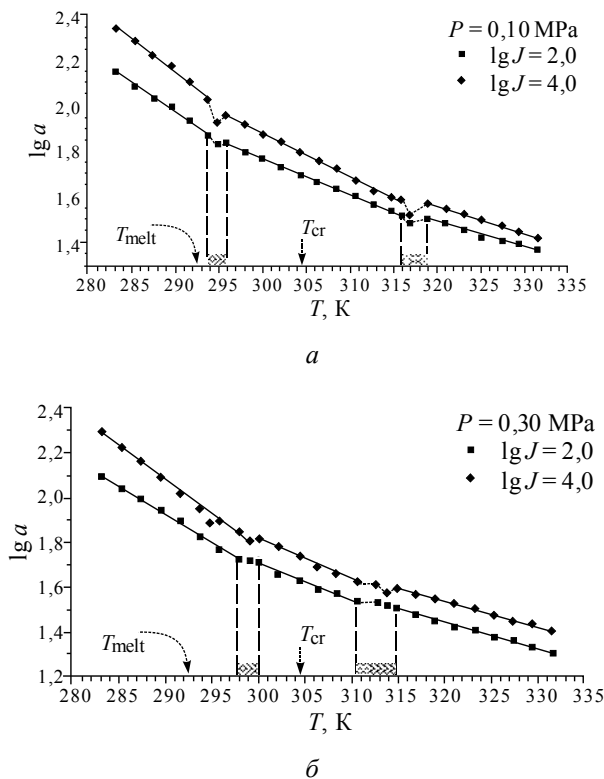


Рис. 3.5. Области двух фазовых переходов в критических зародышах конденсата (заштриховано)

По два сечения поверхностей скорости нуклеации приведены для двух давлений в системе. На рис. 3.5 видны два разрыва монотонности поверхности скоростей нуклеации. Отчетливый встречный сдвиг температур фазовых переходов в зависимости от давления иллюстрирует эффект давления газа-носителя. Отметим, что температурный сдвиг превышает погрешность в вычислении температуры зародышеобразования. Легко понять, что ошибка в вычислениях температуры нуклеации должна быть одного знака и должна сдвигать температуры пере-



ходов в одну сторону, а в эксперименте мы получаем встречный дрейф температуры.

Отсюда следует, что эту парогазовую систему нужно рассматривать в бинарном приближении, т. е. газ, в данном случае двуокись углерода, нужно рассматривать в качестве второго компонента в нуклеирующей системе.

Следует обратить внимание на то, что при обычно используемом шаге в температуре нуклеации  $5^{\circ}\text{C}$  и более особенность на поверхности скоростей может быть потеряна или исключена из серии по причине «ошибочного» выпадения одной изотермы скорости из общего температурного хода. Измерение меньше пяти-шести точек на десятичный порядок в скорости нуклеации также может привести к необоснованному желанию исключить одну-две точки, «выпадающих по неизвестной причине».

Несоблюдение рекомендаций, указанных выше, неизбежно приведет к потере данных о физическом эффекте и объективно снизит достоверность выводов исследования. Нахождение изменения фазовых состояний в критических зародышах упрощается технически при измерении изобарической скорости нуклеации. Наиболее надежным путем детектирования смены фазовых состояний зародышей может быть сканирование системы при постоянном парциальном давлении пара и достаточно медленном дрейфе температуры нуклеации [92, 134]. Интервал детектируемых скоростей нуклеации непрерывно расширяется, что позволяет надеяться на большее распространение изобарических измерений, для которых существенно иметь широкий интервал измеряемых скоростей. Очевидно, что первых работ, например [5, 134, 143–145, 153 и др.], по определению фазовых переходов в конденсированной фазе по особенностям топологии поверхности скоростей нуклеации еще далеко недостаточно для детального понимания явления. Отметим, что визуальный анализ экспериментальных данных может не позволить обнаружить сингулярность на поверхности скоростей нуклеации.

Случайные ошибки являются неизбежными спутниками даже для очень точных измерений [145]. Общеизвестно, что наблюдение дифференциальных характеристик увеличивает чувствительность анализа данных. Для таких исследований можно применять общеизвестное условие непрерывности и монотонности функции. Для поверхности,



которая отображает функцию двух переменных  $F(x_1, x_2)$ , при  $F(x_1, x_2) = \text{const}$  это условие имеет вид

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

Данное уравнение может быть преобразовано к виду

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

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  $n$  переменных, т. е. для  $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , критерий может быть представлен в матричном виде [145].

На рис. 3.6 приведены значения критерия  $A$  для бинарной системы  $n$ -пентанол–вода по данным работы [145]. В этой работе среднее значение критерия  $\langle A \rangle$  равно 0,01

при среднеквадратичном отклонении экспериментальных значений, равном 0,06. При составе смеси  $X \approx 0,5$  наблюдаются большие (более утроенной величины дисперсии) отклонения от нулевого значения  $A$ . Отклонения являются свидетельством немонотонности поверхности скоростей нуклеации в системе с ограниченной растворимостью компонентов в конденсированном состоянии. Эта сингулярность была упущена авторами

работы [147], где экспериментальные значения изоскорости нуклеации ошибочно аппроксимированы гладкой кривой. На рис. 3.6 видно, что критерий  $A$  имеет значительные положительные и отрицательные отклонения от нулевого значения, что свидетельствует о нарушении монотонности и непрерывности поверхности скоростей зародышеобразования.

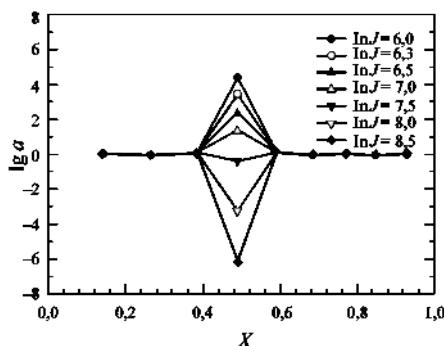


Рис. 3.6. Значения критерия  $A$  для бинарной системы  $n$ -пентанол–вода по данным работы [145]

Очевидно, что при некотором постоянном значении скорости нуклеации критерий может иметь локальное нулевое значение.

Следует подчеркнуть, что предложенный в работе [145] 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 измерительных систем, определяющих эффект общего давления в нуклеирующей среде**

Для экспериментальных устройств, предназначенных измерять скорость нуклеации, до настоящего времени не существует образцовой системы для поверочных тестов. Выбор парогазовой смеси, перспективной для тестирования измерительных схем, предназначенных для эмпирического определения 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) [146]. В качестве тестовой системы была выбрана смесь *n*-пентанол-гелий. Но существующих в научной литературе измерений было недостаточно для обоснования применения смеси *n*-пентанол-гелий в качестве поверочной системы, поэтому в нескольких лабораториях мира (в том числе и в нашей) были проведены измерения скоростей нуклеации *n*-пентанола в гелии. Образец *n*-пентанола из одной закупки, сделанной в Германии [5], был использован для измерений во всех группах. Суммарные результаты измерений были аппроксимированы нами классической формулой с линейной поправкой на общее давление в нуклеирующей системе [5]. Полученная эмпирическая зависимость для скоростей зародышеобразования 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 различными авторами с использованием различных измерительных систем для широкого спектра условий нуклеации. Отметим, что эффект общего давления на скорость нуклеации и собственно эффекты от присутствия в системе газа пока



еще не признаются отдельными исследователями, например, авторами работ [142, 146, 147 и др.]. Но эффект точно установлен в нескольких независимых группах ученых, например [143–145, 149 и др.]. Большинство исследователей уже не сомневаются, что газ-носитель должен рассматриваться в качестве второго компонента, оказывающего влияние на скорость нуклеации.

В работе [134] была измерена скорость нуклеация паров глицерина в атмосфере углекислого газа. Два фазовых перехода в критических зародышах конденсата были использованы в качестве маркеров (см. рис. 3.1). Встречный тренд температур фазовых переходов свидетельствует о том, что неизбежная погрешность экспериментального определения температур в системе была в этих исследованиях существенно меньше эффекта от общего давления, создаваемого вторым компонентом – углекислым газом. Данный результат является прямым доказательством влияния газа на скорость нуклеации в системе. Отсюда следует, что скорость нуклеации, например паров воды в стратосфере, должна существенно отличаться от таковой при атмосферном давлении для одинаковых значений парциального давления паров воды и идентичных температурах нуклеации.

Шарафуддинов и др. [149] в импульсной сверхзвуковой струе зарегистрировали присутствие аргона и силана в критических зародышах конденсата, 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 объясняет зависимость скорости нуклеации от концентрации (парциального давления) газа, как это должно следовать из представлений о нуклеации бинарной смеси. Следовательно, роль газа при нуклеации в парогазовых системах не сводится к единственной роли термостатирующей среды. Очевидно, что сейчас следует критически рассматривать выводы, сделанные на базе старых аксиоматических утверждений.

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





### 3.4. Предпосылки многоканальной нуклеации

Очевидно, 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 [150, 151].

Из идеи полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммами фазовых равновесий, очевидно, следует существование двух поверхностей скорости нуклеации в окрестности тройной точки [150, 151]. Действительно, 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. Понятно, что тройная точка никак не выделена в термодинамическом смысле и представляет собой лишь пересечение линий бинарного равновесия фаз (в однокомпонентном случае) и точку в  $PT$ -координатах, соответствующую условиям одновременного сосуществования трех фаз. Логично предположить, что равновесие пар–кристалл также может быть продолжено за тройную точку вверх по температуре, где реализуется неустойчивое равновесие пара с перегретым кристаллом. Из линий равновесия фаз (включая неустойчивые равновесия) поднимаются поверхности скоростей нуклеации [144]. Две линии равновесий порождают две поверхности скоростей нуклеации, т. е. поверхность скоростей нуклеации в окрестности тройной точки двухслойна. Отметим, что поверхность скоростей нуклеации двухслойна и в достаточно далекой (порядка 50...100 °C [75]) окрестности тройной точки. Из наклона каждой поверхности скорости нуклеации можно оценить среднее число молекул в критических зародышах для одно- и многокомпонентных систем, как было предложено в работах [38, 67, 95, 96, 99–101 и др.].

В 1990 г. для окрестности тройной точки была предложена топология поверхностей скорости нуклеации [150], что имеет силу для всех



тройных точек, т. е. всех переходов первого рода, например, переходы кристалл–кристалл, плавление–затвердевание и т. д. Каждая поверхность скоростей соответствует одному независимому каналу нуклеации. В работе [144] этот результат нашел экспериментальное подтверждение на примере нуклеации паров глицерина. В ней приведено первое экспериментальное свидетельство о деталях топологии каждой из двух поверхностей нуклеации в ближней окрестности тройной точки. Недостаточная чувствительность экспериментальной техники пока не позволяет обнаружить двухслойность вдали от окрестности линии пересечения поверхностей скорости нуклеации.

Очевидно, что рассмотрение многослойной поверхности скоростей нуклеации в приближении однолистной (одноканальной) нуклеации абсолютно некорректно и создает больше проблем, чем решение вопросов 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  $t$ , изображенной на рис. 3.7. Линии равновесия пар–кристалл ( $kt$ ) и пар–жидкость ( $tm$ ) продолжены пунктирными линиями в область существования третьих равновесных фаз (см. рис. 3.7). Светло-серая поверхность отображает поверхность скоростей нуклеации для жидкокапельных зародышей. Темно-серая поверхность соответствует скорости нуклеации кристаллических зародышей. Поверхности пересекаются по линии  $et$  и ее продолжению вниз по температуре. Сечение поверхностей при постоянной температуре дает восходящую ветвь  $ke$  (и ее пунктирное продолжение до условий спинодального распада) для скорости нуклеации кристаллов. Скорость нуклеации жидкокапельных зародышей отображается линией  $eh$  (и ее продолжением к нулевым скоростям). Если взять насыщенный пар в точке  $m$  и

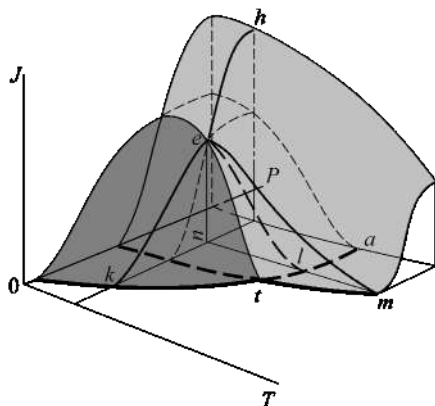


Рис. 3.7. Поверхности скоростей нуклеации однокомпонентного пара, линии равновесия пар–кристалл,  $kt$  и пар–жидкость  $km$

светло-серая поверхность отображает поверхность скоростей нуклеации для жидкокапельных зародышей. Темно-серая поверхность соответствует скорости нуклеации кристаллических зародышей. Поверхности пересекаются по линии  $et$  и ее продолжению вниз по температуре. Сечение поверхностей при постоянной температуре дает восходящую ветвь  $ke$  (и ее пунктирное продолжение до условий спинодального распада) для скорости нуклеации кристаллов. Скорость нуклеации жидкокапельных зародышей отображается линией  $eh$  (и ее продолжением к нулевым скоростям). Если взять насыщенный пар в точке  $m$  и



начать охлаждение при постоянном давлении, то можно получить жидкокапельный аэрозоль (сечение  $me$ ). При температуре, соответствующей точке  $l$  и ниже, начнется образование структурно более упорядоченных (кристаллических) зародышей ( $le$ ). 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 пересекаются (продолжение за точкой  $e$  на рис. 3.7 не показано). Если фазовое состояние зародышей сохраняется при последующем конденсационном росте, то легко понять, что размеры аэрозольных частиц будут, как уже было определено выше, различными из-за общеизвестной разницы коэффициентов аккомодации молекул на поверхностях с различными фазовыми состояниями. Полученные две моды в распределении аэрозольных частиц (рис 3.9) [76] являются свидетельством того, что фазовое состояние критических зародышей сохраняется при конденсационном росте кластеров. В противном случае смешение сценариев роста должно приводить к появлению частиц промежуточного размера, которые заполнят интервал между пиками в бимодальном распределении частиц.

В нулевом пределе температур давление пара становится нулевым, и вопрос о нуклеации в паре в этом пределе исчезает вообще. Поэтому разумно принять гипотезу о нулевой скорости нуклеации пара в пределе абсолютного нуля температуры. Отсюда легко получить представление о спиноподальной скорости и топологии сопряженной с ней поверхности скоростей нуклеации, т. е. скорость нуклеации в паре в условиях спиноподального распада растет с понижением температуры от нулевого значения в критической точке, достигает максимума и падает до нуля в пределе нулевой температуры [75]. Общеизвестно, что экспонента в выражении для скорости нуклеации на спинодали обращается в единицу из-за нулевого барьера зародышеобразованию, поэтому скорость нуклеации в паре для условий спиноподального распада численно равна предэкспоненциальному сомножителю. Этот вывод накладывает ограничение на допущение, что величина предэкспоненциального сомножителя может быть принята постоянной, хотя она изменяется в интервале 20...25 порядков, т. е. так же экспоненциально, как и второй сомножитель. Для зародышеобразования в системе конденсат–конденсат с понижением температуры предэкспоненциальный множитель, видимо, только растет [151]. Впрочем, это утверждение



еще нуждается в проверке. Возможность такой проверки появляется при одновременном измерении гомогенной и гетерогенной нуклеации, как это показано на примере ион-индуцированной нуклеации [152].

Нахождение сингулярностей поверхности скоростей нуклеации имеет принципиальную значимость, поскольку они являются индикаторами двухканальной нуклеации, где одноканальное приближение может быть использовано только после идентификации поверхностей для индивидуального 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 [75]. Умозрительно кажется перспективным разделение аэрозолей по фазовому состоянию при использовании разницы в коэффициенте преломления при наблюдениях рэлеевского рассеяния света. Разница в коэффициенте преломления вносит изменения в сигнал рассеяния света от частиц и соответственно может быть использована для раздельной регистрации каналов зародышеобразования, генерирующих зародыши, находящиеся в различных фазовых состояниях. Однако 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:

- 1) оно должно быть проверено измерением тестовой системы (на данный момент *n*-пентанола в гелии);
- 2) должно иметь сенсоры и алгоритмы для выделения каждого канала нуклеации;
- 3) иметь короткий цикл измерения скоростей нуклеации, достаточный для обнаружения особенностей поверхности скоростей зародышеобразования;
- 4) быть чувствительным, чтобы обнаруживать фазовый переход или неполную растворимость компонентов в конденсированном состоянии;
- 5) должно быть обеспечено компьютерными программами для обработки данных, чтобы:
  - а) определять эмпирически состав критических зародышей;
  - б) обнаруживать сингулярность поверхности скоростей нуклеации и т. д.

### 3.5. Континуум топологий скоростей нуклеации

Поверхность скорости нуклеации бинарных паров может быть изображена в четырехмерном пространстве  $JPa_1a_2$ , где  $a_1$  и  $a_2$  – активности паров компонентов. На рис. 3.8 показано подпространство, где  $J$  – скорость нуклеации;  $T$  – температура;  $X = a_1 / a_2$ . Рассмотрим  $PX$  диаграмму бинарного раствора при фиксированной температуре  $T$ , полном давлении в системе  $P$  и составах  $X$ . В упрощенном случае имеем сигарообразную фазовую диаграмму (показанную кривыми  $mfn$  и  $nrgm$ ).

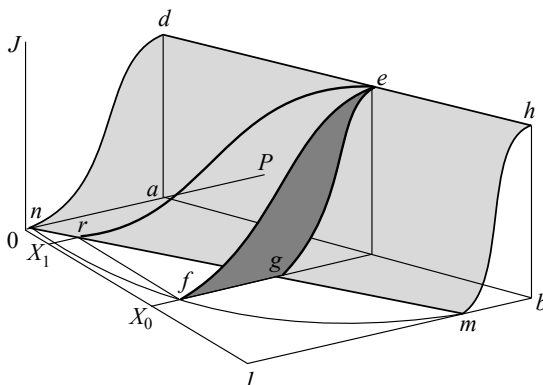


Рис. 3.8. Поверхность скоростей нуклеации  $J$  для идеальных бинарных растворов:

$P$  – общее давление;  $X$  – состав бинарного раствора

Скорости нуклеации индивидуальных компонентов, следуя работе [154], могут быть отображены с помощью кривых  $nd$  и  $mh$ . В точках  $n$ ,  $m$ , соответствующих давлению насыщенного пара для каждого из двух индивидуальных компонентов, скорости нуклеации равны нулю. Скорости нуклеации компонентов в принятом здесь приближении имеют максимальные значения над точками спинодального распада  $a$  и  $b$ . Точки максимальной скорости нуклеации индивидуальных компонентов упрощенно связаны между собой прямой линией  $deh$ , представляющей собой максимум скорости бинарной нуклеации. Нуклеация бинарного пара с составом  $X_0$  начинается в точке  $f$ . Здесь не учитываются возможные диффузионные ограничения для генерации и роста зародышей в области спинодальных условий.



Конденсированная фаза имеет состав  $X_1$  в точке  $r$ . Для каждой точки линии  $nfm$  имеется соответствующая точка на линии  $nrgm$ . Линия  $nrgm$ , т. е. линия равновесия жидкости и двухфазных состояний, есть траектория точек с нулевой скоростью нуклеации, ограничивающая снизу поверхность скоростей нуклеации. Поверхность скорости нуклеации показана контуром  $hednrgm$  (светло-серый цвет). Над спинодалью составы пара и конденсированных фаз совпадают вследствие безбарьерного перехода в конденсированную фазу. Повышение парциального давления от точки  $r$  до точки  $e$  дает линию скорости нуклеации пара  $re$  (линия соответствует известным составам 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 конденсированной фазы.

Представление поверхности скорости нуклеации с неизвестным составом критических зародышей становится возможным, если все экспериментальные скорости нуклеации (например,  $re$ ) относятся к исходному составу пара на диаграмме состояния (например, линия  $fe$  для состава  $X_0$ ). В этом случае точки с нулевой скоростью нуклеации пара принадлежат нижней линии сигарообразной диаграммы. Эта поверхность изображена в координатах  $JPX$ . Очевидно, что в координатах  $JPX$  существуют два способа представления скоростей бинарной нуклеации пара – с известным составом критических зародышей и неизвестным. В рассматриваемом случае поверхность скорости нуклеации с неизвестными составами критических зародышей изображается на контуре  $hednfm$  (рис. 3.8). В эксперименте состав зародышей обычно неизвестен, и результат для скорости нуклеации бинарной системы приписывается исходному составу системы, что порождает поверхность скоростей с неизвестным составом конденсата.

Работа [144] имеет принципиальную значимость для данного обсуждения, поэтому приведем ее основные положения. Как известно из молекулярно-пучковых экспериментов, вероятность прилипания различна для молекул (атомов) пара, соударяющихся с поверхностями (в нашем случае с зародышами), находящимися в различных фазовых состояниях. Это приводит к различию в скорости роста кластеров в среде пересыщенного пара и различному итоговому размеру частиц,

имеющих различное фазовое состояние, как было показано в работе [144]. Существование двух хорошо разделенных пиков в спектре размеров частиц приводит к выводу, что зародыши сохраняют свое исходное фазовое состояние при росте в атмосфере пересыщенного пара. На рис. 3.9, *а* показано повторение результатов работы [144], где получен бимодальный спектр аэрозоля из паров глицерина, насыщенных при температуре  $70,1 \pm 0,2$  °C (рис 3.9) [76].

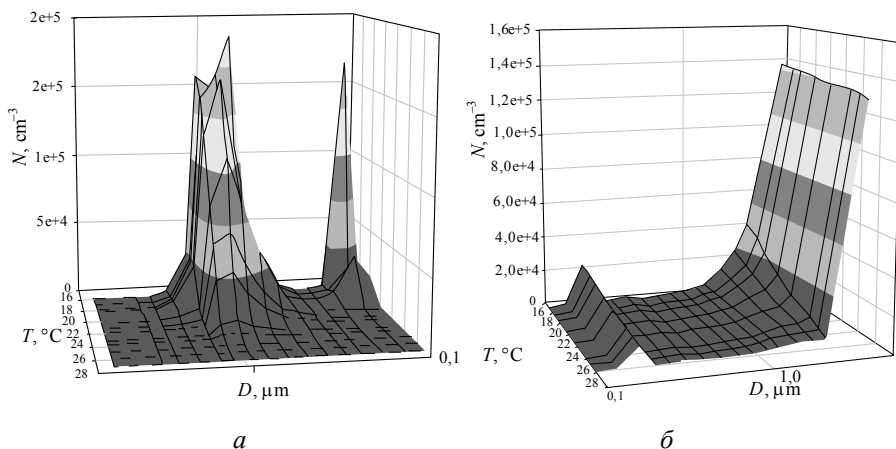


Рис. 3.9. Распределение частиц глицерина по размерам как функции температуры нуклеации  $T$ , представленное для парциальных давлений при температуре насыщения парами глицерина  $T_s = 70,1 \pm 0,2$  и  $79,9 \pm 0,2$  °C:

$D$  – диаметр;  $N$  – относительное содержание частиц [76]

Температура насыщения  $79,9 \pm 0,2$  °C (рис. 3.9) приводит к существенно различным по высоте пикам, которые в сочетании с результатами, показанными выше, приводят к мысли, что изотермы скоростей нуклеации кристаллов при приближении к условиям спинодального распада пар–кристалл имеют максимум. Топология поверхностей скорости нуклеации для этого случая показана схематично на рис. 3.10. Ламинарный поток устанавливался при температуре 91,2 °C для всех экспериментов, что делает пар ненасыщенным. Температура зародышеобразования уменьшалась с шагом один градус для каждого индивидуального измерения спектра размеров аэрозоля. При температуре конденсации, равной 60 °C и выше, частицы не зарегистрированы.



При рассмотрении данного эксперимента влияние газа-носителя на нуклеацию не определялось. Результаты работ [76, 144] 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. [148], но авторы не связали полученный результат с существованием двух каналов нуклеации, возникающих в окрестности тройной точки.

Нуклеация бинарной системы с частичной взаимной растворимостью компонентов обсуждена в работе [155], где авторы показали, что в этом случае реализуется двухканальная нуклеация. В работе [154] показано, что в этом случае каждому каналу нуклеации соответствует поверхность скоростей для двух растворов с сигарообразной диаграммой. 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 экспериментальными зависимостями для нуклеации в системе  $n$ -пентанол–аргон от активности паров  $n$ -пентанола [153] (рис. 3.11) или пентанол–шестифтористая сера [121].

На рис. 3.12 схематично представлен спектр диаграмм фазовых равновесий для бинарной системы от критической линии до некоторой температуры в области жидких состояний конденсированной фазы. Из рисунка 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

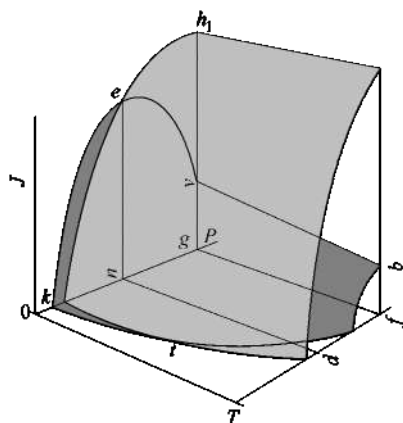


Рис. 3.10. Поверхность скоростей нуклеации для капель (серый цвет) и более упорядоченных частиц (темно-серый) схематично представлена по данным [143]:

$t$  – тройная точка





бинарном растворе, а присутствие перитектической (или эвтектической) точки говорит об ограниченной растворимости компонентов. Как следует из работы [156], сигарообразной диаграмме соответствует один канал нуклеации (например, рис. 3.8), а для случая системы с ограниченной растворимостью компонентов конденсированной фазы реализуется двухканальная нуклеация с двулистной поверхностью скоростей нуклеации [154].

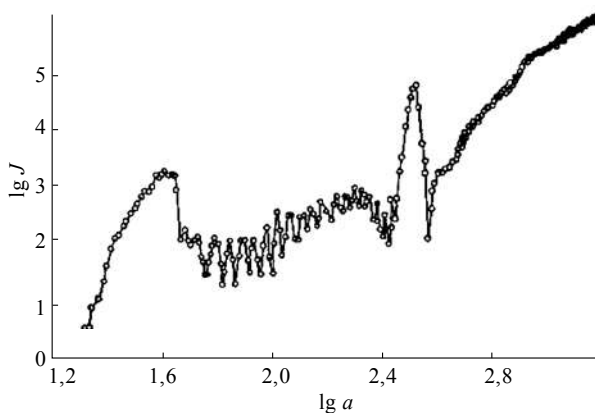


Рис. 3.11. Скорость нуклеации  $J$  в системе  $n$ -пентанол – аргон от активности  $a$  паров  $n$ -пентанола [153]

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 зародышеобразования перейти опять к одноканальной нуклеации. В любом справочнике по диаграммам фазовых равновесий можно увидеть, 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 полуэмпирический подход к исследованию топологии поверхностей скорости нуклеации уже хорошо развит 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 уже дает строгую основу для анализа топологии поверхностей скорости нуклеации. Безусловно, учет топологии поверхностей скорости усложняет задачу исследования, но неучет заводит исследователей нуклеации в безысходный тупик, поскольку применение одноканального варианта теории нуклеации для интерпретации поликанальной нуклеации без разделения на индивидуальные каналы не имеет смысла вообще.

В результате следует отметить, что для проверки экспериментальных систем по нуклеации к настоящему времени предложена недостаточно полно исследованная система пентанол–гелий [5]. Как отмечено в работе [5], другой возможной системой, поверяющей чувствительность измерительной системы для детектирования фазового перехода в конденсате, может быть глицерин–двуокись углерода, где можно наблюдать плавление глицерина и новый, неизвестный ранее переход первого

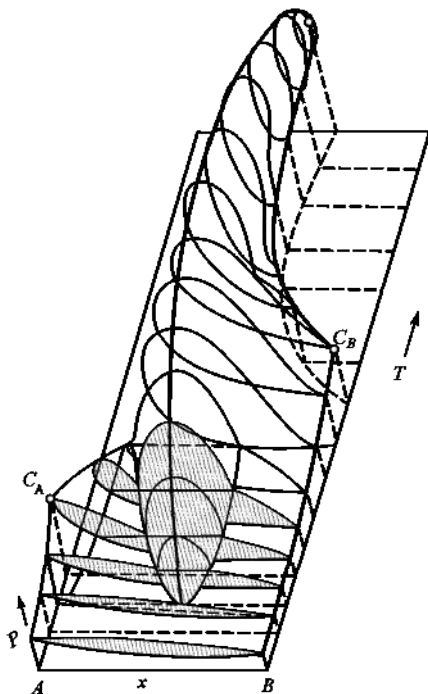


Рис. 3.12. Схематичный пример диаграмм фазовых равновесий для бинарной системы. Индивидуальные компоненты  $A$  и  $B$ :

$x$  – состав раствора;  $P$  – давление;  $T$  – температура;  $C_A$  и  $C_B$  – критические точки



рода в околокритической области параметров [134]. Серия экспериментов с глицерином выполнена пока только одной группой. По мере развития общего уровня измерения скоростей нуклеации обнаружение изменения фазового состояния критических кластеров станет рутинным делом и тогда тест для такого рода проверок станет обычной операцией. Эффект общего давления нуклеирующей среды и влияние свойств газаносителя на скорость нуклеации уже следует отнести к разряду установленных фактов, и эти зависимости следует использовать в практических моделях нуклеации, в том числе и атмосферной.

Изменение фазового состояния в критических зародышах на диаграмме фазовых равновесий обычно топологически связано с разветвлением на линиях фазовых равновесий. Оно порождает двуслойность (многослойность в общем случае) поверхности скоростей или двухканальность (многоканальность) процесса нуклеации. Для настоящего времени актуальной задачей является экспериментальное измерение скоростей нуклеации раздельно для каждого канала. Задача разделения каналов, реализующихся в окрестности тройной точки, является определяющей для дальнейшего прогресса в развитии представлений о нуклеации, а задача недалекого будущего – исследование многоканальной (более чем два канала) нуклеации.

На сегодняшний день стало очевидным, что континууму топологий поверхностей скорости нуклеации должна быть сопоставлена теория нуклеации, позволяющая сопрягать изменяющееся число каналов нуклеации. Экспериментальные измерения скоростей нуклеации остаются до настоящего времени наиболее надежным источником данных о нуклеации. Достоверность экспериментальных результатов возрастет, когда будут возможны измерения скоростей для каждого канала нуклеации.

Следует признать, что достижимая в эксперименте область параметров нуклеации составляет ничтожную, на 10–15 порядков меньшую долю от возможной области, расположенной в интервале между критической температурой и абсолютным нулем термодинамической шкалы. Отсюда становится 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.

---

---

## ГЛАВА 4

### ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ

---

---

#### 4.1. Набор аксиоматических утверждений для построения поверхностей скорости зародышеобразования

**В** термодинамике рассматриваются системы, состоящие из большого количества частиц, способных обмениваться энергией и веществом с окружающей средой. Общеизвестно, что изменение параметров состояния системы (давление, температура и т. д.) может перевести систему из одного фазового состояния в другое. К фазовым переходам первого рода относятся изменения в системе, сопровождающиеся разрывом первой производной термодинамического потенциала по давлению, температуре и другим интенсивным параметрам, а при фазовых переходах второго рода происходит разрыв вторых производных.

В случае фазового перехода второго рода новая фаза возникает на фоне флуктуаций в образце. С приближением системы к температуре фазового перехода корреляционный радиус флуктуаций увеличивается до размеров всего образца, вследствие чего фазовый переход второго рода происходит одновременно во всем его объеме. Отсюда легко понять, что фазовый переход второго рода не приводит к нуклеации, поскольку не возникает кластер, или зародыш, новой фазы, окруженный исходной метастабильной фазой.

Общеизвестно, что метастабильные состояния возникают только при фазовых переходах первого рода, например, при кристаллизации, образовании туманов, эмульсий, суспензий и т. д. В химической термодинамике метастабильное состояние определяется как состояние



системы с некоторой избыточной свободной энергией, превышающей ее равновесное (минимальное при данных условиях) значение. Метастабильная фаза может существовать в течение очень малого временного интервала либо до сколь угодно продолжительного – это зависит от глубины вторжения в область параметров другой, стабильной фазы. Метастабильные состояния не являются устойчивыми, поэтому в результате флуктуации они рано или поздно переходят в термодинамически равновесное состояние. Как показал Гиббс [8], возникновение метастабильных состояний связано с необходимостью совершения работы для создания межфазной границы раздела при генерации зародышей новой фазы.

Известно, что критические зародыши могут расти и формировать новую фазу. Как отмечено выше, значительные по размеру кластеры способны возникать и при малых отклонениях от условий равновесия фаз, однако вероятность их возникновения крайне низка, поскольку в системе со слабым отклонением от равновесного состояния количество исходной метастабильной фазы может оказаться недостаточным для создания зародыша. Оба этих фактора приводят к кажущейся устойчивости метастабильных состояний, слабо отклоняющихся от условий равновесия.

Общеизвестно, что условия равновесия определяются равенством химических потенциалов фаз. Геометрическим местом особых точек термодинамического потенциала является спинодаль. Спинодаль соответствует абсолютно неустойчивому состоянию, когда переход из метастабильного состояния в стабильное происходит без затраты энергии. Области существования метастабильных состояний фаз являются поля фазовой диаграммы, расположенные между бинодалью и спинодалью.

Возможность продолжения линий равновесия фаз за тройную точку не вызывает сомнения. Например, данные о метастабильных равновесиях паров воды над ее переохлажденной жидкой фазой приведены во многих справочниках, например [123–126]. Представляется разумным допустить, что линии равновесий фаз, включая участки неустойчивых равновесий, могут быть приняты за линии нулевых скоростей зародышеобразования. Ранее в работе [151] был предложен первый вариант аксиоматических утверждений для построения таких поверхностей.

1. Индивидуальная фаза может существовать за линией межфазного равновесия в метастабильном состоянии. Линия равновесия может



быть продолжена в область равновесного состояния другой фазы как линия неустойчивого равновесия.

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

3. Условия спинодального распада дают наивысшую скорость нуклеации при данном давлении или температуре в отсутствие влияния замедления диффузии в окрестности спинодальных условий (которая может создать кинетические ограничения для роста кластеров).

4. Скорость нуклеации для менее стабильных состояний будет больше в условиях спинодального распада, чем скорость зародышеобразования более упорядоченной фазы.

5. Скорость нуклеации в критических условиях равна нулю.

Первые три допущения являются известными эмпирическими результатами для фазовых переходов первого рода. Четвертое – является, в сущности, правилом Оствальда о фазах, примененным для кинетики возникновения зародышей новой фазы. Пятое допущение – следствие второго. Согласно этому допущению линия равновесия образует множество точек с нулевой скоростью нуклеации. Критическая точка находится на линии равновесия и поэтому имеет нулевую скорость нуклеации. Этот результат находится в согласии с классической теорией нуклеации.

С учетом работ [144, 156] приведем уточненный набор аксиоматических утверждений.

1. Линии фазовых равновесий могут быть продолжены в область существования другой, устойчивой, фазы. Эти линии представляют собой неустойчивое равновесие фаз в области существования третьей (стабильной) фазы.

2. Линии фазовых равновесий соответствуют линиям нулевых скоростей зародышеобразования.

3. В качестве первого приближения принимается: самые высокие значения скоростей нуклеации при постоянном давлении или при постоянной температуре реализуются в условиях спинодального распада.

4. Спинодальные условия для различных фазовых переходов, например пар–жидкость и пар–кристалл, не совпадают.

5. Для метастабильных равновесий пар–кристалл в области существования жидкости, как для всех фазовых переходов первого рода,



реализуются условия спинодального распада, на которой возникают фазовые переходы первого рода, близкие ко второму. В условиях безбарьерного фазообразования скорость нуклеации на спинодали достигает некоторого максимального значения [156].

Утверждение 1 вытекает из условий термодинамической устойчивости фаз, утверждение 2 – из определения термодинамического равновесия между фазами. Утверждение 3 сформулировано в первом приближении, поскольку вблизи спинодальных условий скорость нуклеации может уменьшаться, например, из-за кинетических ограничений. Возможное уменьшение скоростей нуклеации в окрестности спинодальных условий можно учесть для случаев, когда это актуально. Гипотезы 4 и 5 введены в работе [156]. Действительно, в случае двухканального зародышеобразования рассмотрение поверхности потенциала Гиббса для критических зародышей приводит к наличию двух барьеров [155]. Изменение условий зародышеобразования ведет к изменению величины энергетических барьеров, соответствующих каждому перевалу на поверхности потенциала Гиббса. Падение величины барьеров до нулевого значения реализуется при неодинаковых условиях для каждого канала, что приводит к несовпадению спинодалей для различных каналов зародышеобразования.

## **4.2. Примеры построения поверхностей скорости нуклеации**

Классическая теория нуклеации получила значительное развитие, большая часть усилий была направлена на моделирование кластеров с использованием межмолекулярных потенциалов и на описание зародышеобразования с применением простых моделей, созданных путем упрощения реальных систем [157]. Общеизвестно, что очень простые модели (например, модель идеального газа) не учитывают возможность фазового перехода в конденсированной фазе, а сложные – часто встречают трудно разрешимые математические проблемы. Поэтому в настоящее время являются актуальными полуэмпирические построения скоростей нуклеации конденсированной фазы над диаграммами фазовых равновесий.



### 4.2.1. Поверхность скоростей нуклеации для окрестности тройной точки

В работе [144] впервые представлены поверхности скоростей нуклеации. Рассмотрим пример построения поверхностей скорости зародышеобразования для диаграммы с тройной точкой (рис. 4.1). Линия  $rtc$  иллюстрирует равновесие пар–жидкость, к ней примыкает участок метастабильного равновесия  $tr$ . Линия  $kt$  – равновесие пар–кристалл с метастабильным продолжением  $ta$ . Точка  $t$  является тройной, а  $c$  и  $a$  – обладают свойствами критической точки. Линии  $cd$  и  $ab$  являются линиями спинодального распада.

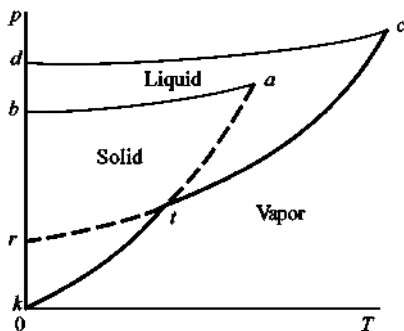


Рис. 4.1. Области метастабильных состояний ( $ba$  – твердая фаза;  $dcr$  – жидкость) для тройной точки

На рис. 4.2 схематично представлена поверхность скоростей нуклеации, построенная над  $p$ – $T$ -диаграммой фазовых равновесий с одной тройной точкой. В качестве первого приближения считается, что самым высоким скоростям зародышеобразования соответствует линия, построенная над условиями спинодального распада. Поверхность скоростей зародышеобразования для капель ограничена линией нулевых скоростей нуклеации, т. е. линией фазовых равновесий пара с жидкостью –  $cmtr$  и линией максимальных скоростей  $ch_1$ , построенной над спинодальною  $cd$ .

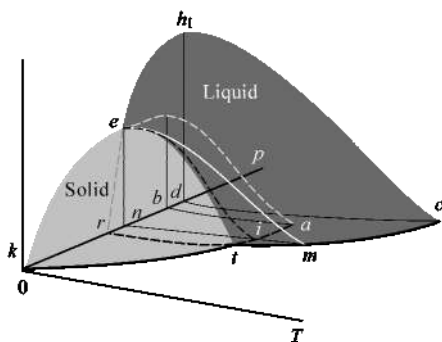


Рис. 4.2. Поверхность скоростей нуклеации пара над  $p$ – $T$ -диаграммой с тройной точкой:

$p$  – давление;  $T$  – температура нуклеации;  
 $J$  – скорости нуклеации

В критической точке скорость нуклеации равна нулю, поскольку там реализуется фазовый переход второго рода. На рис. 4.2 поверхность замыкается изотермой скорости нуклеации  $keh_1$ .

Поверхность скоростей зародышеобразования для капель пока-



зана более темным цветом. Аналогично строится поверхность зародышеобразования  $ket$  для твердых зародышей. Поверхности пересекаются вдоль линии  $et$ . Часть поверхности скоростей для капель (ограниченная контуром  $ret$ ) прикрыта поверхностью для твердофазных зародышей. Продолжение поверхности  $ket$  до спинодальных условий, в свою очередь, закрыто поверхностью для капель. Изобарическое охлаждение насыщенного в точке  $m$  пара приводит к генерации капелек (линия  $me$ ) и твердофазных зародышей (линия  $ie$ ). Приведенная топология поверхностей скорости нуклеации (рис. 4.2) подтверждена экспериментально [144].

#### 4.2.2. Построение поверхностей скорости нуклеации для диаграмм с энантиотропными и монотропными переходами [158, 159]

##### Поверхности скоростей для диаграмм с энантиотропными переходами [158]

Энантиотропные переходы являются частным случаем полиморфных переходов, что приводит к появлению нового неинвариантного состояния, а на  $p$ – $T$ -диаграмме появляется еще одна тройная точка [160]. Обычно полиморфная модификация имеет на  $p$ – $T$ -диаграмме поле как стабильных, так и метастабильных состояний. Для энантиотропных переходов в поле стабильного существования одной из полиморфных модификаций могут оказаться несколько других полиморфных форм в метастабильном состоянии. Классическим примером диаграммы с энантиотропными переходами является  $p$ – $T$ -диаграмма серы.

Теория зародышеобразования в пересыщенном паре и эмпирические измерения для этих систем не вполне соответствуют современным требованиям, существующим в ряде практических предложений [1]. Теоретические результаты обычно противоречат экспериментальным данным. Более того, эмпирические измерения, выполненные с использованием различных постановок, не приводят к взаимно согласованным величинам для идентичных систем и условий зародышеобразования [1 и др.].

На рис. 4.3 схематично представлен фрагмент диаграммы равновесия фаз для серы. Линия  $ft_1c_1$  относится к равновесию пар–жидкость, где  $t_1c_1$  – стабильное равновесие, а  $ft_1$  – метастабильное. Линия  $dt_3t_1c_2$



принадлежит равновесию пар–кристалл *I*, где  $dt_3$  и  $t_1c_2$  – участки метастабильных равновесий, а  $t_3t_1$  – участок устойчивого равновесия.

Линия  $0t_3t_2c_3$  принадлежит равновесию пар–кристалл *II*, где  $t_3t_2c_3$  относится к метастабильному равновесию фаз, а  $0t_3$  – к стабильному равновесию. Эти линии (участки стабильного и метастабильного равновесий) являются геометрическим местом точек нулевых скоростей зародышеобразования. При пересечении трех линий фазовых равновесий образуются три тройные точки:  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ . Примем, что точка  $c_1$  – критическая точка жидкость–пар, а  $c_2$  и  $c_3$  – две гипотетические критические точки для равновесий двух твердых фаз с паром. Линии  $mc_1$ ,  $nc_2$  и  $gc_3$  являются линиями спинодального распада.

Для построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммой равновесия фаз, показанной на рис. 4.3, необходимо ввести ось скоростей зародышеобразования  $J$ .

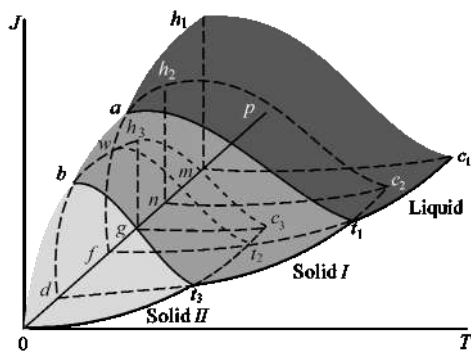


Рис. 4.4. Поверхность скоростей нуклеации пара над фрагментом  $p$ – $T$ -диаграммы для серы

Полученный контур  $h_1c_1t_1t_2fwa$  ограничивает поверхность скоростей зародышеобразования капельных зародышей серы (показан на рис. 4.4 темным цветом). Аналогично, соединив точки  $h_2$ ,  $c_2$ ,  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $d$ ,  $b$  и  $a$ , получаем поверхность, которая принадлежит зародышеобразованию для кристалла *I*. Светлая поверхность соответствует скорости генерации кристалла *II* из пересыщенного

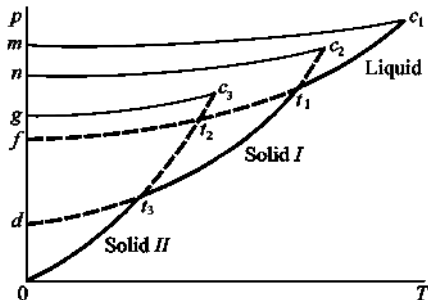


Рис. 4.3. Фрагмент  $p$ – $T$ -диаграммы для серы [160]

жидкости зародышеобразования  $J$ . Для этого из точек  $m$ ,  $n$  и  $g$  схематично восстанавливаем значения спинодальных скоростей нуклеации  $mh_1$ ,  $nh_2$  и  $gh_3$ .

Полученный контур  $h_1c_1t_1t_2fwa$  ограничивает поверхность скоростей зародышеобразования капельных зародышей серы (показан на рис. 4.4 темным цветом). Аналогично, соединив точки  $h_2$ ,  $c_2$ ,  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $d$ ,  $b$  и  $a$ , получаем поверхность, которая принадлежит зародышеобразованию для кристалла *I*. Светлая поверхность соответствует скорости генерации кристалла *II* из пересыщенного



пара серы. Участки поверхностей скорости нуклеации одной фазы, ограниченные штрихпунктирными линиями, соответствуют невидимым областям, накрытым поверхностями скоростей зародышеобразования других фаз. Линии  $h_1c_1$ ,  $h_2c_2$  и  $h_3c_3$  соответствуют спинодальным скоростям нуклеации для жидкости и кристаллов. Пересечения поверхностей скоростей генерации для различных фаз конденсата порождают линии  $at_1$ ,  $bt_3$  и  $wt_2$ .

На рис. 4.5 схематично представлен фрагмент  $p$ – $T$ -диаграммы двуокиси кремния с энантиотропными переходами пара в конденсированное состояние и спектром стабильных и метастабильных тройных точек.

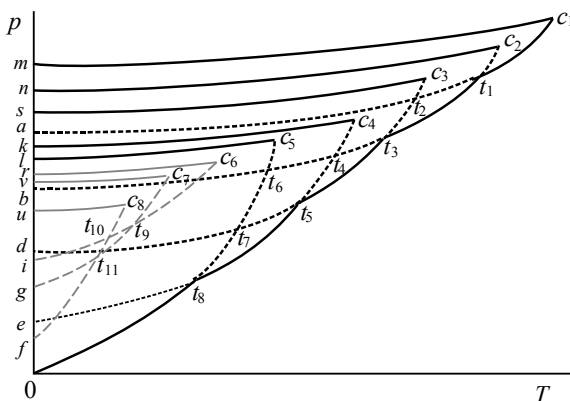


Рис. 4.5. Фрагмент  $P$ – $T$ -диаграммы двуокиси кремния

Здесь, как и во всех выше приведенных случаях, линии плавления и переходов кристалл–кристалл опущены, поскольку в данной работе рассматриваются поверхности скоростей зародышеобразования только для переходов пара в конденсированные состояния. На рис. 4.5 каждому равновесию пар–кристалл соответствует своя гипотетическая метастабильная критическая точка  $c_2$  –  $c_8$  для метастабильных равновесий кристалл–пар.

Линия  $at_1c_1$  (рис. 4.5) относится к равновесию пар–жидкость, где участок  $t_1c_1$  соответствует стабильному равновесию, а  $at_1$  – метастабильному. Линия  $bt_6t_4t_3t_1c_2$  определяет равновесие пар–кристалл  $I$ , где



участки  $bt_3$  и  $t_1c_2$  соответствуют метастабильным равновесиям, а  $t_3t_1$  – стабильному равновесию фаз. Линия  $dt_7t_5t_3t_2c_3$  отображает равновесие пар–кристалл II, где  $dt_7t_5$  и  $t_3t_2c_3$  – участки метастабильных равновесий фаз, а участок  $t_5t_3$  отображает стабильное равновесие. Линия  $et_8t_5t_4c_4$  соответствует равновесию пар–кристалл III, где  $et_8$  и  $t_5t_4c_4$  определяются как линии метастабильного равновесия, а  $t_8t_5$  – стабильного. Линия  $0t_8t_7t_6c_5$  принадлежит равновесию пар–кристалл IV, где  $t_8t_7t_6c_5$  относится к метастабильному равновесию фаз, а  $0t_8$  – к стабильному равновесию. Линии, сопряженные с точками  $c_6$ – $c_8$ , иллюстрируют метастабильные равновесия пара с метастабильными фазами кристалла.

В соответствии с принятыми допущениями [159] линии (участки стабильного и метастабильного равновесий) являются геометрическим местом точек нулевых скоростей зародышеобразования. При взаимном пересечении восьми линий фазовых равновесий в нашем случае образуются одиннадцать тройных точек:  $t_1$ – $t_{11}$ . Линии  $mc_1$ ,  $nc_2$ ,  $sc_3$ ,  $kc_4$ ,  $lc_5$ ,  $rc_6$ ,  $vc_7$ ,  $uc_8$  являются линиями спинодального распада. Линия  $it_{10}t_9c_6$  схематично иллюстрирует метастабильное равновесие пар–кристалл V;  $gt_{11}t_9c_7$  – пар–кристалл VI;  $ft_{11}t_{10}c_8$  – пар–кристалл VII соответственно. Пересечения этих линий образуют три тройные точки  $t_9$ – $t_{11}$ .

Из-за сложности диаграммы фазовых равновесий построение поверхностей скорости зародышеобразования разбиты на два этапа. К первому относится построение поверхностей скорости зародышеобразования над линиями равновесия, включающих тройные точки  $t_1$ – $t_8$ , а ко второму –  $t_9$ – $t_{11}$ .

Начнем построение поверхности скорости нуклеации для линии, включающей тройные точки  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $t_5$  и  $t_8$ . Из точек  $m$ ,  $n$ ,  $s$ ,  $k$  и  $l$  восстанавливаем перпендикуляры  $mh_1$ ,  $nh_2$ ,  $sh_3$ ,  $kh_4$  и  $lh_5$ , схематично соответствующие спинодальным скоростям нуклеации при некоторой температуре  $T_1$ . Поверхность скорости нуклеации для жидкой фазы кремния показана контуром  $h_1c_1t_1t_2a$  (рис. 4.6).

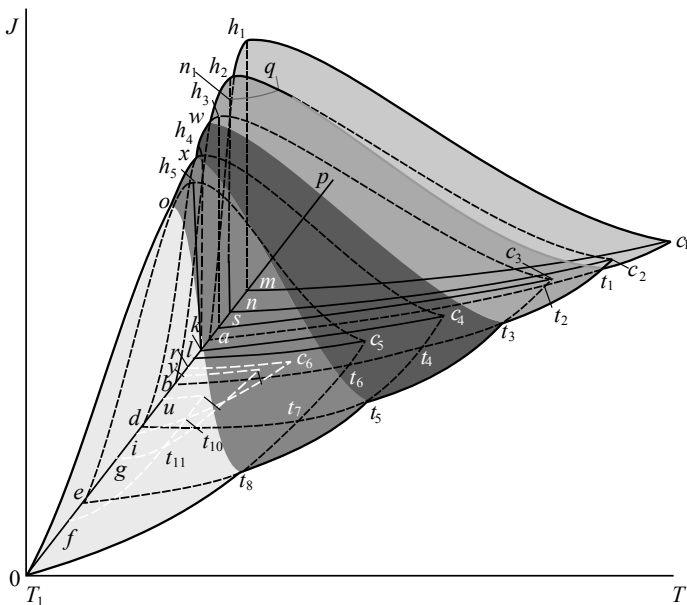


Рис. 4.6. Поверхность скоростей зародышеобразования для двуокиси кремния, включающей тройные точки  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $t_5$  и  $t_8$

При соединении точек  $h_2$ ,  $c_2$ ,  $t_1$ ,  $t_3$ ,  $b$ ,  $w$  возникает поверхность, принадлежащая зародышеобразованию для кристалла  $I$ . Участок спиновдальных скоростей  $h_2q$  проецируется на поверхность для жидкофазных зародышей линией  $n_1q$ . Контур  $h_3c_3t_2t_3t_5t_7dxw$  соответствует нуклеация пар–кристалл  $II$ . Контур  $h_4, c_4, t_4, t_5t_8eox$  ограничивает поверхность для скорости нуклеации пар–кристалл  $III$ . Самый светлый контур  $h_5c_5t_6t_7t_80o$  соответствует скорости генерации кристалла  $VI$ . Линии  $h_1c_1$ ,  $h_2c_2$ ,  $h_3c_3$ ,  $h_4c_4$  и  $h_5c_5$  принадлежат спиновдальным скоростям нуклеации для жидкости и кристаллов.

Пересечения поверхностей скоростей генерации конденсированных фаз жидкость–кристалл  $I$  порождают линию  $qt_1$  и участок проекции  $n_1q$ , кристалл  $I$  – кристалл  $II$  –  $wt_3$  и кристалл  $II$  – кристалл  $III$  –  $xt_5$ , кристалл  $III$  – кристалл  $VI$  –  $ot_8$ . Участки поверхностей скорости нуклеации одной фазы, ограниченные штрихпунктирными линиями,



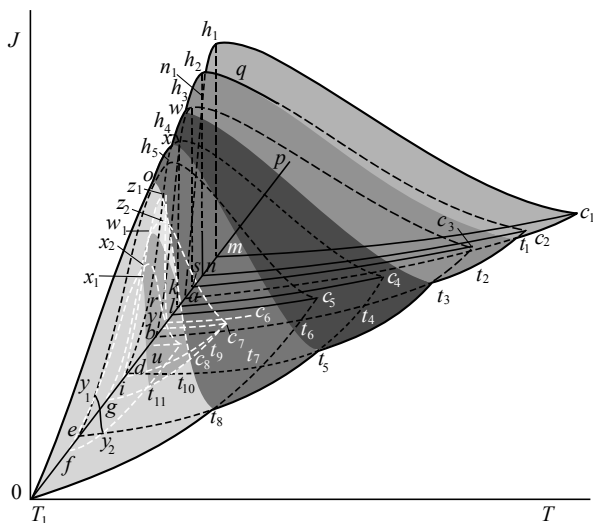


Рис. 4.8. Поверхность скорости нуклеации  
для двуокиси кремния

### 4.2.3. Взаимосвязь поверхности скоростей нуклеации и фазовых диаграмм на примере бинарной нуклеации пара

Предложенный ранее полуэмпирический подход построения поверхностей нуклеации основан на взаимосвязи скоростей нуклеации с фазовыми диаграммами состояния [162]. Это положение очевидно для стационарных динамических систем, близких к равновесию, но требует более внимательного рассмотрения с удалением системы от равновесия. Одной из причин необходимости такого рассмотрения является тот факт, что условия протекания процессов, например, таких как образование облачного слоя в атмосфере, выпадение осадков, сопряжены с потоками больших масс вещества. В то же время известно, что для потоковых систем характерен сильный динамический отклик, выражаемый в переходе в другой динамический режим (гидродинамический или термодинамический кризис, автоволновой), обнаруживаемый в специфическом изменении характера исследуемых зависимостей. Общеизвестным примером неустойчивости являются ячейки Бенара [163], возникающие в слое жидкости, подогреваемой снизу. Пригожин



[164] обосновал, что в условиях, далеких от равновесия, возникающие неустойчивости задают дальний порядок, посредством которого система действует как целое. Пригожин ввел понятие «диссипативная структура», чтобы подчеркнуть тесную и на первый взгляд парадоксальную взаимосвязь, существующую в таких ситуациях, с одной стороны, между структурой и порядком, а с другой – между структурой и диссипацией, или потерями. Пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость являются потоковыми системами, которые при заданных температуре, давлении и составе могут характеризоваться стационарным потоком зародышей новой фазы [164].

Здесь рассматривается эволюция динамических фазовых диаграмм бинарной системы с ростом величины потока  $J$  (скорости нуклеации) в приближении его доминирующей роли по сравнению с другими видами потоков (например гидродинамическим). В качестве характеристики отклонения нуклеирующей системы от равновесия используется величина потока зародышей новой фазы. Это позволяет рассматривать изоскорости нуклеации ( $J = \text{const}$ ) в соответствующих координатах как динамические фазовые диаграммы.

Сравнение сечений экспериментальных данных по скорости нуклеации с эмпирическими фазовыми диаграммами проведено для бинарных систем на примере системы вода–метанол с сигароподобной фазовой диаграммой и вода–пропанол-1, имеющей фазовую диаграмму с азеотропной точкой. Экспериментальные данные для малых скоростей нуклеации ( $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ), полученные методом статической диффузионной камеры, взяты из работы [165]. Данные для относительно больших скоростей ( $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ), полученные методом адиабатического расширения, взяты из работы [147].

Диаграммы фазовых равновесий построены на основе экспериментальных данных для  $T = 298 \text{ К}$ , приведенных в работе [166]. На рис. 4.9 представлены статическая ( $J = 0$ ) и динамическая ( $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) фазовые диаграммы для системы вода–метанол при температуре  $T = 298 \text{ К}$  в координатах: мольная доля метанола  $X$  и приведенное давление  $P$  (общее давление, отнесенное к давлению насыщенных паров пропанола-1 при  $T = 298 \text{ К}$ ).

Как видно на рис. 4.9, кривая изоскорости нуклеации пара повторяет поведение линии пара фазовой диаграммы. Схематичная поверхность скорости нуклеации с сигарообразной диаграммой состояния





изображена на рис. 4.10. Линии пара и жидкости статической ( $J = 0$ ) фазовой диаграммы, изображенные на рис. 4.9, показаны схематично на рис. 4.10 как кривые  $nfm$  и  $prh$  соответственно. Линия пара на динамической фазовой диаграмме ( $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , рис. 4.9) соответствует кривой  $deh$  (рис. 4.10).

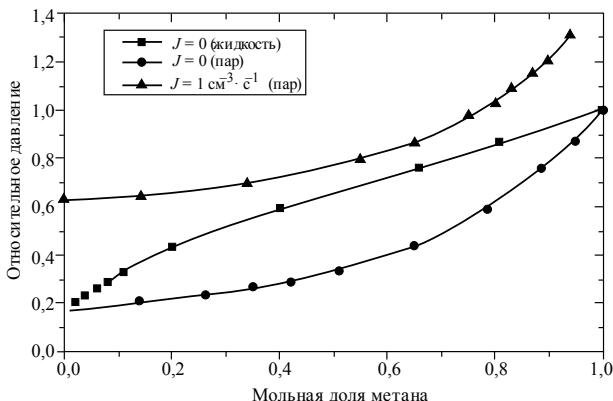


Рис. 4.9. Фазовые диаграммы системы вода–метанол при значениях скорости нуклеации  $J = 0$  и  $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и температуре 298 К

Линия  $dsh$  (рис. 4.10) является гипотетической линией жидкости динамической фазовой диаграммы, которая на сечении экспериментальных данных (рис. 4.9) отсутствует.

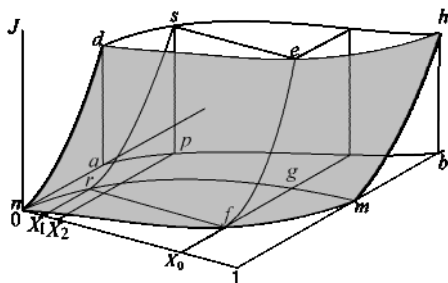


Рис. 4.10. Часть поверхности скорости нуклеации для бинарной системы с сигарообразной фазовой диаграммой

Поверхность скорости нуклеации может быть построена с помощью линий скоростей нуклеации индивидуальных компонентов (кривые  $nd$  и  $mh$  на рис. 4.10). В точках равновесия пара ( $n, m$ ) скорости нуклеации пара равны нулю. Скорости нуклеации имеют максимальные значения над точками спинодалей, расположенными на продолжении линий  $nd$  и  $mh$  индивидуальных компо-



нентов соответственно. Нуклеация бинарного пара с составом  $X_0$  начинается в точке  $f$ .

Конденсированная фаза имеет состав  $X_1$  в точке  $r$ . Для каждой точки линии  $nfm$  имеется соответствующая точка на линии  $nrgm$ . Кривая  $fe$  соответствует экспериментальной скорости нуклеации при составе пара  $X_0$  и при неизвестном составе критических зародышей конденсированной фазы. Конденсированная фаза в сечении  $dehs$  имеет состав  $X_2$  в точке  $s$  (линии  $se$ , как и  $fr$ , являются изобарами). Тогда линия  $rs$  будет определять зависимость состава критических зародышей от скорости нуклеации  $J$  при заданном составе пара  $X_0$ .

На рис. 4.11 представлены статическая ( $J = 0$  при  $T = 298$  К) и динамические ( $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T = 298$  К и  $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T = 260$  К) фазовые диаграммы для системы вода–пропанол-1 в координатах: мольная доля пропанола-1 и приведенное давление (общее давление, отнесенное к давлению насыщенных паров пропанола-1  $P_{298} = 2700$  Па при  $T = 298$  К и  $P_{260} = 125$  Па при  $T = 260$  К соответственно). Линия жидкости динамической фазовой диаграммы для  $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  построена на основании расчетных данных мольного состава критических зародышей, приведенных в работе [147]. На рис. 4.9 и 4.11 давление представлено в относительных единицах и отнесено к давлению насыщенных паров спирта (метанола и пропанола-1 соответственно), рассчитанного по уравнению Антуана [125] для соответствующих температур. Данные по скорости нуклеации при различных температурах нуклеации можно качественно соотносить со статической фазовой диаграммой при одной из температур. Диаграммы для двух близких температур и приведенных давлений практически совпадают [166].

Для системы с большим отклонением от идеального раствора (рис. 4.11) наблюдается трансформация динамических фазовых диаграмм с увеличением скорости нуклеации. При этом трансформация проявляется раньше (при  $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) для состава смеси с малым содержанием пропанола-1. Из рис. 4.11 видно, что точка азеотропного состава для системы вода–пропанол-1 дает соответствующие особенности поведения изоскоростей нуклеации пара. Это также подтверждает взаимосвязь поверхностей скоростей нуклеации с фазовой диаграммой бинарной системы.

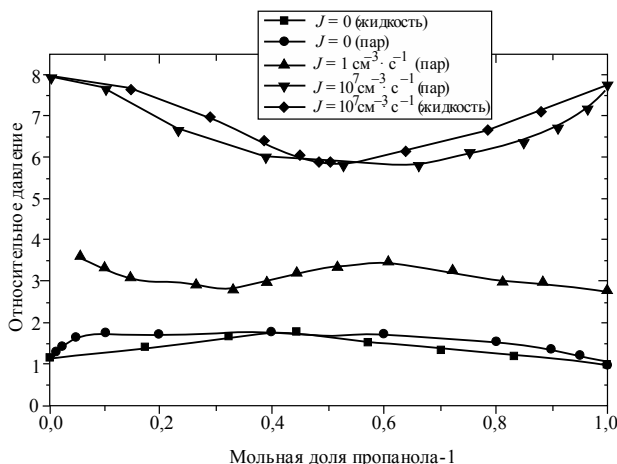


Рис. 4.11. Фазовые диаграммы системы вода–пропанол-1 при значениях скорости нуклеации  $J = 0$ ,  $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ К}$ ) и  $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $T = 260 \text{ К}$ )

Трансформация динамических диаграмм при переходе от статической фазовой диаграммы к линии спинодали будет определяться последней. Спинодаль схематично изображена на рис. 4.12 линией  $dg_s k$ , представляющей собой максимум скорости нуклеации. Поверхность скорости нуклеации пара смеси вода–пропанол-1 строится с помощью

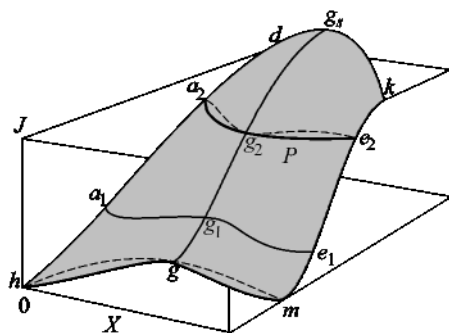


Рис. 4.12. Поверхность скорости нуклеации для бинарной системы с фазовой диаграммой, имеющей азеотропную точку

кривых для скоростей нуклеации индивидуальных компонентов (кривые  $ha_1a_2d$  и  $me_1e_2k$  на рис. 4.12 – соответственно, для паров воды и пропанола-1).

Динамические диаграммы для  $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $J = 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  схематично изображены на рис. 4.12 контурами  $a_1g_1e_1$  и  $a_2g_2e_2$  соответственно (поверхность скоростей нуклеации проходит через линии пара). Давление паров воды на линии



спинодали (точка  $d$ ) значительно превосходит соответствующее давление паров пропанола-1 (точка  $k$ ), как это видно из рис. 4.12. Спинодаль  $dg_s k$  (рис. 4.12) имеет выпуклый вид (выбор данной формы обсуждается ниже), т. е. давление паров смеси (в точке  $g_s$ ) больше давления паров чистых компонентов. В то же время равновесная фазовая диаграмма ( $hgm$ ), наоборот, имеет выпуклую форму (в точке азеотропного состава  $g$  давление максимально). В силу асимметрии спинодали  $dg_s k$  трансформация динамических диаграмм от формы равновесной диаграммы к спинодали должна наблюдаться раньше для состава смеси, обогащенной водой, что и наблюдается для экспериментальных кривых, представленных на рис. 4.10. Отметим, что другой вид кривой спинодали может привести к иной трансформации динамических диаграмм, чем рассмотренный выше. Например, если взяли за основу спинодаль, определяемую равновесным уравнением с параметром бинарного взаимодействия  $k_0$ , близким к единице (см. обсуждение рис. 4.12), то наблюдаемой трансформации фазовых диаграмм, изображенных на рис. 4.11, мы бы не получили. Таким образом, поведение бинарной системы с ее удалением от условий равновесия будет определяться спинодалью, т. е. возможные изменения межмолекулярных взаимодействий с удалением системы от равновесия в первую очередь должны учитываться при расчете кривой спинодали.

Как известно, малые вклады бинарного взаимодействия молекул при удалении бинарной системы от равновесия могут оказаться преобладающими. Для таких нелинейных систем индивидуальность (характерная для равновесного состояния) отдельных компонентов теряется, и смесь ведет себя как единое целое, т. е. межмолекулярное взаимодействие имеет коллективный характер. Для статических фазовых диаграмм бинарных систем увеличение межмолекулярного взаимодействия выражается в увеличении отрицательного отклонения системы от идеального раствора, т. е. общее давление пара меньше суммарной величины. Эволюция фазовых диаграмм, представленных на рис. 4.11, с удалением системы от равновесия (с увеличением  $J$ ) происходит также с уменьшением общего давления в системе, т. е. поведение динамических фазовых диаграмм аналогично поведению обычных фазовых диаграмм при увеличении межмолекулярных взаимодействий. При расчете фазовых диаграмм бинарной системы в рамках одножид-



костной (гомогенной жидкости) модели в уравнении состояния (например, Ван-дер-Ваальса) вводится подгоночный параметр бинарного взаимодействия  $k_0$ , определяющий межмолекулярное притяжение молекул различных компонентов [125, 103]. Таким образом, изоскорости нуклеации пара можно интерпретировать как фазовые диаграммы, связанные с соответствующими значениями параметра  $k_0$  бинарного взаимодействия. Для метастабильного состояния граница устойчивости однородности фазы определяется условием обращения в нуль упругости  $(\partial P / \partial V)$  пара на изотерме состояния, т. е. спинодально.

Алгоритм расчета спинодали выбирался в соответствии с условием устойчивости бинарного раствора. Неустойчивость относительно непрерывных изменений параметров состояния первоначально проявляется при обращении в нуль диффузионного коэффициента устойчивости [103]:

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu}{\partial x} \right)_{P,T} = 0. \quad (4.1)$$

Тогда необходимые и достаточные условия устойчивости бинарного раствора будут выражаться в виде неравенства

$$\left( \frac{\partial \Delta \mu}{\partial x} \right)_{P,T} > 0. \quad (4.2)$$

или в виде системы неравенств

$$-\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,x} > 0, \quad (4.3)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,x} > 0. \quad (4.4)$$

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

$$(\pi = P / P_{C1}, \tau = T / T_{C1}, \varphi = V / b_{11}),$$



$$\pi = \frac{8\tau}{\varphi - b(x)/b_{11}} - \frac{27a(x)/a_{11}}{\varphi^2}, \quad (4.5)$$

где  $P_{C1}, T_{C1}$  – значения давления и температуры в критической точке низкотемпературного компонента 1.

Здесь  $a(x), b(x)$  – коэффициенты, зависящие от концентрации второго компонента  $x$ , определяются выражениями [150]

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)xa_{12} + x^2 a_{22}; \quad (4.6)$$

$$b(x) = (1-x)b_{11} + xb_{22}. \quad (4.7)$$

Константы  $a_{11}$  и  $a_{22}$  характеризуют интенсивность межмолекулярного притяжения в компонентах 1 и 2;  $a_{12}$  – между молекулами различных компонентов. Величины  $b_{11}$  и  $b_{22}$  определяются размерами молекул раствора. Согласно комбинационному правилу константу  $a_{12}$  можно записать [103] через параметр  $k_0$  бинарного взаимодействия:

$$a_{12} = k(a_{11} \cdot a_{22})^{1/2}. \quad (4.8)$$

С учетом уравнения (4.5) условие (4.4) выполняется. Условие (4.3) обращается в нуль на спинодали и с учетом (4.5) будет иметь вид

$$\varphi^3 - \left(\varphi - b(x)/b_{11}\right)^2 \frac{a(x)}{a_{11}} \frac{27}{4\tau} = 0 \quad (4.9)$$

и определять уравнение диффузионной спинодали.

Константы уравнения состояния могут быть определены через критические параметры в следующем виде:

$$a_{11} = \frac{27}{64} \frac{(RT_{C1})^2}{P_{C1}}; \quad a_{22} = \frac{27}{64} \frac{(RT_{C2})^2}{P_{C2}};$$

$$b_{11} = \frac{RT_{C1}}{8P_{C1}}; \quad b_{22} = \frac{RT_{C2}}{8P_{C2}},$$

здесь  $R$  – газовая постоянная, критические параметры взяты из работы [125].

На рис. 4.13 представлены расчетные кривые спинодали для системы вода–пропанол-1 при температуре 260 К для различных значений параметра  $k_0$  в координатах мольная доля пропанола-1 и приведенное давление (общее давление, отнесенное к критическому давлению пропанола-1). Программа расчета спинодали представлена в приложении.

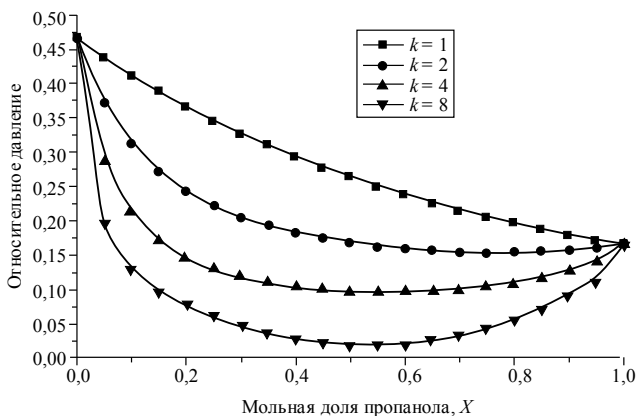


Рис. 4.14. Спинодали для системы вода–пропанол-1 при температуре 260 К для различных значений параметра бинарного взаимодействия

Как видно из рис. 4.13, асимметрия, связанная с различием индивидуальных свойств компонентов, с увеличением бинарного взаимодействия уменьшается, и при больших значениях параметра  $k$  спинодаль становится симметричной относительно эквимольного состава. Это поведение понятно с позиции потери индивидуальности отдельных компонентов системы с ее удалением от состояния равновесия. Трансформация динамических фазовых диаграмм с увеличением  $J$  (рис. 4.13) дает основание полагать, что при некотором критическом значении  $J_*$  вид динамической фазовой диаграммы будет повторять вид спинодали при некотором значении  $k_*$ . При этом мы допускаем, что параметр  $k$  в уравнении состояния метастабильной фазы может существенно превышать значение  $k$ , допустимое в уравнении состояния равновесной фазы. Другими словами, уравнения состояния равновесной и метаста-



бильной фаз могут отличаться значениями параметров, определяющих межмолекулярное взаимодействие в бинарной системе.

Знание значений параметра  $k$  для метастабильного состояния позволило бы определить критические значения  $J_*$ , т. е. достижения спинодали при соответствующем значении  $k$ , и тем самым определить границу устойчивости данного динамического режима. Дальнейшее удаление системы от состояния равновесия должно привести к переходу в другой динамический режим, связанный, как правило, с организацией структуры на другом уровне [164].



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**В** 1990 г. впервые сформулирована идея полуэмпирических построений поверхности скоростей над диаграммой фазовых равновесий [150]. Эта топология была подтверждена экспериментально [76, 144]. К настоящему времени построены серии топологий для различных топологий диаграмм фазовых равновесий, например [1, 156, 151, 145, 143, 135, 134, 121, 108, 99, 95, 75 и т. д.]. Не вызывает сомнения, что идея будет развиваться и углубляться в новых публикациях и обсуждаться на научных симпозиумах. Надеемся, что будут созданы базы данных, суммирующих результаты и новые идеи для полуэмпирических, компьютерных построений поверхностей скорости нуклеации. Легко представить, что технологи недалекого будущего будут пользоваться данными из баз для оптимизации технологий получения новых и практически значимых материалов.

Автор настоящей монографии выражает благодарность многим коллегам, с которыми идея развивалась и крепла, а также считает своим долгом выразить особую признательность академику национальной академии наук США Говарду Риссу (Howard Reiss), поддерживавшему эту идею на различных ее этапах. Говард Рисс в возрасте 93 года, к огромному сожалению, погиб в автомобильной катастрофе 21 декабря 2015 года. Наука и все специалисты в исследовании нуклеации понесла невосполнимую утрату.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Anisimov M.P.* Nucleation: theory and experiment // Russian Chemical Reviews. – 2003. – Vol. 72 (7). – P. 591–628.
2. *Bennett T.P., Barrett J.C.* Water nucleation: a comparison between some phenomenological theories and experiment // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol. 137, N 12. – P. 124702.
3. *Wolk J., Strey R.* Homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in comparison: the isotope effect // The Journal of Physical Chemistry. – 2001. – Vol. 105, iss. 47. – P. 11683–11701.
4. Homogeneous nucleation rate measurements of 1-butanol in helium: a comparative study of a thermal diffusion cloud chamber and a laminar flow diffusion chamber / D. Brus, A.-P. Hyvärinen, V. Ždimal, H. Lihavainen // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 122, N 21. – P. 214506.
5. n-Pentanol – helium homogeneous nucleation rates / M.P. Anisimov, P.K. Hopke, S.D. Shandakov, I.I. Shvets // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 113, N 5. – P. 1971–1975.
6. Nucleation / ed. by A.C. Zettlemoyer. – New York: Marcel Dekker, 1969. – 698 p.
7. Кулик П.П., Норман Г.Э., Полак Л.С. Химические и физические кластеры (обзор) // Химия высоких энергий. – 1976. – Т. 10, № 3. – С. 203–220.
8. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
9. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten gebilden // Zeitschrift Für Physikalische Chemie A. – 1926. – Bd. 119, N 3/4. – S. 277–301.
10. *Volmer M.* Kinetik der phasenbildung. – Dresden; Leipzig: Steinkopf Verl., 1939. – 220 S.
11. *Farkas L.* Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten dämpfen // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. – 1927. – Bd. A125, N 3/4. – S. 236–242.
12. *Kaischew R., Stranski I.N.* Zur kinetischen ableitung der keimbildungsgeschwindigkeit // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. – 1934. – Bd. 26, N 4/5. – S. 317–326.



13. *Becker R., Döring W.* Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen // *Annalen der Physik.* – 1935. – Vol. 416 (8). – P. 719–752.
14. *Зельдович Я.Б.* Теория образования новой фазы. Кавитация // *ЖЭТФ.* – 1942. – Т. 12, № 11–12. – С. 525–538.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – 424 с.
16. *Френкель Я.И.* Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений // *ЖЭТФ.* – 1939. – Т. 9, № 8. – С. 952–961.
17. *Фукус Н.А.* О зарождении кристаллов // *УФН.* – 1935. – Т. 15, № 4. – С. 496–521.
18. *Даннинг В.* Теория образования кристаллических зародышей в парах, жидкостях и твердых системах // *Химия твердого состояния.* – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – С. 213–244.
19. *Семенченко В.К., Петровский В.А.* Кинетика зарождения центров кристаллизации // *Кристаллизация и фазовые превращения.* – Минск: Наука и техника, 1971. – С. 54–61.
20. *Fridlander S.K.* Smoke, dust and haze. – New York: John Wiley & Sons, 1977. – P. 145.
21. *Springer G.S.* Homogeneous nucleation // *Advances in Heat Transfer.* – 1978. – Vol. 14. – P. 281–346.
22. *Wakeshima H.* Time lag in self-nucleation // *The Journal of Chemical Physics.* – 1954. – Vol. 22. – P. 1614–1615.
23. *Probstein R.F.* Time lag in self-nucleation of a supersaturated vapor // *The Journal of Chemical Physics.* – 1951. – Vol. 19. – P. 619–626.
24. *Kantrowitz A.* Nucleation in vary rapid vapor expansions // *The Journal of Chemical Physics.* – 1951. – Vol. 19. – P. 1097–1100.
25. *Farley F.* The theory of the condensation of supersaturated ion-free vapor // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.* – 1952. – Vol. 212. – P. 530–542.
26. *Герасименко В.С., Любов Б.Я.* К теории нестационарного роста кристаллов // *Механизм и кинетика кристаллизации.* – Минск: Наука и техника, 1969. – С. 80–95.
27. *Courtney W.G.* Non-steady-state nucleation // *The Journal of Chemical Physics.* – 1962. – Vol. 36, N 8. – P. 2009–2017.
28. *Кудяров Б.И.* Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. – Новосибирск: Наука, 1979. – 134 с.
29. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
30. *Kashchiev D.* Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics // *Surface Science.* – 1969. – Vol. 14. – P. 209–220.



31. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation of a two-component incompressible fluid // *The Journal of Chemical Physics.* – 1959. – Vol. 31. – P. 688–699.
32. *Lothe L.B., Pound G.M.* Reconsideration of nucleation theory // *The Journal of Chemical Physics.* – 1962. – Vol. 36. – P. 2080–2085.
33. *Lothe J., Pound G.* On the statistical mechanics of nucleation theory // *The Journal of Chemical Physics.* – 1966. – Vol. 45. – P. 630–634.
34. *Lothe J., Pound G.* Concentration of clusters in nucleation and the classical phase integral // *The Journal of Chemical Physics.* – 1968. – Vol. 48. – P. 1849–1852.
35. *Oriani R.A., Sandquist B.E.* Emendations to nucleation theory and the homogeneous nucleation of water from the vapor // *The Journal of Chemical Physics.* – 1963. – Vol. 38. – P. 2082–2089.
36. *Лушников А.А., Сутугин А.Г.* Современное состояние теории гомогенной конденсации // *Успехи химии.* – 1976. – Т. 45. – С. 385–415.
37. *Скутова И.В., Фисенко С.П., Шабуня С.И.* Математическое моделирование кинетики неизотермической нуклеации в парогазовых смесях // *Химическая физика.* – 1990. – Т. 9, № 3. – С. 426–431.
38. *Анисимов М.П.* Объемная конденсация при диффузионном смешении разнотемпературных парогазовых потоков: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 1981. – 148 с.
39. *Щербаков Л.М.* Поверхностное натяжение капель малых размеров // *Коллоидный журнал.* – 1952. – Т. 14, № 2. – С. 379–382.
40. Определение поверхностной энергии критических зародышей из экспериментов по нуклеации / М.П. Анисимов, С.Д. Шандаков, И.Н. Шайморданов, А.С. Березина, Ю.И. Польшгалов, С.А. Тимошенко // *Российский химический журнал.* – 2001. – Т. 45, № 3. – С. 38–44.
41. *Щербаков Л.М.* К теории гетерогенной конденсации. 1. Смачиваемые поверхности // *Коллоидный журнал.* – 1962. – Т. 24, № 3. – С. 502–509.
42. *Sinanoglu O.* Microscopic surface tension down to molecular dimensions and micro thermodynamic surface areas of molecules or clusters // *The Journal of Chemical Physics.* – 1981. – Vol. 75, N 2. – P. 463–468.
43. *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // *The Journal of Chemical Physics.* – 1949. – Vol. 17. – P. 333–337.
44. Surface tension of curved surfaces / A.W. Sun, J.M. Shik, P. Hyungsuk, C. Seihum // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1972. – Vol. 38. – P. 605–608.
45. *Girshick S., Chiu C.-P.* Kinetic nucleation theory: a new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor // *The Journal of Chemical Physics.* – 1990. – Vol. 93. – P. 1273–1277.



46. *Girshick S., Chiu C.-P., McMurry P.* Time-dependent aerosol models and homogeneous nucleation rates // *Aerosol Science and Technology*. – 1990. – Vol. 13. – P. 465–477.
47. *Girshick S.* Comment on: "Self-consistency correction to homogeneous nucleation theory" // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – Vol. 94. – P. 826–827.
48. *Dillmann A., Meier G.E.A.* Homogeneous nucleation of supersaturated vapors // *Chemical Physics Letters*. – 1989. – Vol. 160. – P. 71–74.
49. *Dillmann A., Meier G.E.A.* A refined droplet approach to the problem of homogeneous nucleation from the vapor phase // *The Journal of Chemical Physics*. – 1991. – Vol. 94. – P. 3872–3884.
50. *Laaksonen A., Ford I.J., Kulmala M.* Revised parametrization of the Dillmann–Meier theory of homogeneous nucleation // *Physical Review E*. – 1994. – Vol. 49, iss. 6. – P. 5517–5524.
51. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 208 с.
52. *Neuman K., Döring W.* Tropfenbildung in übersättigten Dampfgemischen zweier vollständig mischbarer Flüssigkeiten // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie A*. – 1940. – Bd. 186. – S. 203–226.
53. *Reiss H.* Kinetic of phase transition in binary system // *The Journal of Chemical Physics*. – 1950. – Vol. 18. – P. 840–847.
54. *Stauffer D.* Kinetic theory of two-component ("heteromolecular") nucleation and condensation // *Journal of Aerosol Science*. – 1976. – Vol. 7 (4). – P. 319–333.
55. *Hirchfelder J.O.* Kinetics of homogeneous nucleation as a mechanism for the formation many-component systems // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – Vol. 61, N 7. – P. 2690–2694.
56. *Mirabel P., Katz J.L.* Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols // *The Journal of Chemical Physics*. – 1974. – Vol. 60, N 3. – P. 1138–1144.
57. *Wilemski G.* Binary nucleation. I. Theory applied to water – ethanol vapors // *The Journal of Chemical Physics*. – 1975. – Vol. 62. – P. 3763–3771.
58. *Renninger R., Hiller F., Bone R.* Comment on "self-nucleation in the sulfuric acid – water system" // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 75, N 3. – P. 1584–1585.
59. *Wilemski G.* Composition of the critical nucleus in multicomponent vapor nucleation // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 80. – P. 1370–1372.
60. *Mirabel P., Reiss H.* Resolution on the Renninger–Wilemski problem concerning the identification of heteromolecular nuclei // *Langmuir*. – 1987. – Vol. 3 (2). – P. 228–234.
61. *Robinson N.* A fast numerical procedure for determining the saddle point of a free energy surface // *Journal of Aerosol Science*. – 1981. – Vol. 12. – P. 75–78.



62. Doyle G. Self-nucleation in the sulphuric acid – water system // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – Vol. 35. – P. 795–799.
63. Kiang C.S., Stauffer D. Chemical nucleation theory of various humidities and pollutants // Faraday Symposia of the Chemical Society. – 1973. – Vol. 7. – P. 26–33.
64. Темкин Д.Е. Теория зарождения в бинарных системах // Рост кристаллов. – М.: Наука, 1983. – С. 71–87.
65. Термодинамика образования двухкомпонентного аэрозоля / А.А. Мелихов, В.Б. Курасов, Ю.Ш. Джикаев, Ф.М. Куни // Материалы XV Всесоюзной конференции «Актуальные вопросы физики аэродисперсных систем»: тез. докл. – Одесса, 1989. – Т. 1. – С. 39.
66. Ray A.K., Chalam M., Peters L.K. Homogeneous nucleation of binary vapors partially miscible in liquid state // The Journal of Chemical Physics. – 1986. – Vol. 85. – P. 2161–2168.
67. Анисимов М.П. К вопросу об экспериментальном исследовании объемной нуклеации пара. – Новосибирск, 1981. – 24 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т неорганич. химии; № 12).
68. Strei R., Wagner P.E. Measurements of the heteromolecular homogeneous nucleation of partially miscible liquids // Journal of Aerosol Science. – 1988. – Vol. 19. – P. 813–816.
69. Nucleation in Condensation / D.H. Rasmussen, M. Liang, E. Esen, M.R. Appleby // Langmuir. – 1992. – Vol. 8. – P. 1868–1877.
70. Rasmussen D.H., Esen E., Appleby M.R. The critical complex in nucleation is not the nucleus // Atmospheric aerosols and nucleation / ed. by P.E. Wagner, G. Vali. – Berlin: Springer-Verlag, 1988. – P. 438–441. – (Lecture Notes in Physics; 309).
71. Rasmussen D.H. Energetics of homogeneous nucleation – approach to a physical spindal // Journal of Crystal Growth. – 1982. – Vol. 56. – P. 45–55.
72. Langer J.S., Turski L.A. Hydrodynamic model of the condensation of a vapor near its critical point // Physical Review A. – 1973. – Vol. 8. – P. 3230–3243.
73. Katz J.L., Hung C.H., Krasnopoler M. The homogeneous nucleation of nonane // Atmospheric aerosols and nucleation / ed. by P.E. Wagner, G. Vali. – Berlin: Springer-Verlag, 1988. – P. 356–359. – (Lecture Notes in Physics; 309).
74. The effect of saturation fluctuation on droplet growth / M. Kulmala, U. Rannik, E.L. Zapadinsky, C.F. Clement // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – Vol. 106, N 8. – P. 1395–1409.
75. An algorithm for semi-empirical design of nucleation rate surface / L. Anisimova, M. Anisimov, G. Semin, P. Turner, P.K. Hopke // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 290. – P. 107–116.



76. Анисимов М.П., Хопке Ф.К., Бузник В.М. Элементы топологии поверхностей скорости зародышеобразования в окрестности тройной точки // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 417, № 2. – С. 209–212.
77. Власов А.А. Теория многих частиц. – М; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950. – 348 с.
78. Oxtoby D.W. Homogeneous nucleation: theory and experiment // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4. – P. 7627–7650.
79. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Gas-liquid nucleation in Lennard–Jones fluids // The Journal of Chemical Physics. – 1990. – Vol. 94, N 6. – P. 4472–4478.
80. Zeng X.C., Oxtoby D.W. Binary homogeneous nucleation theory for the gas-liquid transition: a nonclassical approach // The Journal of Chemical Physics. – 1991. – Vol. 95, N 8. – P. 5940–5947.
81. Talanquer V., Oxtoby D.W. Dynamical density functional theory of gas-liquid nucleation // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 100, N 7. – P. 5190–5199.
82. Laaksonen A., Oxtoby D.W. Gas-liquid nucleation of nonideal binary mixtures. I. A density functional study // The Journal of Chemical Physics. – 1995. – Vol. 102, N 14. – P. 5803–5810.
83. Wilson C.T.R. Condensation of water vapor in the presence of dust-free air and other gases // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 1897. – Vol. 189. – P. 265–307.
84. Thomson J.J. Conduction of electricity through gases. – Cambridge: University Press, 1906. – 230 p.
85. Suck S.H. Change of free energy in heteromolecular nucleation: electrostatic energy contribution // The Journal of Chemical Physics. – 1981. – Vol. 75. – P. 5090–5096.
86. Wu Y. Using the thermal diffusion cloud chamber to study ion-induced nucleation by radon decay: MS thesis. – Potsdam, NY: Clarkson University, 1991. – P. 45.
87. Rusanov A.I., Kuni F.M. Reformation of the thermodynamic theory of nucleation on charge particle // Journal of Colloid and Interface Science. – 1984. – Vol. 100. – P. 264–277.
88. Russell K.C. Nucleation on gaseous ions // The Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 50. – P. 1809–1816.
89. Briant C.L., Burton J.J. Molecular Dynamics study of the effects of ions on water microclusters // The Journal of Chemical Physics. – 1976. – Vol. 64. – P. 2888–2895.
90. Anisimov M.P., Vershinin S.N. Dibutylphthalate vapor heteromolecular nucleation in helium atmosphere // Aerosol Science and Technology. – 1990. – Vol. 21, suppl. 1. – P. 15–18.



91. *Looijmans K.N.H., Luijten C.C.H., Dongen M.E.H. von.* Binary nucleation rate of n-nonane (methane at high pressure) // *The Journal of Chemical Physics.* – 1995. – Vol. 103. – P. 1714–1716.
92. *Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Шандаков С.Д.* Нуклеация пересыщенного пара глицерина в окрестности плавления // *Оптика атмосферы и океана.* – 1996. – Т. 9, № 6. – С. 861–871.
93. *Kalikmanov V., Dongen M. van.* Semiphenological theory of homogeneous vapor-liquid nucleation // *The Journal of Chemical Physics.* – 1995. – Vol. 103. – P. 4250–4255.
94. *Fisher M.* The theory of condensation and the critical point // *Physics.* – 1967. – Vol. 3. – P. 255–263.
95. *Анисимов М.П., Черевко А.Г.* Экспериментальное определение размера критического зародыша по фазовому переходу первого рода и энтропии перехода из метастабильного в стабильное состояние // *Известия СО АН СССР.* – 1982. – Т. 4, № 2. – С. 15–19.
96. *Kashchiev D.* On the relation between nucleation work, nucleus size, and nucleation rate // *The Journal of Chemical Physics.* – 1982. – Vol. 76, N 10. – P. 5098–5102.
97. Экспериментальное определение числа молекул в критическом зародыше. Проверка теории гомогенного зародышеобразования / В.М. Беданов, В.С. Ваганов, Г.В. Гадияк и др. // *Химическая физика.* – 1988. – Т. 7, № 4. – С. 555–563.
98. *Viisanen Y., Strey R., Reiss H.* Homogeneous nucleation rates for water // *The Journal of Chemical Physics.* – 1993. – Vol. 99, N 6. – P. 4680–4692.
99. Экспериментальное определение скорости спонтанной нуклеации, размера и состава критического зародыша в пересыщенном многокомпонентном паре / М.П. Анисимов, С.Н. Вершинин, А.А. Аксенов и др. // *Коллоидный журнал.* – 1987. – Т. 49, № 5. – С. 842–846.
100. *Oxtoby D.W., Kashchiev D.* A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation // *The Journal of Chemical Physics.* – 1994. – Vol. 100, N 10. – P. 7665–7671.
101. *Ford I.J.* The second nucleation theorem // *The Journal of Chemical Physics.* – 1996. – Vol. 105. – P. 8324.
102. *Ford I.J.* Nucleation theorems, the statistical mechanics of molecular clusters, and a revision of classical nucleation theory // *Physical Review E.* – 1997. – Vol. 56. – P. 5615–5638.
103. *Wilson C.T.R.* On the comparative efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ion // *Philosophical Transactions of the Royal Society A.* – 1900. – Vol. 193. – P. 289–308.
104. *Мананкова А.В.* Стохастическое описание кинетики образования новой фазы // *Проблемы физики атмосферы.* – СПб., 1997. – Вып. 20: Физика и химия атмосферных аэрозолей. – С. 25–53.





105. Куни Ф.М., Мелихов А.А., Копейкин К.Б. Эффекты теплоты перехода в кинетике конденсации. Заключительная стадия // Коллоидный журнал. – 1986. – Т. 48, № 2. – С. 270–276.
106. Башкиров А.Г., Новиков М.Б. Вывод основных уравнений кинетики неизотермической нуклеации // Теоретическая и математическая физика. – 1972. – Т. 12, № 2. – С. 251–263.
107. Kassner J.L., Schmitt R.J. Homogenous nucleation measurement of water vapor in helium // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44. – P. 4166–4170.
108. Анисимов М.П., Фоминых Е.Г. Современные исследования нуклеации: эксперимент и полуэмпирические подходы // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 1. – С. 75–85.
109. Wilemski G. The Kelvin equation and self-consistent nucleation theory // The Journal of Chemical Physics. – 1995. – Vol. 103, N 3. – P. 1119–1126.
110. Wilemski G., Wyslouzil B.E. Binary nucleation kinetics. I. Self-consistent size distribution // The Journal of Chemical Physics. – 1995. – Vol. 103, N 3. – P. 1127–1136.
111. Homogeneous nucleation rates of higher n-alcohols measured in a laminar flow diffusion chamber / A.-P. Hyvarinen, H. Lihavainen, Y. Viisanen, M. Kulmala // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 120. – P. 11621–11633.
112. Strey R., Wagner P.E., Schmeling T. Homogeneous nucleation rates for n-alcohol vapors measured in a two-piston expansion chamber // The Journal of Chemical Physics. – 1986. – Vol. 84, N 4. – P. 2325–2335.
113. Kashchiev D. Effect of carrier-gas pressure on nucleation // The Journal of Chemical Physics. – 1996. – Vol. 104, N 21. – P. 8671–8677.
114. Katz J.L., Fish J.A., Chakarov V.M. Condensation of a supersaturated vapor IX. Nucleation on ions // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 101. – P. 2309–2318.
115. Vapor-gas/liquid nucleation experiments: a review of the challenges / M.P. Anisimov, E.G. Fominykh, S.V. Akimov, P.K. Hopke // Journal of Aerosol Science. – 2009. – Vol. 40. – P. 733–746.
116. Вольф А.А., Фоминых Е.Г., Анисимов М.П. Природа расхождения эмпирических данных по скорости нуклеации в парогазовых системах // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2008. – Т. 3, вып. 3. – С. 46–52.
117. Anisimov M.P. History of the flow diffusion chamber development // Aerosol science and technology: history and reviews / ed. by D.S. Ensor. – Research Triangle Park, NC: RTI Press, 2011. – P. 457–469.
118. Шиллер Л. Движение жидкостей в трубах. – М.: ОНТИ НКТП, 1936. – 151 с.



119. *Абрамович Г.Н.* Прикладная газовая динамика. – М.: Наука, 1969. – 264 с.
120. *Anisimov M.P., Hämeri K., Kulmala M.* Construction and test of laminar flow diffusion chamber: homogeneous nucleation of DBF and n-hexanol // *Journal of Aerosol Science*. – 1994. – Vol. 25. – P. 23–32.
121. *Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошина Л.В.* Бинарная нуклеация в системе глицерин–гексафторид серы в окрестности линии фазового перехода // *Коллоидный журнал*. – 1997. – Т. 59, № 5. – С. 596–602.
122. *Лойцанский Л.Г.* Механика жидкости и газа. – М.: Наука, 1973. – 847 с.
123. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. – 215 с.
124. *Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.* – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
125. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
126. *Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н.В. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий.* – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 708 с.
127. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
128. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – Т. 1. – 519 с.
129. Two dimensional transfer in the flow diffusion chamber / *M.P. Anisimov, S.D. Shandakov, V.A. Pinaev, P.K. Hopke* // *Journal of Aerosol Science*. – 1997. – Vol. 28, suppl. 1. – P. 175–176.
130. *Wagner P.E., Anisimov M.P.* A new possibility for the evaluation of nucleation rates from experimental data obtained by means of a gas flow diffusion chamber // *Journal of Aerosol Science*. – 1993. – Vol. 24. – P. 103–106.
131. *McGraw R.* The thermodynamic barrier to nucleation near a critical point // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol. 91, N 9. – P. 5655–5664.
132. *Тимошина Л.В.* Нуклеация в окрестности критических параметров бинарной системы глицерин–CO<sub>2</sub> // *Материалы XXXVI Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»*. Физика. – Новосибирск, 1998. – С. 100–102.
133. *Насибулин А.Г., Тимошина Л.В.* Нуклеация в окрестности линии фазовых переходов модельной системы глицерин–диоксид углерода / *V Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана», 15–23 июня 1998 г., Томск: тез. докл.* – Томск, 1998. – С. 15–16.



134. Critical embryo phase transitions in nucleated binary glycerin – carbon dioxide system / M.P. Anisimov, J.A. Koropchak, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol. 109, N 22. – P. 10004–10010.

135. *Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* Influence of a gas-carrier on the melting temperature of critical embryos // Journal of Aerosol Science. – 1997. – Vol. 28, suppl. 1. – P. 169–170.

136. *Насибулин А.Г., Тимошина Л.В.* Влияние давления и вида газоносителя на процесс нуклеации пересыщенных паров глицерина в окрестности температуры плавления // Молодые ученые Кузбасса: межвуз. сб. науч. тр. КузГТУ. – Кемерово, 1998. – С. 109–137.

137. Vapor nucleation at a vicinity of melting point temperature / M.P. Anisimov, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina, G.S. Nasekin // AAAR Fifteenth Annual Aerosol Conference, Orlando, FL, 14–18 October 1996: Abstracts. – Orlando, FL, 1996. – P. 158.

138. *Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* Nucleation in the vicinity of critical parameters of the 1,3-propandiol – CO<sub>2</sub> binary system // International Aerosol Symposium IAS-4, St. Petersburg, 6–9 July 1998: Abstracts. – St. Petersburg, 1998. – P. 88–89.

139. *Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошина Л.В.* Влияние критических условий на нуклеацию пересыщенных паров пропандиолов в среде SF<sub>6</sub> // Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах», 6–9 октября 1998 г.: тез. докл. – Кемерово, 1998. – Ч. 3. – С. 150–151.

140. *Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Timoshina L.V.* 1,3-propandiol – sulfur hexafluoride vapor nucleation in the vicinity of critical temperature // International Aerosol Symposium IAS-4, St. Petersburg, 6–9 July 1998: Abstracts. – St. Petersburg, 1998. – P. 89–90.

141. *Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Тимошина Л.В.* Бинарная нуклеация в окрестности линий фазовых переходов в конденсированной фазе // Доклады Академии наук. – 1998. – Т. 361, № 5. – С. 636–638.

142. *Wolk J., Strey R, Wyslouzil B.E.* Homogeneous nucleation rates of water: state of the art // Nucleation and Atmospheric Aerosols 2004 / eds.: M. Kasahara, M. Kulmala. – Kyoto, Japan: Kyoto University Press, 2004. – P. 101–114.

143. 1–2 Propandiol and 1–3 propandiol homogeneous nucleation rates and phase transitions in the new phase critical embryos / M.P. Anisimov, J.A. Koropchak, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina // The Journal of Chemical Physics. – 2000. – Vol. 112, N 22. – P. 9917–9928.

144. *Anisimova L., Hopke P.K., Terry J.* Two channel vapor nucleation in the vicinity of the triple point // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – Vol. 114, N 20. – P. 9852.



145. *Anisimov M.P., Nasibulin A.G., Shandakov S.D.* Experimental detection of nucleation rate surface singularity // *The Journal of Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 112, N 5. – P. 2348–2354.
146. *Smolik J., Wagner P.E.* Joint experiments on homogeneous nucleation. Measurements of nucleation rates in supersaturated *n*-pentanol vapor // *Nucleation and Atmospheric Aerosols* / eds.: M. Kulmala, P.E. Wagner. – Helsinki, Finland: Pergamon, 1996. – P. 58–60.
147. *Strey R., Viisanen Y., Wagner P.E.* Measurements of the molecular content of binary nuclei. III. Use of the nucleation rate surfaces for the water-*n*-alcohol series // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 103, N 10. – P. 4333–4345.
148. Particle condensation in the vapor emitted by a heated source / E.R. Buckle, K. Jagath, A. Mawella, P. Tsakiroopoulos // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1986. – Vol. 112 (1). – P. 42–53.
149. Кластеры в импульсной свободной струе смеси моносилан–аргон / Р.Г. Шарафутдинов, А.Е. Зарвин, Н.Г. Коробейщиков, В.Ж. Мадирбаев, С.Я. Хмель // *Письма в Журнал технической физики*. – 1999. – Т. 25. – С. 47–51.
150. *Anisimov M.P.* Metastable vapor states diagram // *Journal of Aerosol Sciences*. – 1990. – Vol. 21, suppl. 1. – P. 23–25.
151. Relation of phase state diagrams and surfaces of new phase nucleation rates / M.P. Anisimov, P.K. Hopke, D.H. Rasmussen, S.D. Shandakov, V.A. Pinaev // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109, N 4. – P. 1435–1444.
152. Surface topology of ion-induced nucleation rates of single systems / M.P. Anisimov, P.K. Hopke, J. Terry, D.H. Rasmussen, S. S.D. Shandakov, V.A. Pinaev // *Aerosol Science and Technology*. – 1998. – Vol. 29. – P. 547–556.
153. The nucleation rate surface folds on an example of *n*-pentanol - argon system nucleation / M.P. Anisimov, A.G. Nasibulin, S.D. Shandakov, I.I. Shvets, L.V. Timoshina // *Optics of Atmosphere and Ocean*. – 1996. – Vol. 9 (2). – P. 1573–1582.
154. *Anisimov M.P., Hopke P.K.* Nucleation rate surface topologies for binary systems // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105 (47). – P. 11817–11822.
155. *Ray A.K., Chalam M., Peters L.K.* Homogeneous nucleation of binary vapors partially miscible in liquid state // *The Journal of Chemical Physics*. – 1986. – Vol. 85, N 4. – P. 2161–2168.
156. Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара / М.П. Анисимов, Е.Г. Фоминых, С.В. Акимов, Ф.В. Трилис // *Журнал физической химии*. – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 427–433.
157. *Reiss H.* Critique of molecular theories of nucleation // *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2000: AIP Conference Proceedings* / ed. by B. Hale, M. Kulmala. – Melville, NY: American Institute of Physics, 2000. – P. 181–196.



158. *Фоминых Е.Г., Петрова-Богданова О.О., Анисимов М.П.* Многолистные поверхности скоростей нуклеации пара для случая полиморфных энантиотропных переходов в конденсате // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7, вып. 3. – С. 67–77.
159. *Анисимов М.П., Фоминых Е.Г., Петрова-Богданова О.О.* Примеры полумпирического построения поверхностей скорости нуклеации для систем с монотропными полиморфными фазовыми переходами // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 2. – С. 256.
160. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / отв. ред. Ф.А. Кузнецов. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. – 382 с.
161. *Анисимов М.П., Тимошина Л.В., Насибулин А.Г.* Бинарная нуклеация в окрестности линий фазовых переходов в конденсированной фазе / Кемер. гос. ун-т. – Кемерово, 1998. – 26 с. – Деп. в ВИНТИ 25.08.98, № 2669-В-98.
162. *Anisimov M.P.* Metastable vapor states diagram // Journal of Aerosol Sciences. – 1990. – Vol. 21, suppl. 1. – P. 23–26.
163. *Пригожин И.* От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках / пер. с англ. под ред. Ю.Л. Климонтовича. – М.: Наука, 1985. – 327 с.
164. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. – М.: Прогресс, 1986.
165. *Flageollet-Daniel C., Garnier J.P., Mirabel P.* Microscopic surface tension and binary nucleation // The Journal of Chemical Physics. – 1983. – Vol. 78, N 5. – P. 2600–2606.
166. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Кн. 1. – М.; Л.: Наука, 1966. – 640 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Эмпирические данные по скорости нуклеации паров глицерина в среде газов при давлениях от 1 до 3 бар

Глицерин, давление 1 бар					
$T = 283, 25 \text{ К}$		$T = 285, 35 \text{ К}$		$T = 287, 45 \text{ К}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,982	-0,033	1,923	0,081	1,871	0,052
1,998	0,192	1,939	0,308	1,881	0,200
2,011	0,362	1,952	0,454	1,906	0,492
2,028	0,533	1,971	0,636	1,922	0,724
2,047	0,757	1,978	0,727	1,941	0,941
2,060	0,907	1,987	0,848	1,944	0,981
2,073	1,055	2,006	1,040	1,954	1,108
2,089	1,223	2,019	1,194	1,958	1,217
2,100	1,398	2,022	1,235	1,980	1,426
2,112	1,542	2,026	1,292	1,996	1,626
2,122	1,656	2,029	1,362	2,011	1,791
2,135	1,796	2,045	1,532	2,024	1,924
2,148	1,933	2,055	1,626	2,030	1,998
2,157	2,051	2,062	1,728	2,043	2,114
2,170	2,188	2,068	1,809	2,046	2,170
2,173	2,241	2,081	1,942	2,065	2,336
2,183	2,353	2,090	2,047	2,071	2,410
2,195	2,492	2,100	2,147	2,078	2,475
2,205	2,605	2,112	2,267	2,087	2,560
2,221	2,794	2,125	2,430	2,090	2,604
2,230	2,900	2,137	2,549	2,093	2,658
2,236	2,983	2,144	2,650	2,096	2,695
2,242	3,095	2,153	2,765	2,109	2,897
2,256	3,216	2,159	2,830	2,115	2,986
2,262	3,293	2,172	2,954	2,130	3,142
2,274	3,421	2,175	3,073	2,137	3,213
2,284	3,513	2,184	3,135	2,146	3,303



2,293	3,618	2,187	3,169	2,158	3,423
2,293	3,642	2,197	3,262	2,164	3,497
2,309	3,788	2,209	3,367	2,174	3,581
2,315	3,851	2,222	3,478	2,180	3,657
2,328	3,973	2,237	3,620	2,186	3,724
2,343	4,115	2,249	3,733	2,195	3,809
2,352	4,245	2,265	3,863	2,213	3,964
2,359	4,312	2,272	3,927	2,225	4,072
2,365	4,382	2,281	4,041	2,235	4,165
2,383	4,575	2,296	4,164	2,240	4,316
2,402	4,763	2,305	4,298	2,246	4,382
2,404	4,861	2,315	4,390	2,255	4,479
2,416	4,994	2,321	4,449	2,265	4,569
2,422	5,060	2,329	4,598	2,271	4,634
2,428	5,130	2,335	4,662	2,286	4,787
2,438	5,222	2,344	4,749	2,292	4,856
2,441	5,264	2,344	4,756	2,295	4,902
2,447	5,331	2,347	4,796	2,301	4,974
2,457	5,427	2,356	4,884	2,304	5,019
2,472	5,581	2,369	4,999	2,307	5,029
2,481	5,671	2,387	5,174	2,313	5,109
		2,393	5,238	2,325	5,190
		2,405	5,351	2,331	5,272
		2,408	5,389	2,337	5,354
		2,411	5,422		
		2,426	5,565		
		2,435	5,644		
$T = 289, 55 \text{ K}$		$T = 291, 65 \text{ K}$		$T = 293, 75 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,839	-0,236	1,796	-0,225	1,737	-0,124
1,849	-0,059	1,798	-0,047	1,744	0,073
1,858	0,118	1,807	0,250	1,750	0,271
1,874	0,480	1,823	0,521	1,753	0,342
1,881	0,553	1,838	0,699	1,759	0,376
1,888	0,742	1,854	0,871	1,768	0,602
1,904	0,903	1,857	0,940	1,780	0,754



1,923	1,125	1,866	1,021	1,793	0,905
1,938	1,262	1,872	1,120	1,808	1,119
1,954	1,459	1,879	1,205	1,817	1,244
1,960	1,587	1,888	1,251	1,823	1,314
1,979	1,755	1,891	1,330	1,835	1,430
1,988	1,892	1,894	1,400	1,844	1,542
2,000	2,016	1,897	1,478	1,847	1,615
2,006	2,127	1,903	1,579	1,854	1,789
2,013	2,259	1,919	1,703	1,860	1,856
2,028	2,385	1,922	1,776	1,867	1,949
2,031	2,449	1,928	1,844	1,885	2,117
2,047	2,592	1,931	1,885	1,897	2,228
2,062	2,763	1,935	1,987	1,897	2,284
2,069	2,886	1,953	2,182	1,907	2,379
2,075	2,954	1,959	2,263	1,919	2,521
2,087	3,080	1,974	2,383	1,931	2,633
2,099	3,151	1,980	2,444	1,940	2,716
2,108	3,259	1,983	2,488	1,958	2,916
2,117	3,332	1,993	2,553	1,964	3,008
2,130	3,461	1,999	2,651	1,976	3,151
2,142	3,569	2,005	2,743	1,979	3,217
2,148	3,607	2,014	2,877	1,991	3,372
2,154	3,695	2,020	2,966	2,000	3,475
2,160	3,757	2,035	3,073	1,999	3,561
2,162	3,870	2,038	3,115	2,011	3,707
2,174	3,998	2,056	3,275	2,020	3,830
2,183	4,097	2,062	3,362	2,026	3,985
2,205	4,298	2,075	3,471	2,029	4,045
2,208	4,342	2,084	3,588	2,032	4,115
2,214	4,421	2,080	3,681	2,038	4,136
2,220	4,524	2,092	3,795	2,044	4,237
2,226	4,617	2,095	3,852	2,050	4,320
2,238	4,733	2,107	3,979	2,059	4,428
2,244	4,817	2,110	4,096	2,071	4,593
2,256	4,948	2,113	4,164	2,086	4,785
2,264	5,050	2,119	4,183	2,092	4,879
2,274	5,138	2,122	4,242	2,107	5,043





2,283	5,245	2,122	4,283	2,119	5,183
2,301	5,416	2,128	4,364	2,122	5,240
2,312	5,614	2,137	4,457	2,130	5,338
		2,152	4,605	2,136	5,422
		2,167	4,783	2,139	5,468
		2,179	4,912	2,148	5,564
		2,188	5,048		
		2,200	5,182		
		2,214	5,329		
		2,220	5,397		
		2,235	5,549		
		2,234	5,689		
$T = 294, 85 \text{ K}$		$T = 295, 85 \text{ K}$		$T = 297, 95 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,726	-0,485	1,715	0,126	1,694	0,245
1,748	0,020	1,730	0,431	1,697	0,351
1,758	0,253	1,739	0,603	1,706	0,453
1,773	0,576	1,748	0,717	1,724	0,768
1,779	0,702	1,760	0,891	1,733	0,930
1,786	0,841	1,766	0,972	1,739	1,051
1,789	1,106	1,783	1,199	1,751	1,279
1,800	1,269	1,795	1,449	1,760	1,425
1,799	1,360	1,807	1,586	1,784	1,772
1,813	1,501	1,813	1,706	1,792	1,922
1,817	1,654	1,822	1,842	1,798	2,028
1,828	1,819	1,837	2,004	1,816	2,260
1,831	2,015	1,846	2,078	1,816	2,356
1,840	2,075	1,852	2,208	1,822	2,470
1,845	2,221	1,864	2,345	1,831	2,744
1,850	2,276	1,878	2,501	1,834	2,808
1,855	2,443	1,888	2,590	1,840	2,912
1,865	2,620	1,891	2,682	1,846	3,003
1,871	2,705	1,900	2,799	1,852	3,064
1,881	2,921	1,906	2,939	1,858	3,157
1,887	3,030	1,918	3,063	1,861	3,322



1,889	3,154	1,918	3,175	1,873	3,455
1,896	3,296	1,921	3,267	1,876	3,512
1,903	3,483	1,927	3,397	1,891	3,677
1,911	3,638	1,930	3,476	1,905	3,860
1,917	3,805	1,936	3,596	1,917	3,971
1,923	3,942	1,945	3,794	1,929	4,178
1,927	4,091	1,950	3,854	1,937	4,409
1,933	4,251	1,959	3,963	1,949	4,565
1,947	4,492	1,968	4,151	1,955	4,659
1,951	4,627	1,983	4,330	1,966	4,810
1,957	4,808	1,995	4,533	1,972	4,886
1,959	4,939	2,006	4,741	1,975	4,996
1,971	5,128	2,018	4,935	1,989	5,175
1,981	5,315	2,030	5,132	2,007	5,410
1,982	5,450	2,039	5,252	2,010	5,487
1,987	5,607	2,044	5,350	2,015	5,584
1,999	5,774	2,050	5,452	2,024	5,688
2,005	5,930	2,056	5,549	2,021	5,667
2,008	6,054	2,058	5,712	2,027	5,739
2,010	6,220	2,082	6,056	2,035	5,836
2,012	6,339	2,094	6,244	2,044	5,942
2,027	6,485	2,097	6,327		
2,026	6,605	2,100	6,386		
2,031	6,751	2,102	6,441		
2,035	6,940	2,102	6,460		
$T = 300, 05 \text{ K}$		$T = 302, 15 \text{ K}$		$T = 304, 25 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,681	-0,076	1,631	0,135	1,570	-0,332
1,708	0,553	1,645	0,394	1,606	0,356
1,711	0,598	1,648	0,472	1,612	0,433
1,717	0,763	1,651	0,547	1,623	0,678
1,723	0,879	1,654	0,605	1,638	0,935
1,726	0,958	1,657	0,675	1,658	1,261
1,732	1,097	1,664	0,851	1,669	1,494
1,743	1,294	1,667	0,905	1,678	1,667
1,746	1,335	1,679	1,088	1,692	1,897



1,750	1,471	1,681	1,136	1,703	2,094
1,750	1,479	1,684	1,188	1,710	2,293
1,753	1,633	1,687	1,259	1,716	2,419
1,759	1,760	1,693	1,359	1,730	2,641
1,765	1,933	1,696	1,418	1,736	2,743
1,765	1,949	1,699	1,424	1,742	2,846
1,774	2,092	1,708	1,564	1,753	3,029
1,782	2,346	1,717	1,715	1,759	3,159
1,788	2,460	1,726	1,872	1,765	3,245
1,791	2,554	1,723	1,870	1,770	3,372
1,800	2,755	1,734	2,077	1,779	3,585
1,811	2,947	1,749	2,312	1,784	3,708
1,823	3,144	1,751	2,357	1,793	3,903
1,838	3,383	1,766	2,584	1,798	4,014
1,849	3,525	1,783	2,866	1,801	4,085
1,858	3,658	1,789	2,961	1,818	4,361
1,872	3,852	1,797	3,195	1,824	4,478
1,878	4,021	1,798	3,291	1,832	4,625
1,887	4,119	1,806	3,404	1,843	4,847
1,887	4,205	1,815	3,538	1,852	5,002
1,896	4,403	1,823	3,632	1,854	5,187
1,904	4,547	1,832	3,742	1,860	5,304
1,919	4,744	1,841	3,877	1,866	5,417
1,933	4,919	1,849	4,028	1,877	5,642
1,942	5,022	1,861	4,237	1,880	5,699
1,948	5,133	1,863	4,358	1,888	5,861
1,950	5,183	1,872	4,502	1,902	6,128
1,956	5,274	1,878	4,598	1,916	6,413
1,962	5,338	1,881	4,655	1,919	6,475
1,970	5,492	1,886	4,755	1,930	6,692
1,970	5,518	1,892	4,848	1,941	6,902
1,979	5,611	1,898	4,939	1,936	6,810
1,987	5,698	1,904	5,029	1,944	6,973
2,002	5,848	1,909	5,147	1,947	7,046
2,002	5,865	1,921	5,310		
		1,935	5,515		
		1,946	5,723		



		1,948	5,839		
		1,965	6,053		
		1,973	6,163		
		1,988	6,330		
		1,999	6,582		
		2,002	6,770		
		2,013	6,916		
$T = 306, 34 \text{ K}$		$T = 308, 45 \text{ K}$		$T = 310, 65 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,598	0,207	1,560	0,176	1,532	-0,411
1,606	0,461	1,568	0,363	1,538	-0,171
1,609	0,579	1,574	0,496	1,544	0,047
1,620	0,796	1,582	0,644	1,56	0,439
1,627	1,027	1,588	0,802	1,563	0,576
1,630	1,177	1,594	0,971	1,566	0,663
1,638	1,360	1,599	1,117	1,571	0,876
1,644	1,417	1,608	1,319	1,575	1,109
1,650	1,608	1,619	1,549	1,581	1,288
1,655	1,756	1,624	1,647	1,589	1,583
1,664	1,982	1,630	1,811	1,597	1,802
1,670	2,119	1,635	1,959	1,611	2,142
1,678	2,266	1,644	2,164	1,611	2,205
1,681	2,378	1,649	2,297	1,623	2,489
1,684	2,496	1,655	2,437	1,627	2,612
1,689	2,609	1,669	2,692	1,641	2,864
1,700	2,844	1,667	2,801	1,647	3,122
1,715	3,057	1,672	2,935	1,65	3,218
1,721	3,152	1,689	3,219	1,65	3,296
1,726	3,325	1,703	3,478	1,655	3,502
1,729	3,417	1,705	3,563	1,661	3,663
1,732	3,492	1,714	3,731	1,666	3,889
1,735	3,545	1,720	3,841	1,676	4,124
1,746	3,704	1,725	3,956	1,689	4,427
1,751	3,805	1,728	4,026	1,697	4,634
1,754	3,893	1,731	4,131	1,703	4,794



1,759	3,982	1,739	4,277	1,705	4,872
1,761	4,061	1,753	4,557	1,711	5,014
1,763	4,117	1,761	4,736	1,715	5,042
1,768	4,208	1,764	4,821	1,715	5,138
1,777	4,446	1,775	5,059	1,718	5,289
1,782	4,597	1,783	5,229	1,724	5,385
1,788	4,797	1,791	5,387	1,724	5,409
1,802	5,064	1,794	5,496	1,736	5,612
1,804	5,196	1,797	5,574	1,744	5,836
1,810	5,326	1,810	5,782	1,747	5,942
1,818	5,495	1,815	6,040	1,753	6,061
1,832	5,729	1,818	6,106	1,753	6,242
1,849	5,984	1,823	6,226		
1,852	6,052	1,837	6,473		
1,865	6,259	1,848	6,663		
1,868	6,449	1,856	6,919		
1,874	6,633	1,856	7,059		
1,879	6,872				
1,882	7,072				
$T = 312, 75 \text{ K}$		$T = 314, 75 \text{ K}$		$T = 315, 85 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,521	-0,069	1,476	-0,736	1,432	-0,201
1,526	0,128	1,476	-0,672	1,443	0,01
1,529	0,297	1,481	-0,375	1,459	0,161
1,532	0,51	1,489	-0,048	1,461	0,187
1,535	0,709	1,497	0,223	1,469	0,425
1,538	0,821	1,5	0,373	1,477	0,64
1,541	0,966	1,516	0,897	1,485	0,836
1,546	1,097	1,521	1,205	1,491	0,886
1,546	1,172	1,524	1,272	1,496	1,098
1,551	1,348	1,53	1,423	1,501	1,246
1,551	1,369	1,533	1,54	1,504	1,351
1,557	1,494	1,53	1,613	1,504	1,391
1,562	1,703	1,539	1,925	1,509	1,563
1,565	1,883	1,542	2,02	1,512	1,708



1,57	2,078	1,547	2,224	1,515	1,812
1,576	2,244	1,544	2,232	1,517	1,889
1,584	2,5	1,558	2,588	1,525	2,057
1,595	2,749	1,563	2,782	1,533	2,255
1,602	3,034	1,566	2,933	1,545	2,434
1,604	3,15	1,569	3,134	1,55	2,557
1,608	3,266	1,574	3,265	1,552	2,658
1,611	3,389	1,58	3,397	1,553	2,754
1,616	3,571	1,588	3,559	1,559	3,003
1,619	3,651	1,593	3,808	1,564	3,172
1,622	3,76	1,601	4,012	1,567	3,313
1,624	3,805	1,609	4,29	1,569	3,382
1,622	3,882	1,614	4,52	1,575	3,54
1,622	3,926	1,622	4,812	1,585	3,788
1,631	4,071	1,628	4,977	1,588	3,985
1,644	4,365	1,638	5,303	1,591	4,176
1,652	4,69	1,649	5,603	1,596	4,345
1,658	4,852	1,641	5,414	1,604	4,469
1,666	5,064	1,646	5,581	1,609	4,613
1,674	5,296	1,646	5,596	1,612	4,704
1,69	5,683	1,652	5,755	1,615	4,78
1,69	5,706	1,665	6,128	1,62	4,925
1,701	5,951	1,667	6,358	1,625	5,085
1,706	6,094	1,675	6,604	1,636	5,367
1,719	6,386	1,686	6,867	1,636	5,392
1,722	6,45	1,686	6,88	1,641	5,559
				1,644	5,65
				1,646	5,75
				1,651	5,904
				1,657	6,061
				1,662	6,224
				1,665	6,338
				1,67	6,467
				1,672	6,549
				1,675	6,65
				1,678	6,75



$T = 316, 85 \text{ K}$		$T = 318, 95 \text{ K}$		$T = 320, 95 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,412	-1,411	1,433	-0,305	1,389	-0,099
1,414	-1,194	1,435	-0,317	1,407	0,191
1,422	-0,979	1,435	-0,297	1,42	0,489
1,43	-0,557	1,438	-0,151	1,426	0,618
1,435	-0,343	1,443	-0,005	1,433	0,813
1,442	0,01	1,448	0,161	1,441	0,956
1,452	0,407	1,451	0,337	1,446	1,063
1,461	0,751	1,464	0,731	1,454	1,267
1,467	1,025	1,473	1,116	1,462	1,537
1,474	1,331	1,484	1,414	1,464	1,607
1,486	1,861	1,492	1,593	1,472	1,796
1,491	2,161	1,497	1,815	1,485	2,006
1,497	2,505	1,505	2,023	1,493	2,258
1,502	2,812	1,51	2,205	1,508	2,537
1,508	3,38	1,512	2,356	1,514	2,805
1,513	3,637	1,512	2,404	1,516	2,97
1,519	3,993	1,52	2,615	1,522	3,169
1,523	4,284	1,528	2,836	1,527	3,329
1,53	4,689	1,536	3,031	1,54	3,645
1,54	5,068	1,533	3,099	1,545	3,799
1,542	5,233	1,539	3,25	1,547	3,996
1,546	5,4	1,544	3,454	1,55	4,183
1,556	5,776	1,552	3,623	1,552	4,367
1,564	6,114	1,563	3,85	1,556	4,345
1,569	6,342	1,573	4,022	1,563	4,543
1,573	6,498	1,578	4,178	1,574	4,85
1,575	6,764	1,586	4,353	1,591	5,356
1,581	7,053	1,596	4,656	1,604	5,775
1,585	7,209	1,601	4,782	1,609	5,942
1,594	7,53	1,606	4,899	1,617	6,174
1,609	8,019	1,612	5,021	1,637	6,768
1,614	8,214	1,617	5,136	1,647	7,118
1,619	8,433	1,617	5,258	1,655	7,361
1,628	8,75	1,619	5,33	1,662	7,59



1,638	9,103	1,622	5,406	1,67	7,97
		1,625	5,474	1,677	8,24
		1,627	5,536		
		1,63	5,601		
		1,638	5,741		
		1,643	5,845		
$T = 323, 15 \text{ K}$		$T = 327, 35 \text{ K}$		$T = 329, 35 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,386	-0,344	1,249	-2,131	1,335	0,063
1,394	-0,033	1,306	-1,135	1,338	0,162
1,396	0,095	1,313	-1,031	1,343	0,323
1,406	0,34	1,311	-0,81	1,352	0,627
1,414	0,581	1,316	-0,688	1,362	0,911
1,421	0,895	1,323	-0,449	1,372	1,194
1,436	1,337	1,333	-0,162	1,374	1,314
1,444	1,538	1,338	0,028	1,384	1,583
1,449	1,672	1,341	0,038	1,387	1,757
1,451	1,813	1,343	0,245	1,393	2,008
1,456	2,039	1,348	0,268	1,401	2,169
1,469	2,371	1,36	0,696	1,408	2,346
1,474	2,577	1,363	0,872	1,415	2,547
1,484	2,868	1,38	1,28	1,425	2,773
1,492	3,149	1,388	1,517	1,425	2,858
1,497	3,322	1,396	1,725	1,433	3,093
1,505	3,539	1,408	2,104	1,43	3,179
1,512	3,703	1,415	2,247	1,435	3,326
1,52	3,876	1,425	2,466	1,44	3,554
1,525	3,999	1,433	2,68	1,445	3,739
1,533	4,152	1,435	2,816	1,447	3,802
1,535	4,262	1,44	3,018	1,457	4,139
1,538	4,35	1,443	3,152	1,467	4,431
1,543	4,506	1,45	3,3	1,477	4,714
1,553	4,759	1,453	3,472	1,481	4,873
1,558	5,012	1,46	3,707	1,486	5,062
1,571	5,276	1,47	3,878	1,496	5,37
1,581	5,481	1,48	4,051	1,503	5,612





1,584	5,556	1,487	4,228	1,513	5,899
1,591	5,706	1,494	4,363	1,52	6,136
1,599	5,857	1,495	4,552	1,525	6,29
1,606	6,001	1,507	4,822	1,53	6,464
1,614	6,133	1,51	4,881	1,535	6,626
1,614	6,154	1,51	4,9	1,535	6,641
1,624	6,32	1,512	4,966	1,535	6,665
1,632	6,447	1,517	5,079	1,539	6,956
1,372	0,283	1,524	5,237	1,549	7,283
1,377	0,449	1,534	5,441	1,556	7,518
1,377	0,492	1,542	5,588	1,573	8,083
1,38	0,538	1,547	5,7	1,578	8,237
1,382	0,695	1,551	5,808	1,586	8,500
1,397	1,075	1,554	5,869		
1,4	1,215	1,559	5,981		
1,41	1,456	1,571	6,214		
1,412	1,508	1,579	6,355		
1,417	1,655	1,586	6,496		
1,422	1,957	1,591	6,596		
1,428	2,063	1,596	6,677		
1,435	2,268	1,603	6,824		
1,443	2,448	1,611	6,958		
1,445	2,584				
1,453	2,862				
1,461	3,163				
1,466	3,276				
1,469	3,396				
1,474	3,526				
1,476	3,636				
1,481	3,731				
1,496	3,973				
1,501	4,136				
1,504	4,199				
1,511	4,337				
1,516	4,541				
1,526	4,767				
1,536	4,991				



1,549	5,238		
1,559	5,439		
1,568	5,628		
1,576	5,784		
1,584	5,924		
1,584	5,943		
1,586	5,993		
1,589	6,053		
1,601	6,277		
1,611	6,522		
1,613	6,57		
1,621	6,698		
1,628	6,819		
1,63	6,864		
$T = 331,45 \text{ K}$			
$a$	$\text{Lg } J$		
1,315	0,133		
1,329	0,634		
1,342	1,041		
1,349	1,309		
1,361	1,691		
1,371	2,044		
1,375	2,213		
1,38	2,397		
1,387	2,694		
1,398	2,939		
1,407	3,217		
1,415	3,461		
1,415	3,566		
1,415	3,710		
1,419	3,793		
1,419	3,902		
1,422	3,977		
1,427	4,183		
1,430	4,287		
1,439	4,490		



1,442	4,667		
1,449	4,869		
1,454	5,023		
1,456	5,109		
1,466	5,36		
1,468	5,464		
1,475	5,655		
1,480	5,801		
1,495	6,184		
1,509	6,570		
1,514	6,720		
1,514	6,738		
1,523	6,994		
1,528	7,134		
1,538	7,376		
1,542	7,513		
1,552	7,770		



Глицерин, давление 2 бар					
$T = 283, 25 \text{ К}$		$T = 285, 35 \text{ К}$		$T = 287, 45 \text{ К}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,909	-0,172	1,856	-0,202	1,799	-0,228
1,912	-0,092	1,864	-0,01	1,805	-0,046
1,918	0,034	1,868	0,076	1,813	0,063
1,922	0,187	1,875	0,226	1,824	0,215
1,929	0,294	1,889	0,356	1,834	0,31
1,938	0,408	1,89	0,408	1,85	0,462
1,957	0,586	1,917	0,657	1,862	0,617
1,962	0,661	1,923	0,758	1,869	0,741
1,967	0,727	1,936	0,869	1,873	0,758
1,975	0,812	1,946	0,973	1,881	0,877
1,978	0,877	1,953	1,087	1,896	1,009
1,987	0,942	1,96	1,189	1,911	1,162
2,003	1,095	1,974	1,328	1,918	1,284
2,02	1,33	1,984	1,441	1,927	1,382
2,037	1,483	2,003	1,621	1,935	1,454
2,045	1,559	2,021	1,79	1,94	1,53
2,048	1,607	2,029	1,875	1,95	1,641
2,064	1,735	2,033	1,928	1,958	1,753
2,084	1,908	2,037	1,966	1,968	1,825
2,095	2,021	2,047	2,068	1,978	1,908
2,104	2,135	2,064	2,222	1,985	1,968
2,113	2,24	2,075	2,379	1,994	2,055
2,121	2,398	2,084	2,468	2,001	2,141
2,136	2,474	2,107	2,693	2,012	2,305
2,146	2,621	2,12	2,82	2,017	2,366
2,159	2,699	2,134	2,98	2,024	2,438
2,161	2,779	2,153	3,165	2,03	2,494
2,166	2,841	2,166	3,285	2,044	2,625
2,189	3,047	2,174	3,408	2,048	2,692
2,206	3,203	2,179	3,472	2,057	2,736
2,213	3,288	2,184	3,556	2,065	2,844
2,227	3,438	2,203	3,738	2,072	2,882
2,241	3,564	2,215	3,877	2,077	2,929



2,25	3,677	2,229	4,009	2,08	2,908
2,261	3,781	2,252	4,264	2,086	3,028
2,267	3,845	2,263	4,375	2,095	3,157
2,274	3,94	2,275	4,47	2,105	3,269
2,282	4,033	2,283	4,545	2,108	3,317
2,291	4,134	2,288	4,613	2,11	3,281
2,298	4,208	2,301	4,755	2,121	3,413
2,312	4,353	2,318	4,921	2,134	3,577
2,333	4,559	2,332	5,089	2,148	3,714
2,343	4,664	2,345	5,205	2,161	3,87
2,353	4,783	2,348	5,251	2,168	3,867
2,359	4,848	2,35	5,268	2,173	3,998
2,363	4,892	2,372	5,445	2,177	4,027
2,372	4,97	2,385	5,567	2,189	4,153
2,379	5,03	2,395	5,667	2,202	4,287
2,389	5,133	2,4	5,729	2,215	4,443
2,406	5,275	2,401	5,763	2,226	4,544
2,421	5,435	2,404	5,814	2,233	4,608
2,427	5,495			2,238	4,657
2,444	5,644			2,244	4,746
				2,247	4,784
				2,252	4,859
				2,258	4,951
				2,274	5,1
				2,285	5,204
				2,299	5,321
				2,304	5,369
				2,312	5,487
				2,316	5,589
				2,321	5,685
$T = 289, 55 \text{ K}$		$T = 291, 65 \text{ K}$		$T = 293, 75 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,774	-0,132	1,754	-0,32	1,725	0,036
1,779	-0,052	1,758	-0,234	1,733	0,136
1,787	0,059	1,765	-0,126	1,737	0,196
1,795	0,171	1,768	-0,071	1,74	0,253



1,8	0,236	1,771	–0,007	1,743	0,305
1,824	0,521	1,78	0,127	1,745	0,342
1,838	0,65	1,795	0,348	1,747	0,363
1,842	0,726	1,802	0,435	1,749	0,395
1,846	0,782	1,825	0,728	1,754	0,478
1,854	0,877	1,844	0,961	1,761	0,563
1,86	0,961	1,854	1,093	1,769	0,652
1,871	1,082	1,869	1,304	1,772	0,735
1,876	1,14	1,883	1,473	1,774	0,779
1,889	1,274	1,897	1,66	1,779	0,846
1,902	1,419	1,898	1,685	1,784	0,918
1,911	1,509	1,9	1,727	1,788	0,966
1,931	1,719	1,911	1,867	1,796	1,07
1,934	1,778	1,916	1,936	1,804	1,155
1,947	1,91	1,932	2,163	1,81	1,232
1,958	2,021	1,945	2,327	1,814	1,297
1,963	2,074	1,977	2,776	1,822	1,387
1,979	2,235	1,988	2,909	1,827	1,459
1,984	2,294	1,997	3,047	1,831	1,51
1,991	2,366	2,005	3,181	1,833	1,533
1,999	2,456	2,011	3,288	1,836	1,58
2,003	2,513	2,029	3,511	1,833	1,559
2,02	2,718	2,046	3,742	1,843	1,664
2,035	2,872	2,056	3,888	1,844	1,679
2,037	2,92	2,065	4,024	1,85	1,786
2,055	3,128	2,081	4,272	1,855	1,846
2,085	3,469	2,098	4,494	1,861	1,923
2,09	3,54	2,109	4,635	1,869	2,015
2,108	3,741	2,113	4,707	1,88	2,145
2,119	3,853	2,121	4,812	1,894	2,282
2,129	3,976	2,124	4,873	1,897	2,36
2,153	4,237	2,128	4,931	1,909	2,467
2,159	4,322	2,135	5,03	1,917	2,576
2,162	4,403	2,141	5,114	1,921	2,662
2,168	4,483	2,148	5,212	1,923	2,69
2,188	4,696	2,152	5,295	1,926	2,746
2,195	4,8	2,152	5,34	1,93	2,794



2,202	4,875		1,935	2,855
2,208	4,951		1,944	2,957
2,213	5,006		1,956	3,118
2,222	5,11		1,966	3,218
2,231	5,205		1,986	3,441
2,229	5,215		2	3,664
2,241	5,351		2,003	3,705
2,251	5,505		2,002	3,707
			2,015	3,851
			2,018	3,909
			2,022	3,993
			2,031	4,115
			2,033	4,143
			2,038	4,215
			2,037	4,216
			2,041	4,273
			2,049	4,361
			2,054	4,429
			2,06	4,503
			2,077	4,734
			2,086	4,853
			2,106	5,075
			2,099	5,002
			2,1	5,02
			2,114	5,191
			2,124	5,304
			2,137	5,455
			2,146	5,602
			2,151	5,665
			2,159	5,762
			2,171	5,895
			2,175	5,951
			2,177	5,977
			2,184	6,06
			2,187	6,099
			2,189	6,126
			2,203	6,285



				2,201	6,269
				2,206	6,324
				2,218	6,467
				2,225	6,543
				2,233	6,635
$T = 295, 85 \text{ K}$		$T = 296, 99 \text{ K}$		$T = 297, 95 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,722	0,131	1,703	-0,344	1,646	-0,336
1,728	0,252	1,714	0,145	1,651	-0,089
1,734	0,387	1,74	0,446	1,661	0,229
1,737	0,478	1,743	0,939	1,665	0,392
1,738	0,527	1,766	1,359	1,674	0,61
1,747	0,677	1,772	1,72	1,679	0,825
1,756	0,8	1,774	1,93	1,702	1,25
1,758	0,866	1,784	2,116	1,704	1,285
1,763	1,002	1,796	2,363	1,713	1,469
1,782	1,276	1,811	2,811	1,719	1,653
1,792	1,447	1,827	3,128	1,724	1,765
1,802	1,606	1,84	3,419	1,734	1,939
1,808	1,694	1,853	3,681	1,736	2,027
1,82	1,873	1,86	3,918	1,74	2,12
1,825	1,967	1,871	4,107	1,742	2,2
1,832	2,118	1,88	4,328	1,746	2,277
1,837	2,203	1,889	4,455	1,756	2,442
1,844	2,334	1,895	4,962	1,769	2,656
1,845	2,363	1,905	5,16	1,78	2,997
1,864	2,616	1,912	5,481	1,788	3,125
1,873	2,772	1,922	5,676	1,803	3,302
1,88	2,882	1,929	5,827	1,806	3,402
1,888	3,02	1,936	6,044	1,81	3,49
1,893	3,092			1,818	3,644
1,896	3,138			1,82	3,763
1,903	3,248			1,831	3,888
1,914	3,452			1,838	3,994
1,923	3,566			1,84	4,067
1,932	3,717			1,848	4,174





1,93	3,713		1,856	4,302
1,936	3,802		1,854	4,312
1,94	3,872		1,855	4,349
1,941	3,888		1,856	4,436
1,952	4,024		1,86	4,532
1,953	4,05		1,873	4,716
1,952	4,05		1,891	4,958
1,954	4,095		1,914	5,281
1,958	4,177		1,926	5,454
1,964	4,281		1,925	5,497
1,969	4,355		1,94	5,687
1,97	4,367		1,95	5,839
1,983	4,605		1,968	6,061
1,994	4,763		1,976	6,215
2,002	4,88		1,994	6,439
2,014	5,043		1,992	6,45
2,011	5,017		2,004	6,607
2,015	5,087		2,01	6,709
2,02	5,178		2,023	6,865
2,031	5,357		2,025	6,912
2,05	5,617		2,033	7,022
2,041	5,493		2,036	7,064
2,056	5,711			
2,062	5,848			
2,063	5,862			
2,076	6,06			
2,069	5,97			
2,085	6,211			
2,083	6,188			
2,081	6,17			
2,087	6,265			
2,099	6,426			
2,103	6,485			
2,106	6,529			
2,115	6,658			
2,117	6,697			
2,12	6,749			



2,124	6,809				
2,129	6,891				
2,136	6,993				
2,14	7,051				
2,142	7,127				
$T = 300, 05 \text{ K}$		$T = 302, 15 \text{ K}$		$T = 304, 25 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,61	-0,57	1,606	-0,09	1,558	-0,114
1,629	-0,262	1,607	0,039	1,563	0,015
1,639	0,129	1,611	0,248	1,569	0,143
1,653	0,586	1,618	0,585	1,581	0,418
1,666	0,955	1,632	0,803	1,602	0,777
1,68	1,264	1,644	1,079	1,607	0,88
1,695	1,621	1,645	1,234	1,613	1,115
1,705	1,861	1,649	1,411	1,619	1,239
1,712	2,06	1,663	1,723	1,628	1,475
1,723	2,254	1,683	2,07	1,637	1,7
1,731	2,401	1,69	2,209	1,651	1,969
1,734	2,617	1,693	2,257	1,665	2,245
1,745	2,825	1,705	2,462	1,675	2,428
1,756	2,984	1,713	2,598	1,692	2,694
1,773	3,19	1,72	2,737	1,706	3,009
1,781	3,391	1,734	3,006	1,724	3,357
1,781	3,483	1,739	3,142	1,729	3,506
1,788	3,644	1,746	3,262	1,743	3,781
1,793	3,789	1,752	3,412	1,746	3,836
1,814	4,112	1,757	3,559	1,755	4,056
1,822	4,282	1,767	3,785	1,758	4,169
1,836	4,519	1,779	4,081	1,767	4,331
1,847	4,669	1,791	4,333	1,773	4,461
1,854	4,803	1,801	4,399	1,773	4,564
1,869	5,031	1,814	4,549	1,778	4,748
1,883	5,275	1,821	4,689	1,784	4,825
1,898	5,476	1,828	4,83	1,793	4,932
1,906	5,611	1,833	4,958	1,801	5,11
1,911	5,707	1,842	5,059	1,809	5,312



1,921	5,844	1,847	5,169	1,824	5,432
1,932	6,012	1,851	5,287	1,838	5,668
1,936	6,085	1,86	5,409	1,846	5,894
1,94	6,152	1,865	5,575	1,855	6,147
1,941	6,185	1,871	5,672	1,863	6,313
1,946	6,274	1,883	5,789	1,872	6,428
1,947	6,305	1,895	5,914	1,88	6,778
1,952	6,398	1,899	6,109	1,883	6,97
1,954	6,442	1,906	6,185	1,886	7,097
1,955	6,519	1,906	6,335		
1,958	6,56				
1,968	6,715				
1,976	6,816				
1,977	6,831				
1,986	6,954				
1,991	7,022				
2,006	7,231				
2,014	7,339				
2,026	7,506				
2,033	7,604				
2,039	7,681				
2,044	7,794				
2,055	7,943				
2,062	8,048				
2,065	8,085				
2,068	8,141				
2,07	8,167				
2,081	8,312				
2,093	8,45				
2,103	8,58				
$T = 306, 34 \text{ K}$		$T = 308, 45 \text{ K}$		$T = 310, 65 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,538	-0,382	1,461	-1,084	1,481	-0,345
1,54	-0,148	1,473	-0,865	1,49	-0,149
1,543	-0,015	1,505	-0,344	1,501	0,03
1,544	0,046	1,504	-0,476	1,503	0,169



1,546	0,077	1,512	−0,078	1,509	0,301
1,546	0,156	1,518	0,14	1,516	0,547
1,56	0,346	1,535	0,455	1,523	0,692
1,576	0,571	1,536	0,502	1,536	1,008
1,579	0,783	1,563	0,978	1,543	1,165
1,593	1,107	1,572	1,207	1,548	1,408
1,601	1,29	1,578	1,308	1,553	1,597
1,612	1,526	1,585	1,489	1,558	1,818
1,619	1,661	1,591	1,546	1,575	2,234
1,63	1,932	1,598	1,773	1,589	2,496
1,636	2,138	1,605	2,067	1,59	2,601
1,651	2,371	1,615	2,231	1,591	2,746
1,658	2,532	1,621	2,481	1,601	2,997
1,663	2,914	1,628	2,72	1,612	3,258
1,677	3,128	1,638	2,958	1,621	3,442
1,68	3,355	1,642	3,118	1,629	3,636
1,686	3,447	1,653	3,431	1,633	3,818
1,691	3,535	1,66	3,631	1,637	3,978
1,698	3,667	1,667	3,832	1,651	4,256
1,705	3,861	1,688	4,192	1,659	4,419
1,712	4,007	1,698	4,378	1,668	4,653
1,723	4,186	1,717	4,686	1,678	4,848
1,723	4,25	1,721	4,814	1,689	5,073
1,728	4,374	1,727	4,952	1,704	5,319
1,736	4,509	1,728	5,026	1,714	5,503
1,745	4,645	1,735	5,178	1,717	5,629
1,752	4,768	1,753	5,505	1,721	5,768
1,761	4,925	1,771	5,799	1,733	6
1,766	5,039	1,777	5,933	1,74	6,161
1,772	5,138	1,778	5,998	1,74	6,261
1,776	5,201	1,785	6,13	1,74	6,286
1,779	5,27	1,794	6,284		
1,785	5,384	1,794	6,334		
1,792	5,49	1,794	6,384		
1,799	5,588				
1,803	5,672				
1,805	5,703				



1,81	5,777				
1,825	5,977				
1,837	6,153				
$T = 312, 75 \text{ K}$		$T = 314, 75 \text{ K}$		$T = 315, 85 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,43	-0,883	1,43	-1,149	1,347	-1,744
1,451	-0,53	1,435	-1,019	1,359	-1,193
1,453	-0,335	1,443	-0,719	1,366	-1,073
1,458	-0,19	1,45	-0,51	1,374	-0,954
1,466	0,037	1,46	-0,22	1,381	-0,8
1,478	0,269	1,467	0,007	1,388	-0,752
1,49	0,528	1,473	0,218	1,394	-0,591
1,503	0,842	1,481	0,27	1,4	-0,435
1,506	0,943	1,491	0,613	1,408	-0,295
1,511	1,095	1,501	0,908	1,422	-0,164
1,52	1,395	1,508	1,208	1,422	-0,043
1,529	1,592	1,515	1,403	1,44	0,262
1,531	1,733	1,522	1,786	1,461	0,713
1,539	1,892	1,527	1,978	1,469	0,918
1,544	2,154	1,537	2,226	1,479	1,211
1,548	2,295	1,545	2,448	1,498	1,682
1,553	2,487	1,548	2,567	1,496	1,798
1,557	2,864	1,553	3,058	1,507	2,062
1,565	2,981	1,555	3,201	1,515	2,351
1,577	3,268	1,558	3,384	1,517	2,634
1,585	3,47	1,562	3,499	1,518	2,803
1,595	3,655	1,572	3,796	1,519	2,942
1,604	3,879	1,578	3,991	1,524	3,2
1,614	4,136	1,59	4,248	1,529	3,442
1,621	4,321	1,593	4,482	1,535	3,71
1,626	4,478	1,6	4,637	1,541	3,906
1,631	4,597	1,604	4,768	1,55	4,093
1,64	4,801	1,606	4,909	1,564	4,427
1,643	4,874	1,61	5,087	1,579	4,788
1,649	5,066	1,614	5,238	1,573	4,773
1,655	5,186	1,623	5,415	1,589	5,119



1,662	5,308	1,633	5,666	1,598	5,328
1,665	5,411	1,641	5,818	1,603	5,488
1,671	5,572	1,658	6,206	1,609	5,646
1,676	5,663	1,663	6,36	1,614	5,797
1,681	5,808	1,667	6,488	1,616	5,893
1,698	6,166	1,666	6,561	1,625	6,058
1,712	6,396	1,668	6,637	1,628	6,171
1,714	6,528			1,638	6,356
				1,639	6,391
				1,649	6,563
				1,652	6,658
				1,658	6,755
				1,662	6,834
				1,672	7,004
				1,679	7,141
				1,684	7,236
				1,68	7,195
				1,677	7,174
$T = 316, 85 \text{ K}$		$T = 318, 95 \text{ K}$		$T = 320, 95 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,393	-1,291	1,382	-0,361	1,349	-0,374
1,402	-1,02	1,388	-0,372	1,37	0,11
1,42	-0,488	1,395	-0,059	1,385	0,277
1,43	-0,19	1,402	0,071	1,394	0,396
1,434	0,023	1,409	0,306	1,397	0,593
1,442	0,285	1,414	0,402	1,4	0,798
1,452	0,592	1,416	0,549	1,406	0,885
1,463	0,909	1,422	0,688	1,409	1,001
1,473	1,173	1,43	0,844	1,415	1,092
1,476	1,305	1,435	0,976	1,42	1,268
1,484	1,562	1,443	1,193	1,423	1,447
1,488	1,715	1,451	1,362	1,433	1,675
1,491	1,917	1,457	1,588	1,434	1,854
1,495	2,096	1,465	1,876	1,44	1,961
1,503	2,275	1,469	2,017	1,449	2,106
1,507	2,449	1,475	2,204	1,454	2,272



1,515	2,612	1,487	2,444	1,46	2,394
1,52	2,9	1,492	2,648	1,476	2,659
1,525	3,117	1,495	2,827	1,479	2,807
1,531	3,466	1,5	3,011	1,483	3,056
1,535	3,646	1,504	3,15	1,49	3,226
1,539	3,836	1,512	3,353	1,5	3,384
1,546	3,975	1,516	3,438	1,511	3,686
1,555	4,192	1,525	3,648	1,517	3,87
1,564	4,523	1,537	3,904	1,52	3,98
1,569	4,651	1,544	4,132	1,525	4,107
1,577	4,843	1,55	4,284	1,532	4,232
1,582	4,977	1,554	4,388	1,537	4,336
1,587	5,106	1,559	4,504	1,539	4,461
1,595	5,297	1,569	4,713	1,548	4,622
1,599	5,396	1,576	4,903	1,554	4,74
1,606	5,542	1,589	5,139	1,565	4,921
1,614	5,705	1,599	5,305	1,573	5,056
1,62	5,856	1,605	5,41	1,576	5,122
1,625	5,983	1,608	5,469	1,581	5,289
1,626	6,021	1,619	5,724	1,587	5,391
1,631	6,142	1,628	5,906	1,598	5,525
1,639	6,345	1,632	5,975	1,604	5,737
1,65	6,652	1,637	6,054	1,607	5,826
1,663	6,943	1,651	6,263	1,612	5,917
1,666	7,079	1,656	6,404	1,621	6,177
1,673	7,236	1,661	6,499	1,638	6,214
1,674	7,298			1,645	6,346
				1,647	6,387
				1,66	6,44
				1,668	6,539
				1,671	6,592
$T = 323, 15 \text{ K}$		$T = 325, 15 \text{ K}$		$T = 327, 35 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,312	-0,47	1,277	-1,196	1,329	-0,369
1,33	-0,272	1,289	-0,768	1,335	0,016
1,334	-0,282	1,3	-0,575	1,336	0,074



1,351	0,065	1,304	–0,503	1,343	0,221
1,355	0,146	1,315	–0,407	1,345	0,301
1,359	0,316	1,333	0,008	1,351	0,493
1,364	0,404	1,337	0,101	1,358	0,644
1,373	0,576	1,342	0,247	1,371	0,887
1,378	0,689	1,35	0,382	1,379	1,084
1,383	0,803	1,357	0,533	1,388	1,342
1,391	0,947	1,366	0,79	1,393	1,473
1,398	1,106	1,376	0,981	1,4	1,648
1,4	1,207	1,385	1,177	1,405	1,768
1,404	1,344	1,399	1,427	1,408	1,889
1,407	1,437	1,405	1,63	1,412	2,1
1,412	1,609	1,412	1,798	1,413	2,182
1,417	1,702	1,419	1,947	1,418	2,32
1,422	1,818	1,425	2,108	1,428	2,568
1,427	1,994	1,43	2,242	1,436	2,864
1,435	2,158	1,436	2,408	1,445	3,179
1,446	2,396	1,448	2,688	1,45	3,276
1,459	2,684	1,452	2,896	1,458	3,426
1,463	2,812	1,455	3,109	1,471	3,697
1,467	3,061	1,459	3,255	1,477	3,892
1,472	3,174	1,47	3,502	1,498	4,283
1,478	3,335	1,482	3,721	1,507	4,505
1,489	3,566	1,492	3,899	1,516	4,694
1,495	3,681	1,499	4,048	1,519	4,796
1,5	3,8	1,503	4,199	1,528	4,965
1,505	3,949	1,52	4,481	1,534	5,075
1,509	4,114	1,524	4,618	1,537	5,146
1,516	4,294	1,531	4,781	1,544	5,261
1,524	4,428	1,538	4,931	1,553	5,426
1,527	4,51	1,547	5,118	1,557	5,551
1,537	4,676	1,552	5,192	1,567	5,707
1,544	4,841	1,561	5,344	1,576	5,858
1,55	4,987	1,567	5,458	1,581	5,959
1,562	5,199	1,578	5,6	1,584	6,031
1,568	5,312	1,588	5,771	1,598	6,251
1,578	5,458	1,589	5,817	1,601	6,295





1,585	5,562	1,596	5,942	1,612	6,461
1,594	5,679	1,604	6,101	1,622	6,616
1,608	5,87	1,612	6,229	1,631	6,754
1,613	5,956	1,618	6,334		
1,618	6,036	1,625	6,444		
1,623	6,133	1,631	6,545		
1,628	6,216	1,642	6,706		
1,652	6,574	1,654	6,936		
$T = 329, 35 \text{ K}$		$T = 331, 45 \text{ K}$			
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$		
1,301	-0,2	1,301	-0,2		
1,319	0,115	1,319	0,115		
1,32	0,028	1,32	0,028		
1,324	0,199	1,324	0,199		
1,33	0,398	1,264	-1,007		
1,346	0,795	1,271	-0,825		
1,358	1,038	1,276	-0,682		
1,366	1,227	1,284	-0,473		
1,374	1,41	1,3	-0,044		
1,383	1,655	1,308	0,024		
1,39	1,859	1,316	0,296		
1,394	2,017	1,329	0,492		
1,404	2,261	1,334	0,579		
1,413	2,462	1,344	0,859		
1,422	2,666	1,36	1,223		
1,426	2,884	1,368	1,443		
1,43	3,095	1,374	1,681		
1,438	3,258	1,379	1,81		
1,443	3,428	1,385	2,01		
1,451	3,564	1,393	2,234		
1,456	3,717	1,398	2,407		
1,467	3,91	1,404	2,587		
1,478	4,118	1,413	2,795		
1,483	4,238	1,417	2,944		
1,492	4,413	1,417	3,057		
1,492	4,463	1,42	3,247		



1,5	4,632	1,425	3,384	
1,513	4,858	1,429	3,495	
1,524	5,042	1,434	3,636	
1,53	5,166	1,438	3,731	
1,539	5,341	1,445	3,904	
1,549	5,527	1,452	4,065	
1,554	5,635	1,459	4,25	
1,562	5,775	1,466	4,408	
1,565	5,829	1,472	4,566	
1,576	6,005	1,485	4,794	
1,58	6,086	1,496	5,048	
1,592	6,259	1,503	5,178	
		1,519	5,433	
		1,527	5,589	
		1,535	5,726	
		1,541	5,825	
		1,548	5,95	
		1,559	6,131	
		1,571	6,326	
		1,578	6,485	
		1,587	6,634	
		1,589	6,674	
		1,593	6,753	
		1,594	6,781	
		1,604	6,968	
		1,614	7,124	
		1,618	7,202	
		1,629	7,388	
		1,636	7,505	



Глицерин, давление 3 бар					
$T = 283, 25 \text{ K}$		$T = 285, 35 \text{ K}$		$T = 287, 45 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,877	-0,319	1,789	-0,598	1,784	-0,465
1,886	-0,162	1,82	-0,29	1,792	-0,278
1,901	0,01	1,847	-0,026	1,807	-0,103
1,914	0,121	1,844	0,002	1,816	0,04
1,929	0,285	1,864	0,223	1,833	0,196
1,941	0,445	1,878	0,372	1,854	0,435
1,955	0,598	1,888	0,491	1,873	0,681
1,963	0,706	1,897	0,615	1,886	0,824
1,974	0,805	1,917	0,811	1,893	0,915
1,988	0,932	1,922	0,874	1,913	1,128
1,998	1,048	1,934	1	1,924	1,227
2,005	1,137	1,943	1,133	1,924	1,288
2,017	1,252	1,961	1,274	1,938	1,427
2,02	1,31	1,976	1,396	1,942	1,5
2,031	1,425	1,982	1,504	1,959	1,645
2,044	1,521	1,993	1,618	1,963	1,713
2,052	1,591	2,012	1,75	1,967	1,79
2,057	1,65	2,022	1,878	1,988	1,934
2,065	1,723	2,024	1,931	1,999	2,09
2,076	1,801	2,033	2	2,006	2,171
2,084	1,923	2,038	2,101	2,017	2,259
2,093	1,998	2,045	2,194	2,026	2,341
2,109	2,123	2,053	2,293	2,036	2,441
2,12	2,252	2,069	2,43	2,043	2,579
2,135	2,38	2,085	2,568	2,052	2,706
2,145	2,473	2,1	2,715	2,068	2,832
2,148	2,558	2,121	2,855	2,074	2,919
2,16	2,679	2,123	2,932	2,082	3,044
2,161	2,736	2,132	3,023	2,093	3,125
2,172	2,825	2,138	3,076	2,095	3,208
2,18	2,898	2,15	3,21	2,102	3,294
2,196	2,999	2,159	3,307	2,11	3,379
2,21	3,117	2,168	3,396	2,117	3,448



2,226	3,246	2,174	3,472	2,126	3,52
2,244	3,404	2,181	3,584	2,135	3,617
2,25	3,549	2,191	3,65	2,143	3,691
2,252	3,615	2,199	3,712	2,146	3,75
2,261	3,675	2,204	3,787	2,155	3,88
2,271	3,755	2,209	3,842	2,158	3,928
2,286	3,875	2,22	3,944	2,166	4,013
2,294	3,955	2,226	4,044	2,18	4,135
2,289	3,948	2,236	4,143	2,184	4,18
2,3	4,059	2,243	4,209	2,19	4,246
2,309	4,155	2,257	4,337	2,191	4,26
2,326	4,28	2,265	4,433	2,206	4,427
2,324	4,294	2,267	4,472	2,215	4,52
2,327	4,332	2,272	4,526	2,219	4,578
2,338	4,434	2,281	4,634	2,222	4,601
2,352	4,576	2,29	4,706	2,226	4,639
2,363	4,707	2,303	4,829	2,23	4,709
2,375	4,806	2,309	4,897	2,242	4,842
2,383	4,89	2,326	5,045	2,239	4,827
2,384	4,911	2,332	5,119	2,244	4,865
2,393	4,993	2,341	5,21	2,249	4,926
2,404	5,099	2,339	5,213	2,251	4,97
2,421	5,255	2,362	5,405	2,259	5,056
2,433	5,371	2,361	5,413	2,27	5,165
2,437	5,409	2,372	5,522	2,278	5,244
		2,377	5,579	2,281	5,286
		2,386	5,652	2,285	5,338
		2,389	5,693	2,29	5,387
		2,391	5,74		
		2,398	5,811		
$T = 289, 55 \text{ K}$		$T = 291, 65 \text{ K}$		$T = 293, 75 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,72	-0,911	1,707	-0,801	1,703	-0,392
1,729	-0,742	1,723	-0,529	1,707	-0,204
1,737	-0,581	1,747	-0,167	1,716	-0,017
1,766	-0,272	1,758	0,037	1,733	0,277



1,786	-0,052	1,766	0,194	1,739	0,403
1,798	0,124	1,775	0,312	1,754	0,643
1,815	0,327	1,784	0,453	1,763	0,807
1,833	0,561	1,788	0,532	1,78	1,038
1,842	0,701	1,795	0,645	1,782	1,193
1,852	0,826	1,808	0,925	1,798	1,448
1,863	0,976	1,836	1,225	1,805	1,636
1,871	1,08	1,857	1,498	1,815	1,846
1,876	1,185	1,86	1,629	1,828	2,02
1,883	1,291	1,873	1,787	1,833	2,135
1,889	1,358	1,882	1,883	1,847	2,353
1,898	1,453	1,895	2,059	1,861	2,635
1,911	1,579	1,903	2,215	1,874	2,851
1,925	1,713	1,912	2,384	1,891	3,093
1,936	1,818	1,916	2,509	1,899	3,227
1,948	2,032	1,936	2,794	1,905	3,336
1,959	2,137	1,944	2,894	1,91	3,457
1,965	2,188	1,947	2,999	1,92	3,603
1,97	2,239	1,957	3,167	1,926	3,68
1,978	2,305	1,964	3,246	1,941	3,925
1,986	2,394	1,968	3,312	1,949	4,071
1,991	2,504	1,984	3,497	1,963	4,29
1,999	2,586	1,995	3,631	1,978	4,508
2,007	2,694	2,001	3,736	1,985	4,623
2,013	2,793	2,005	3,874	1,993	4,762
2,027	2,943	2,015	4,002	2,003	4,939
2,036	3,023	2,032	4,233	2,012	5,098
2,046	3,147	2,035	4,319	2,02	5,242
2,051	3,293	2,054	4,555	2,026	5,365
2,061	3,461	2,061	4,654	2,036	5,511
2,068	3,59	2,071	4,812	2,038	5,557
2,074	3,675	2,08	4,935	2,05	5,734
2,077	3,773	2,079	4,937	2,054	5,853
2,083	3,838	2,09	5,136	2,063	5,984
2,09	3,934	2,099	5,239		
2,093	3,976	2,104	5,319		
2,101	4,07	2,108	5,379		



2,11	4,168	2,114	5,474		
2,116	4,269	2,122	5,584		
2,126	4,372	2,124	5,622		
2,132	4,443	2,124	5,637		
2,138	4,505	2,131	5,724		
2,144	4,598	2,134	5,778		
2,15	4,69	2,138	5,842		
2,155	4,751	2,14	5,894		
2,162	4,837	2,141	5,92		
2,166	4,896	2,141	5,94		
2,168	4,947	2,146	6,015		
2,175	5,027	2,154	6,114		
2,18	5,086	2,161	6,211		
2,183	5,148	2,166	6,305		
2,188	5,22	2,169	6,362		
2,194	5,3	2,179	6,484		
2,198	5,364	2,19	6,614		
2,201	5,395	2,19	6,632		
2,2	5,405	2,194	6,682		
2,207	5,496	2,198	6,77		
2,214	5,572				
2,215	5,6				
2,225	5,693				
$T = 295, 85 \text{ K}$		$T = 297, 95 \text{ K}$		$T = 299, 03 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,653	-0,654	1,605	-0,583	1,589	-0,989
1,659	-0,456	1,609	-0,385	1,61	-0,508
1,665	-0,259	1,612	-0,286	1,608	-0,466
1,671	0,119	1,618	0,144	1,627	-0,154
1,68	0,298	1,624	0,356	1,641	0,015
1,682	0,433	1,631	0,519	1,661	0,466
1,688	0,521	1,642	0,703	1,674	0,814
1,691	0,606	1,656	0,953	1,68	1,002
1,708	0,894	1,673	1,172	1,689	1,23
1,721	1,047	1,689	1,428	1,7	1,48
1,73	1,29	1,701	1,665	1,709	1,759



1,735	1,434	1,713	1,816	1,717	2,002
1,741	1,579	1,717	1,951	1,726	2,189
1,748	1,726	1,733	2,126	1,745	2,632
1,754	1,835	1,74	2,287	1,758	2,961
1,756	1,898	1,746	2,401	1,763	3,185
1,774	2,117	1,754	2,528	1,774	3,378
1,781	2,266	1,765	2,639	1,788	3,596
1,79	2,383	1,78	2,815	1,792	3,769
1,801	2,517	1,791	3,094	1,802	3,958
1,814	2,677	1,811	3,296	1,808	4,106
1,819	2,824	1,824	3,501	1,817	4,331
1,825	2,918	1,834	3,684	1,813	4,403
1,831	3,04	1,836	3,777	1,824	4,608
1,836	3,111	1,841	3,896	1,833	4,815
1,843	3,236	1,846	4,003	1,838	4,923
1,846	3,296	1,851	4,086	1,841	5,025
1,855	3,392	1,864	4,288	1,857	5,25
1,86	3,481	1,875	4,475	1,855	5,283
1,869	3,606	1,886	4,67	1,873	5,574
1,878	3,727	1,893	4,779	1,899	5,921
1,888	3,888	1,908	4,966	1,912	6,129
1,896	4,028	1,918	5,13	1,914	6,223
1,907	4,178	1,932	5,353	1,914	6,239
1,911	4,245	1,948	5,613	1,934	6,594
1,918	4,384	1,956	5,721	1,929	6,584
1,922	4,464	1,96	5,818	1,932	6,655
1,933	4,59	1,973	5,999	1,96	7,007
1,937	4,658	1,981	6,133	1,964	7,112
1,941	4,723	1,983	6,261		
1,948	4,82				
1,955	4,928				
1,955	4,958				
1,962	5,058				
1,956	5,02				
1,965	5,157				
1,968	5,251				
1,975	5,334				



1,985	5,469				
1,989	5,529				
$T = 300, 05 \text{ K}$		$T = 302, 15 \text{ K}$		$T = 304, 25 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,608	-0,688	1,545	-0,544	1,536	-0,58
1,612	-0,399	1,549	-0,356	1,542	-0,383
1,621	-0,103	1,553	-0,158	1,546	-0,085
1,627	0,308	1,56	0	1,552	0,268
1,643	0,681	1,571	0,228	1,554	0,37
1,651	0,902	1,581	0,391	1,561	0,541
1,667	1,176	1,596	0,715	1,578	0,882
1,679	1,485	1,604	0,865	1,587	1,029
1,689	1,695	1,612	0,979	1,594	1,111
1,699	1,895	1,618	1,175	1,601	1,333
1,703	1,953	1,633	1,372	1,605	1,475
1,708	2,049	1,641	1,571	1,612	1,67
1,719	2,207	1,65	1,776	1,615	1,785
1,728	2,407	1,659	1,959	1,621	1,901
1,736	2,504	1,662	2,07	1,629	2,067
1,752	2,771	1,668	2,18	1,642	2,32
1,762	3,034	1,68	2,354	1,653	2,5
1,779	3,236	1,686	2,441	1,659	2,575
1,785	3,472	1,688	2,529	1,664	2,697
1,8	3,731	1,699	2,651	1,674	2,811
1,809	3,886	1,704	2,744	1,682	2,961
1,823	4,148	1,714	2,875	1,692	3,094
1,832	4,287	1,723	3,043	1,698	3,191
1,844	4,505	1,737	3,271	1,703	3,349
1,858	4,751	1,745	3,369	1,706	3,422
1,878	5,032	1,753	3,495	1,712	3,532
1,884	5,138	1,757	3,586	1,718	3,654
1,891	5,256	1,767	3,7	1,728	3,767
1,898	5,435	1,783	3,981	1,732	3,893
1,907	5,547	1,794	4,164	1,739	4,025
1,916	5,699	1,798	4,241	1,745	4,129
1,92	5,784	1,8	4,332	1,749	4,217





1,928	5,915	1,817	4,562	1,751	4,255
1,93	5,95	1,82	4,658	1,759	4,4
1,933	6,017	1,826	4,764	1,767	4,549
1,937	6,08	1,837	4,923	1,769	4,59
1,937	6,104	1,84	4,979	1,774	4,685
1,943	6,215	1,847	5,097	1,784	4,86
1,947	6,302	1,854	5,224	1,796	5,024
1,956	6,427	1,86	5,321	1,797	5,062
1,96	6,496	1,88	5,601	1,8	5,121
		1,878	5,59	1,809	5,28
		1,89	5,761	1,814	5,415
		1,893	5,816	1,816	5,459
				1,818	5,479
				1,82	5,546
$T = 306, 34 \text{ K}$		$T = 308, 45 \text{ K}$		$T = 310, 65 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,476	-0,513	1,43	-1,165	1,414	-0,586
1,482	-0,316	1,437	-0,963	1,427	-0,303
1,485	-0,23	1,471	-0,28	1,432	-0,198
1,499	0,037	1,481	-0,104	1,441	-0,043
1,514	0,293	1,496	0,2	1,463	0,32
1,527	0,549	1,504	0,41	1,468	0,399
1,535	0,741	1,506	0,467	1,482	0,694
1,543	0,928	1,518	0,742	1,496	0,989
1,554	1,158	1,532	1	1,497	1,023
1,56	1,312	1,538	1,295	1,508	1,227
1,568	1,513	1,547	1,544	1,517	1,511
1,572	1,617	1,558	1,835	1,525	1,724
1,582	1,806	1,568	2,074	1,535	1,982
1,586	1,982	1,582	2,362	1,54	2,159
1,592	2,086	1,59	2,472	1,551	2,353
1,599	2,18	1,597	2,646	1,561	2,5
1,605	2,279	1,607	2,807	1,567	2,607
1,608	2,356	1,611	3	1,577	2,822
1,614	2,44	1,627	3,368	1,585	2,978
1,623	2,621	1,642	3,635	1,593	3,143



1,631	2,729	1,646	3,773	1,61	3,537
1,636	2,828	1,653	3,923	1,612	3,639
1,641	2,896	1,66	4,068	1,618	3,747
1,644	3,016	1,673	4,357	1,622	3,825
1,652	3,215	1,685	4,569	1,624	4,016
1,664	3,429	1,696	4,766	1,634	4,182
1,668	3,545	1,705	4,945	1,639	4,34
1,676	3,7	1,711	5,055	1,65	4,576
1,682	3,847	1,714	5,123	1,661	4,808
1,69	3,988	1,72	5,276	1,673	4,915
1,7	4,158	1,725	5,37	1,681	5,177
1,708	4,284	1,729	5,453	1,689	5,327
1,712	4,375	1,735	5,562	1,695	5,474
1,716	4,45	1,736	5,713	1,7	5,613
1,725	4,62	1,749	5,88	1,703	5,75
1,731	4,729	1,759	5,992	1,708	5,83
1,736	4,818	1,767	6,078	1,72	5,963
1,742	4,93			1,723	6,125
1,746	5,008			1,73	6,281
1,748	5,043			1,735	6,424
1,754	5,145			1,741	6,534
1,758	5,213			1,748	6,64
1,76	5,251			1,752	6,731
1,764	5,376				
1,773	5,521				
1,776	5,592				
1,778	5,662				
$T = 312, 75 \text{ K}$		$T = 313, 79 \text{ K}$		$T = 314, 75 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,404	-1,065	1,319	-2,796	1,367	-0,883
1,416	-0,794	1,331	-2,534	1,372	-0,778
1,434	-0,435	1,342	-2,251	1,378	-0,645
1,447	-0,136	1,351	-2,017	1,401	-0,162
1,455	0,036	1,362	-1,787	1,413	0,06
1,462	0,22	1,369	-1,626	1,421	0,232
1,471	0,432	1,382	-1,302	1,429	0,399



1,48	0,683	1,391	−1,121	1,436	0,56
1,489	0,924	1,397	−0,984	1,444	0,727
1,497	1,133	1,403	−0,843	1,451	0,872
1,503	1,272	1,417	−0,554	1,459	1,07
1,509	1,417	1,42	−0,447	1,472	1,322
1,517	1,654	1,429	−0,226	1,479	1,505
1,521	1,769	1,433	−0,113	1,487	1,642
1,527	1,929	1,433	−0,141	1,494	1,8
1,536	2,169	1,44	0,024	1,5	1,923
1,543	2,318	1,446	0,193	1,508	2,07
1,553	2,533	1,453	0,34	1,516	2,214
1,557	2,654	1,463	0,594	1,527	2,392
1,563	2,773	1,47	0,778	1,536	2,606
1,564	2,841	1,482	1,204	1,547	2,892
1,568	2,921	1,492	1,378	1,557	3,086
1,577	3,104	1,498	1,586	1,563	3,257
1,583	3,384	1,506	1,746	1,569	3,413
1,588	3,468	1,515	1,955	1,578	3,62
1,593	3,653	1,522	2,129	1,581	3,712
1,597	3,783	1,527	2,316	1,591	3,858
1,609	4,017	1,533	2,614	1,598	4,015
1,615	4,142	1,538	2,911	1,604	4,138
1,618	4,244	1,541	3,263	1,612	4,284
1,624	4,399	1,551	3,461	1,614	4,334
1,627	4,48	1,562	3,743	1,626	4,586
1,63	4,544	1,57	3,994	1,634	4,782
1,634	4,626	1,577	4,239	1,647	5,062
1,633	4,626	1,583	4,407	1,655	5,236
1,636	4,711	1,596	4,729	1,664	5,427
1,639	4,777	1,6	4,869	1,674	5,629
1,642	4,836	1,605	5,046	1,681	5,82
1,647	4,947	1,61	5,199	1,689	5,988
1,656	5,127	1,612	5,284	1,694	6,073
1,661	5,251	1,621	5,471		
1,668	5,398	1,623	5,551		
1,671	5,468	1,637	5,883		
1,675	5,561	1,643	6,054		



1,679	5,691	1,651	6,249		
1,688	5,871	1,652	6,294		
1,697	6,07	1,657	6,453		
		1,666	6,691		
		1,677	6,945		
		1,684	7,112		
		1,697	7,434		
		1,701	7,585		
$T = 316, 85 \text{ K}$		$T = 318, 95 \text{ K}$		$T = 320, 95 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,329	-1,054	1,355	-0,352	1,311	-0,356
1,361	-0,365	1,36	-0,055	1,341	0,085
1,371	-0,014	1,364	0,084	1,355	0,414
1,381	0,052	1,367	0,192	1,361	0,542
1,388	0,215	1,397	0,715	1,367	0,616
1,397	0,442	1,404	0,854	1,372	0,808
1,408	0,689	1,413	1,125	1,375	0,862
1,419	0,934	1,42	1,242	1,384	1,066
1,43	1,202	1,427	1,495	1,393	1,359
1,443	1,398	1,433	1,776	1,399	1,572
1,45	1,528	1,436	1,835	1,412	1,803
1,463	1,68	1,443	1,979	1,42	2,013
1,472	1,854	1,452	2,153	1,436	2,274
1,479	2,096	1,465	2,338	1,446	2,426
1,491	2,324	1,479	2,576	1,455	2,615
1,501	2,577	1,489	2,781	1,469	2,809
1,51	2,794	1,503	3,021	1,474	3,093
1,522	3,055	1,508	3,135	1,489	3,307
1,528	3,128	1,516	3,392	1,5	3,555
1,535	3,357	1,521	3,54	1,514	3,75
1,54	3,488	1,525	3,666	1,521	3,904
1,544	3,63	1,534	3,86	1,524	4,016
1,555	3,739	1,541	3,966	1,531	4,105
1,565	3,915	1,551	4,152	1,544	4,333
1,572	4,041	1,568	4,412	1,548	4,4
1,579	4,236	1,576	4,634	1,558	4,554



1,587	4,357	1,584	4,741	1,566	4,692
1,594	4,463	1,59	4,849	1,58	4,916
1,602	4,604	1,601	5,047	1,588	5,062
1,607	4,711	1,605	5,12	1,593	5,143
1,615	4,786	1,611	5,24	1,602	5,289
1,626	5,014	1,616	5,34	1,609	5,417
1,634	5,137	1,628	5,558	1,617	5,554
1,64	5,226	1,635	5,683	1,626	5,671
1,643	5,384	1,644	5,814	1,636	5,841
1,65	5,483	1,663	6,12	1,657	6,152
1,657	5,796	1,668	6,226	1,679	6,487
1,66	5,883	1,671	6,286	1,69	6,655
1,673	6,07	1,674	6,341		
1,678	6,322				
$T = 323, 15 \text{ K}$		$T = 325, 15 \text{ K}$		$T = 327, 35 \text{ K}$	
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$
1,276	-0,739	1,222	-0,901	1,157	-2,187
1,28	-0,657	1,227	-0,784	1,157	-2,112
1,284	-0,491	1,229	-0,675	1,157	-2,028
1,29	-0,314	1,241	-0,474	1,165	-1,85
1,297	-0,223	1,251	-0,287	1,192	-1,278
1,306	-0,029	1,261	-0,164	1,207	-1,06
1,322	0,275	1,277	0,084	1,221	-0,819
1,348	0,733	1,299	0,404	1,231	-0,56
1,354	0,855	1,306	0,511	1,243	-0,401
1,366	1,104	1,321	0,785	1,255	-0,128
1,374	1,202	1,33	0,977	1,264	0,055
1,378	1,406	1,34	1,194	1,284	0,429
1,387	1,565	1,335	1,177	1,294	0,631
1,394	1,792	1,344	1,333	1,31	0,954
1,403	2,006	1,349	1,477	1,326	1,274
1,413	2,258	1,355	1,583	1,322	1,311
1,426	2,571	1,37	1,892	1,337	1,542
1,436	2,695	1,372	1,953	1,355	1,899
1,441	2,789	1,373	2,111	1,366	2,118
1,447	2,928	1,381	2,248	1,374	2,309



1,454	3,122	1,389	2,361	1,38	2,487
1,463	3,307	1,395	2,56	1,387	2,724
1,468	3,425	1,401	2,656	1,394	2,841
1,473	3,568	1,41	2,801	1,401	3,009
1,479	3,684	1,416	2,881	1,409	3,23
1,486	3,809	1,422	3,005	1,419	3,458
1,498	3,976	1,431	3,174	1,436	3,76
1,502	4,14	1,44	3,349	1,455	4,243
1,518	4,413	1,445	3,453	1,475	4,632
1,521	4,535	1,451	3,578	1,486	4,87
1,531	4,729	1,458	3,708	1,499	5,126
1,541	4,937	1,461	3,865	1,504	5,259
1,549	5,095	1,466	3,951	1,508	5,391
1,557	5,24	1,469	4,04	1,514	5,532
1,563	5,334	1,474	4,2	1,517	5,618
1,575	5,551	1,48	4,309	1,528	5,823
1,595	5,913	1,49	4,474	1,535	5,991
1,617	6,302	1,504	4,672	1,538	6,056
1,634	6,611	1,524	5,017	1,546	6,196
1,646	6,832	1,536	5,198	1,551	6,295
1,651	6,941	1,54	5,266	1,554	6,369
1,659	7,086	1,548	5,389	1,564	6,593
1,669	7,255	1,569	5,716	1,571	6,735
		1,555	5,514	1,576	6,83
		1,564	5,68	1,583	6,977
		1,571	5,774	1,588	7,074
		1,58	5,908	1,597	7,242
		1,586	6,006	1,602	7,354
		1,589	6,053	1,611	7,516
		1,592	6,099	1,618	7,671
		1,595	6,155		
		1,599	6,214		
		1,606	6,328		
		1,61	6,375		
		1,616	6,477		
		1,624	6,627		
		1,628	6,678		



		1,639	6,833	
		1,646	6,946	
		1,659	7,125	
$T = 329, 35 \text{ K}$		$T = 331, 45 \text{ K}$		
$a$	$\text{Lg } J$	$a$	$\text{Lg } J$	
1,157	-1,514	1,197	-0,362	
1,16	-1,407	1,199	-0,221	
1,17	-1,21	1,207	0,053	
1,169	-1,208	1,216	0,203	
1,18	-0,985	1,22	0,232	
1,187	-0,852	1,233	0,633	
1,187	-0,867	1,246	0,847	
1,202	-0,63	1,258	1,032	
1,215	-0,442	1,271	1,253	
1,229	-0,184	1,285	1,669	
1,238	-0,031	1,302	1,978	
1,247	0,104	1,314	2,195	
1,26	0,378	1,317	2,274	
1,27	0,555	1,329	2,487	
1,274	0,631	1,34	2,707	
1,289	0,861	1,352	2,893	
1,294	1,01	1,353	2,934	
1,309	1,15	1,355	3,02	
1,321	1,398	1,361	3,125	
1,315	1,419	1,359	3,153	
1,326	1,633	1,366	3,28	
1,329	1,768	1,368	3,375	
1,334	1,956	1,381	3,604	
1,34	2,109	1,384	3,717	
1,348	2,234	1,391	3,862	
1,358	2,401	1,394	3,954	
1,371	2,739	1,404	4,204	
1,381	2,99	1,418	4,511	
1,392	3,191	1,427	4,702	
1,403	3,436	1,437	4,904	
1,415	3,668	1,443	5,082	



1,422	3,861	1,452	5,275	
1,431	3,982	1,459	5,431	
1,435	4,092	1,464	5,545	
1,438	4,232	1,472	5,707	
1,442	4,324	1,479	5,854	
1,446	4,458	1,485	5,981	
1,454	4,585	1,489	6,115	
1,459	4,704	1,495	6,231	
1,468	4,873	1,502	6,371	
1,474	5,008	1,515	6,64	
1,48	5,129	1,518	6,7	
1,485	5,229	1,53	6,946	
1,486	5,28	1,533	7,014	
1,499	5,516	1,543	7,262	
1,508	5,698	1,545	7,312	
1,518	5,885			
1,527	6,041			
1,536	6,201			
1,544	6,353			
1,556	6,597			
1,564	6,747			



## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	8
Г л а в а 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НУКЛЕАЦИИ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ ПАРЕ .....	9
1.1. Теория гомогенной нуклеации .....	9
1.2. Классическая теория зародышеобразования .....	11
1.2.1. Свободная энергия образования зародышей в классиче- ской теории нуклеации и уравнение Кельвина .....	11
1.2.2. Скорость возникновения зародышей новой фазы .....	13
1.2.3. Нестационарная теория зародышеобразования .....	18
1.3. Модификации классической теории нуклеации .....	24
1.3.1. Теория самосогласованного поля .....	24
1.3.2. Теория Дилмана–Мейера .....	25
1.3.3. Кинетическая теория бинарной гомогенной нуклеации .....	27
1.3.4. Флуктуационные теории .....	30
1.4. Теории, основанные на учете межмолекулярного взаимодействия .....	34
1.5. Ион-индуцированная нуклеация .....	38
1.6. Полуэмпирические теории .....	41
1.7. Нуклеационные теоремы .....	43
1.8. Проблемы классической теории зародышеобразования .....	46
Г л а в а 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ ИССЛЕДУЕМОГО ВЕЩЕСТВА .....	49
2.1. Конструктивные особенности поточной диффузионной камеры и оценки скорости зародышеобразования .....	49
2.2. Расчет тепломассообмена и скоростей зародышеобразования в приближении идеального газа .....	52
2.3. Расчет скорости зародышеобразования в камере .....	60
2.4. Оценки точности эмпирических данных .....	62



Г л а в а 3. СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ.....	65
3.1. Исследование бинарной нуклеации паров глицерина, 1,2-пропандиола и 1,3-пропандиола в атмосфере диоксида углерода .....	65
3.2. Соответствие теории нуклеации эксперименту .....	70
3.3. Фазовые состояния критических зародышей .....	72
3.4. Предпосылки многоканальной нуклеации .....	80
3.5. Континуум топологий скоростей нуклеации .....	84
Г л а в а 4. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ .....	91
4.1. Набор аксиоматических утверждений для построения поверхностей скорости зародышеобразования .....	91
4.2. Примеры построения поверхностей скорости нуклеации .....	94
4.2.1. Поверхность скоростей нуклеации для окрестности тройной точки .....	95
4.2.2. Построение поверхностей скорости нуклеации для диаграмм с энантиотропными и монотропными переходами .....	96
4.2.3. Взаимосвязь поверхности скоростей нуклеации и фазовых диаграмм на примере бинарной нуклеации пара .....	102
Заключение .....	112
Библиографический список .....	113
Приложение. Эмпирические данные по скорости нуклеации паров глицерина в среде газов при давлениях от 1 до 3 бар.....	125

## CONTENTS

Introduction .....	8
Chapter 1. THE STATE OF THE ART OF RESEARCH ON NUCLEATION IN THE SUPERSATURATED VAPOR.....	9
1.1. The homogeneous nucleation theory .....	9
1.2. A classical theory of nucleation .....	11
1.2.1. Free energy of nucleation in the classical nucleation theory and the Kelvin equation .....	11
1.2.2. A new phase nucleation velocity .....	13
1.2.3. A nonstationary theory of nucleation .....	18
1.3. Modification of the classical nucleation theory .....	24
1.3.1. The self-consistent field theory .....	24
1.3.2. The Dilman–Meyer theory .....	25
1.3.3. A kinetic theory of binary homogeneous nucleation .....	27
1.3.4. Fluctuation theories .....	30
1.4. Theories based on the intermolecular interaction .....	34
1.5. Ion-induced nucleation .....	38
1.6. Semiempirical theories .....	41
1.7. Nucleation theorems .....	43
1.8. Problems of the classical nucleation theory .....	46
Chapter 2. AN EXPERIMENTAL SETUP FOR MEASURING NUCLEATION VELOCITY OF THE INVESTIGATED MATERIAL VAPORS .....	49
2.1. Design peculiarities of the continuous flow diffusion chamber and the nucleation velocity estimation .....	49
2.2. The calculation of the nucleation heat-mass exchange and velocities under the ideal gas approximation .....	52
2.3. The calculation of nucleation velocity in the chamber .....	60
2.4. Empirical data accuracy estimates .....	62



Chapter 3. CURRENT INVESTIGATIONS OF NUCLEATION: EXPERIMENT AND SEMI-EMPIRICAL APPROACHES.....	65
3.1. Investigations of binary nucleation of glycerin vapors, 1,2-propa nediol and 1,3-propanediol in the carbon dioxide atmosphere .....	65
3.2. The compliance of the nucleation theory with experiment .....	70
3.3. Phase states of critical nuclei .....	72
3.4. Prerequisites for multichannel nucleation .....	80
3.5. The continuum of nucleation velocity topologies .....	84
Chapter 4. SEMIEMPIRICAL CONSTRUCTIONS OF NUCLEATION VELOCITY SURFACES .....	91
4.1. A set of axiomatic statements for constructing nucleation velocity surfaces .....	91
4.2. Examples of nucleation velocity surface construction .....	94
4.2.1. A nucleation velocity surface for the triple point neighbor hood .....	95
4.2.2. The construction of nucleation velocity surfaces for diagrams with enantiotropic and monotropic transitions .....	96
4.2.3. The interrelation between the nucleation velocity surface and phase diagrams on the example of binary vapor nucleation.....	102
Conclusion .....	112
References .....	113
Appendix. Empirical data on the velocity of glycerin vapor nucleation in a gaseous medium at pressures from 1 to 3 bars .....	125

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Анисимов Михаил Прокопьевич**

**ПОВЕРХНОСТИ СКОРОСТЕЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**

**Монография**

Редактор *Л.Н. Ветчакова*  
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*  
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*  
Корректор *И.Е. Семенова*  
Компьютерная верстка *Н.В. Гаврилова*

Подписано в печать 29.06.2017  
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная  
Уч.-изд. л. 10,75. Печ. л. 10,75  
Тираж 3000 (1-й з-д – 1–100 экз.)  
Изд. № 319/14. Заказ № 917

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного  
технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20  
Тел. (383) 346-31-87  
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20