Письма в ЖЭТФ, том 64, вып.1, стр.61 - 64

К ТЕОРИИ ТУМАНА

В.И.Марченко[1)]

Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московская обл. Россия

Поступила в редакцию 28 мая 1996 г.

Отмечено, что при фазовых переходах первого рода зародышеобразование прекращается при малом уменьшении пересыщения. Предложено простое количественное описание последующей стадии кинетики перехода – стадии роста. Длительность этой стадии значительно больше, чем у стадии зарождения, почти на всем продолжении этой стадии зародыши имеют практически одинаковый размер, число зародышей постоянно и здесь происходит основное падение пересыщения.

PACS: 64.60.Qb

В кинетике фазового перехода первого рода выделяют две стадии – зарождения и коалесценции (см., например, [1]), соответствующие начальной и конечной по времени асимптотике решения нелинейных уравнений на функцию распределения зародышей новой фазы по размерам. Общее решение найти не удается, но довольно сложный анализ уравнений привел Максимова и Михайлову [2] к заключению о существовании особой промежуточной стадии – стадии роста. Основное отличие этой стадии – почти постоянное количество зародышей. При этом предполагается, что стадия роста, "сшивающая" предельные решения, развивается на временах, когда пересыщение упадет на величину порядка начального пересыщения. В настоящем сообщении отмечено, что это не так, – вероятностью возникновения новых зародышей следует пренебречь значительно раньше, когда степень пересыщения уменьшилась лишь на малую величину. Это обстоятельство приводит к существенному упрощению задачи, – оказывается, что почти на всем протяжении стадии роста зародыши имеют практически одинаковый размер.

Скорость зарождения s определяется в основном экспонентой $\exp(-U/T)$ (в настоящей работе будут использованы обозначения и понятия, введенные в [1]). Поскольку имеет смысл обсуждать лишь предел малых пересыщений, когда $U(a_c) \gg T$, то по мере уменьшения пересыщения и соответствующего роста размера критического зародыша a_c процесс возникновения новых зародышей экспоненциально выключается, когда изменение энергии образования критического зародыша δU превысит температуру, то есть (см. [1])

$$\delta U = 2U\frac{\delta a_c}{a_c} = -2U\frac{\delta\Delta}{\Delta} \sim T. \tag{1}$$

Изменение пересыщения $\delta\Delta$ при этом, как мы видим, действительно мало. Его зависимость от времени следует из закона сохранения числа частиц $\delta\Delta(t) = -q(t)$, где $q(t)$ – число частиц, выпавших из раствора в зародыши, которое определяется по известной функции распределения зародышей по

[1)] e-mail: mar@issp.ac.ru

размерам $f(a)$ на стадии зарождения (см. (99.8) в [1]):

$$f = sf_0 \int_a^{\infty} \frac{da}{Bf_0}. \tag{2}$$

Основная масса выпавших из раствора частиц в рассматриваемый момент времени находится в зародышах большого по сравнению с критическим радиуса. Интеграл (2) при $a \gg a_c$ легко вычислить, воспользовавшись его экспоненциальной сходимостью при больших размерах. Разлагая подынтегральное выражение вблизи нижнего предела, получаем

$$f \simeq \frac{s}{B} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{8\pi\alpha a}{T} x\right) dx = \frac{s}{Dv'\Delta} a. \tag{3}$$

Линейный ход функции распределения (3) верен для размеров, много больших критического, но, очевиднс, меньших максимального радиуса a_m тех зародышей, которые возникли первыми после "включения" пересыщения. Для наших целей достаточно считать, что функция распределения задается выражением (3) вплоть до $a = a_m$ и равна нулю при больших размерах. Скорость роста закритического зародыша равна

$$\dot{a} = \frac{2\alpha D v'^2 c_{0\infty}}{Ta} \left(\frac{1}{a_c} - \frac{1}{a}\right) \tag{4}$$

(см. задачу к §99 в [1]). Если стадия зарождения продолжается время t_0, то при $a \gg a_c$ из (4) находим

$$a_m^2 = 2Dv'\Delta t_0. \tag{5}$$

Общее же число частиц, выпавшее из раствора в зародыши, равно

$$q(t_0) = \frac{4\pi}{3v'} \int_0^{a_m} f a^3 da \approx \frac{4\pi}{15} \frac{s}{Dv'\Delta} a_m^5. \tag{6}$$

Таким образом, подставляя выражение (6) в условие (1) и учитывая (5), находим время t_0:

$$t_0 \sim \exp(2U/5T), \tag{7}$$

после которого следует пренебречь зарождением, при этом, однако, причин для коалесценции пока нет и закритические зародыши будут продолжать расти при неизменном их числе N:

$$N = st_0 \sim \exp(-3U/5T). \tag{8}$$

Отметим здесь, что в случае, если стадии зарождения (то есть термоактивированного "переваливания" зародышей через критический радиус) в системе вообще нет из-за возникновения зародышей на примесях, кинетика перехода сразу начинается со стадии роста. Тогда N равно числу примесей – эффективных центров конденсации.

Средний размер закритических зародышей на рассматриваемой стадии $< a >\gg a_c$. В начале стадии роста можно все еще пренебречь падением пересыщения при определении скорости роста зародышей. Тогда, для зависимости от времени радиуса зародышей, заметно превосходящих критический, из (4) получим

$$a^2(t) = 2Dv't + a^2(0), \tag{9}$$

поэтому через некоторое время, малое по сравнению со временем всей стадии роста, но большее времени стадии зарождения, средний размер зародышей станет существенно превосходить характерную ширину функции распределения

$$\delta a = a_m^2 / < a > . \tag{10}$$

Таким образом, после этого начала стадии роста описание дальнейшего ее развития значительно упрощается, поскольку можно считать, что все зародыши имеют одинаковый размер $< a >$. Полное число частиц в зародышах при этом равно

$$q = \frac{4\pi < a >^3}{3v'} N, \tag{11}$$

а рост зародышей определяется уравнением

$$\tau \dot{x} = \frac{1}{x}\left(1 - x^3 - \frac{\epsilon}{x}\right), \tag{12}$$

где

$$x = \frac{< a >}{b}, \quad \tau = \frac{b^2}{Dv' c_{0\infty}} \sim \left(\frac{U}{T}\right)^{2/3} t_0, \quad \epsilon = \frac{a_{c0}}{b}, \quad b = \left(\frac{3v'\Delta}{4\pi N}\right)^{1/3}. \tag{12a}$$

Рассматриваемое приближение функции распределения дельта-функцией станет неприменимым, когда в момент времени $t_1 \gg t_0$ по мере роста зародышей пересыщение упадет так, что критический размер догонит $< a >$. Пересыщение при этом равно

$$\Delta(t_1) = \frac{2\alpha v' c_{0\infty}}{a_c(t_0)} \approx 2\alpha v' c_{0\infty} \left(\frac{4\pi N}{3v'}\right)^{1/3} \sim \exp\left(-\frac{U}{5T}\right). \tag{13}$$

До этого момента рост зародышей определяется выражением

$$\frac{t}{\tau} = \frac{1}{3} \ln \frac{\sqrt{x^2 + x + 1}}{1 - x} + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan \frac{\sqrt{3}}{2x + 1}. \tag{14}$$

Здесь при вычислении был опущен последний член $\sim \epsilon$ в уравнении (12), который мог бы стать существенным при стремлении критического радиуса к среднему, однако более важным оказывается нарушение приближения функции распределения дельта-функцией. Из (14), с учетом обрезания логарифмической расходимости при $1 - x \to 0$ на величине относительной ширины функции распределения $\delta a / < a > \sim (a_m / < a >)^2$, находим

$$t_1 = \frac{2\tau}{3} \ln \frac{b}{a_m} \sim t_0 \left(\frac{U}{T}\right)^{2/3} \ln\left(\frac{U}{T}\right). \tag{15}$$

В момент остановки "дельта-функции" t_1 (то есть, при равенстве нулю скорости изменения среднего размера $< a >$) $< a > = a_c$. Заметим, что состояние, в котором все зародыши имеют одинаковый радиус – равный критическому – является точным (но неустойчивым) решением уравнений кинетики (100.4) в [1]. Поскольку, однако, функция распределения имеет конечную ширину, зародыши, превышающие критический размер, продолжат рост, а меньшие станут растворяться – то есть начинается заключительная стадия фазового перехода –

коалесценция. Функция распределения станет расширяться. Число зародышей, однако, еще долгое время (поскольку кинетика из-за сильно упавшего пересыщения существенно замедлится) не будет изменяться, и начнет падать лишь тогда, когда растворяющиеся зародыши пройдут расстояние от $a_c(t_1)$ до нуля. Решение задачи после момента времени t_1 (за исключением, очевидно, начала процесса расширения функции распределения) и до выхода на асимптотику больших времен, по-видимому, возможно лишь численными методами.

Отметим, что в работе [1] фактически проведено более полное исследование стадии роста, в частности, найдена функция распределения зародышей по размерам на временах, включающих стадию зарождения, переход от стадии зарождения к стадии роста и стадию роста. Однако величина C в формулах (4.10) и (4.11) в [2] не есть константа порядка единицы, а является степенной функцией большого параметра x_0, при этом возникают введенные выше характерные времена t_0 и t_1. Легко видеть также, что приведенная в сноске на стр. 1375 в [2] функция распределения сводится к дельта-функции на временах $t_0 \ll t \ll t_1$.

Отметим, что поскольку обсуждаемая стадия определяется в существенной степени кинетикой роста зародышей, заметно превосходящих критические, то количественно полученные соотношения верны лишь для конденсации жидкости из газового (жидкого) раствора, где нет причин для дендритной неустойчивости (минимум поверхностной энергии – сферическая форма зародыша – будет обеспечен гидродинамикой внутри зародыша). При выпадении кристалликов из твердого раствора зародыши, существенно превосходящие критические, неустойчивы и закон роста дендритов в рассмотренных выше условиях падающего пересыщения предстоит еще выяснить. Однако не видно оснований для того, чтобы качественная картина (малая дисперсия функции распределения зародышей по размерам) изменилась.

Весьма вероятно, что обычный туман, возникающий при конденсации воды из воздуха, описывается предложенной здесь картиной. В связи с этим было бы интересно измерить распределение капелек в тумане (а также капелек дождя и снежинок) по размерам.

Я благодарен Е.А. Бренеру, С.М. Дикману, а также безвременно ушедшему из жизни В.И. Мельникову за полезное обсуждение и замечания. Работа выполнена по программе "Статистическая физика и нелинейная динамика".

---

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Физическая кинетика*, М.: Наука, 1979, §99, §100.
2. Ю.В.Михайлова, Л.А.Максимов, ЖЭТФ **59**, 1368 (1970).