

УДК 536.423.4:536.4.033

АСИМПТОТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ ПРИ БЫСТРОМ ИЗМЕНЕНИИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

КЛИМЕНКО А. Ю.

Влияние нестационарности процесса на образование ядер конденсации (нуклеацию) рассмотрено в [1, 2]. Полученные формулы представляют собой поправки на нестационарность, так как либо требуется, чтобы поток кластеров в пространстве размеров слабо отличался от своей квазистационарной величины, либо пренебрегаются частными производными от функции распределения по времени. Хорошо известны многочисленные оценки времени установления режима стационарной нуклеации (см. обзор [3]). Все они отличаются друг от друга только множителем. Качественный анализ эволюции локальных возмущений проведен в [4], но результатом его является несколько завышенное время установления.

В данной работе предложен асимптотический метод понижения порядка уравнений кинетики конденсации не только в области постепенного роста капель, но и там, где диффузия в пространстве размеров существенна. Этот метод позволяет расширить класс задач по определению нестационарной скорости нуклеации, имеющих аналитические решения, и ослабить ограничения, наложенные на скорость изменения газодинамических параметров.

Исследуются эффекты, связанные с быстрым изменением критического размера капли, для чего введено понятие порогового размера, в окрестности которого происходит переход кластеров в режим роста капель. Пороговый размер отличается от критического в сильно нестационарном случае. Приводятся примеры простейших расчетов.

1. Изотермическая модель конденсации. Изотермическая модель конденсации описывает эволюцию кластеров в пространстве переменной g , где g — количество молекул в кластере (изотермичность предполагает совпадение температуры кластера и среды). В континуальном приближении эта модель описывается линейным уравнением параболического типа относительно распределения f со следующими граничными условиями [5, 6]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left(D \left(\epsilon \frac{\partial f}{\partial g} - \mu f \right) \right) \quad (1.1)$$

$$[f]_{g=0} = N_1, \quad f \rightarrow 0 \quad (g \rightarrow \infty) \quad (1.2)$$

где N_1 — концентрация молекул пара. Вместе с распределением f используется поток ядер конденсации $I = -D(\epsilon \partial f / \partial g - \mu f)$.

Величины D и μ зависят от количества молекул в кластере и газодинамических параметров, которые в свою очередь являются заданными функциями времени. В стационарном случае решением уравнения (1.1) являются распределения

$$N = N_1 \exp \int_0^g \frac{\mu(g) dg}{\epsilon}, \quad f_s = I_s N \int_g^\infty \frac{dg}{ND} \quad (1.3)$$

При этом стационарный поток $I_s = \text{const}$ определяется формулой Френкеля — Зельдовича [5], функция f_s удовлетворяет граничным условиям (1.2) и сама величина I_s определяет скорость образования ядер конденсации I_n . В уравнение (1.1) введен малый параметр ϵ , который отражает сильную зависимость распределений f_s и N от переменной g . При $g = g_*(t)$ функция N имеет минимум. Размер g_* носит название критического. Индексом звездочка будем обозначать величины, относенные к критическому размеру.

2. Режим роста капель. Пороговый размер. Процесс нуклеации состоит в переходе кластеров из области I, где существует диффузионный член уравнения (1.1), в область II, где происходит рост образовавшихся ядер конденсации и функции распределения являются достаточно плавными. В стационарном случае области I и II разделены окрестностью критического размера. Главные члены прямого асимптотического разложения по ε уравнения (1.1) имеют вид [7]

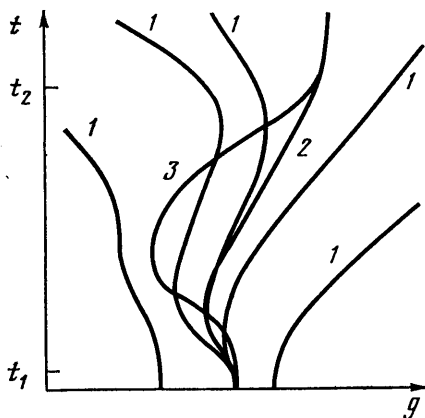
$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial g}(D_{\mu}f) \quad (2.1)$$

Это уравнение аналогично уравнениям, описывающим рост капель в свободномолекулярном режиме [6]. Характеристики уравнения (2.1) (фиг. 1, кривые 1, 2) определены выражением

$$\frac{\partial g_k}{\partial t} = (D_{\mu})_k \quad (2.2)$$

Индексом k обозначены величины, отнесенные к выбранной характеристике.

Рассмотрим временной интервал (t_1, t_2) , в течение которого скорость нуклеации может оказаться существенной. Выделим среди характеристик (2.2) одну (кривая 2), проходящую через точку $g_*(t_2), t_2$. Зависимость $g_*(t)$ соответствует кривой 3. Все величины, отнесенные к данной характеристике, будем называть пороговыми и обозначать индексом w .



Фиг. 1

Зависимость $g_w(t)$ может быть найдена решением уравнений (2.2) назад по времени от точки $g_*(t_2), t_2$. Характеристики (2.2) асимптотически сближаются друг с другом и с пороговым размером при $t \rightarrow -\infty$.

Отметим, что введенная таким образом зависимость $g_w(t)$ является интегральной характеристикой процесса конденсации и «чувствует» будущее. Ядра конденсации, размер которых превышает пороговый,

быстро достигают существенных размеров. Напротив, ядра конденсации меньшие порогового достичь существенных размеров и оказать влияние на процесс конденсации в бездиффузионном приближении не могут. Переход через пороговый размер может быть осуществлен лишь при помощи диффузии. В стационарном случае пороговый размер совпадает с критическим.

3. Решение в окрестности порогового размера. Покажем, что окрестность кривой $g_w(t)$ разделяет области I и II, а эволюция ядер конденсации, размер которых превышает пороговый $g > g_w(t) + \varepsilon^\alpha$ ($0 < \alpha < 1/2$), может быть описана уравнением (2.1). Анализ уравнения (1.1) в области I и окрестности $g_w(t)$ удобно провести при помощи новой независимой переменной $z = g/g_w$ и следующих приведенных распределений:

$$D^\circ = D/g_w^2, \quad f^\circ = fg_w, \quad N_1^\circ = N_1 g_w(t)$$

$$\mu^\circ = g_w \left(\mu - z \mu_w \frac{D_w}{D} \right), \quad N^\circ = \exp \left(\int_0^z \frac{\mu^\circ}{\varepsilon} dz \right) \quad (3.1)$$

$$I^\circ = I - \mu_w z f^\circ \frac{D_w}{D}$$

Качественное поведение введенных распределений в указанных областях не отличается от поведения нормальных распределений. Система (1.1)–(1.2) принимает вид

$$\frac{\partial f^\circ}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} D^\circ \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} f^\circ - \mu^\circ f^\circ \right), \quad I^\circ = -D^\circ \left(\varepsilon \frac{\partial f^\circ}{\partial g} - \mu^\circ f \right) \quad (3.2)$$

$$[f^\circ]_{z=0} = N_1^\circ(t) = N_1 g_w(t) \quad (3.3)$$

Вместо второго граничного условия потребуем выполнения условия срачиваемости решений уравнений (3.2) и (2.1) в окрестности $z=1$. Корректность такого граничного условия будет доказана ниже.

Используя переменную $x=(z-1)/\sqrt{\varepsilon}$ и разложение в окрестности порогового размера, для членов главного порядка получим уравнение типа Орнштейна – Уленбека

$$D^\circ = D_w^\circ + \dots, \quad \mu^\circ D^\circ = \varepsilon x U_w + \dots, \quad U = \frac{\partial \mu^\circ D^\circ}{\partial z} \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial f^\circ}{\partial t} = D_w^\circ \frac{\partial^2 f^\circ}{\partial x^2} - U_w \frac{\partial (f^\circ x)}{\partial x}$$

Введем функцию $\theta(t_0, t)$, переменные y, ψ , связанные в окрестности $z=1$ с характеристиками уравнения (2.1), и времениподобную переменную τ (3.4):

$$\theta_w(t_0, t) = \exp \left(k \int_{t_0}^t U_w dt \right), \quad k = -1 \quad (3.5)$$

$$y = x \theta_w(t_0, t), \quad \psi = \frac{f^\circ}{\theta_w(t_0, t)}, \quad \tau = \int_{t_0}^t dt \theta_w^2(t_0, t) D_w^\circ$$

Переходя в соотношения (3.4) к переменным ψ, τ, y , получим уравнение теплопроводности с постоянными коэффициентами

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \quad (3.6)$$

$$\tau < \tau_\infty = \int_{t_0}^{\infty} dt D_w^\circ \theta_w^2(t_0, t) \approx \left[\frac{D_w^\circ}{2U_w} \right]_{t=t_0}$$

Область изменения переменной τ ограничена, так как функция $\theta_w(t_0, t)$ экспоненциально убывает с ростом t .

Исследуем вспомогательную задачу в области $y > 0$ с нулевыми начальными условиями. Начальное условие в области II может быть задано также в виде плавной функции, которая удовлетворяет уравнению (2.1) и стремится к нулю при $g \rightarrow \infty$. Граничные условия определим соотношением

$$\left[\varepsilon D_w^\circ \frac{\partial f^\circ}{\partial z} \right]_{z=1} = \delta(t-t_0), \quad \left[\frac{\partial \psi}{\partial y} \right]_{y=0} = \frac{\delta(\tau)}{\sqrt{\varepsilon}}$$

Ее решение задается формулой

$$\psi_0 = \frac{\exp(-y^2/4\tau)}{2\sqrt{\pi\tau\varepsilon}} \quad (3.7)$$

Покажем, что выражение (3.7) в области II $z_{II} > 1 + \varepsilon^\alpha$ ($y_{II} > \varepsilon^{-\alpha/2} \times \theta_w(t_0, t)$; $0 < \alpha < 1/2$) асимптотически слабо отличается от следующего ре-

шения уравнения (2.1) в переменных (y, τ) :

$$\psi_{II} = \frac{\exp(-y^2/4\tau_\infty)}{2\sqrt{\pi\tau_\infty}\varepsilon} \quad (3.8)$$

Действительно, если $(t-t_0) \sim 1$, то $y_{II} > \varepsilon^{\alpha-1/2}$, где ψ_0 и ψ_{II} экспоненциально быстро убывают с ростом y . При увеличении $(t-t_0)$ τ экспоненциально стремится к τ_∞ (см. (3.5), (3.7)) и выражения (3.7) и (3.8) асимптотически совпадают. Отметим, что все рассматриваемые возмущения достигают области II, так как $\theta_w \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, но время достижения характеризуется временной задержкой $(t-t_0) \sim \ln(1/\varepsilon)$.

Решение уравнения (3.4) с нулевым начальным условием при $t=t_1$ и граничным условием $-\varepsilon D_w^\circ \partial f^\circ / \partial z = I_w^\circ(t)$, где $I_w^\circ(t)$ — произвольная функция времени может быть представлена в области II как свертки с функцией $f_{II}^\circ(z, t, t_0)$ (f_{II}° получено из ψ_{II} обратной заменой переменных (3.5))

$$f^\circ = \int_{t_1}^t I_w^\circ(t_0) f_{II}^\circ(z, t, t_0) dt_0 \quad (3.9)$$

Это решение сращивается с решением уравнения (2.1) при $z \rightarrow +1$ и удовлетворяет второму граничному условию (1.2), так как на характеристиках (2.2), несущих начальные условия, $f=0$. Таким образом, скорость нуклеации (количество ядер конденсации, переваливших через пороговый размер) задается приведенным потоком кластеров порогового размера: $I_n = I_w^\circ(t) = -\varepsilon (D^\circ \partial f^\circ / \partial z)_w$. Процесс перехода к гладким распределениям, удовлетворяющим уравнению (2.1), происходит при $1 < z < 1 + \varepsilon^\alpha$ ($0 < \alpha < 1/2$), характеризуется временной задержкой $t \sim \ln(1/\varepsilon)$ и описывается соотношением (3.9). Поток ядер конденсации через критический размер соответствует скорости нуклеации лишь при $g_* = g_w$, в противном случае образовавшиеся капли могут вновь оказаться в докритической области.

Минимальное значение порогового размера всегда больше минимального значения порогового размера (см. фиг. 1). Поэтому следует ожидать, что квазистационарная скорость нуклеации будет не меньше скорости нуклеации с учетом нестационарных эффектов.

4. Анализ эволюции возмущений в области I. В общем случае для нахождения зависимости $I_w^\circ(t)$ требуется полное решение системы (3.2) при $0 < z < 1$, или решение исходной системы при $0 < g < g_w(t)$. Однако при выполнении некоторых ограничений порядок системы может быть понижен. Введем распределения $P = f^\circ / N^\circ$; $\gamma = [\partial(\ln N^\circ) / \partial t]_z$, с использованием которых уравнение (3.2) приобретает вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \gamma = D^\circ \left(\varepsilon \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \mu^\circ \frac{\partial P}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial \ln D^\circ}{\partial z} \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad (4.1)$$

Функция P удовлетворяет граничному условию $P=1$ при $z=0$.

Прямое разложение уравнения (4.1) имеет вид

$$\frac{\partial P_I}{\partial t} + \gamma = D^\circ \mu^\circ \frac{\partial P_I}{\partial z} \quad (4.2)$$

Область применения выражения (4.2) ограничена: во-первых, при $z \rightarrow 1$ порядок членов уравнения (4.2) изменяется, так как $\mu^\circ \rightarrow 0$; во-вторых, начальные условия для распределения P_I должны быть достаточно плавными и, в-третьих, значения функции γ не должны быть слишком большими. Характеристики уравнения (4.2) (фиг. 2, кривые 1-4) определены соотношением

$$\frac{dz_c}{dt} = -(D^\circ \mu^\circ)_c \quad (4.3)$$

Индексом s обозначим величины, отнесенные к выбранной характеристике. Положим также, что $z_c = z_0$ при $t = t_0$.

Рассмотрим такое изменение газодинамических параметров, при котором коэффициенты исходной системы претерпевают скачок при $t = t_1, t_2, t_3$ и т. д., а на интервалах $(t_i; t_{i+1})$ изменяются относительно медленно: $D = D(\varepsilon t, g)$; $\mu = \mu(\varepsilon t, g)$.

Построим решение на одном из таких интервалов, например (t_1, t_2) . Начальным условием в момент времени t_1 является совпадение f при $t \rightarrow -t_1$ и $t \rightarrow +t_1$. Естественно, что найденная таким образом функция f может существенным образом отличаться от стационарных распределений. Помимо порогового размера $g_w(t)$ ($g_w(t_2) = g_*(t_2 + 0)$) можно ввести размер $g_w^-(t)$ ($g_w^-(t_2) = g_*(t_2 - 0)$). Скорость нуклеации является интегральной характеристикой процесса нуклеации и поэтому она должна определяться в окрестности размера g_w , учитывающего изменение параметров в момент времени t_2 . Если промежутки (t_i, t_{i+1}) небольшие, то нужно также учитывать изменение параметров в моменты $t_3, t_4 \dots$. Напротив, для замены $z = g/g_w^-$ пригодна любая пороговая зависимость, удовлетворяющая уравнению (2.2), так как решение уравнения (1.1) от будущего зависеть не может. Выбор g_w^- производится из соображений удобства для каждой конкретной задачи. Вследствие ограничений, наложенных на скорость изменений D и μ , размер g_w^- асимптотически слабо отличается от критического $g_w^- \approx g_*$. Для приведенных (использующих g_w^-) распределений в том же приближении имеем

$$D^\circ = D/g_*^2, \quad I^\circ = I, \quad f^\circ = fg_*, \quad N^\circ = Ng_*, \quad \mu^\circ = \mu g_*$$

Перейдем к анализу эволюции возмущений $0 < z < 1$, для чего введем переменные, связанные с характеристиками уравнения (4.2) $x = (z - z_c)/\sqrt{\varepsilon}$ и $Q = P\theta_c(t_0, t)\kappa_c(t_0, t)$, где θ_c — функция (3.5) при $k = +1$, U определено (3.4)

$$\kappa_c = \exp\left(\int_{t_0}^t \gamma_c dt\right)$$

Используя разложения в окрестности $z_c(t)$, получим соотношения

$$D^\circ = D_c + \dots, \quad \gamma = \gamma_c + \dots, \quad D^\circ \mu^\circ = D_c \mu_c^\circ + \varepsilon U_c x + \dots$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} - \left(D_c^\circ \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} + U_c \frac{\partial}{\partial x} (xQ) \right) = 0 \quad (4.4)$$

Рассмотрим фундаментальное решение уравнения (4.1) с помощью его асимптотического приближения — решения уравнения (4.4) с правой частью $\delta(t - t_0)\delta(x)/\sqrt{\varepsilon}$. Переходя к переменным y, τ, ψ при $k = +1$ (см. (3.5)), приводящим к уравнению теплопроводности с постоянными коэффициентами, нетрудно получить следующее выражение:

$$Q(t_0, z_0, t, x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\varepsilon\tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\tau/\theta_c^2}\right) \quad (4.5)$$

Произвольное решение уравнения (4.1) может быть представлено в виде свертки с начальным значением

$$\begin{aligned} P &= \int \frac{P_0(z_0)Q[t_0, z_0, t, (z - z_c(t_0, t, z_0))/\sqrt{\varepsilon}]}{\sqrt{\varepsilon}\kappa_c(t_0, t)\theta_c(t_0, t)} dz_0 = \\ &= \int P_1(z_1, t) \frac{Q[t_0, z_0(z_1, t, t_0), t, (z - z_1)/\sqrt{\varepsilon}]}{\sqrt{\varepsilon}} dz_1 \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned}
P_0(z) &= P(z, t_0), \quad z_0 = z_c(t_0, t_0, z_0), \\
P_I(z_1, t) &= P_0(z_0(z_1, t, t_0)) / \kappa_c(t_0, t) \\
z_1 &= z_c(t_0, t, z_0) (dz_1 = \theta_c(t_0, t) dz_0)
\end{aligned}$$

где зависимость $z_0(z_1, t, t_0)$ находится решением уравнения $z_1 = z_c(t_0, t, z_0)$ относительно z_0 . Функция $P_I(z_1, t)$ удовлетворяет уравнению (4.2) и начальным условиям $P_I(z_1, t_0) = P_0(z_1)$. Характер изменения кривых (4.3) (см. фиг. 2, кривые 1–4) позволяет удовлетворить не только начальным условиям, но и граничным при $z=0$ ($T=t/t_\Delta$; t_Δ – некоторое характерное время).

Рассмотрим пути возможного упрощения выражения (4.7). Действие оператора в первой части (4.6) заключается в «разглаживании» неоднородностей, размер которых $\Delta z \ll \sqrt{\epsilon}$. Если функция P_I достаточно плавная, то $P \approx P_I$ и точное вычисление функции Q не требуется. Отметим, что $P_I = 0$ при $z > 1$ и соотношение $P \approx P_I$ при $z \approx 1$ не выполняется. Поэтому в окрестности критического размера ($z=1$) проанализируем поведение функции Q подробнее. Диффузионный член уравнения (4.4) способствует «расплыванию» возмущений, а переносной, наоборот, приводит к их «поджатию» ($v > 0$). Оказывается, что в окрестности $z=1$ всегда устанавливается равновесие – квазистационарное решение уравнения (4.4). Действительно, при $z \rightarrow 1$ коэффициенты уравнения (4.4) стремятся к своим, слабо изменяющимся со временем критическим значениям U_* , D_*° . Для $4\tau/\theta_c^2$ имеем следующее приближение: $z_c = C/\theta_c(t_0, t)$ ($C = \text{const}$). Функция $4\tau/\theta_c^2$, стоящая в экспоненте выражения (4.5), может быть приближенно представлена в виде (сравнить (3.6))

$$\frac{4\tau}{\theta_c^2} = \frac{2D_c^\circ}{U_c} \left(1 - \frac{1}{\theta_c^2} \right)$$

Возмущения, описываемые соотношением (4.5) и имеющие размер $\Delta z \sim \sqrt{\epsilon}$, достигают $z=1$ лишь тогда, когда $z_c \sim 1 - \sqrt{\epsilon}$, а $\theta_c \sim 1/\sqrt{\epsilon}$. Следовательно, функция Q может приближенно определяться выражением

$$Q = \sqrt{\frac{U_c}{2\pi D_c^\circ \epsilon}} \exp\left(-\frac{U_c}{2D_c^\circ \epsilon} (z - z_c)^2\right) \quad (4.7)$$

являющимся квазистационарным решением уравнения (4.4). Начальные условия (константы z_0 и t_0) и изменение параметров на интервале (t_0, t) входят в соотношение (4.7) лишь через значение текущей координаты $z_c(t)$.

Таким образом, представление P в виде (4.6) позволяет в области $0 < z < 1 + \epsilon^\alpha$ ($0 < \alpha < 1/2$) ограничиться решением лишь уравнений первой степени. Квазистационарное приближение (4.7) пригодно или в окрестности критической точки, или, как было отмечено ранее, при $0 < z < 1$ для достаточно плавных функций P_I . По-видимому, область практического применения соотношения (4.7) еще шире.

Перейдем к определению скорости нуклеации. Согласно анализу разд. 3, скорость нуклеации определяется соотношением $I_n = -\epsilon (D \partial f / \partial g)_w$. Если пороговый размер принадлежит области $0 < z < 1 + \epsilon^\alpha$, функция f легко может быть выражена через функцию P , определенную соотношением (4.6). В том случае, когда $z_w > 1 + \epsilon^\alpha$, необходимо искать решение для значений $z > 1$. Оно может быть получено при помощи соотношения (2.1), так как $z > z_w^-$, а функция f не может зависеть от будущего. Интегральная скорость нуклеации должна определяться в окрестности действительного значения порогового размера z_w . Величина производной $(\partial f / \partial g)$, а вместе с ней и скорость нуклеации могут быть выражены через начальное зна-

чение на характеристике (2.2)

$$I_n = I_0 \left(\frac{\mu_0}{\mu_k} \right)^2 \frac{D_0}{D_k} \quad (4.8)$$

Индексом поль обозначены начальные значения при выходе из области, описываемой соотношением (4.6). Отметим, что использование бездиффузионных соотношений (2.1)–(2.2) само по себе означает прекращение нуклеации. Асимптотика прекращения нуклеации определена выражением (4.8).

Ограничения, наложенные на скорость изменения коэффициентов исходной системы, могут быть несколько ослаблены, если газодинамические параметры не претерпевают скачков. Положим $D = D(\sqrt{\epsilon}t)$; $\mu = \mu(\sqrt{\epsilon}t)$. При этом $\gamma \sim e^{-1/2}$, пороговый размер (вследствие отсутствия скачков газодинамических параметров) вводится однозначно и отличается от критического $g_w - g_* \sim \epsilon^{1/2}$, независимая переменная z определена соотношением $z = g/g_w$. Отметим, что при заданной скорости изменения газодинамических параметров логарифм квазистационарной скорости нуклеации изменяется за время порядка времени установления на величину $\epsilon^{-1/2} \gg 1$, что, однако, меньше значения $\ln(N_1/N_k) \sim \epsilon^{-1}$. Если начальные условия для функции P в области $0 < z < 1 - \epsilon^\alpha$ ($0 < \alpha < 1/2$) заданы достаточно плавно, нетрудно получить оценки

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z} \right) \sim \left(\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \right), \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right) \sim \left(\frac{1}{\epsilon} \right), \quad \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right) \sim \left(\frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \right)$$

из которых следует, что уравнение (4.2) по-прежнему содержит главные члены асимптотического разложения. Окрестность $z=1$ нужно проанализировать подробнее. Используя $x = (z-1)/\sqrt{\epsilon}$ и учитывая, что $\partial\gamma/\partial x = 0$ при $z=1$, аналогично (4.4) имеем

$$\frac{\partial Q}{\partial t} - \left(D_w^\circ \frac{\delta Q}{\partial x^2} + U_w \frac{\partial}{\partial x} (xQ) \right) = 0 \quad (4.9)$$

Вследствие того, что скорость изменения коэффициентов $U_w \approx U_*$; $D_w^\circ \approx D_*^\circ$ ограничена, в этом случае будем использовать в окрестности $z=1$ квазистационарное приближение (4.7) в представлении (4.6). Использование этого приближения возможно благодаря переходу к переменным, связанным с пороговым размером. Отличие порогового размера от критического следует учитывать в членах, стоящих в экспоненте. Например, $N_* \neq N_w$. Скорость нуклеации определяется естественным образом

$$I_n = -\epsilon D_w^\circ N_w^\circ \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_w \quad (4.10)$$

5. Решение модельных задач. Скорость нуклеации является сложным функционалом изменения газодинамических параметров. Рассмотрим те случаи или приближения, в которых скорость нуклеации является функцией относительно небольшого числа параметров. Конкретные зависимости D и μ зададим с использованием жидкокапельной модели [1, 2]: $\epsilon D = (g/g_*)^{1/2} D_n$; $\mu = (z^{-1/2} - 1)/g_*$.

Постановка задачи установления стационарных значений скорости нуклеации содержится в [3]. В момент времени $t=0$ возникает пересыщение $S > 0$. В дальнейшем газодинамические параметры и, следовательно, величины D_n , g_* , g_w от времени не зависят. Пороговый размер совпадает с критическим $g_* = g_w$, $\gamma = 0$. Скорость нуклеации изменяется от нуля или крайне малых значений до своего квазистационарного значения. Начальные условия ставятся следующим образом:

$$[P]_{t=0} = 1, \quad z = 0; \quad [P]_{t=0} = 0, \quad z > 0 \quad (5.1)$$

Функция P_t , являющаяся решением уравнения (4.2), тождественно равна нулю в области B (фиг. 2) и единице в области A . Распределение P определяется при помощи формулы (4.6) и представляет собой скачок, «размазанный» на $\Delta z \sim \sqrt{\epsilon}$. Время установления (время прохождения скачка) определяется интегралом урав-

нения (4.3)

$$t(z_c) = t_{\Delta} (-\ln(|1 - \sqrt[3]{z_c}|) - \sqrt[3]{z_c}), \quad t_{\Delta} = 3\epsilon g_*^2 / D_n \quad (5.2)$$

На фиг. 2 кривая 2 соответствует скорости движения скачка при начальных условиях (5.1), кривая 3 — при начальных условиях, использованных в [3] ($\epsilon^{-1}=114$; $g_*=71$; $t_{\Delta}=0,32 \cdot 10^{-6}$ с). Точками обозначены точки максимума потока кластеров I (соответствуют положению скачка) в расчете [3]. Соотношение (5.2) становится неприменимым в окрестности критического размера ($g_* = g_w$), которую проанализируем подробнее. Используя (4.6) и (4.7), имеем

$$P = \sqrt{\frac{1}{\epsilon 6\pi}} \int_{z-z_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{6\epsilon}\right) dz, \quad I = I_s \exp\left(\frac{(z-1)^2 - (z-z_c)^2}{6\epsilon}\right) \quad (5.3)$$

где стационарный поток I_s определяется выражением $I_s = D_n N_* / (g_* \sqrt{\epsilon 6\pi})$, совпадающим с формулой Френкеля — Зельдовича [5]. Если $z_c \rightarrow 1$, то $I \rightarrow I_s$.

Разложение соотношения (5.2) в окрестности $z=1$ дает $z_c = 1 - 3 \exp(-t/t_{\Delta} - 1)$, используя которое получим выражение для потока ядер конденсации $I_*(t)$ в критической точке и в области перехода к режиму роста капель при $z \sim 1 + \epsilon^{\alpha}$ ($0 < \alpha < 1/2$)

$$I_*(t) = I_s \exp(-\exp(-2t/t_{\Delta} + \ln(1/\epsilon) - \ln 6 - 2)) \quad (5.4)$$

$$I_{II}(t, z) = I_s \exp(-\exp(-t/t_{\Delta} + \ln((z-1)/\epsilon) - \ln 3 - 1)) \quad (5.5)$$

Полученная в этой области функция $f = NP$ удовлетворяет уравнению (2.1). Формула (5.5) выведена в [2] при помощи преобразования Лапласа по времени. Анализ уравнений (5.4) и (5.5) позволяет вычислить соответствующие времена установления

$$t_* = 1/2(t_{\Delta} \ln(\epsilon^{-1})),$$

$$t_{II}(z) = t_{\Delta} (\ln((z-1)/\epsilon) + 1,75) \quad (5.6)$$

В области II скорость роста кластеров определяется интегралом уравнения (2.2) (фиг. 2, кривая 5)

$$t_k(z) = t_{\Delta} (\ln(|\sqrt[3]{z_k} - 1|) + \sqrt[3]{z_k}) + t_s \quad (5.7)$$

где t_s имеет физический смысл интегральной временной задержки процесса установления и определяется путем сравнения выражений (5.6) и (5.7)

$$t_s = t_{\Delta} (\ln(1/\epsilon) + 0,75) \approx 2t_*. \quad (5.8)$$

Времена установления t_s и t_* приведены на фиг. 2 и характеризуются логарифмической задержкой $\sim \ln(1/\epsilon)$, возникающей в окрестности критической точки. Качественное поведение формально вычисленной величины I_s и действительной скорости нуклеации I_n представлено на фиг. 3, а.

Перейдем к исследованию простейших задач, в которых скорость нуклеации изменяется от своего квазистационарного значения до нуля. Пусть при $t < t_0$ газодинамические параметры постоянны и $I_n = I_s$. В момент времени $t = t_0$ пересыщение резко уменьшается, что должно привести к прекращению нуклеации.

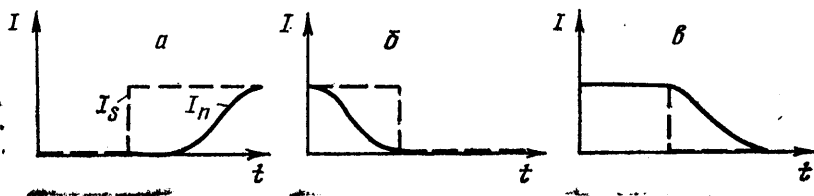
Газодинамические параметры входят в коэффициенты исходной системы таким образом, что уменьшение пересыщения, как правило, сопровождается увеличением g_* . Примем, что критический размер в момент $t = t_0$ изменяется от значения g_*^- до g_*^+ . Пороговый размер определяется выражением (5.7), в котором константа t_s находится из условия $g_w(t_0) = g_*^+$. Распределение ядер по размерам при $t < t_0$ известно и совпадает со стационарным, а переменная z определяется соотношением $z = g/g_*$. Используя определение скорости нуклеации, имеем

$$I_n = I_s - (\mu D f_s)_w \quad (5.9)$$

В момент времени $t \approx t_0 - t_s - t_{\Delta} \ln(1/\epsilon)$, когда пороговый размер выходит из окрестности критической точки, скорость нуклеации, согласно соотношению (5.9), экспоненциально быстро уменьшается (см. фиг. 3, б).

В некоторых случаях изменение скорости нуклеации может характеризоваться не «упреждением», а, наоборот, временной задержкой, например если газодинамиче-

ские параметры испытывают скачок при $t=t_0$ таким образом, что g_* не изменяется. Предположим также, что при $t < t_0$ и $t > t_0$ газодинамические параметры постоянны, а скачок коэффициентов исходных уравнений при $t=t_0$ не сопровождается существенным изменением величин D_* и U_* . Но величина N_* , а вместе с ней и квазистационарная скорость нуклеации существенно уменьшаются. Очевидно, что пороговый размер совпадает с критическим $g_w = g_* = \text{const}$, а $z = g/g_*$. Так как



Фиг. 3

$g_* = \text{const}$, то $I_n = I_s$ вплоть до $t=t_0$. При $t=t_0$ распределение $f_s(t_0-0, z)$ перестает совпадать со стационарным. Непосредственной подстановкой в выражение (4.6) можно убедиться, что ему соответствует следующая функция P_I :

$$[P_I]_{t=t_0} = P_0(z) = N(t_0-0, z)/N(t_0+0, z), \quad z \leq 1; \quad [P_I]_{t=t_0} = 0, \quad z > 1 \quad (5.10)$$

Ограничимся анализом окрестности критической точки, для чего введем $\beta_0 = (\partial^2 P_0 / \partial z^2)_*$. Вследствие наложенных ограничений $\beta \ll (\partial \mu / \partial z)_* = (3\epsilon)^{-1}$. Используя выражение (5.10), имеем

$$[P_I]_{t=t_0} = \exp\left(-\frac{\beta_0 z^2}{2}\right), \quad z \leq 1; \quad [P_I]_{t=t_0} = 0, \quad z > 1 \quad (5.11)$$

Решение уравнения (4.2) в окрестности $z=1$ имеет вид (5.11), где вместо β_0 вводится величина $\beta = \beta_0 \exp(2(t-t_0)/t_\Delta)$. Подставив выражение для P_I в уравнение (4.6) и используя выражение для скорости нуклеации в критической точке, имеем

$$I_n = I_* = I_s \frac{1}{\beta_0 \exp(2(t-t_0)/t_\Delta) 3\epsilon + 1} \quad (5.12)$$

Исчезновение скорости нуклеации характеризуется временной задержкой (см. Фиг. 3, в) $t = 1/2 t_\Delta \ln((3\beta_0 \epsilon)^{-1})$.

Автор выражает благодарность А. Б. Ватажину за многочисленные обсуждения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wakeshima H. Time lag in self nucleation // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 9. P. 1614-1615.
2. Шнейдман В. А. Распределение по размерам частиц новой фазы при нестационарной конденсации переохлажденного газа // Журн. техн. физики. 1987. Т. 57. №1. С. 131-140.
3. Abraham F. F. Homogeneous Nucleation Theory. N. Y.: Acad. Press, 1974. 263 p.
4. Куни Ф. М., Гринин А. П. Время установления стационарного режима гомогенной нуклеации // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23-28.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
6. Стернин Л. Е. Основы газодинамических двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение, 1974. 212 с.
7. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.

Москва

Поступила в редакцию
24.IV.1987