

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М., «Наука», 1977.
2. Monsler M. J., Greenberg R. A. The effects of boundary layers on the gain of gasdynamic laser. AIAA Paper, N 71-24, 1971.
3. Kawamura R., Masuda W. A numerical study on the effects of viscosity on the performance of CO₂ gasdynamic laser. ISAS University of Tokyo. Rept. N 528, 1975.
4. Конюхов В. К., Прохоров А. М. О возможности создания адсорбционного газодинамического квантового генератора.— «Письма в ЖЭТФ», 1971, т. 13, вып. 4.
5. Кузнецов В. М., Кузнецов М. М. О граничных условиях для течений многоатомных газов.— ПМТФ, 1975, № 4.
6. Агафонов В. П., Вертушкин В. К., Гладков А. А., Полянский О. Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М., «Машгостроение», 1972.
7. Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф. Кинетические уравнения релаксации колебательной энергии в смеси многоатомных газов.— ПМТФ, 1972, № 6.
8. Генералов И. А., Козлов Г. И., Селеznева И. К. Об инверсии заселенности молекул CO₂ в расширяющихся потоках газа.— ПМТФ, 1971, № 5.
9. Козлов В. Ф. Квазиравновесные распределения в физической газовой динамике.— «Численные методы механики сплошной среды», 1977, т. 8, № 7.
10. Козлов В. Ф. Уравнения физической газовой динамики для течений смесей многоатомных газов.— «Труды ЦАГИ», 1978, вып. 1932.
11. Кузнецов В. М. Некоторые модели физической аэродинамики.— «Численные методы механики сплошной среды», 1978, т. 9, № 2.
12. Петухов И. В. Численный расчет двумерных течений в пограничном слое.— В кн.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М., «Наука», 1964.
13. Гарбузов В. М. Программа, составленная на алгоритмическом языке ФОРТРАН для численного интегрирования уравнений двумерного ламинарного пограничного слоя при вдуве и нородного газа.— «Труды ЦАГИ», 1973, вып. 1482.

УДК 539.196.198

О СВОЙСТВАХ СИММЕТРИИ ТЕНЗОРА ДИФФУЗИИ
В ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫА. А. Дружинин, Н. Н. Туниский

(Москва)

Классическая теория роста новой фазы при фазовых переходах первого рода [1—5] основана на рассмотрении диффузии зародышей новой фазы в пространстве их размеров через потенциальный барьер, который возникает вследствие конкуренции объемной и поверхностной энергий. В ряде случаев оказывается необходимым характеризовать зародыш не одной, а двумя или более переменными. Так, в наиболее популярной задаче конденсации смеси естественными переменными являются числа молекул компонентов смеси в зародыше, в различных задачах теории кавитации целесообразно использовать в качестве переменных наряду с размером плотность [6] или скорость роста [7] зародыша, наконец, при учете неполного теплового равновесия между зародышем и средой роль дополнительного параметра играет температура зародыша [8].

Эволюция неравновесной функции распределения $f(\mathbf{x}, t)$ от характеризующих зародыш параметров $\mathbf{x} = \{x_i\}$ определяется многомерным уравнением Фоккера — Планка

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial I_i}{\partial x_i} = 0,$$

(1)

$$I_i = \varphi(\mathbf{x}) \sum_j D_{ij}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{f(\mathbf{x}, t)}{\varphi(\mathbf{x})} \right),$$

5 ПМТФ, № 6, 1979 г.

где $\varphi \sim \exp(-U(\mathbf{x})/kT)$ — квазиравновесная функция распределения, описывающая флуктуационное распределение зародышей; $U(\mathbf{x})$ — минимальная работа образования зародыша с параметрами \mathbf{x} ; T — температура; уравнение (1) справедливо, если характерные масштабы x_i и t велики по сравнению со скачками Δx_i (вообще говоря, дискретными) переменных x_i и с временем τ релаксации остальных переменных системы к неполному равновесию, характеризующему задание \mathbf{x} .

При рассмотрении задачи в стационарной постановке, когда перенасыщение поддерживается постоянным, а выросшие зародыши удаляются, основную роль при вычислении скорости роста и других характеристик новой фазы играет точка \mathbf{x}_c перевала $U(\mathbf{x})$ (вполне аналогично точке максимума U в одномерной теории) — в окончательное выражение входят лишь значения $D_{ij}(\mathbf{x}_c)$ [6, 9] (от которых, вообще говоря, сильно зависит состав, температура и т. п. выросших зародышей). Можно убедиться, что совместные с (1) макроскопические уравнения движения $\dot{x}_i = x_i(\mathbf{x})$ отдельного зародыша при $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_c$ имеют вид

$$(2) \quad \dot{x}_i = - \sum_j D_{ij} X_j, \quad X_j = \frac{\partial U}{\partial x_j},$$

формально совпадающий с видом кинетических уравнений в окрестности точки обычного равновесия, соответствующей минимуму $U(x)$. Хорошо известно, что в последнем случае принцип микроскопической обратимости времени приводит к соотношениям симметрии Онсагера

$$(3) \quad D_{ij}(\mathbf{x}_{\min}) = D_{ji}(\mathbf{x}_{\min}).$$

В ряде работ по теории конденсации смесей [9, 10] и неизотермической конденсации [8] были получены выражения для \mathbf{D} , удовлетворяющие соотношениям

$$(4) \quad D_{ij}(\mathbf{x}_c) = D_{ji}(\mathbf{x}_c),$$

формально аналогичным (3), причем в некоторых работах [8] выполнение (4) связывалось с принципом Онсагера.

В данной работе получим выражение для \mathbf{D} в задаче конденсации бинарной смеси и покажем, что выполнение (4) связано с модельным характером приближений, используемых в [6, 9, 10, 11].

Прежде всего заметим, что выполнение (4) не имеет отношения к принципу микроскопической обратимости. Действительно, значения $D_{ij}(\mathbf{x}_c)$ играют роль лишь в сильно неравновесном состоянии со стационарным потоком зародышей, когда точка \mathbf{x}_c является выделенной. Но в этом состоянии принцип микроскопической обратимости заведомо не имеет места — при замене $t \rightarrow -t$ меняется направление потока зародышей. Можно провести и более формальный вывод. Для этого перейдем к переменным $\mathbf{y} = \{y_i\}$, в которых

$$\frac{U(\mathbf{x})}{kT} = \frac{U(\mathbf{x}_c)}{kT} - \frac{A_0}{2} y_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{i>0} A_i y_i^2, \quad A_i > 0, \quad i = 0, 1, \dots$$

Из (2) следуют уравнения движения для корреляционных функций $\langle y_i(t_1) y_j(t_2) \rangle$, где $\langle \rangle$ — усреднение по распределению Гиббса

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial t_1} \langle y_i(t_1) y_k(t_2) \rangle = - \sum_j D_{ij} A_j \langle y_j(t_1) y_k(t_2) \rangle$$

(здесь D_{ij} — тензор диффузии в пространстве $\{y_i\}$).

Найдем ограничения, налагаемые на \mathbf{D} принципом микроскопической обратимости. Действуя аналогично выводу обычных соотношений Онса-

тера, дифференцируем условие обратимости $\langle y_i(t_1)y_k(t_2) \rangle = \langle y_i(t_2)y_k(t_1) \rangle$ по t_1 , подставляя (5) и полагая $t_1 = t_2$, получаем $D_{ik}A_k \langle y_k^2 \rangle = D_{ki}A_i \langle y_i^2 \rangle$. При $i, k > 0$ $\langle y_i^2 \rangle = A_i^{-1}$, откуда следуют соотношения (4). Случай $i = 0$ требует специального исследования, так как $\langle y_0^2 \rangle = \frac{\int \exp \frac{A_0}{2} y_0^2 dy_0}{\int \exp \frac{A_0}{2} dy_0}$

расходится, причем в области $|y_0| \gg A_0^{-1/2}$, определяющей интеграл, линейное приближение (5) заведомо неприменимо. Таким образом, в рамках нашего рассмотрения принцип микроскопической обратимости не приводит к каким-либо ограничениям на вид коэффициентов D_{0k}, D_{k0} . Более того, при переходе от $\{y_i\}$ к другому набору переменных линейным преобразованием, включающим y_0 , свойства симметрии тензора $D_{ik}(i, k > 0)$, вообще говоря, исчезают.

Соотношения симметрии (4) или другие связи между компонентами \mathbf{D} могут, однако, быть следствием продолжения кинетических уравнений (2) из области стабильности при рассмотрении конкретной модели, к которому и переходим.

Будем исследовать образование зародышей жидкой фазы в слабо пересыщенной газовой смеси двух компонентов A и B . Рассмотрим задачу в стационарной постановке, считая, что:

а) выросшие зародыши с объемом V , большим некоторого фиксированного объема V_1 , удаляются из системы; при этом, разумеется, $V_c \ll \ll V_1 \ll V_0$, где V_c и V_0 — соответственно объемы критического зародыша и всей системы;

б) в процессе нуклеации поддерживаются постоянными интенсивные термодинамические параметры газовой фазы (например, температура T_c и химические потенциалы μ_A^0 и μ_B^0).

При условии «б» минимальная работа образования зародыша с энергией E , энтропией S , объемом V и числами молекул N_A и N_B может быть записана в стандартной форме [11]

$$(6) \quad U = \Delta(E - T_c S + p_0 V - \mu_A^0 N_A - \mu_B^0 N_B).$$

При не слишком больших пересыщениях можно считать температуру T зародыша равной T_0 (соответствующие оценки проведены в [12]). Тогда из (6) получаем

$$(7) \quad U = F_e + p_0 V - \mu_A^0 N_A - \mu_B^0 N_B,$$

где F_e — свободная энергия зародыша. Рассматривая для упрощения формул поверхности-инактивные вещества, коэффициент поверхностного натяжения α которых не зависит от концентрации смеси, представим $F_e = F_v + \alpha\sigma$, где σ — площадь поверхности зародыша *. В предположении несжимаемости жидкости уравнение состояния не содержит p , т. е. имеет вид $V = V(N_A, N_B, T)$, что позволяет описывать зародыш заданием чисел N_A, N_B . Для термодинамических сил, сопряженных N_A и N_B , получаем

$$(8) \quad \begin{aligned} X_A &= -\left(\frac{\partial U}{\partial N_A}\right)_{N_B, T} = \mu_A - \mu_A^0 - v_A(p - p_0), \\ X_B &= -\left(\frac{\partial U}{\partial N_B}\right)_{N_A, T} = \mu_B - \mu_B^0 - v_B(p - p_0), \end{aligned}$$

* В общем случае поверхности член имеет вид $\alpha\sigma$ лишь для большого потенциала Ω_e .

где μ_A , μ_B — химические потенциалы жидкости;

$$P = -\left(\frac{\partial F_e}{\partial V}\right)_{N_A, N_B, T} = -\left(\frac{\partial F_V}{\partial V}\right)_{N_A, N_B, T} - \frac{2\alpha}{r}$$

— давление с учетом поверхностной части; r — радиус зародыша; v_A и v_B — молекулярные объемы компонентов в жидкой фазе.

Для вычисления тензора диффузии D , связывающего потоки $j_A = \dot{N}_A$ и $j_B = \dot{N}_B$ с термодинамическими силами X_A , X_B соотношениями (9)

$$\mathbf{j} = D\mathbf{X},$$

где для краткости $\mathbf{j} = \{j_A, j_B\}$, $\mathbf{X} = \{X_A, X_B\}$, надо сделать конкретные предположения о свойствах газовой фазы. В работах [9, 10] предполагалось, что газовая фаза является смесь идеальных газов молекул A , B и различных молекулярных комплексов AA , AB , BB и т. д., причем акты испарения и конденсации каждого «компоненты», включая комплексы, независимы, а их вероятности удовлетворяют принципу детального баланса. Из этих предположений, как показано в [10], следуют соотношения симметрии (4). Покажем, что корреляция между элементарными процессами неизбежно приводит к нарушению (4).

Начнем с простейшего случая

$$v_A^{1/3} \gg n_A \gg \max(n_{AA}, n_{AB}, \dots), v_B^{1/3} \gg n_B \gg \max(n_{BB}, n_{AB}, \dots),$$

где n — объемные плотности, когда газовую фазу можно рассматривать как смесь идеальных газов A и B . Тогда потоки j_+ компонентов из газовой фазы на зародыш даются обычными газокинетическими формулами

$$(10) \quad j_+ = \sigma \beta n,$$

где

$$\beta = \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} m_A^{-1/2} & 0 \\ 0 & m_B^{-1/2} \end{pmatrix},$$

m_A , m_B — массы молекул.

Запишем наиболее общее выражение для \mathbf{j} , учитывающее корреляции между различными элементарными процессами:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_0(N_A, N_B) + (1 - \mathbf{R}(c))\mathbf{j}_+,$$

где диагональные элементы матрицы \mathbf{R} суть коэффициенты отражения молекул, а недиагональные описывают корреляцию между конденсацией молекулы одного компонента и испарением молекулы другого, $c = N_B/N_A$ — концентрация смеси в зародыше.

Отличие \mathbf{R} от нуля связано в основном с локальным перегревом жидкости при конденсации молекул, поэтому все компоненты \mathbf{R} , вообще говоря, одного порядка, причем нет никаких оснований считать их малыми по сравнению с единицей. Более того, в случае неизотермической конденсации (т. е. для достаточно малых критических зародышей в отсутствие газа-носителя) из результатов [12] следует

$$R_{AB} + R_{BB} \simeq R_{BA} + R_{AA} \simeq 1.$$

Рассмотрим малое изменение пересыщения, характеризуемое вариациями $\delta\mu_A^0$, $\delta\mu_B^0$. Так как j_0 при этом не меняется, то

$$(11) \quad \delta\mathbf{j} = (1 - \mathbf{R})\delta\mathbf{j}_+ = (1 - \mathbf{R})\beta\delta n.$$

С другой стороны, из (8)

$$(12) \quad \delta n = C\delta\mathbf{X},$$

где в нулевом порядке по газовым параметрам

$$C_{AA} = -\frac{n_A}{kT}, \quad C_{BB} = -\frac{n_B}{kT}, \quad C_{AB} = C_{BA} = 0.$$

Из (11), (12) получаем $\delta j = (1 - R)\beta C \delta X$ или, сравнивая с (9), $D = (1 - R)\beta C$.

Итак,

$$(13) \quad \frac{D_{AB}}{D_{BA}} = \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} \frac{n_B}{n_A} \frac{R_{AB}(c)}{R_{BA}(c)}.$$

На линии равновесия фаз

$$(14) \quad c_0 = \bar{c}_0(c, T), \quad p_0 = \bar{p}_0(c, T),$$

где $c_0 = n_B/n_A$, должно выполняться (3), что дает

$$(15) \quad D_{AB} = \frac{\bar{c}_0}{c_0} D_{BA}.$$

Определяя c_0 в точке лабильного равновесия из формулы Томсона для смеси [13]

$$\mu_A(c) - \mu_A^0 = 2 \frac{v_A \alpha}{r}, \quad \mu_B(c) - \mu_B^0 = 2 \frac{v_B \alpha}{r},$$

$$\text{находим } \frac{\bar{c}_0}{c_0} = \exp - \frac{2v_B \alpha}{r_0 kT}$$

или в случае $cv_B \ll v_A$ слабых растворов

$$\frac{\bar{c}_0}{c_0} \simeq \exp - \left[2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{v_A^{2/3} \zeta}{kT} \frac{v_B}{v_A} N_A^{-1/3} \right].$$

Подставляя численные значения для водного раствора при $T \sim 400$ К, находим

$$\frac{\bar{c}_0}{c_0} \simeq \exp - \left[1,5 \frac{v_B}{v_A} N_A^{-1/3} \right]$$

и видим, что в случае высокомолекулярных растворенных веществ (4) заметно нарушается даже для сравнительно больших критических зародышей с $N_A \sim 10^2 - 10^3$. При этом в силу сказанного выше относительно компонентов R диагональные и недиагональные элементы D имеют, вообще говоря, один порядок величины.

Обобщим полученные результаты, учитывая корреляции в газовой фазе. Начнем со случая, когда наличием молекулярных комплексов * можно пренебречь; он заведомо реализуется, скажем, для инертных газов. Тогда рассеяние частиц, являющееся в силу малости $\hbar^2 n^{2/3}/mkT$ квазиклассическим, не меняет максвелловского распределения по импульсам и формулы (10) остаются в силе. Определяя связь между δp и δX из разложений по газовым параметрам

$$p_0 = kT \left[\xi_A + \xi_B - \frac{1}{2} (I_A \xi_A^2 + 2I_{AB} \xi_A \xi_B + I_B \xi_B^2) + \dots \right],$$

* Здесь и ниже, говоря о комплексах, имеем в виду связанные состояния, при- надлежащие при фиксированном центре масс к дискретному спектру энергий, а не виртуальные группы разложения Майера.

$$n_A = \xi_A (1 - I_A \xi_A - 2I_{AB} \xi_B + \dots),$$

$$n_B = \xi_B (1 - I_B \xi_B - 2I_{AB} \xi_A + \dots),$$

где $\xi = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\mu}{kT}$ — фугативность; I — вторые вириальные коэффициенты, находим выражение для C в (12). С точностью до квадратов малых параметров типа $n_A v_A$, $I_A n_A$ и т. д. получаем

$$C_{AA} = -\frac{n_A}{kT} (1 - I_A n_A + v_A n_A),$$

$$C_{BB} = -\frac{n_B}{kT} (1 - I_B n_B + v_B n_B), \quad C_{AB} = C_{BA} = -\frac{I_{AB} n_A n_B}{kT}.$$

Вместо (13) теперь имеем

$$\frac{D_{AB}}{D_{BA}} = \frac{c_0 R_{AB}}{R_{BA}} \left(\frac{m_A}{m_B} \right)^{1/2} (1 + p_0 \psi(c_0)),$$

$$\psi(c_0) = \frac{1}{kT(1+c_0)} \left(I_A - v_A - c_0 (I_B - v_B) + \frac{I_{AB} (R_{AA} m_B - c_0 R_{BB} m_A)}{R_{AB} m_A^{1/2} m_B^{1/2}} \right),$$

откуда, требуя выполнения (3) при условии (14), находим

$$\frac{D_{AB}}{D_{BA}} = \frac{c_0}{c_0} (1 + p\psi(c_0) - \bar{p}\psi(\bar{c}_0)).$$

Кратко опишем результаты, к которым приводит учет наличия комплексов (для определенности AB). При этом для простоты пренебрегаем рассмотренными выше эффектами неидеальности газа, и единственное отличие от подхода [9, 10] состоит в учете корреляций между элементарными процессами испарения и конденсации. Можно проверить, что при учете условия $\mu_A^0 + \mu_B^0 = \mu_{AB}^0$ химического равновесия относительно образования комплексов минимальная работа U сохраняет вид (7). Поток комплексов на поверхность зародыша из газа дается формулой

$$j_{AB}^+ = \sigma \beta_{AB} n_{AB},$$

где $\beta_{AB} = \left(\frac{kT}{2\pi(m_A + m_B)} \right)^{1/2}$; n_{AB} — концентрация комплексов. Тривиально обобщая (11), (12), находим

$$D_{AA} = \frac{\sigma}{kT} [(1 - R_{AA}) \beta_A n_A + (1 - R_{AA} - R_{AB}) \beta_{AB} n_{AB}],$$

$$D_{BB} = \frac{\sigma}{kT} [(1 - R_{BB}) \beta_B n_B + (1 - R_{BB} - R_{BA}) \beta_{AB} n_{AB}],$$

$$D_{AB} = \frac{\sigma}{kT} [(1 - R_{AA} - R_{AB}) \beta_{AB} n_{AB} - \beta_B R_{AB} n_B],$$

$$D_{BA} = \frac{\sigma}{kT} [(1 - R_{BB} - R_{BA}) \beta_{AB} n_{AB} - \beta_A R_{BA} n_A],$$

откуда следует соотношение, заменяющее (15). Не выписывая его в явном виде, заметим, что тензор D оказывается близким к симметричному, если

$$\beta_B R_{AB} n_B \ll \beta_{AB} n_{AB}, \quad \beta_A R_{BA} n_A \ll \beta_{AB} n_{AB}.$$

Из высказанных очевидна ошибочность развитого в [14] подхода, при котором, по существу, отождествлялись два рассмотренных случая межмолекулярных корреляций в газовой фазе, соответствующих совершенно различным распределениям по импульсам. В этой связи еще раз подчеркнем различие между молекулярными комплексами, понимаемыми как связанные состояния, и группами разложения Майера статистической суммы неидеального газа.

Полученные результаты тривиально обобщаются на случай одновременного учета неидеальности и наличия комплексов (не будем выписывать получающиеся довольно громоздкие выражения).

В заключение отметим, что возможность получения для различных конкретных моделей соотношений между компонентами тензора диффузии в точке перевала U (а также в области за перевалом, что необходимо для более аккуратного исследования асимптотики решений (1), определяющей состав выросших зародышей) основана фактически на точном вычислении зависимости кинетических коэффициентов от параметров газовой фазы. Это позволяет надеяться, что и в других задачах, где одной из фаз является слабонеидеальный газ, удастся получить соотношения, уменьшающие число независимых компонентов тензора диффузии, что существенно облегчит задачу вычисления их из экспериментальных данных.

Поступила 5 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden.— «Z. Phys. Chem.», 1926, Bd 119, N 3, 4.
2. Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen.— «Z. Phys. Chem.», 1927, Bd 125, N 3, 4.
3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., 1939.
4. Туницкий Н. Н. О конденсации пересыщенных паров.— ЖФХ, 1941, т. 15, № 10.
5. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация.— ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11, 12.
6. Дерягин Б. В., Прохоров А. В., Туницкий Н. Н. Статистическая термодинамика образования новой фазы. II. Теория вскипания летучих жидкостей.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, № 5.
7. Прохоров А. В. Уравнение ядерной агрегации в фазовом пространстве. Вспышка неустойчивости жидкости.— ДАН СССР, 1978, т. 239, № 6.
8. Feder J., Bussell K. C., Gothe J., Pound J. M. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours.— «Adv. Phys.», 1966, vol. 15, N 57.
9. Stauffer D. Kinetic theory of two-component (heteromolecular) nucleation and condensation.— «J. Aerosol Sci.», 1976, vol. 7, N 4.
10. Binder K., Stauffer D. Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation.— «Adv. Phys.», 1976, vol. 25, N 4.
11. Ландау Л. Д., Либниц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1976.
12. Salpeter E. E. Heat transfer in nucleation theory.— «J. Chem. Phys.», 1973, vol. 58, N 10.
13. Volmer M., Flood H. Tröpfchenbildung in Dämpfen.— «Z. Phys. Chem.», 1934, Bd A170, N 3, 4.
14. Katz J. G., Blander M. Condensation and boiling: corrections to homogeneous nucleation theory for nonideal gases.— «J. Coll. Interface Sci.», 1974, vol. 42, N 3.