КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2000, том 62, № 1, с. 39–46

УДК 536.423.4,531.3.001

СТАТИСТИКА ПРОЦЕССА НУКЛЕАЦИИ В УСЛОВИЯХ МГНОВЕННОГО СОЗДАНИЯ НАЧАЛЬНОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ПАРА

© 2000 г. А. П. Гринин, Ф. М. Куни, А. В. Караченцев, А. М. Свешников

Санкт-Петербургский государственный университет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская, д. 1

Поступила в редакцию 08.10.98 г.

В предположении случайности акта зарождения капель исследована статистика процесса нуклеации в пересыщенном паре при мгновенном создании начального пересыщения пара. Построено распределение вероятности, с которой в парогазовой системе к окончанию стадии зарождения будет находиться данное число капель.

Нуклеация – образование частиц стабильной фазы в метастабильной системе – по своей природе является стохастическим процессом. В стационарных условиях этот процесс подчиняется статистике Пуассона [1]. В реальных системах зародившиеся частицы, потребляя (конденсируя на себе) вещество метастабильной фазы, влияют на условия зарождения новых частиц. Это влияние делает нетривиальной задачу нахождения функции распределения (статистики) для полного числа частиц новой фазы, образующихся в процессе нуклеации. Детали решения задачи и окончательный результат зависят от способа создания метастабильного состояния. Настоящая работа посвящена исследованию статистики процесса нуклеации в пересыщенном паре после мгновенного создания начального пересыщения пара.

Рассмотрим парогазовую систему, помещенную в замкнутую оболочку, стенки которой препятствуют обмену веществом между системой и окружающей средой. Наряду с молекулами пара в системе присутствуют молекулы пассивного газа, играющего роль термостата, аккумулирующего теплоту фазового перехода. Будем считать для простоты, что количество молекул пассивного газа достаточно велико для того, чтобы фазовый переход в системе протекал изотермически. Пусть в начальный момент времени $t = 0$ в системе мгновенно создается пересыщение пара, после чего система предоставляется самой себе. Найдем вероятность, с которой к окончанию процесса зарождения новых капель в системе будет полное число капель, равное N.

Решение задачи будем строить в предположении выполнимости условий макроскопического описания процесса нуклеации [2]. Для понимания предлагаемого подхода необходимо описание кинетики нуклеации после мгновенного создания начального пересыщения пара, построенное ранее в [3] на основе классической теории. Напомним основные положения работы [3].

Определим пересыщение пара ζ как отношение

$$\zeta = \frac{n - n_\infty}{n_\infty}, \tag{1}$$

где n – плотность числа молекул пара, n_∞ – плотность числа молекул пара, находящегося в равновесии с конденсированной жидкостью при плоской поверхности раздела фаз. Ограничимся рассмотрением таких начальных пересыщений $\zeta(0)$, при которых к окончанию стадии зарождения новых капель в единице объема нуклеирующей системы возникает в среднем большое число капель $\bar{N}$

$$\bar{N} \gg 1. \tag{2}$$

В основе построения кинетики нуклеации лежит представление об определенной иерархии временных масштабов этого процесса. Наименьшим из них является время внутренней релаксации капли $\tau_к$ [3], за которое она приходит в состояние внутреннего равновесия после очередного акта взаимодействия с парогазовой средой. Малость этого времени позволяет использовать термодинамическое описание состояния капли.

Следующим по величине выступает время t_P, характерное для изменения распределения, развивающегося по кинетическому уравнению для вероятности зарождения в единице объема нуклеирующей системы определенного числа капель из данного количества молекул [1]. Малость времени t_P обеспечивает справедливость использования статистики Пуассона для нахождения вероятности, с которой в единице объема системы зародится определенное число капель, размеры которых лежат в заданном интервале.

Следующим в иерархии является время t_s. По истечении этого времени в области начальных размеров капель, включающей в себя и существенно закритические капли, устанавливается стационарное состояние [4]. Время t_s в классической теории должно быть меньше продолжительности t_n (время t_1 в обозначениях работы [2]) стадии зарождения капель. Данное условие позволило использовать в [2] стационарное граничное условие в области малых размеров капель для нахождения функции распределения по размерам существенно закритических капель, с которыми и связано основное потребление избыточного пара. В настоящем исследовании малость времени t_s по сравнению с t_n необходима для установления связи между текущими значениями скорости нуклеации и пересыщения пара.

И, наконец, возможность расчета времени t_n предполагает, что время t_r установления квазистационарного режима поглощения молекул избыточного пара ансамблем зародившихся капель мало по сравнению с t_n [5].

Таким образом, предполагаемая иерархия временных масштабов отражается в виде следующих сильных неравенств

$$\tau_\text{к} \ll t_P \ll t_s \ll t_n \text{ и } t_r \ll t_n. \tag{3}$$

Чтобы не загромождать изложение техническими деталями, будем считать, что обмен веществом между каплями и паром носит свободномолекулярный характер на протяжении всей стадии зарождения капель. В выбранном режиме каплю удобно характеризовать безразмерным радиусом ρ, равным корню кубическому из числа составляющих ее молекул.

В области существенно закритических капель, которая и представляет интерес для данного исследования, скорость изменения радиуса капли ρ дается простым законом

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\zeta(t)}{\tau}. \tag{4}$$

Здесь $\zeta(t)$ – текущее пересыщение пара, $\tau = [\alpha_\text{к} v_\text{т} n_\infty (\pi v_\text{ж}^2/48)^{1/3}]^{-1}$, $\alpha_\text{к}$ – коэффициент конденсации, $v_\text{т}$ – средняя тепловая скорость молекул пара, $v_\text{ж}$ – объем, приходящийся на одну молекулу конденсирующегося вещества в жидкой фазе. Хотя соотношение (4) неприменимо в области малых размеров капель, без потери точности при подсчете числа молекул, сконденсированных каплей, распространим формально область действия соотношения (4) вплоть до $\rho = 0$.

Из классической теории нуклеации известно, что при мгновенном создании начального пересыщения пара плотность распределения капель по размерам (спектр размеров капель) в рассматриваемой системе имеет резкий фронт, координата которого $\rho(t)$ равна текущему радиусу капель, зародившихся в числе первых. Спектр размеров, по причине незначительного уменьшения пересыщения пара на большой части стадии зарождения капель, имеет форму, близкую к прямоугольной. В силу (4) скорость роста радиуса капли не зависит от значения самого радиуса. Иными словами, в каждый момент времени радиусы всех капель растут с одинаковой скоростью. Поэтому сформировавшийся в течение некоторого промежутка времени отрезок спектра размеров далее перемещается по оси размеров как целое. Средняя (по ансамблю систем, подобных рассматриваемой) плотность распределения капель по размерам $\bar{f}(\rho)$ – средняя амплитуда спектра – имеет максимальное значение $\bar{f}_1$ вблизи фронта распределения и зависит только от разности $\rho(t) - \rho$.

Разобьем формирующийся спектр размеров по оси ρ, начиная от его фронта, на отрезки одинаковой длины Δ. Длину Δ выберем настолько малой, что в пределах каждого отрезка амплитуда остается практически постоянной. Вместе с тем потребуем, чтобы на первом, ближайшем к фронту спектра, отрезке в среднем находилось достаточно большое число капель $\bar{N}_1$

$$\bar{N}_1 \equiv \bar{f}_1 \Delta \gg 1. \tag{5}$$

Противоречивые условия на выбор длины Δ могут быть удовлетворены при достаточной силе неравенства (2).

В дальнейшем важную роль будет играть большой параметр Γ, характеризующий резкость зависимости скорости нуклеации от пересыщения пара. Данный параметр определяется таким образом, что при относительном уменьшении плотности избыточного пара в $1/\Gamma$ раз скорость нуклеации уменьшается в e раз. Численное значение параметра Γ находится по значению начального пересыщения пара [2] из соотношения

$$\Gamma = \zeta(0) \frac{dF}{d\zeta}\bigg|_{\zeta = \zeta(0)},$$

где F – работа образования критического зародыша в единицах тепловой энергии среды. Обозначив через $I(t)$ и $I(0)$ средние скорости нуклеации в моменты времени t и 0, соответственно, имеем

$$I(t) = I(0)\exp\left(-\frac{\Gamma Q(t)}{\zeta(0) n_\infty}\right), \tag{6}$$

где $Q(t)$ – число молекул пара, сконденсированных каплями к моменту времени t.

С помощью соотношения

$$\frac{1}{4}\bar{f}_1 (M\Delta)^4 = \frac{1}{\Gamma}\zeta(0) n_\infty \tag{7}$$

введем в рассмотрение большое число M. Выражение в правой части (7) оценивает количество молекул избыточного пара, конденсация которых как раз и должна привести к практическому прекращению процесса зарождения новых капель. Выражение в левой части (7) оценивает (в приближении постоянства амплитуды спектра размеров капель и при ее равенстве $\bar{f}_1$) число молекул, сконденсированных каплями при достижении координатой фронта распределения $\rho(t)$ значения $M\Delta$. Таким образом, величина M оценивает число отрезков, на которые будет разбита в итоге основная часть спектра размеров к окончанию стадии зарождения капель. Согласно сказанному выше, число M предполагается большим

$$M \gg 1. \tag{8}$$

Будем считать для простоты, что M – четное число. Этого всегда можно добиться небольшим варьированием длины Δ.

Пронумеруем отрезки длиною Δ формирующегося спектра размеров, начиная от его фронта, числами 1, 2, 3, …, M, …. При формировании i-го отрезка на нем зародится случайное число капель N_i. К моменту времени t_k, когда координата фронта спектра $\rho(t_k)$ достигнет значения x_k, равного

$$x_k = k\Delta, \tag{9}$$

в паро-газовой системе зародится случайное число капель $N^{(k)}$

$$N^{(k)} = \sum_{i=1}^{k} N_i. \tag{10}$$

Для подсчета числа молекул пара Q_k, сконденсированных каплями к моменту времени t_k, введем на каждом отрезке спектра случайные амплитуды f_i согласно соотношению

$$f_i = \frac{N_i}{\Delta}. \tag{11}$$

Ввиду независимости скорости роста радиуса ρ от его величины после формирования i-го отрезка случайная амплитуда спектра f_i на этом отрезке в дальнейшем остается неизменной. Число молекул пара, сконденсированных каплями, находящимися на i-м отрезке, к моменту времени t_k дается интегралом

$$\int_{x_{k-i}}^{x_{k-i+1}} f_i \rho^3 d\rho = \frac{1}{4} f_i (x_{k-i+1}^4 - x_{k-i}^4),$$

откуда для величины Q_k имеем

$$Q_k = \sum_{i=1}^{k} \frac{1}{4} f_i (x_{k-i+1}^4 - x_{k-i}^4).$$

С учетом (9) и (10) данное выражение можно записать как

$$Q_k = \frac{1}{4}\Delta^3 \sum_{i=1}^{k} N_i[(k-i+1)^4 - (k-i)^4]. \tag{12}$$

Капли на первом отрезке спектра ($i = 1$) зарождаются при пересыщении пара, практически равном начальному пересыщению $\zeta(0)$. Скорость нуклеации здесь – известная величина, которой отвечает средняя амплитуда спектра $\bar{f}_1$ и определяемое из (5) среднее число капель $\bar{N}_1$. Отрезки спектра с номерами $i > 1$ формируются уже при случайных значениях пересыщения, которые отвечают наборам случайных значений чисел капель N_j при $j < i$ на предыдущих отрезках спектра. Каждому набору чисел N_j с $j < i$ будет, следовательно, соответствовать случайное “среднее” число капель на i-м отрезке $\bar{N}_i$. В силу (4) каждый отрезок спектра формируется за одинаковый для всех отрезков промежуток времени. Поэтому соотношение (6) можно переписать следующим образом:

$$\bar{N}_i = \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{\Gamma Q_{i-1}}{\zeta(0)n_\infty}\right). \tag{13}$$

Подстановка (12) в (13) дает

$$\bar{N}_i = \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{\Gamma\Delta^3}{4\zeta(0)n_\infty}\sum_{j=1}^{i-1} N_j[(i-j)^4 - (i-j-1)^4]\right). \tag{14}$$

Принимая во внимание (7) и учитывая, что $\bar{N}_1 = \bar{f}_1\Delta$, представим (14) в более удобном виде

$$\bar{N}_i = \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{1}{\bar{N}_1 M^4}\sum_{j=1}^{i-1} N_j[(i-j)^4 - (i-j-1)^4]\right). \tag{15}$$

Из (15) можно заметить, что на некоторой прилегающей к фронту части спектра размеров средние числа капель $\bar{N}_i$ будут слабо отличаться от $\bar{N}_1$. При этом, в силу (5), большие отклонения случайных чисел N_i от соответствующих средних будут маловероятными. На остальной части спектра будут маловероятными заметные превышения случайных чисел N_i над $\bar{N}_1$.

Исследуем более подробно зависимость $\bar{N}_i$ от i и с этой целью оценим показатель экспоненты в (15), заменив в нем, ввиду вышесказанного, N_j на $\bar{N}_1$. Получим

$$\frac{1}{\bar{N}_1 M^4}\sum_{j=1}^{i-1} N_j[(i-j)^4-(i-j-1)^4] \simeq \left(\frac{i-1}{M}\right)^4. \quad (16)$$

Из (16) видно, что вплоть до $i = M/2$ показатель экспоненты в (15) оценивается по модулю малым числом порядка $(1/2)^4$. Следовательно, влияние предыдущих отрезков спектра на последующие (через истощение пара) вплоть до $i = M/2$ можно считать пренебрежимо малым. Более того, из (15) можно заключить, что на формирование k-го отрезка спектра при $k > M/2$ ощутимо влияют лишь отрезки с $i < k - M/2$.

Исходя из сказанного, разобьем весь спектр размеров на две большие части. Первую, начальную, часть спектра составляют первые $M/2$ его отрезков. На формирование каждого из этих отрезков практически не влияет потребление избыточного пара, связанное с ростом капель, находящихся на предыдущих отрезках. Поэтому с достаточно высокой точностью можно считать, что

$$\bar{N}_i \simeq \bar{N}_1 \quad \left(i \le \frac{M}{2}\right). \quad (17)$$

Вторую часть спектра составляют отрезки с $i > M/2$. Среди них также предыдущие отрезки спектра не влияют на последующие, однако каждый из этих отрезков находится под нарастающим с ростом i влиянием начальной части спектра.

В силу относительной малости величины Δ формирование каждого отрезка спектра протекает при практически постоянном пересыщении пара. Поэтому при известном среднем значении $\bar{N}_i$ вероятность $P_i(N_i)$ зарождения случайного числа капель N_i на i-м отрезке подчиняется статистике Пуассона [1]

$$P_i(N_i) = \exp(-\bar{N}_i)\frac{\bar{N}_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (18)$$

Вероятность $P^{(k)}(N^{(k)})$ зарождения случайного числа капель $N^{(k)}$ на первых k отрезках спектра находится согласно формуле полной вероятности

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \sum_{N_1, N_2, \ldots, N_k = 0}^{N^{(k)}} \delta\left(N^{(k)} - \sum_{i=1}^{k} N_i\right)\prod_{j=1}^{k} P_j(N_j), \quad (19)$$

где δ с аргументом в круглых скобках – символ Кронекера.

При $i \le M/2$ в силу статистической независимости распределений (18) с номерами $i \le M/2$ из (19) при учете соотношения $\bar{N}_i \simeq \bar{N}_1$ следует

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \exp(-\bar{N}^{(k)})\frac{(\bar{N}^{(k)})^{N^{(k)}}}{(N^{(k)})!}, \quad (20)$$

где

$$\bar{N}^{(k)} = k\bar{N}_1 \quad (k \le M/2). \quad (21)$$

Перейдем к исследованию более сложной области $k > M/2$. Представим выражение (19) в виде

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \sum_{N_1, N_2, \ldots, N_{\frac{M}{2}} = 0}^{N^{(k)}} \prod_{i=1}^{M/2} P_i(N_i) \times \sum_{N_{\frac{M}{2}+1}, \ldots, N_{k-1} = 0}^{N_k} \left[\prod_{j=\frac{M}{2}+1}^{k-1} P_j(N_j) P_k\left(N^{(k)} - \sum_{l=1}^{k-1} N_l\right)\right]. \quad (22)$$

Здесь мы выполнили суммирование по N_k, в результате которого исчез символ Кронекера, а аргумент N_k в распределении $P_k(N_k)$ заменился на $N^{(k)} - \sum_{l=1}^{k-1} N_l$. Кроме того, суммирование по N_1, N_2, ..., N_{k-1} в выражении (22) выполняется в два приема. Сначала при фиксированных N_1, N_2, ..., $N_{\frac{M}{2}}$ выполняется суммирование по $N_{\frac{M}{2}+1}$, $N_{\frac{M}{2}+2}$, ..., N_{k-1}, а затем выполняется внешнее суммирование по $N_1, N_2, \ldots, N_{\frac{M}{2}}$.

Ввиду статистической независимости распределений (18) с номерами i из интервала $\frac{M}{2} + 1 \le i \le k$ при $k \le M$ внутренняя сумма в (22) также сводится к распределению Пуассона

$$\sum_{N_{\frac{M}{2}+1}, N_{\frac{M}{2}+2}, \ldots, N_{k-1} = 0}^{N^{(k)}} \prod_{j=\frac{M}{2}+1}^{k-1} P_j(N_j) P_k\left(N^{(k)} - \sum_{l=1}^{k-1} N_l\right) = \exp\left(-\sum_{j=\frac{M}{2}+1}^{k} \bar{N}_j\right)\frac{\left(\sum\limits_{j=M/2+1}^{k} \bar{N}_j\right)^{N^{(k)} - \sum\limits_{i=1}^{M/2} N_i}}{\left(N^{(k)} - \sum\limits_{i=1}^{M/2} N_i\right)!}. \quad (23)$$

Однако при этом среднее значение суммарного числа капель на отрезках с номерами j из интервала $\frac{M}{2} + 1 \le j \le k$ есть функция случайных значений чисел капель N_i на первой части спектра $\left(i \le \frac{M}{2}\right)$.

В силу предполагаемого неравенства (5) и приближенных равенств (17) можно быть уверенным в том, что

$$\sum_{j=M/2+1}^{k} \bar{N}_j \gg 1 \quad \left(k \geq \frac{M}{2}+1\right). \tag{24}$$

Ввиду (5), (17) и (24), далее вместо точных распределений (18) и (23) будем использовать соответствующие гауссовы асимптотики

$$P_i(N_i) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_1}} \exp\left(-\frac{(N_i-\bar{N}_1)^2}{2\bar{N}_1}\right) \quad \left(i \leq \frac{M}{2}\right) \tag{25}$$

и

$$\sum_{N_{\frac{M}{2}+1}, N_{\frac{M}{2}+2}, \ldots, N_{k-1}}^{N^{(k)}} \prod_{j=\frac{M}{2}+1}^{k-1} P_j(N_j) P_k\left(N^{(k)} - \sum_{l=1}^{k-1} N_l\right) \simeq$$

$$\simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi \sum_{j=\frac{M}{2}+1}^{k} \bar{N}_j}} \exp\left(-\frac{\left[N^{(k)} - \sum_{i=1}^{M/2} N_i - \sum_{j=M/2+1}^{k} \bar{N}_j\right]^2}{2\sum_{j=\frac{M}{2}+1}^{k} \bar{N}_j}\right) \tag{26}$$

$$\left(k \geq \frac{M}{2}+1\right).$$

Рассмотрим среднее число капель $\bar{N}_j$ на отрезке спектра с номером $j \geq \frac{M}{2} + 1$. Из (15) с учетом сказанного выше о взаимовлиянии отдельных отрезков спектра следует

$$\bar{N}_j \simeq$$

$$\simeq \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{1}{\bar{N}_1 M^4}\sum_{i=1}^{M/2} N_i[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\right). \tag{27}$$

Представляя случайные величины N_i в правой части (27) как $N_i - \bar{N}_1 + \bar{N}_1$, запишем правую часть (27) в виде

$$\bar{N}_j \simeq \tag{28}$$

$$\simeq \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{1}{M^4}\sum_{i=1}^{M/2}[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\left(1+\frac{N_i-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}\right)\right).$$

Поскольку

$$\sum_{i=1}^{M/2}[(j-i)^4-(j-i-1)^4] = (j-i)^4 - \left(j-i-\frac{M}{2}\right)^4,$$

а также для всех чисел j из интервала $\frac{M}{2} < j \leq M$ справедливо неравенство $j - \frac{M}{2} < \frac{j}{2}$, то с высокой относительной точностью из (28) можно получить

$$\bar{N}_j \simeq \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{j^4}{M^4}\right) \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{1}{M^4}\sum_{i=1}^{M/2}[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\frac{N_i-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}\right). \tag{29}$$

При исследовании стадии зарождения нас будут интересовать средние $\bar{N}_j$ вплоть до $j \sim M$, когда отношение j^4/M^4 еще порядка единицы. Условие $\bar{N}_1 \gg 1$ обеспечивает малость характерных значений отношения $\left|\frac{N_1-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}\right|$ для отрезков первой части спектра $\left(i \leq \frac{M}{2}\right)$. Соответственно, показатель второй экспоненты в (29) также много меньше единицы. Следовательно, зависимость средних $\bar{N}_j \left(j > \frac{M}{2}\right)$ от значений случайных величин N_i $(i \leq M/2)$ можно линеаризовать по отношению $\frac{N_i-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}$

$$\bar{N}_j \simeq \bar{N}_1 \exp\left(-\frac{j^4}{M^4}\right) \times$$

$$\times \left[1 - \frac{1}{M^4}\sum_{i=1}^{M/2}[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\frac{N_i-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}\right]. \tag{30}$$

Обратимся к показателю экспоненты в (26). При помощи (17) и (30) получаем следующие выражения для числителя дроби в показателе экспоненты (26)

$$\left[N^{(k)} - \sum_{i=1}^{M/2} N_i - \sum_{j=M/2+1}^{k} \bar{N}_j\right]^2 \simeq$$

$$\simeq \left[N^{(k)} - \bar{N}_1\left(\frac{M}{2} + \sum_{j=M/2+2}^{k} e^{-j^4/M^4}\right) - \sum_{i=1}^{M/2}(N_i - \bar{N}_1) \times\right. \tag{31}$$

$$\left. \times \left\{1 - \sum_{j=M/2+1}^{k} \frac{e^{-j^4/M^4}}{M^4}[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\right\}\right]^2$$

и для суммы средних значений $\bar{N}_j$ в знаменателе дроби

$$\sum_{j=M/2+1}^{k}\bar{N}_j \simeq \bar{N}_1\sum_{j=M/2+1}^{k}e^{-j^4/M^4}\left[1-\frac{\sum\limits_{l=M/2+1}^{k}e^{-l^4/M^4}\frac{1}{M^4}\sum\limits_{i=1}^{M/2}[(l-1)^4-(l-i-1)^4]\frac{N_i-\bar{N}_1}{\bar{N}_1}}{\sum\limits_{n=M/2+1}^{k}e^{-n^4/M^4}}\right]^2. \quad (32)$$

Из сопоставления (31) и (32) видно, что члены с разностями $(N_i - \bar{N}_1)$ в (32) примерно в $\bar{N}_1$ раз меньше членов с такими же разностями в (31). Поэтому с точностью, принятой при записи (30), распределение (26) можно приближенно записать в виде

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sum\limits_{j=M/2+1}^{k}\bar{N}_j}}\exp\left(-\frac{\left[N^{(k)}-\sum\limits_{i=1}^{M/2}N_i-\sum\limits_{j=M/2+1}^{k}\bar{N}_j\right]^2}{2\sum\limits_{j=M/2+1}^{k}\bar{N}_j}\right)\simeq$$

$$\simeq\frac{1}{\sqrt{2\pi\left(\tilde{N}^{(k)}-\frac{M}{2}\bar{N}_1\right)}}\times \quad (33)$$

$$\times\exp\left(-\frac{\left[N^{(k)}-\tilde{N}^{(k)}-\sum\limits_{i=1}^{M/2}a_i^{(k)}(N_i-\bar{N}_1)\right]^2}{2\left(\tilde{N}^{(k)}-\frac{M}{2}\bar{N}_1\right)}\right),$$

где

$$\tilde{N}^{(k)} = \bar{N}_1\left(\frac{M}{2}+\sum_{j=M/2+1}^{k}e^{-j^4/M^4}\right), \quad (34)$$

$$a_i^{(k)} = 1-\sum_{j=M/2+1}^{k}\frac{e^{-j^4/M^4}}{M^4}[(j-i)^4-(j-i-1)^4] \quad (35)$$

$$\left(i\le\frac{M}{2}\right).$$

Очевидно, что величина $\tilde{N}^{(k)}$ есть суммарное число капель, зародившихся при формировании первых k отрезков спектра, найденное по классической теории нуклеации [4].

Подставим (33), (25) в (22) и заменим суммирование по N_i в (22) на интегрирование. В силу (5) и (17) вероятность нахождения на каждом из первых $M/2$ отрезков спектра как малых ($N_i \ll \bar{N}_i$), так и больших ($N_i \gg \bar{N}_i$) чисел капель пренебрежимо мала. На этом основании расширим пределы интегрирования по N_i от $-\infty$ до $+\infty$. Получаем

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}dN_1dN_2\ldots dN_{\frac{M}{2}}\prod_{i=1}^{M/2}\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_1}}\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{(N_i-\bar{N}_1)^2}{2\bar{N}_1}\right)\frac{1}{\sqrt{2\pi\left(\tilde{N}^{(k)}-\frac{M}{2}\bar{N}_1\right)}}\times \quad (36)$$

$$\times\exp\left(-\frac{\left[N^{(k)}-\tilde{N}^{(k)}-\sum\limits_{i=1}^{M/2}a_i^{(k)}(N_i-\bar{N}_1)\right]^2}{2\left(\tilde{N}^{(k)}-\frac{M}{2}\bar{N}_1\right)}\right).$$

После выполнения интегрирования по N_1 выражение (36) переходит в следующее:

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}dN_2dN_3\ldots dN_{\frac{M}{2}}\prod_{i=2}^{M/2}\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}_1}}\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{(N_i-\bar{N}_1)^2}{2\bar{N}_1}\right)\frac{1}{\sqrt{2\pi\left(\tilde{N}^{(k)}-\left(\frac{M}{2}-a_1^{(k)^2}\right)\bar{N}_1\right)}}\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{\left[N^{(k)}-\tilde{N}^{(k)}-\sum\limits_{i=2}^{M/2}a_i^{(k)}(N_i-\bar{N}_1)\right]^2}{2\left(\tilde{N}^{(k)}-\left(\frac{M}{2}-a_1^{(k)^2}\right)\bar{N}_1\right)}\right).$$

После выполнения всех интегрирований получим окончательное выражение для вероятности, с которой в рассматриваемой системе на первых k отрезках спектра зародится случайное число капель $N^{(k)}$

$$P^{(k)}(N^{(k)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D^{(k)}}}\exp\left(-\frac{(N^{(k)}-\tilde{N}^{(k)})^2}{2D^{(k)}}\right), \quad (37)$$

где

$$D^{(k)} = \tilde{N}^{(k)} - \left(\frac{M}{2} - \sum_{i=1}^{M/2} a_i^{(k)^2}\right)\bar{N}_1. \quad (38)$$

Выражение (37) и есть искомое распределение вероятности, с которой в рассматриваемой системе на первых k отрезках спектра зародится случайное число капель $N^{(k)}$.

В силу (37) случайная величина $N^{(k)}$ распределена по гауссову закону со средним значением $\tilde{N}^{(k)}$ и дисперсией $D^{(k)}$. Величина $\tilde{N}^{(k)}$ растет с ростом k и при $k > M$ быстро достигает своего предельного значения $\tilde{N}^{(\infty)}$. Учитывая, что при $j \le \frac{M}{2}$ отношение j^4/M^4 мало по сравнению с единицей, из (34) можно получить равенство

$$\tilde{N}^{(\infty)} = \bar{N}_1\sum_{j=1}^{\infty}\exp(-j^4/M^4). \quad (39)$$

Замена суммирования в (39) на интегрирование с учетом (5) и определения (7) дает

$$\tilde{N}^{(\infty)} = \left[\frac{4\zeta(0)n_\infty}{\Gamma}\right]^{1/4}\bar{f}_1^{3/4}\alpha, \quad (40)$$

где

$$\alpha = \int_0^{+\infty} d\xi e^{-\xi^4} \simeq 0.91. \quad (41)$$

Из (40) видно, что величина $\tilde{N}^{(\infty)}$ совпадает со значением полного числа капель $\bar{N}$, возникающих в рассматриваемой системе к окончанию стадии зарождения, полученным в классической теории нуклеации [3].

Дисперсия $D^{(k)}$ распределения (37) также растет с ростом k, быстро достигая предельного значения $D^{(\infty)}$ при $k > M$. Это предельное значение, ввиду (34), (35) и (38), равно

$$D^{(\infty)} = \tilde{N}^{(\infty)} - 2\bar{N}_1\sum_{i=1}^{M/2}\sum_{j=\frac{M}{2}+1}^{\infty}\frac{\exp(-j^4/M^4)}{M^4}\times$$
$$\times[(j-i)^4-(j-i-1)^4] +$$
$$+\bar{N}_1\sum_{i=1}^{M/2}\left[\sum_{j=M/2+1}^{\infty}\frac{\exp(-j^4/M^4)}{M^4}\times\right. \quad (42)$$
$$\left.\times[(j-i)^4-(j-i-1)^4]\right]^2.$$

С принятой нами точностью в полученном выражении можно всюду заменить разность $(j-i)^4 - (j-i-1)^4$ на $4(j-i)^3$. Запишем квадрат суммы по j в последнем слагаемом в части (42) в виде двойной суммы по j и по k, после чего проведем замену всех суммирований на интегрирования. Тогда (42), с учетом (5) и (7), перепишется в виде

$$D^{(\infty)} = \tilde{N}^{(\infty)}\left(1-\frac{\beta}{\alpha}\right), \quad (43)$$

где

$$\beta = 8\int_{1/2}^{\infty}d\xi\int_0^{1/2}d\tau(\tau-\xi)^3\exp(-\xi^4) -$$
$$-16\int_{1/2}^{\infty}d\xi\int_{1/2}^{\infty}d\eta\int_0^{1/2}d\tau(\tau-\xi)^3(\tau-\eta)^3\times \quad (44)$$
$$\times\exp(-\xi^4)\exp(-\eta^4) \simeq 0.30.$$

Параметр $D^{(k)}$ распределения (37) меньше параметра $D_0^{(k)} = \tilde{N}^{(k)}$) распределения Гаусса

$$P_0^{(k)}(N^{(k)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tilde{N}^{(k)}}}\exp\left(-\frac{(N^{(k)}-\tilde{N}^{(k)})^2}{2\tilde{N}^{(k)}}\right), \quad (45)$$

которое было бы справедливым для случайной величины $N^{(k)}$ при отсутствии влияния растущих капель на условия зарождения новых [1].

К окончанию стадии зарождения капель отношение $D^{(k)}/D_0^{(k)}$ достигает предельного значения

$$\frac{D^{(\infty)}}{D_0^{(\infty)}} = 1-\frac{\beta}{\alpha} \simeq 0.67. \quad (46)$$

Соотношение (46) выражает один из главных результатов работы. А именно, благодаря влиянию ранее зародившихся в случайном числе капель на условия зарождения новых дисперсия распределения для полного числа капель, возникших в результате процесса нуклеации после мгновенного создания начального пересыщения пара, оказывается меньше пуассоновского значения. Физической причиной такого положения является демпфирующее влияние флуктуаций числа капель из первой половины спектра размеров на флуктуации того же знака числа капель на второй половине спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18959) и Программы “Университеты России” (проект № 2145).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринин А.П., Караченцев А.В.* // Коллоид. журн. 1997. Т. 50. № 4. С. 468.
2. *Куни Ф.М., Гринин А.П.* // Вестн. Ленингр. Ун-та. 1980. № 22. С. 10.
3. *Куни Ф.М., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 460.
4. *Куни Ф.М., Гринин А.П.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 1. С. 23.
5. *Куни Ф.М., Гринин А.П., Щекин А.К., Новожилова Т.Ю.* // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 1.