

РАССЕЯНИЕ И ПЕРЕНОС ОПТИЧЕСКИХ ВОЛН
В АТМОСФЕРЕ И ОКЕАНЕ

УДК 541.182:536.421

**М.П. Анисимов, С.Д. Шандаков, И.И. Швец, А.Г. Насибулин,
Л.В. Тимошина, В.А. Пинаев**

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НА ПРИМЕРЕ НУКЛЕАЦИИ
В СИСТЕМЕ *n*-ПЕНТАНОЛ–ГЕКСАФТОРИД СЕРЫ**

Представлены экспериментальные результаты по изучению скорости аэрозольобразования в пересыщенных парах *n*-пентанола. Выявлено, что с удалением системы от состояния равновесия зависимость скорости нуклеации от активности пара проявляет свойства неравновесного фазового перехода и дает основание предполагать многолиственность поверхности скоростей нуклеации.

Введение

Процесс образования атмосферного аэрозоля имеет сложный характер и требует учета многих факторов. При изучении даже относительно простых систем, например бинарных смесей пара и газа-носителя, экспериментальные результаты не вписываются в рамки классического подхода. К подобного рода фактам можно отнести влияние давления газа-носителя на нуклеацию пара [1–3]. В рамках классического подхода действие окружающей среды, скажем, для бинарной смеси – газа-носителя, рассматривается как среднее поле, которое стремится погасить возникающие в системе флуктуации. Однако известно, что увеличение масштаба флуктуаций может привести к потере устойчивости и возникновению когерентных структур [4]. Факт формирования диссипативных структур с удалением системы от равновесия или с увеличением ее числа степеней свободы приводит к выводу о том, что достаточно сложная система часто находится в метастабильном состоянии [4].

Данный подход стимулирует исследование образования атмосферного аэрозоля на модельных неравновесных системах.

В рамках Международного эксперимента по сравнению данных скорости нуклеации паров пентанола, получаемых различными методами и различными группами исследователей, нами обнаружено нетипичное для общепринятых моделей поведение скорости аэрозольобразования.

Эксперимент и результаты

В данной работе использовалась экспериментальная установка, позволяющая определять зависимости скорости нуклеации от активности паров исследуемого вещества [2].

Основным элементом экспериментальной установки является генератор аэрозолей, который состоит из горячего и холодного термостатов. Поток инертного газа-носителя поступает в горячий термостат и насыщается парами исследуемого вещества. Парогазовый поток, попадая в холодную часть диффузионной камеры, переходит в пересыщенное состояние, в результате чего происходит образование аэрозольных частиц.

Концентрация образующегося аэрозоля измерялась фотометрическим счетчиком аэрозольных частиц. Пересчет экспериментальных результатов осуществлялся путем численного решения уравнений теплообмена в ламинарном стационарном осесимметричном парогазовом потоке [2].

Активность пара исследуемого вещества определялась на основе расчета полей температуры и концентрации пара в диффузионной камере. Под активностью пара в смеси в данном случае подразумевается отношение парциального давления пара при данной температуре смеси к давлению пара чистой жидкости при той же температуре (аналогичная величина для однокомпонентной системы – пересыщение). В эксперименте определялся максимум скорости нуклеации пара в соответствии с алгоритмом [5].

При проведении эксперимента температура газа на входе диффузионной камеры изменялась в пределах 300–400 К со скоростью не более 0,5 К/мин. Температура холодной стенки и общее давление в диффузионной камере поддерживались постоянными. Объемный расход газа измерялся на выходе из системы в атмосферу и поддерживался при всех давлениях равным $3 \text{ см}^3/\text{с}$ в пределах погрешности измерений (не хуже 2 %). Парциальное давление пара изменялось в эксперименте в диапазоне 3–10 кПа. Среднее значение величины концентрации аэрозольных частиц в счетном объеме отображалось на кривой скорости нуклеации как одна экспериментальная точка и определялось по выборкам объемом от 10^2 значений на начальном участке кривой скорости нуклеации J при $\lg J = 0-2$ до 10^6 при $\lg J = 6$ (J выражена в $\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$).

Экспериментальные зависимости J от активности паров (A) n -пентанола в атмосфере гексафторида серы в двойных логарифмических координатах для температур нуклеации $T = -5,5; -9,5; -12,1$ °С и давлений $P = 0,1; 0,2; 0,3$ МПа представлены на рис. 1–3. Из рисунков видно, что рост скорости нуклеации на начальном участке имеет линейный характер.

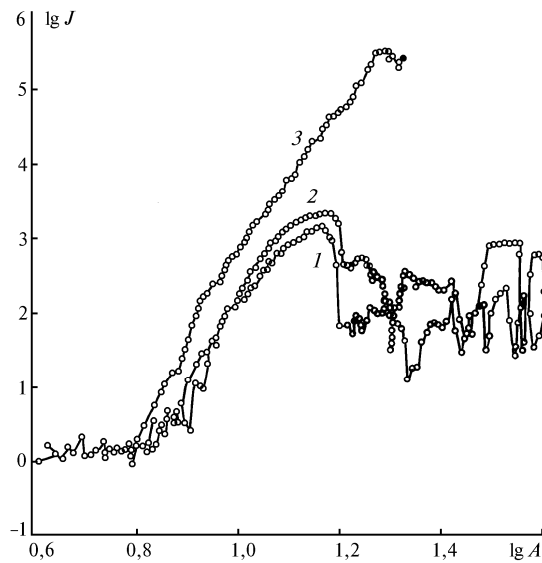


Рис. 1. Зависимость скорости нуклеации от активности паров n -пентанола в атмосфере гексафторида серы при температуре нуклеации $t = -5,5$ °С при давлении в системе: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3 МПа

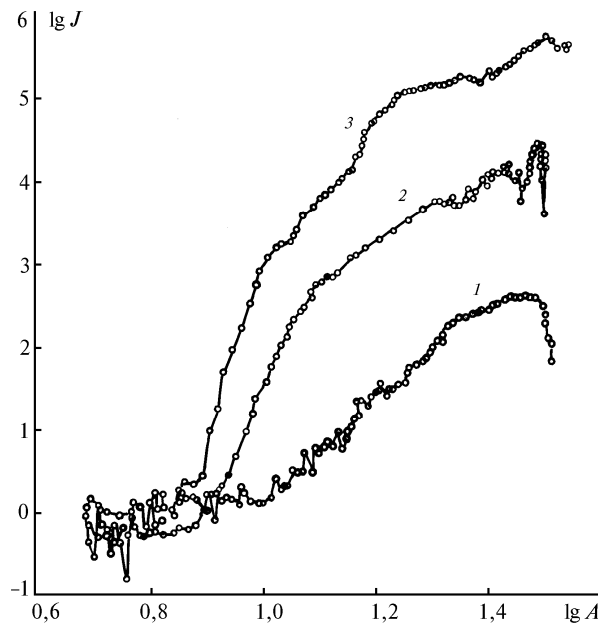


Рис. 2. Зависимость скорости нуклеации от активности паров n -пентанола в атмосфере гексафторида серы при температуре нуклеации $t = -9,5$ °С при давлении в системе: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3 МПа

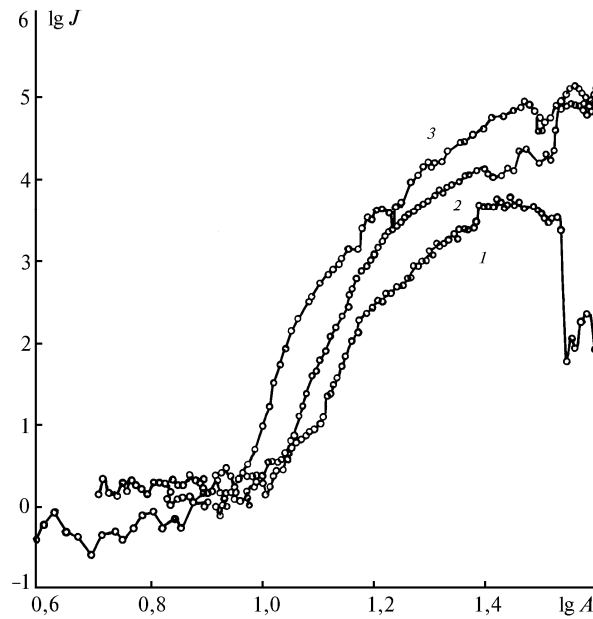


Рис. 3. Зависимость скорости нуклеации от активности паров *n*-пентанола в атмосфере гексафторида серы при температуре нуклеации $t = -12,1^\circ\text{C}$ при давлении в системе: 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3 МПа

С увеличением активности (пересыщения) пара *n*-пентанола тангенс угла наклона в представленных координатах изменяется ступенчато и скорость нуклеации достигает максимума. Прекращение роста скорости нуклеации и ее падение с некоторого значения активности не связаны, как показали дополнительные эксперименты, с обеднением смеси парами *n*-пентанола на входе в диффузионную камеру.

Анализ экспериментальных данных (см. рис. 1–3) показывает, что увеличение давления смеси приводит к их смещению в область меньших значений активности (как и увеличение температуры нуклеации) и к увеличению максимальных значений скорости нуклеации. Влияние общего давления в системе на скорость нуклеации при заданных значениях парциального давления паров пентанола и температуры нуклеации подтверждает ранее полученные экспериментальные результаты, интерпретируемые в рамках бинарной нуклеации [1–3].

Особенностью поведения кривых скорости нуклеации является ступенчатый характер изменения тангенса угла наклона. В таблице представлены значения тангенса угла наклона линейных участков кривых при температуре нуклеации $-9,5$ и $-12,1^\circ\text{C}$.

Зависимость значений тангенса угла наклона ($\text{tg}\alpha$) от активности пара *n*-пентанола ($\text{lg}A$) при температуре нуклеации $T = -9,5; -12,1^\circ\text{C}$ и общем давлении в системе $P = 0,1; 0,2; 0,3$ МПа

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\text{tg}\alpha$	$\text{lg}A$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$\text{tg}\alpha$	$\text{lg}A$
-9,5	0,1	6	1,0–1,35	-12,1	0,1	4	1,0–1,1
-9,5	0,1	3	1,35–1,45	-12,1	0,1	16	1,1–1,2
-9,5	0,2	16	0,95–1,05	-12,1	0,1	4	1,2–1,4
-9,5	0,2	8	1,05–1,1	-12,1	0,2	16	1,0–1,2
-9,5	0,2	4	1,1–1,3	-12,1	0,2	4	1,2–1,4
-9,5	0,3	24	0,9–1,0	-12,1	0,3	24	0,95–1,05
-9,5	0,3	8	1,0–1,25	-12,1	0,3	8	1,1–1,25
-9,5	0,3	2	1,25–1,55	-12,1	0,3	4	1,25–1,35

Как видно из таблицы, тангенсы углов наклона изменяются в пределах от 2 до 24, причем для отдельной кривой – в целое число раз. Данный факт с учетом того, что в соответствии с кинетической моделью [6] величина тангенса угла наклона в рассматриваемых координатах определяет число молекул пара в критическом зародыше, свидетельствует о возможности протекания нуклеации по нескольким каналам (через критические зародыши различного типа).

Другой особенностью поведения кривых скоростей нуклеации является появление с определенных значений активности пульсаций, амплитуда которых существенно превышает погрешность измерений. Как видим, с удалением системы от равновесия (с увеличением активности пара) процесс нуклеации пересыщенного пара начинает проявлять флуктуационный характер и его можно отнести к неравновесным фазовым переходам, которые связаны, как известно, с потерей устойчивости исходного состояния.

В работах [3, 7] предлагается исходное состояние многокомпонентной системы определять на основе их диаграмм состояния. При этом на основе топологического анализа делается вывод о многолистности поверхности скоростей аэрозолеобразования данных систем. Это объясняет возможность существования нескольких неравновесных состояний (устойчивых одновременно) и «переключений» между ними и находит отражение в представленных экспериментальных зависимостях скорости нуклеации пентанола в атмосфере гексафторида серы.

Выводы

Обнаруженное поведение зависимости скорости аэрозолеобразования бинарной системы подтверждает гипотезу о многолистности поверхности скоростей нуклеации. Исследование модельных неравновесных систем представляет также интерес в связи с возможностью образования диссипативных структур в открытых системах (в результате развития неустойчивостей), таких, как, например, перистые облака.

Авторы считают своим долгом поблагодарить Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы.

1. Looijmans K.N.H., Luijten C.C.H. and Van Dougen M.E.H. Binary nucleation rate of *n*-nonane (methan at high pressures). // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 1714–1716.
2. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д. Нуклеация пересыщенного пара глицерина в окрестности плавления // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 6. С. 861–871.
3. Анисимов М.П., Насибулин А.Г., Шандаков С.Д., Гордиенок Н.И. О возможном влиянии критических параметров на нуклеацию паров в атмосфере // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 6. С. 772–880.
4. 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.
5. Wagner P.E. and Anisimov M.P. // J. Aerosol Sci. 1993. V. 24.P. S103.
6. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы: Пер. с нем. / Под ред. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова. М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 208 с.
7. Anisimov M.P. AAAR Fourteen Annual Meeting. Oct. 9–13, 1995. Westin William Penn Hotel Pittsburg, Pensylv. Abstracts. P. 350.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
19 августа 1996 г.

M.P. Anisimov, S.D. Shandakov, I.I. Shvets, A.G. Nasibulin, L.V. Timoshina, V.A. Pinaev. **Nucleation in a System *n*-Pentanol–Sulphur Hexafluoride as an Example of Non-equilibrium Phase Transition.**

Experimental results are presented in the paper on aerosol formation rate in supersaturated *n*-pentanole vapors. It is revealed that on receding the system from the equilibrium, the dependence of the nucleation rate on vapor activity manifests the property of non-equilibrium phase transition and suggests a multivalence of the nucleation rate surface.