

Е. Г. Фоминых¹, О. О. Петрова-Богданова², М. П. Анисимов²

¹ Вятский государственный университет
ул. Московская, 36, Киров, 610000, Россия

² Конструкторско-технологический институт
научного приборостроения СО РАН
ул. Русская, 41, Новосибирск, 630058, Россия

E-mail: elenafominykh@rambler.ru;
petrovabogdanovaoo@mail.ru; anisimovmp@mail.ru

МНОГОЛИСТНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ СКОРОСТЕЙ НУКЛЕАЦИИ ПАРА ДЛЯ СЛУЧАЯ ПОЛИМОРФНЫХ ЭНАНТИОТРОПНЫХ ПЕРЕХОДОВ В КОНДЕНСАТЕ *

Приведены примеры топологий поверхностей скорости зародышеобразования для систем с энантиотропными полиморфными переходами, полученные с использованием идеи полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммами фазовых равновесий. Показано, что в этих случаях реализуется многоканальная нуклеация, соответствующая набору независимых поверхностей скорости зародышеобразования. Традиционные попытки описания таких систем в одноканальном приближении теории являются неправомерными. Полученные топологии поверхностей нуклеации можно использовать в качестве примеров, иллюстрирующих обобщенное правило следования фаз (правило ступеней Оствальда).

Ключевые слова: нуклеация пара, поверхности скоростей зародышеобразования, полуэмпирические построения, энантиотропные фазовые переходы.

Введение

Соответствие между экспериментально измеренными значениями скоростей нуклеации (зародышеобразования) в пересыщенном паре и предсказаниями современных теорий существует только для ограниченного числа эмпирических данных [1]. В настоящее время теоретически можно получить лишь наклоны, близкие к наклонам экспериментальных изотерм скоростей нуклеации, но, как правило, температурный тренд теоретических и эмпирических результатов различен. В последнее время для согласования теории и эксперимента вводятся линейные поправки в теоретическое

выражение для частот зародышеобразования (см., например, [2]). Такие поправки делают теорию, по сути, параметрической, и не гарантируют ее соответствия действительности за пределами эмпирических данных, по которым выполнялась нормировка. Отметим, что линейные поправки к скорости зародышеобразования не проверены в широком (более 100 градусов) интервале температур нуклеации и полностью отсутствуют для достижимого в настоящее время интервала давлений, реализующихся в нуклеирующей среде. Возможность достаточно простой параметризации создает впечатление, что современная теория очень близка к решению задачи, и нужно направить

* Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-03-00049-а.

усилия на нахождение «последней» поправки к теории, после чего наступит гармония между теорией нуклеации и экспериментом. Однако это далеко не так. Например, в настоящее время осуществляются только первые попытки учета влияния общего давления и свойств газа-носителя на скорость нуклеации. Учет этих эффектов дает некоторую надежду на успешное решение задачи согласования эмпирических и теоретических результатов по скоростям зародышеобразования [1; 3].

Современная теория нуклеации и полумпирический подход

Фазовые превращения первого рода происходят в метастабильной фазе в результате флуктуационного образования зародышей новой фазы. Метастабильное состояние не является устойчивым, поэтому оно рано или поздно перейдет в другое состояние – стабильное. Зародыш новой фазы, возникающий в метастабильной фазе, имеет определенный минимальный размер, называемый критическим. В классической теории зародышеобразования предполагается, что рост и испарение молекулярных кластеров и зародышей происходит за счет присоединения и отрыва одиночных молекул. В работе [4] показано, что преобладающим является механизм роста зародышей за счет присоединения единичных молекул, как это и предполагалось в классической теории нуклеации.

Классическая теория нуклеации рассматривает единичный кластер как частицу со средними физическими параметрами для ансамбля. В реальной нуклеирующей системе критический зародыш новой фазы может включать в себя от нескольких молекул до нескольких сотен молекул (атомов). Значительные по размеру кластеры в принципе могут возникать при малых отклонениях от условий равновесия фаз, но время их ожидания может составлять многие столетия, что неприемлемо, например, для лабораторных исследований. Другое ограничение для возникновения большого зародыша может быть связано с недостаточным количеством исходной метастабильной фазы. Оба фактора создают впечатление устойчивости метастабильных состояний, возникающих при малых отклонениях системы от условий равновесия фаз.

Следует отметить, что кластер субнанометрового размера по своим свойствам значительно отличается от макроскопического образца того же вещества, поскольку при таких размерах доля атомов, принадлежащих границе раздела фаз, составляет значительную часть от их общего количества в кластере. Общеизвестно, что граница раздела имеет избыточную (поверхностную) энергию (*excess energy*). В классической теории [5] учитывается флуктуационный характер только процесса обмена веществом между зародышем и окружением. Изменяемой величиной системы является число молекул в зародыше. Все другие параметры состояния равны своим средним значениям.

Обзор состояния теории и эксперимента на период до 1966 г. был представлен Касснером и Шмидтом [6]. Позднее опубликованы обзоры ряда авторов (см., например, [7–10] и др.). Однако отдельные успехи не привели к созданию универсальной теории, имеющей достаточную для практических приложений предсказательную силу. Как видно на рис. 1, актуальном до настоящего времени, экспериментальные и теоретические данные могут различаться на десятки порядков [11]. Это различие приводит к мысли о том, что теория не полна и нуждается в новых идеях.

Для достижения согласия теории и эксперимента необходимо преодолеть ряд проблем фундаментального характера, не имеющих решения до настоящего времени [12; 13]. В самом деле, достаточно очевидно, что нулевым пределом для скоростей нуклеации являются линии межфазных равновесий на соответствующих диаграммах. Другими словами, поверхности скоростей генерации зародышей восстают из линий равновесия фаз. Отсюда легко понять, что успех создания теории нуклеации определенно зависит от успехов в построении теории равновесия фаз из первых принципов.

Расчет (построение) количественных диаграмм фазовых равновесий из первых принципов остается до настоящего времени нерешенной теоретической задачей. Отсюда следует, что создания общей теории нуклеации следует ожидать только после существенного прогресса в теоретическом описании динамики многих тел и построения общей (непараметрической) теории диаграмм фазовых равновесий. Приближение среднего поля и популярное в последнее

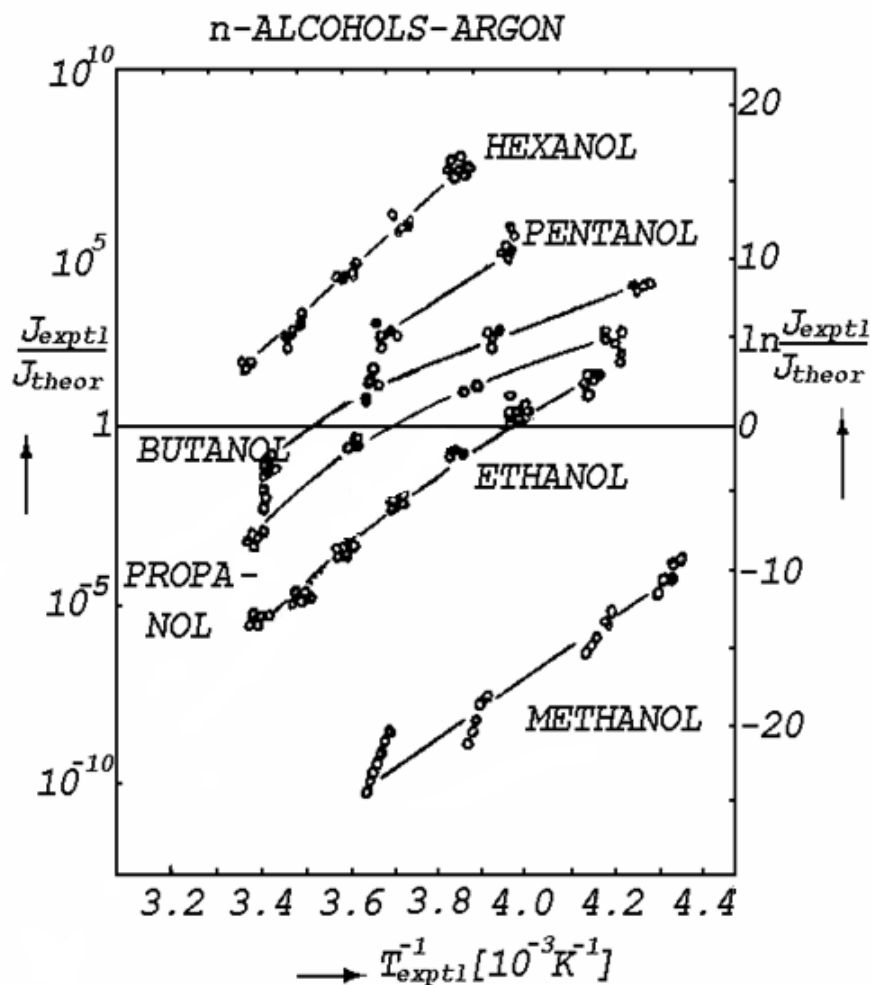


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и теоретических скоростей нуклеации в парах спиртов [11]. J_{exptl} и J_{theor} – скорости нуклеации экспериментальные и теоретические соответственно; T_{exptl} – температура нуклеации

время приближение функционала плотности не дают достаточной базы для построения теории нуклеации [1].

Поверхность скоростей нуклеации для окрестности тройной точки

Повторим кратко построение поверхности скорости нуклеации над диаграммой с тройной точкой в соответствии с работой [14]. На рис. 2 схематично представлены поверхности скоростей зародышеобразования, построенные над диаграммой фазовых равновесий с одной тройной точкой. Линия tmc иллюстрирует равновесие пар-жидкость, к ней примыкает участок метастабильного равновесия tr . Линия kt – равновесие пар-кристалл с метастабильным продолжением ta . Точка t является тройной, а c – критической. В качестве первого приближения счи-

тается, что самым высоким скоростям зародышеобразования соответствует линия, построенная над условиями спиноподобного распада. Детальное рассмотрение топологии индивидуального листа поверхности скоростей оставим на будущее. Поверхность скоростей зародышеобразования для капель ограничена линией нулевых скоростей нуклеации, т. е. линией фазовых равновесий пара с жидкостью $cmtr$, и линией максимальных скоростей ch , построенной над спиноподобно ca . На рис. 2 поверхность замыкается изотермой скорости нуклеации – keh . Поверхность скоростей зародышеобразования для капель показана более темным цветом. Аналогично строится поверхность зародышеобразования (ket) для твердых зародышей. Поверхности пересекаются вдоль линии et . Часть поверхности скоростей для капель (ограниченная контуром ret) при-

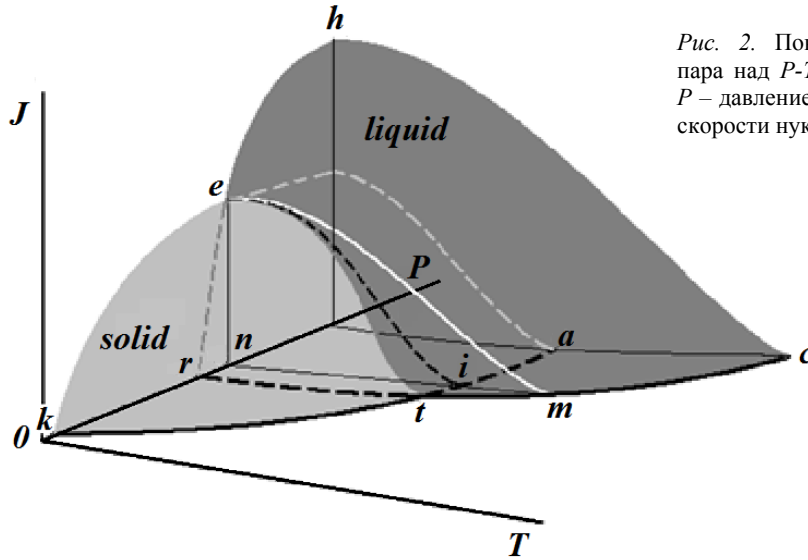


Рис. 2. Поверхность скоростей нуклеации пара над P - T диаграммой с тройной точкой: P – давление; T – температура нуклеации; J – скорости нуклеации

крыта поверхностью для твердофазных зародышей. Продолжение поверхности ket до спиновальных условий, в свою очередь, закрыто поверхностью для капель. Изобарическое охлаждение насыщенного в точке m пара приводит к генерации капелек (линия me) и твердофазных зародышей (линия ie). Приведенная на рис. 2 топология поверхностей скорости нуклеации подтверждена экспериментально [15].

С учетом недавних публикаций, например [15; 16; 18], мы приводим уточненный набор опубликованных ранее [17] аксиоматических утверждений для конструирования поверхностей скорости нуклеации:

1) линии фазовых равновесий могут быть продолжены в область существования другой (устойчивой) фазы, продолжения этих линий представляют метастабильные равновесия фаз;

2) линии фазовых равновесий соответствуют линиям нулевых скоростей зародышеобразования;

3) в первом приближении самые высокие значения скоростей нуклеации при постоянном давлении или при постоянной температуре реализуются в условиях спиновального распада;

4) спинодали для переходов пар-жидкость и пар-кристалл не совпадают [18];

5) для равновесия пар-кристалл допускается возможность существования метастабильной критической точки [18].

Утверждение 1 вытекает из условий термодинамической устойчивости фаз, утверждение 2 – из определения термодинамиче-

ского равновесия между фазами. Утверждение 3 сформулировано в первом приближении, поскольку вблизи спиновальных условий скорость нуклеации может уменьшаться, например, из-за кинетических ограничений. Возможное уменьшение скоростей нуклеации в окрестности спиновальных условий можно учесть для случаев, когда это актуально. Гипотезы 4 и 5 введены в работе [18]. В самом деле, в случае двухканального зародышеобразования рассмотрение поверхности потенциала Гиббса для критических зародышей приводит к наличию двух перевалов [19]. Изменение условий зародышеобразования приводит к изменению величины энергетических барьеров, соответствующих каждому перевалу. Падение величины барьеров до нулевого значения реализуется при различных условиях для каждого канала, что означает несовпадение спинодалей для различных каналов зародышеобразования.

Поверхности скоростей для диаграмм с энантиотропными переходами

Энантиотропные переходы являются частным случаем полиморфных переходов. Обычно полиморфная модификация имеет на P - T диаграмме поле как стабильных, так и метастабильных состояний. Для энантиотропных переходов в поле стабильного существования одной из полиморфных модификаций могут оказаться несколько других полиморфных форм в метастабильном со-

стоянии. Классическим примером диаграммы с энантиотропными переходами является P - T диаграмма серы.

На рис. 3 схематично представлен фрагмент диаграммы равновесия фаз для серы. Линия ft_1c_1 относится к равновесию пар-жидкость, где t_1c_1 – стабильное равновесие, а ft_1 – метастабильное. Линия $dt_3t_1c_2$ принадлежит равновесию пар-кристалл I, где dt_3 и t_1c_2 – участки метастабильных равновесий, а t_3t_1 – участок устойчивого равновесия. Линия $0t_3t_2c_3$ принадлежит равновесию пар-кристалл II, где $t_3t_2c_3$ относится к метастабильному равновесию фаз, а $0t_3$ – к стабильному равновесию. Эти линии (участки стабильного и метастабильного равновесий) являются геометрическим местом точек нулевых скоростей зародышеобразования. При пересечении трех линий фазовых равновесий образуются три тройных точки t_1 , t_2 и t_3 . Примем, что точка c_1 – критическая точка жидкость-пар, а c_2 и c_3 – две гипотетические критические точки для равновесий двух твердых фаз с паром. Линии mc_1 , nc_2 и gc_3 являются линиями спиноподобного распада.

Для построения поверхностей скорости нуклеации над диаграммой равновесия фаз, показанной на рис. 3, необходимо ввести ось скоростей зародышеобразования (J). Для этого из точек m , n и g схематично восстанавливаем спиноподобные скорости нуклеации mh_1 , nh_2 и gh_3 . Полученный контур $h_1c_1t_1t_2fwa$ ограничивает поверхность скоро-

стей зародышеобразования капельных зародышей серы (на рис. 4 показан темным цветом). Аналогично, соединив точки h_2 , c_2 , t_1 , t_3 , d , b и a , получаем поверхность, которая принадлежит зародышеобразованию для кристалла I. Светлая поверхность соответствует скорости генерации кристалла II из пересыщенного пара серы. Участки поверхностей скорости нуклеации одной фазы, ограниченные штрихпунктирными линиями, соответствуют невидимым областям, накрытым поверхностями скоростей зародышеобразования других фаз. Линии h_1c_1 , h_2c_2 и h_3c_3 соответствуют спиноподобным скоростям нуклеации для жидкости и кристаллов. Пересечения поверхностей скоростей генерации для различных конденсированных фаз порождают линии at_1 , bt_3 и wt_2 .

На рис. 5 схематично представлен фрагмент P - T диаграммы двуокиси кремния с энантиотропными переходами пара в конденсированное состояние и спектром стабильных и метастабильных тройных точек. Здесь, как и во всех вышеприведенных случаях, линии плавления и переходов кристалл-кристалл опущены, поскольку в данной работе рассматриваются поверхности скоростей зародышеобразования только для переходов пара в конденсированные состояния. На рис. 5 каждому равновесию пар-кристалл соответствует своя гипотетическая метастабильная критическая точка c_2 – c_8 для метастабильных равновесий кристалл-пар.

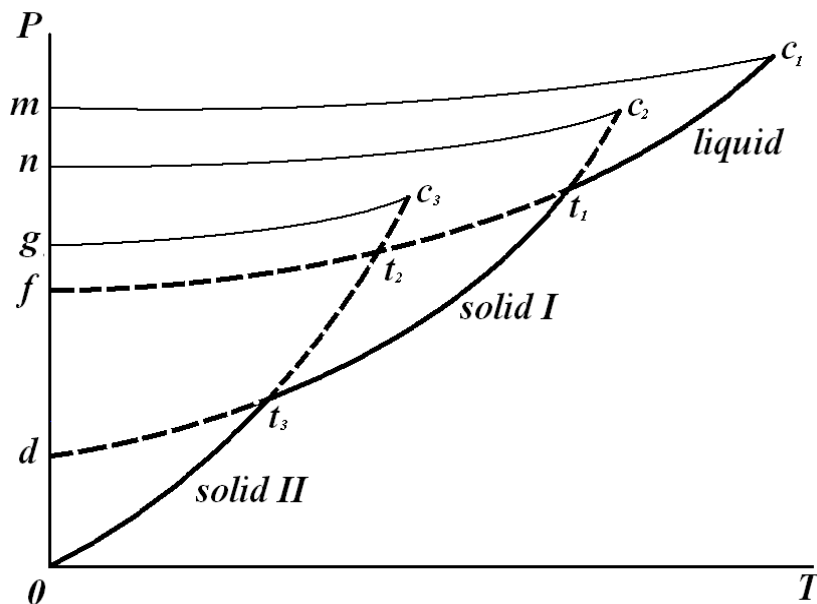


Рис. 3. Фрагмент P - T диаграммы для серы

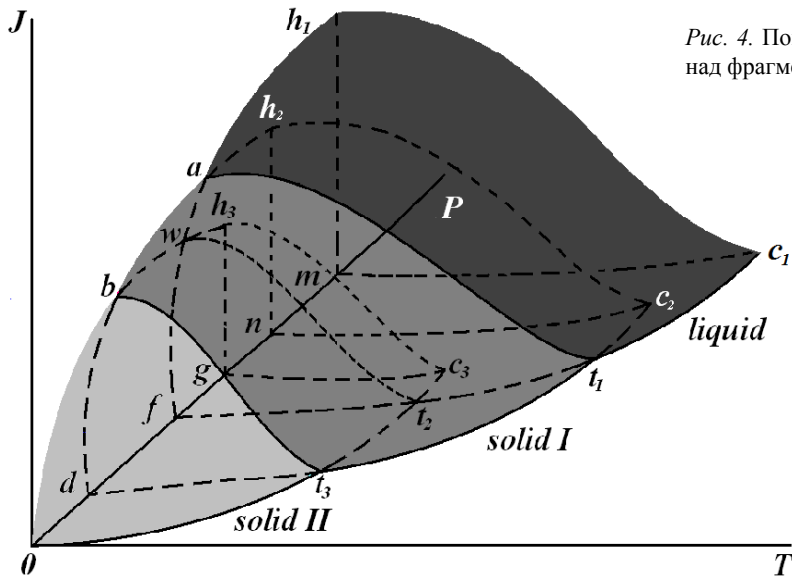


Рис. 4. Поверхность скоростей нуклеации пара над фрагментом P - T диаграммы для серы

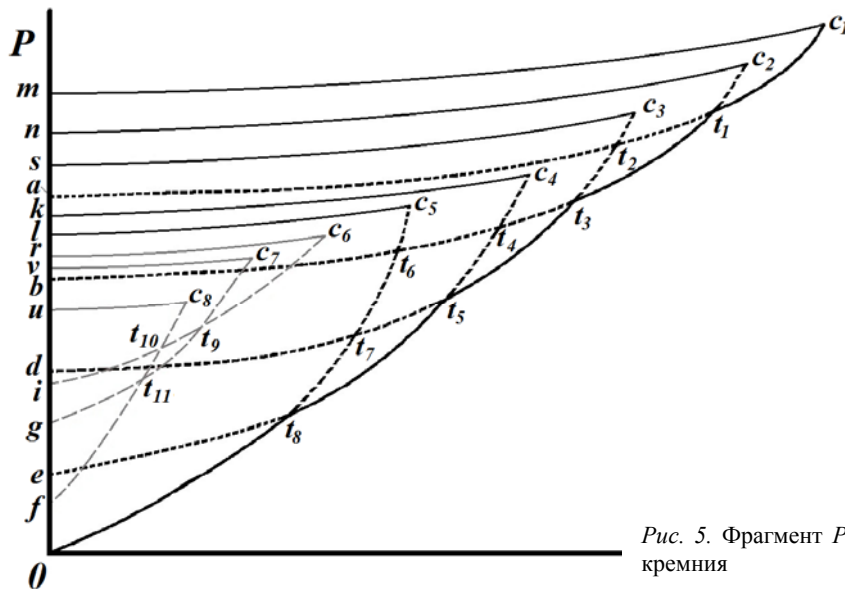


Рис. 5. Фрагмент P - T диаграммы для двуокиси кремния

Линия at_1c_1 на рис. 5 относится к равновесию пар-жидкость, где участок t_1c_1 соответствует стабильному равновесию, а at_1 – метастабильному. Линия $bt_6t_4t_3t_1c_2$ определяет равновесие пар-кристалл I, где участки bt_3 и t_1c_2 соответствуют метастабильным равновесиям, а t_3t_1 – стабильному равновесию фаз. Линия $dt_7t_5t_3t_2c_3$ отображает равновесие пар-кристалл II, где dt_7t_5 и $t_3t_2c_3$ – участки метастабильных равновесий фаз, а t_5t_3 отображает стабильное равновесие. Линия $et_8t_5t_4c_4$ соответствует равновесию пар-кристалл III, где et_8 и $t_5t_4c_4$ определяются как линии метастабильного равновесия, а t_8t_5 – стабильного. Линия $0t_8t_7t_6c_5$ принадлежит равновесию пар-кристалл IV, где $t_8t_7t_6c_5$ от-

носится к метастабильному равновесию фаз, а $0t_8$ – к стабильному равновесию. Линии, сопряженные с точками c_6 – c_8 , иллюстрируют метастабильные равновесия пара с метастабильными фазами кристалла.

В соответствии с принятыми допущениями линии (участки стабильного и метастабильного равновесий) являются геометрическим местом точек нулевых скоростей зародышеобразования. При взаимном пересечении восьми линий фазовых равновесий в нашем случае образуются одиннадцать тройных точек t_1 – t_{11} . Линии mc_1 , nc_2 , sc_3 , kc_4 , lc_5 , rc_6 , vc_7 , uc_8 являются линиями спиnodального распада. Линия $it_{10}t_9c_6$ схематично иллюстрирует метастабильное равновесие

пар-кристалл V; $gt_{11}t_9c_7$ – пар-кристалл VI; $ft_{11}t_{10}c_8$ – пар-кристалл VII. Пересечения этих линий образуют три тройные точки t_9 – t_{11} .

Из-за сложности диаграммы равновесий построение поверхностей скорости зародышеобразования разбито на два этапа. К первому относится построение над линией равновесия, включающей тройные точки t_1 – t_8 , а ко второму – t_9 – t_{11} .

Начнем построение поверхности скорости нуклеации для линии, включающей тройные точки t_1 , t_3 , t_5 , и t_8 . Из точек m , n , s , k и l восстанавливаем перпендикуляры mh_1 , nh_2 , sh_3 , kh_4 и lh_5 , схематично соответствующие спиновальным скоростям нуклеации при некоторой температуре T_1 . Поверхность скорости нуклеации для жидкой фазы кремния показана контуром $h_1c_1t_1t_2a$ (рис. 6).

При соединении точек h_2 , c_2 , t_1 , t_3 , b , w возникает поверхность, принадлежащая зародышеобразованию для кристалла I. Участок спиновальных скоростей h_2q проецируется на поверхность для жидкофазных

зародышей линией n_1q . Контур $h_3c_3t_3t_5t_7dxw$ соответствует нуклеации пар-кристалл II. Контур $h_4c_4t_4t_5t_8eox$ ограничивает поверхность для скорости нуклеации пар-кристалл III. Самый светлый контур $h_5c_5t_6t_7t_8oo$ соответствует скорости генерации кристалла VI. Линии h_1c_1 , h_2c_2 , h_3c_3 , h_4c_4 и h_5c_5 принадлежат спиновальным скоростям нуклеации для жидкости и кристаллов.

Пересечения поверхностей скоростей генерации конденсированных фаз жидкость-кристалл I порождают линию qt_1 и участок проекции n_1q , кристалл I-кристалл II – wt_3 и кристалл II-кристалл III – xt_5 , кристалл III-кристалл VI – ot_8 . Участки поверхностей скорости нуклеации одной фазы, ограниченные штрихпунктирными линиями, соответствуют невидимым областям, накрытым поверхностями скоростей зародышеобразования других фаз.

Для второй (метастабильной) области построение поверхностей нуклеации проводится аналогично. Схематично восстанавливаем скорости нуклеации rz_1 , vz_2 и uz_3 . Полученный контур $z_1c_6t_9t_{10}iw_1$ ограничивает

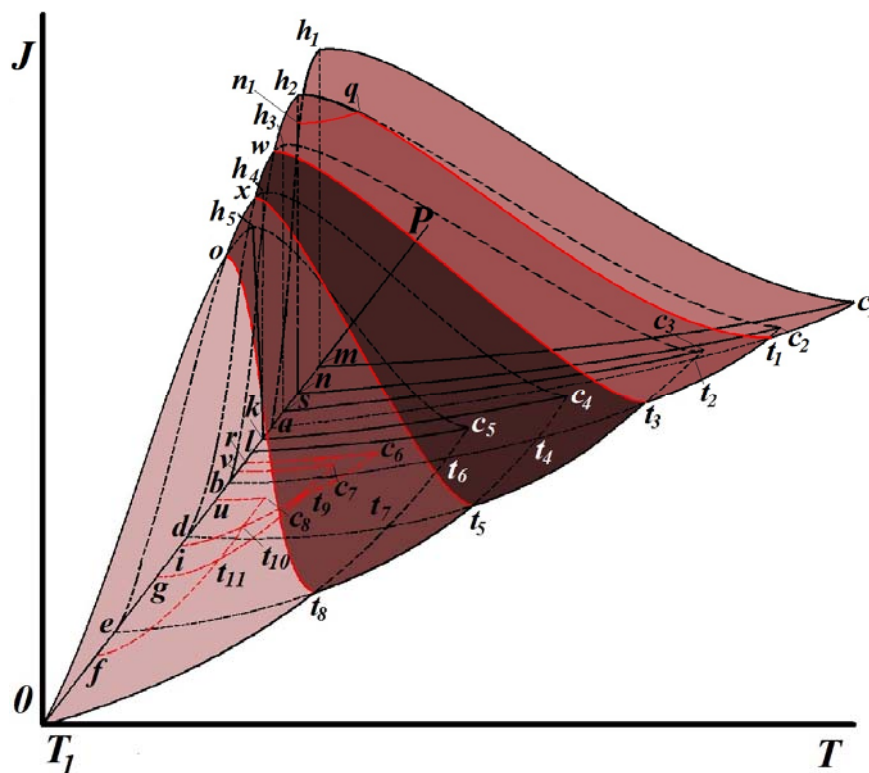


Рис. 6. Поверхность скоростей зародышеобразования для двуокиси кремния, включающая тройные точки t_1 , t_3 , t_5 и t_8

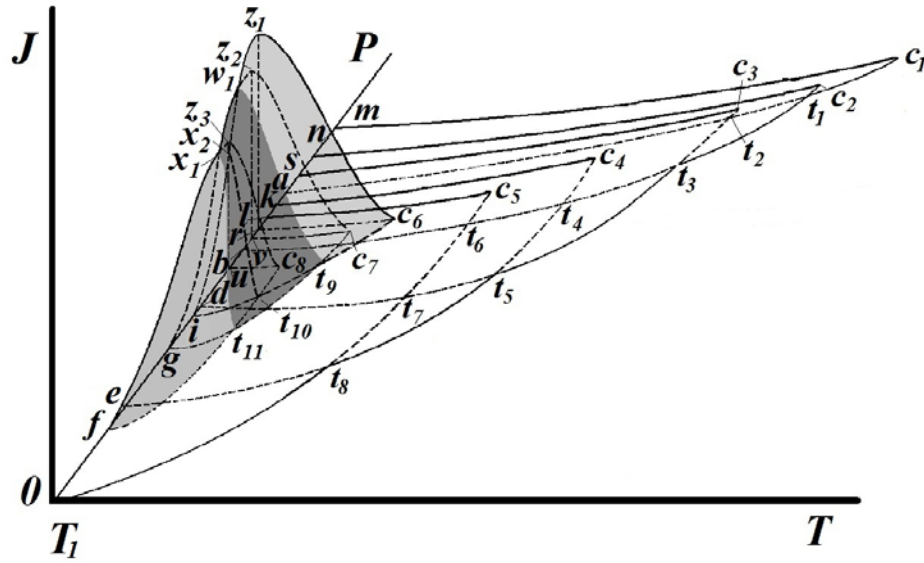


Рис. 7. Поверхность скоростей зародышеобразования для двуокиси кремния с тройными точкам t_9, t_{10} и t_{11}

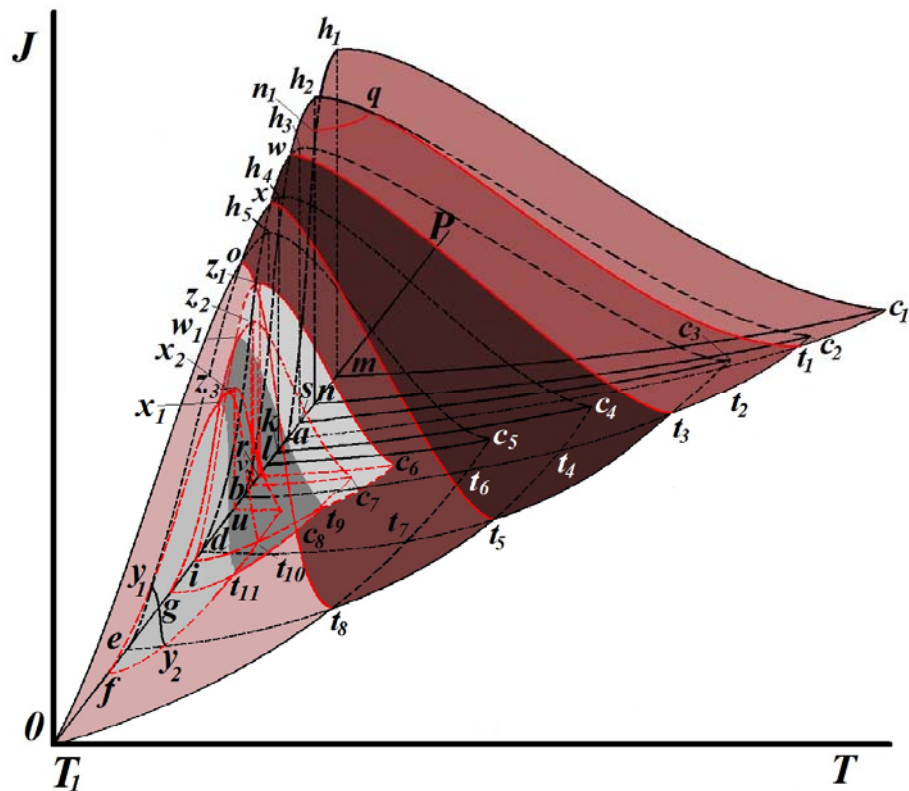


Рис. 8. Поверхня скорости нуклеации для двуокиси кремния

поверхность скоростей зародышеобразования кристалла VII (на рис. 7 показан темным цветом). Контур $z_2c_7t_9t_{11}gx_1w_1$ образует поверхность, которая принадлежит зародышеобразованию для переходов пар-кристалл

VIII. Поверхность, ограниченная контуром $z_3c_8t_{10}t_1fx_1$ (светлый тон) соответствует скорости генерации кристалла IX. Линии z_1c_6, z_2c_7 и z_3c_8 относятся к спиновальным скоростям нуклеации для кристаллов. Пересече-

ния поверхностей скоростей генерации для различных конденсированных фаз порождают линии w_1t_9 , x_1t_{11} и x_2t_{10} .

Совмещение двух серий поверхностей скорости нуклеации, дает практически полную картину топологии поверхностей скорости зародышеобразования (рис. 8) для фрагмента диаграммы равновесий фаз двуокиси кремния, приведенной на рис. 5. Поверхности скоростей для тройных точек t_4 , t_6 , t_7 строятся аналогично.

Выводы

Теория зародышеобразования в пересыщенном паре и эмпирические измерения для этих систем не вполне соответствуют современным требованиям практики [1]. Теоретические результаты обычно противостоят экспериментальным данным. Более того, эмпирические измерения, выполненные с использованием различных схем опытов, не приводят к взаимно согласованным величинам для идентичных систем и условий зародышеобразования (см., например, [13; 20] и др.). Идея полуэмпирического построения поверхностей скорости зародышеобразования была сформулирована в 90-х годах прошлого века (см. [14; 17] и др.). Из качественных соображений было ясно, что поверхность скоростей нуклеации «восстает» из линии равновесия фаз. Наклон линеаризованной поверхности скоростей может быть задан небольшим количеством эмпирических точек по скорости нуклеации. Физически непротиворечивые предположения позволяют построить топологии поверхностей в интервале условий от критических и практически до предела абсолютного нуля температуры. Такой подход позволяет получать данные о скоростях нуклеации с заведомо более высокой точностью, чем любое теоретическое рассмотрение процесса. Как упомянуто выше [6], эмпирические результаты отклоняются от теоретических в интервале ± 9 десятичных порядков. Такое отклонение невозможно при использовании диаграмм фазовых равновесий в качестве линий нулевых скоростей нуклеации.

В настоящее время можно надеяться только на создание параметризации для классов систем, имеющих приводимые масштабированием диаграммы фазовых равновесий [12; 13]. Одной из актуальнейших задач сегодняшнего дня является критический

анализ наборов аксиоматических утверждений, используемых для интерпретации экспериментальных данных, и пересмотр допущений для теоретических построений. Однако в настоящее время существуют только предпосылки для такого анализа. Создание полного набора аксиоматических утверждений, достаточных для построения замкнутой теории нуклеации, будет оставаться актуальной задачей на достаточно долгую перспективу.

В рамках данной работы нами впервые построены поверхности скоростей нуклеации для трех примеров энантиотропных переходов. Полученные топологии свидетельствуют о наличии многоканальной нуклеации пара, приводящей к возникновению нескольких модификаций конденсированной фазы. Нам представляется, что полученные топологии поверхностей скорости нуклеации являются удобными модельными системами, на примере которых можно показать применимость правила Освальда, что мы планируем сделать в последующих публикациях данного цикла.

Из упомянутой в литературном обзоре связи поверхностей скорости нуклеации и диаграмм фазовых равновесий с очевидностью следует существование двух поверхностей скорости нуклеации в окрестности тройной точки [14–16]. Использование одноканальной версии теории является ошибочным для описания, например, скоростей зародышеобразования паров воды в окрестности тройной точки, где реализуется два канала нуклеации (или две поверхности скоростей нуклеации) [13].

Следует признать, что достижимая в эксперименте область параметров нуклеации составляет ничтожную, на 10–15 порядков меньшую, долю от возможной области, расположенной в интервале между критической температурой и абсолютным нулем термодинамической шкалы. Отсюда становится понятна необходимость развития компьютерных методов построения поверхностей нуклеации. Представляется, что наиболее надежным является полуэмпирический подход, основанный на использовании диаграмм фазовых равновесий и небольшого объема экспериментальных измерений для каждой поверхности скоростей нуклеации, предложенный в [14; 17].

Полуэмпирическое построение поверхностей скорости нуклеации над диаграмма-

ми фазовых равновесий обнаруживает возможность разложения обычно сложной топологии поверхностей зародышеобразования на элементарные, которые должны быть подкреплены надежными эмпирическими данными [13]. Сложением элементарных поверхностей, соответствующих элементарным диаграммам, на которые разлагаются сложные, можно получить поверхности скоростей нуклеации для любых сколь угодно сложных нуклеирующих систем. Ограничения могут возникнуть только из-за неполноты базы данных об элементарных поверхностях скоростей нуклеации. Многомерность результирующих поверхностей скорости нуклеации не поддается описанию с помощью современных версий теорий зародышеобразования. Создание библиотек топологий поверхностей скоростей нуклеации, подкрепленных систематическими измерениями скоростей зародышеобразования, является актуальнейшей проблемой сегодняшнего дня. Полуэмпирическое решение этой задачи будет основой для компьютерного моделирования кинетики зародышеобразования в системах, имеющих практическую значимость, например, для напыления микросхем, обеспечения безопасности биобъектов, для атмосферной нуклеации, для различных технологий и т. д.

Список литературы

1. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент // Успехи химии. 2003. Т. 72 (7). С. 664–705.
2. Wolk J., Strey R., Wyslouzil B. E. Homogeneous Nucleation Rates of Water: State of the Art // Nucleation and Atmospheric Aerosols / Eds. M. Kasahara, M. Kulmala. Kyoto, 2004. P. 101–107.
3. Вольф А. А., Фоминых Е. Г., Анисимов М. П. Природа расхождения эмпирических данных по скорости нуклеации в парогазовых системах // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2008. Т. 3 (3). С. 46–52.
4. Alexandrowicz Z. Nucleation Theory Versus Cluster Aggregation // J. Phys. A.: Math. Gen. 1993. Vol. 26. P. L655–L659.
5. Зельдович Я. Б. Теория образования новой фазы. Кавитация // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525–538.
6. Kassner J. L., Schmitt R. J. Homogeneous Nucleation Measurement of Water Vapor in Helium // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 4166–4170.
7. Oxtoby D. W. Homogeneous Nucleation: Theory and Experiment // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 4. P. 7627–7650.
8. Wilemski G. The Kelvin Equation and Self-consistent Nucleation Theory // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. No. 3. P. 1119–1126.
9. Wilemski G., Wyslouzil B. E. Binary Nucleation Kinetics. I. Self-consistent Size Distribution // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. No. 3. P. 1127–1136.
10. Wyslouzil B. E., Wilemski G. Binary Nucleation Kinetics. III. Transient Behavior and Time Lags // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 105. No. 3. P. 1090–1100.
11. Strey R., Wagner P., Schmeling T. Homogeneous Nucleation Rates for n-Alcohol Vapors Measured in Two-Piston Expansion Chamber // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 2325–2335.
12. Anisimov M. P., Fominykh E. G., Aкимов С. В., Hopke P. K. Vapor-Gas / Liquid Nucleation Experiments: A Review of the Challenges // J. Aerosol Sci. 2009. Vol. 40. P. 733–746.
13. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г. Современные исследования нуклеации: эксперимент и полуэмпирические подходы // Химическая физика. 2010. Т. 29 (1). С. 75–85.
14. Anisimov M. P. Metastable Vapor States Diagram // J. Aerosol Sci. 1990. Vol. 21, suppl. 1. P. 23–25.
15. Anisimova L., Hopke P. K., Terry J. Two Channel Vapor Nucleation in the Vicinity of the Triple Point // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114. No. 22. P. 9852–9855.
16. Анисимов М. П., Хопке Ф. К., Бузник В. М. Элементы топологии поверхностей скорости зародышеобразования в окрестности тройной точки // ДАН. 2007. Т. 417 (2). С. 209–212.
17. Anisimov M. P., Hopke J. A., Rasmussen D. H., Shandakov S. D., Pinaev V. A. Relationship of Phase Diagrams and Surfaces of New Phase Nucleation Rates // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 1435–1444.
18. Анисимов М. П., Фоминых Е. Г., Акимов С. В., Трилис Ф. В. Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара. // ЖФХ. 2010. Т. 84 (3). С. 71–77.
19. Ray A. K., Chalam M., Peters L. K. Homogeneous Nucleation of Binary Vapors Par-

tially Miscible in Liquid State // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85 (4) P. 2161–2168

20. Brus D., Hyvarinen A., Zdimal V., Lihavainen H. Homogeneous Nucleation Rate Measurements of 1-butanol in Helium: A Comparative Study of a Thermal Diffusion Cloud

Chamber and a Laminar Flow Diffusion Chamber // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. P. 214506–21514.

Материал поступил в редколлегию 16.01.2012

E. G. Fominykh, O. O. Petrova-Bogdanova, M. P. Anisimov

**VAPOR MULTIFOLD NUCLEATION RATE SURFACES
FOR CASE OF THE POLIMORFOUS ENANTIOTROPIC PHASE TRANSITIONS
OF A CONDENCED PHASE**

Examples of the nucleation rate topologies for systems which are having the enantiotropy polymorphic phase transitions, using the idea of the nucleation rate surface semiempirical design over the phase equilibria diagrams, are presented. It was shown that multichannel vapor nucleation in according the independent set of the nucleation rate surfaces are realized in these cases. The traditional using for these systems one channel approximations of the nucleation rate theories is wrongful. The nucleation rate surfaces designed can be used as illustration of the phase sequence rule, the first version of which was formulated earlier by Ostwald.

Keywords: vapor nucleation, nucleation rate surface, semiempirical design, enantiotropy phase transitions.