

# К ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ ИОННЫХ СОЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

М.С. Вещунов\*

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук  
115191, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13 января 2023 г.,  
после переработки 31 января 2023 г.  
Принята к публикации 31 января 2023 г.

Теория нуклеации ионных солей из водных растворов подвергается критическому анализу и дальнейшему развитию в двух предельных случаях плохо и хорошо растворимых сильных электролитов. В случае плохо растворимых солей с относительно большой длиной экранирования (по сравнению с радиусом критического зародыша) классическая теория нуклеации модифицируется с учетом влияния заряда критического зародыша на скорость нуклеации, которым пренебрегалось в более ранних моделях. В противоположном пределе хорошо растворимых солей, характеризующихся относительно малой длиной экранирования, влиянием заряда критического зародыша на скорость нуклеации можно с хорошей точностью пренебречь. Однако расхождение с более ранними моделями, связанное в основном со значением предэкспоненциального множителя, может достигать нескольких порядков.

DOI: 10.31857/S0044451023060093  
EDN: DFOHXY

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Осаждение ионных солей (сильных электролитов) из пересыщенного водного раствора заметно отличается от большинства других фазовых превращений, поскольку эти кристаллы растут преимущественно за счет присоединения ионов, а не молекул [1]. Так, при осаждении коллоидных частиц галогенида серебра ( $\text{AgI}$ ) кристаллы растут не за счет присоединения молекул иодида серебра, формирующих кристалл, а в результате присоединения ионов серебра и иода, и любая теория, описывающая зародышеобразование (нуклеацию) и рост ионных кристаллов, должна это отражать [2, 3].

При этом частицы малорастворимых неорганических соединений в водных растворах, например, частицы галогенидов серебра ( $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCl}$  или  $\text{AgBr}$ ), взвешенные в водном растворе, содержащем галогенид в качестве основного компонента, как правило, несут электрический заряд. Частицы приобретают поверхностный заряд за счет преимущественной адсорбции или десорбции потенциал-определяющих

ионов (ПОИ). Классической коллоидной суспензией, наиболее полно исследованной экспериментально, является золь иодида серебра, для которого потенциал-определяющими ионами являются ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$  [4, 5].

Как правило, гомогенная нуклеация в водных растворах рассматривается как доминирующий механизм зародышеобразования, описываемый классической теорией нуклеации [6–8], которая с некоторыми модификациями может быть распространена и на гетерогенную нуклеацию (ср. [9, 10]). Однако эффект поверхностного заряда зародышей обычно считается несущественным (см., например, [3]) и поэтому игнорируется в существующих моделях. В настоящей статье, чтобы преодолеть это несоответствие существующих моделей применительно к малорастворимым коллоидам (таким как галогениды серебра) с относительно большой длиной экранирования (по сравнению с радиусом критического зародыша), классическая теория нуклеации будет модифицирована с учетом влияния заряда критического зародыша на скорость нуклеации.

В соответствии с общей теорией электролитов (см., например, [11]), равновесие между твердой фазой ( $s$ ), состоящей из молекул  $\text{MX}$ , и водным раствором ( $a$ ),  $\text{MX}(s) = \text{MX}(a)$ , в случае плоской и незаряженной границы раздела фаз представляется

\* E-mail: vms@ibrae.ac.ru

через химические потенциалы молекул как

$$\mu_{MX}^{(s)} = \mu_{MX}^{(eq,\infty)}, \quad (1)$$

где  $\mu_{MX}^{(s)}$  — химический потенциал молекул  $MX$  в твердой фазе,  $\mu_{MX}^{(eq,\infty)}$  — равновесный химический потенциал молекул  $MX$  в водном растворе, а локальное равновесие между молекулами и ионами в растворе,  $MX(a) = M^+(a) + X^-(a)$ , представляется как

$$\mu_{MX} = \mu_{M^+} + \mu_{X^-}, \quad (2)$$

где  $\mu_i$  обозначает химический потенциал компонент,  $i = M^+, X^-$ ,  $MX$ , в водном растворе. Для солей с очень низкой растворимостью (идеальные растворы) химический потенциал равен

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + kT \ln c_i, \quad (3)$$

где  $\mu_{i,0}$  и  $c_i$  — стандартный химический потенциал и концентрация частиц  $i$  в водном растворе, соответственно. Следовательно, условие равновесия (1) можно представить в виде

$$c_{MX}^{(eq,\infty)} = (1 - \alpha)C = K_s, \quad (4)$$

где

$$C = c_{MX} + \frac{1}{2}(c_{M^+} + c_{X^-})$$

— общая концентрация растворенного чистого электролита ( $c_{M^+} = c_{X^-}$ );  $\alpha$  — степень диссоциации растворенных молекул  $MX$ ;  $K_s$  — константа равновесия фаз, тогда как локальное равновесие между молекулами и ионами в растворе (в пространственной точке  $\mathbf{r}$ ) описывается соотношением

$$c_{MX}(\mathbf{r}) = K_I c_{M^+}(\mathbf{r}) c_{X^-}(\mathbf{r}) = K_I \alpha^2 C^2, \quad (5)$$

где

$$K_I = \exp \left[ \frac{\left( \mu_{M^+}^{(0)} + \mu_{X^-}^{(0)} - \mu_{MX}^{(0)} \right)}{kT} \right]$$

— константа ионной ассоциации, которую, в соответствии с уравнениями (4) и (5), можно связать с  $\alpha$  соотношением

$$K_I = \frac{(1 - \alpha)}{C \alpha^2}.$$

В случае  $\alpha \rightarrow 1$ , когда наибольшая часть растворенного вещества диссоциирует с образованием свободных ионов, электролит является сильным. Этот

случай соответствует исчезающим значениям константы равновесия фаз,  $K_s \rightarrow 0$ , и константы ионной ассоциации,  $K_I \rightarrow 0$ , в то время как их отношение сохраняет конечное значение, определяемое как произведение растворимости

$$K_c = \frac{K_s}{K_I}.$$

Поэтому насыщенный раствор (находящийся в равновесии с твердой фазой) описывается соотношением

$$c_{M^+}^{(eq,\infty)} c_{X^-}^{(eq,\infty)} = c^{*2} = K_c = K_I^{-1} c_{MX}^{(eq,\infty)}, \quad (6)$$

где  $c^* = K_c^{-1/2}$  — растворимость. В случае твердо-сферического выделения конечного радиуса  $R$  с незаряженной поверхностью условие равновесия на границе раздела описывается уравнением Гиббса-Кельвина

$$\begin{aligned} \mu_{MX}^{(eq,R)} &= \mu_{MX}^{(eq,\infty)} + \frac{2\gamma\Omega}{R} = \\ &= \mu_{MX}^{(0)} + kT \ln c_{MX}^{(eq,\infty)} + \frac{2\gamma\Omega}{R}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\Omega$  — объем молекулы  $MX$ , или

$$c_{MX}^{(eq,R)} = c_{MX}^{(eq,\infty)} \exp \left( \frac{2\gamma\Omega}{kTR} \right), \quad (8)$$

и, таким образом, из уравнений (5) и (6) следует

$$c_{M^+}(R) c_{X^-}(R) = K_I^{-1} c_{MX}^{(eq,R)} = c^{*2} \exp \left( \frac{2\gamma\Omega}{kTR} \right), \quad (9)$$

где  $c_{M^+}(R)$  и  $c_{X^-}(R)$  — концентрации растворенных ионов вблизи границы раздела фаз (т.е. на радиальном расстоянии от центра частицы  $r = R$ ).

Для частицы с зарядом на поверхности химический потенциал растворенных ионов на расстоянии  $r \rightarrow \infty$  от частицы принимает вид ([4, 5])

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + kT \ln c_i + q_i \Delta\phi(\infty), \quad (10)$$

где  $q_i = \pm ze$  — заряд ионов  $i = M^+, X^-$  в растворе (для  $\text{AgI}$ ,  $z = 1$ , как будет предполагаться в дальнейшем),

$$\Delta\phi(\infty) = \frac{Q}{\varepsilon R}$$

— разность электрических потенциалов между твердой фазой и жидкостью (на расстоянии  $r \rightarrow \infty$  от поверхности),  $Q$  — поверхностный заряд,  $\varepsilon \approx 80$  (при 298 К [11]) — диэлектрическая проницаемость жидкости.

Поверхностный заряд определяется через поверхностную концентрацию адсорбированных ПОИ ( $M^+$  и  $X^-$ ) как (см., например, [5])

$$Q = 4\pi R^2 \Gamma_{max} q_i \sum_{i=+,-} \theta_i, \quad (11)$$

где  $\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_{max}$  — степень покрытия поверхности адсорбированными ионами,  $\Gamma_i$  — поверхностная концентрация адсорбированных ионов (и  $\Gamma_{max}$  — ее значение при полном покрытии).

Степень покрытия поверхности адсорбированными ионами  $\theta_i$  можно рассчитать из условия равновесия между адсорбированными и растворенными ионами вблизи поверхности частицы,  $M^+(ad) = M^+(a)$  и  $X^-(ad) = X^-(a)$  (см., например, [2]), представленного в виде

$$\mu_i^{(ad)} = \mu_i(R), \quad (12)$$

где  $\mu_i^{(ad)}$  — химический потенциал адсорбированных ионов, рассчитываемый как (см., например, [5])

$$\mu_i^{(ad)} = \mu_i^{(ad,0)} + kT \ln \left[ \frac{\theta_i}{(1 - \theta_+ - \theta_-)} \right], \quad (13)$$

а  $\mu_i(R)$  — химический потенциал растворенных ионов вблизи поверхности частицы (радиуса  $R \gg 1$  нм, как предполагается ниже), рассчитываемый как

$$\mu_i(R) = \mu_i^{(0)} + kT \ln c_i(R). \quad (14)$$

При подстановке (13) и (14) в (12) условие равновесия на поверхности частицы принимает вид изотермы Ленгмюра

$$\frac{\theta_i}{(1 - \theta_+ - \theta_-)} = K_L^{(i)} c_i(R), \quad (15)$$

где

$$K_L^{(i)} = \exp \left( \left[ \frac{\mu_i^{(0)} - \mu_i^{(ad,0)}}{kT} \right] \right),$$

а при относительно небольшом покрытии поверхности,  $\theta_i \ll 1$  (что будет подтверждено дальнейшим анализом экспериментов, представленным в разд. 2.2), принимает вид закона Генри

$$\theta_i \approx K_L^{(i)} c_i(R). \quad (16)$$

При выводе уравнений (14)–(16) неявно предполагалось, что влияние электростатического потенциала на процессы адсорбции/десорбции пренебрежимо мало. Действительно, полагая, что поверхностные кинетические процессы происходят в пограничном

слое толщиной  $d$ , сравнимой со средним межмолекулярным расстоянием в жидкости,  $d \leq 1$  нм  $\ll R$  (на внешней поверхности которого,  $r \approx R + d \approx R$ , определяются граничные концентрации ионов  $c_i(R)$ ), падением электростатического потенциала в этом слое  $\Delta\phi_s$  можно пренебречь, если  $|ze\Delta\phi_s| \ll kT |\ln c_i(R)|$ . Учитывая, что  $c_i(R) \ll 1$ , это требование консервативно выполняется при условии  $\frac{4\pi|\sigma|ed}{\epsilon kT} \leq 1$ , или  $|\sigma| \leq \frac{\epsilon kT}{4\pi ed} \approx 20$  мкКл/см<sup>2</sup> (для  $z = 1$ ), что и будет предполагаться в дальнейшем.

Экранирование поверхностного заряда в (рассматриваемом) чистом электролите МХ осуществляется либо растворенными ионами  $M^+$ ,  $X^-$ , либо продуктами диссоциации молекул воды  $H^+$  и  $OH^-$ , при этом длина экранирования характеризуется радиусом Дебая,

$$R_D \approx \left( \frac{\epsilon kT}{4\pi \sum_i c_i e^2} \right)^{1/2}.$$

В случае AgI с  $K_c^{1/2} \approx 10^{-8}$  М (моль/дм<sup>3</sup>) экранирование заряда частиц осуществляется в основном ионами  $H^+$  и  $OH^-$  ( $K_c^{1/2} \approx 10^{-7}$  М), так как их концентрация на порядок превышает концентрацию ионов электролита. В этом случае  $R_D \approx 1$  мкм, и для коллоидных частиц радиусом  $R \ll R_D \approx 1$  мкм эффектом экранирования электростатического потенциала частицы можно с хорошей точностью пренебречь.

Как показано ниже, критический радиус ядра для сильных бинарных электролитов (с  $c_{Ag^+} = c_{I^-} = c_0$ ) равен

$$R^* = \frac{2\gamma\Omega}{kT \ln(S^2)} = \frac{\gamma\Omega}{kT \ln S},$$

где  $\Omega \approx 7 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup> — молекулярный объем AgI,  $\gamma \approx 0.1$  Дж/м<sup>2</sup> — поверхностное натяжение частиц [12],  $T \approx 300$  К — характерная температура эксперимента [10],  $S = c_0/c^*$  — степень пересыщения,  $c^*$  — растворимость (определяется уравнением (6)). Следовательно, для применимости классической теории нуклеации (см. ниже), предполагающей  $n^* = 4\pi R^{*3}/3\Omega \gg 1$ , или  $R^* \gg 0.25$  нм, где  $n^*$  — число молекул в критическом зародыше, следует рассматривать относительно малые значения степени пересыщения

$$\ln S \ll \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{\gamma\Omega^{2/3}}{kT} \approx 7,$$

или  $S \ll 10^3$ . Это позволяет пренебречь эффектом экранирования в широком диапазоне критических

размеров зародышей  $0.25 \text{ нм} \ll R^* \ll R_D \approx 1 \text{ мкм}$ , т.е.  $2 \cdot 10^{-3} \ll \ln S \ll 7$  или  $2 \cdot 10^{-3} \ll \delta \ll 10^3$  (где  $\delta \equiv S - 1$  — относительный коэффициент пересыщения), что хорошо соответствует экспериментальным условиям (см. [10]).

## 2. МАЛОРАСТВОРИМЫЕ СОЛИ

### 2.1. Ионный транспорт и заряд коллоидных частиц

В случае малорастворимых сильных электролитов с  $R \ll R_D$  уравнение диффузии для ионов, мигрирующих в неэранированном электростатическом потенциале  $\varphi(r) = Q/\varepsilon r$ , создаваемом сферической заряженной частицей радиуса  $R$  с поверхностным зарядом  $Q$ , в стационарном режиме принимает вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \left( \frac{\partial c_i}{\partial r} - \frac{q_i c_i}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \right) \approx 0, \quad (17)$$

где  $i = \pm$  обозначает соответственно положительные ( $M^+$ ) и отрицательные ( $X^-$ ) ионы (с зарядом  $q_{\pm} = \pm e$ ), с граничным условием вдали от частицы

$$c_i(\infty) = c_{0,i}, \quad (18)$$

и имеет решение [13]

$$\begin{aligned} c_i(r) &= c_{0,i} e^{-\frac{q_i \varphi(r)}{kT}} \left( 1 - \frac{\Phi_i}{4\pi D_i c_{0,i}} \int_r^\infty e^{\frac{q_i \varphi(x)}{kT}} x^{-2} dx \right) = \\ &= c_{0,i} e^{-\frac{q_i Q}{\varepsilon k T r}} - \frac{\Phi_i}{4\pi D_i} \frac{\varepsilon k T}{q_i Q} \left( 1 - e^{-\frac{q_i Q}{\varepsilon k T r}} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь поток ионов  $\Phi_i$  является первым интегралом уравнения (17), который рассчитывается как

$$\begin{aligned} \Phi_i &= -4\pi D_i \frac{q_i Q}{\varepsilon k T} \left( c_i(R) - c_{0,i} e^{-\frac{q_i Q}{\varepsilon k T R}} \right) \times \\ &\times \left( 1 - e^{-\frac{q_i Q}{\varepsilon k T R}} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (20)$$

Конгруэнтный рост частицы (с сохранением стехиометрии  $MX$ ) в стационарном режиме происходит при условии

$$\Phi_+ = \Phi_- = \Phi, \quad (21)$$

которое определяет скорость роста частиц,

$$\frac{4\pi R^2}{\Omega} \frac{dR}{dt} = \Phi. \quad (22)$$

В этом случае из уравнения (19) следует

$$c_+(R) = c_{0,+} e^{-\frac{eQ}{\varepsilon k T R}} - \Phi \frac{\left( 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon k T R}} \right)}{4\pi D_+ \frac{eQ}{\varepsilon k T}}, \quad (23)$$

$$c_-(R) = c_{0,-} e^{\frac{eQ}{\varepsilon k T R}} + \Phi \frac{\left( 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon k T R}} \right)}{4\pi D_- \frac{eQ}{\varepsilon k T}}, \quad (24)$$

где заряд частицы  $Q$  рассчитывается из уравнения (11) как

$$\begin{aligned} Q &= 4\pi R^2 \Gamma_{max} q_i \sum_{i=+,-} \theta_i = \\ &= 4\pi R^2 e \left[ c_+(R) \tilde{K}_L^{(+)} - c_-(R) \tilde{K}_L^{(-)} \right], \end{aligned} \quad (25)$$

$\theta_i$  определяется уравнением (16), и

$$\tilde{K}_L^{(\pm)} = K_L^{(\pm)} \Gamma_{max}.$$

При  $Q \rightarrow 0$  из уравнений (23) и (24) получается

$$c_{\pm}(R) \rightarrow c_{0,\pm} - \frac{\Phi}{4\pi D_{\pm} R}$$

или

$$\Phi \rightarrow 4\pi D_{\pm} R [c_{0,\pm} - c_{\pm}(R)].$$

В предположении, что в экспериментах по определению точки нулевого заряда (ТНЗ) кристаллов иодида серебра (см., например, [14], также обсуждается в [4]) коллоидные частицы, выпадающие из состаренных растворов, были относительно большими ( $R \gg 1 \text{ нм}$ ) и близки к равновесию с окружающим раствором и поэтому не росли (т.е.  $\Phi \rightarrow 0$ ), получаем

$$c_{\pm}(R) \rightarrow c_{0,\pm}.$$

Следовательно, ТНЗ можно оценить с помощью уравнения (25) как

$$Q_{pzc} = 4\pi R^2 e \left[ c_{0,+} \tilde{K}_L^{(+)} - c_{0,-} \tilde{K}_L^{(-)} \right] = 0. \quad (26)$$

Принимая во внимание, что ТНЗ измеряли в [14] при

$$c_{0,+} \equiv c_{pzc,+} \approx 10^{-5.2} \text{ моль/дм}^3,$$

$$c_{0,-} \equiv c_{pzc,-} \approx 10^{-10.6} \text{ моль/дм}^3,$$

получаем

$$\frac{\tilde{K}_L^{(+)}}{\tilde{K}_L^{(-)}} \approx 10^{-5.4} \ll 1,$$

и, таким образом, первым членом в правой части уравнения (25) можно с хорошей точностью пренебречь в случае, когда отношение  $c_-(R)/c_+(R)$  не очень мало (как это происходит в расчетах ниже), что приводит к

$$Q \approx -4\pi R^2 e c_-(R) \tilde{K}_L^{(-)}. \quad (27)$$

В свою очередь  $\tilde{K}_L^{(-)}$  можно оценить из измерений плотности поверхностного заряда на поверхности частиц иодида серебра в тех же экспериментах [14] при  $r\text{Ag} \approx r\text{I} \approx 8$  (т.е.  $c_{0,+} \approx c_{0,-} \approx c_0 \approx 10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>) в растворе с высокой концентрацией индифферентного электролита, равной 1М (моль/дм<sup>3</sup>), что обеспечивает малую длину экранирования (толщину двойного электрического слоя) по сравнению с радиусом частицы,  $R_D \sim 1 \text{ нм} \ll R$ , и, таким образом, позволяет пренебречь электростатическим потенциалом в уравнении диффузии (17) с хорошей точностью (см. разд. 3 ниже). В этом случае

$$c_{\pm}(R) = c_0 - \frac{\Phi}{4\pi D_{\pm}}$$

(см. уравнение (65) ниже), которое для стабилизированных частиц в состаренном растворе ( $c \rightarrow 0$ ) принимает вид  $c_{-}(R) \approx c_0$ . В этих экспериментах плотность поверхностного заряда составила  $\sigma \approx 3 \text{ мкКл/см}^2$  (см. рис. 7.15 в [4]), что позволяет по формуле (27) оценить

$$\tilde{K}_L^{(-)} \approx -\frac{\sigma}{ec_0} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

В типичных условиях экспериментов по зародышеобразованию в чистых электролитах,  $c_{M+} = c_{X-} = c_0$  (см., например, [10, 15]), граничное условие (18) следует упростить до  $c_{0,i} = c_0$  с такой же заменой во всех последующих уравнениях.

### 2.2. Диффузионно-управляемый режим

В приближении диффузионно-управляемой кинетики, которое обычно принимают для роста кристаллов из раствора [16] (см. также обсуждение в [2]), на поверхности частицы ( $r = R$ ) поддерживается локальное равновесие,

$$\mu_{MX}(R) = \mu_{MX}^{(eq,R)}, \tag{28}$$

что, принимая во внимание уравнение (7), приводит к соотношению

$$c_{+}(R)c_{-}(R) = c^{*2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTR}}. \tag{29}$$

Вблизи критического размера  $R \approx R^*$ , где частицы близки к равновесию с водным раствором, потоки близки к нулю,

$$\Phi_{+} = \Phi_{-} = \Phi \approx 0. \tag{30}$$

Подставив уравнения (23) и (24) (с  $c_{0,-} = c_{0,+} = c_0$ ) в (29) и пренебрегая малыми членами  $\propto \Phi^2$ , получаем

$$\begin{aligned} \Phi = & -4\pi c_0 \frac{eQ}{\varepsilon kT} \times \\ & \times \frac{D_- D_+}{D_- \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right] - D_+ \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right]} \times \\ & \times \left[ 1 - S^{-2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTR}} \right] = \\ & = \Phi_c - \Phi_e, \tag{31} \end{aligned}$$

где  $S = c_0/c^*$  — степень пересыщения,  $\Phi_c$  — поток захвата (или конденсации) ионов, а  $\Phi_e$  — поток эмиссии (или испарения) ионов.

При подстановке уравнений (24) и (31) в (27) получается уравнение для заряда частицы

$$\begin{aligned} Q(R) \approx & -4\pi R^2 e \tilde{K}_L^{(-)} c_0 \left\{ e^{\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} - \right. \\ & \left. - \frac{D_+ \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right]}{D_- \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right] - D_+ \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right]} \times \right. \\ & \left. \times \left[ 1 - S^{-2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTR}} \right] \right\}, \tag{32} \end{aligned}$$

решение которого необходимо подставить в (31), чтобы найти  $\Phi$ .

Следует отметить, что ненулевой заряд  $Q(R)$  изменит свободную энергию образования частиц,

$$\Delta G_0(R) = \frac{4\pi}{3} R^3 \left( \mu_{MX}^{(s)} - \mu_{MX} \right) + 4\pi\gamma R^2 + \frac{Q^2}{2\varepsilon R},$$

и, таким образом, изменит условие равновесия Гиббса–Кельвина (7), которое выводится из условия экстремума

$$\frac{d\Delta G_0(R)}{dR} = 0,$$

с учетом

$$MX^{(s)} = \mu_{MX}^{(eq,\infty)}.$$

Однако этим изменением можно с хорошей точностью пренебречь вблизи критической точки  $R \approx R^*$ , принимая во внимание относительно малый вклад в свободную энергию электростатической энергии заряженного критического зародыша по сравнению с его поверхностной энергией,

$$\frac{Q^{*2}}{2\varepsilon R^*} \ll 4\pi\gamma R^{*2},$$

для рассчитанных ниже в разд. 2.3 значений  $Q^*$  в рассматриваемом диапазоне критического радиуса  $0.25 \text{ нм} \ll R^* \ll 1 \text{ мкм}$ .

### 2.3. Скорость зарождения

Согласно классической теории нуклеации [6, 7], адаптированной к рассматриваемому случаю сильных электролитов, скорость зарождения рассчитывается как

$$\dot{N} \approx \left( \int_0^\infty \frac{dn}{\omega \rho_0(n)} \right)^{-1} \approx \omega^* \rho_0(n^*) Z, \quad (33)$$

где  $\rho_0(n)$  – равновесная функция распределения зародышей ( $n$ -меров, состоящих из  $n$  молекул MX) с радиусами  $R_n = (3\Omega n/4\pi)^{1/3}$  по размерам;  $n^*$  – число молекул MX (мономеров) в критическом зародыше;  $\omega^*$  – скорость присоединения ионов ( $M^+$  и  $X^-$ ) из водного раствора (метастабильной фазы) к критическому зародышу радиуса  $R^* = R(n^*)$ ;  $Z$  – неравновесный фактор Зельдовича [8]. В этой теории зародышеобразование описывается перемещением частиц в фазовом пространстве размеров  $n$ , при этом скорость зародышеобразования рассчитывается как стационарный поток частиц между соседними размерными классами. В текущей задаче стационарный поток  $\Phi_n$  зародышей между соседними размерными классами  $n$  и  $n - 1$  может быть представлен как

$$\Phi_n = \Phi_n^{(c)} - \Phi_n^{(e)} = \omega_{n-1} \rho(n-1) - \omega'_n s_n \rho(n), \quad (34)$$

где  $\Phi_n^{(c)}$  – (конгруэнтный) поток ионов каждого типа (положительных или отрицательных), конденсирующихся на частицах размером  $n - 1$  с концентрацией зародышей  $\rho(n - 1)$ , а  $\Phi_n^{(e)}$  – эмиссионный поток ионов от зародышей размером  $n$  с концентрацией  $\rho(n)$ . В соответствии с определением потоков конденсации и эмиссии в уравнении (31), скорость захвата (конденсации) ионов  $n$ -мером рассчитывается как

$$\omega_n = -4\pi c_0 \frac{eQ}{\varepsilon kT} \times \frac{D_- D_+}{D_- \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right] - D_+ \left[ 1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} \right]}, \quad (35)$$

а скорость эмиссии (испарения) ионов  $n$ -мером как

$$\omega'_n = \omega_n S^{-2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTRn}}. \quad (36)$$

Следовательно, равновесная функция распределения по размерам  $\rho_0(n)$ , соответствующая условию  $\Phi_n = 0$  при всех  $n$ , подчиняется условию равновесия

$$\omega_{n-1} \rho_0(n-1) - \omega'_n \rho_0(n) = 0. \quad (37)$$

Для самосогласованности приведенных выше выражений для  $\omega_n$  и  $\omega'_n$ , полученных в диффузионном (континуальном) приближении для больших ядер,  $n \gg 1$ , можно пренебречь различием скоростей конденсации на ядрах соседних (дискретных) классов,  $\omega_n \approx \omega_{n-1}$ , что приводит к рекуррентному соотношению

$$\frac{\rho_0(n-1)}{\rho_0(n)} \approx \frac{\omega'_n}{\omega_n} = S^{-2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTRn}}, \quad (38)$$

которое согласуется с условием равновесия Гиббса–Кельвина (7). Оно соответствует термодинамическому равновесию на границе раздела и поэтому не зависит от кинетического механизма массопереноса между двумя фазами (осуществляемого либо за счет переноса молекул MX, либо за счет конгруэнтного переноса ионов  $M^+$  и  $X^-$ ).

Это соотношение можно использовать для нахождения  $\rho_0(n)$  (см., например, [17]),

$$\begin{aligned} \frac{\rho_0(1)}{\rho_0(n)} &= \frac{\rho_0(1)}{\rho_0(2)} \frac{\rho_0(2)}{\rho_0(3)} \dots \frac{\rho_0(n-1)}{\rho_0(n)} \approx \\ &\approx \frac{1}{S^{2(n-1)}} \exp \left[ \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{2\gamma\Omega^{2/3}}{kT} \sum_{i=2}^n i^{-1/3} \right] \approx \\ &\approx \frac{1}{S^{2(n-1)}} \exp \left[ \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{2\gamma\Omega^{2/3}}{kT} \int_0^n i^{-1/3} di \right], \quad (39) \end{aligned}$$

где  $\rho_0(1)$  – количество мономеров (молекул MX) в растворе, которое, в соответствии с уравнением (5), равно  $c_{MX} = K_I c_0^2$ . Это приводит к соотношению

$$\begin{aligned} \rho_0(n) &= K_I c_0^2 S^{2(n-1)} \exp \left[ -\frac{3\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{4\pi}{3\Omega} \right)^{1/3} n^{2/3} \right] = \\ &= K_I c_0^2 \exp \left[ -\frac{3\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{4\pi}{3\Omega} \right)^{1/3} n^{2/3} + 2(n-1) \ln S \right], \quad (40) \end{aligned}$$

которое в рассматриваемом пределе  $n \gg 1$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho_0(n) &\approx K_I c_0^2 \exp \left[ -\frac{3\gamma\Omega}{kT} \left( \frac{4\pi}{3\Omega} \right)^{1/3} n^{2/3} + 2n \ln S \right] = \\ &= K_I c_0^2 \exp \left( -\frac{\Delta G_0(n)}{kT} \right), \quad (41) \end{aligned}$$

где

$$\Delta G_0(n) = 3\gamma\Omega \left( \frac{4\pi}{3\Omega} \right)^{1/3} n^{2/3} - 2kTn \ln S, \quad (42)$$

что совпадает со свободной энергией образования кластера (без учета поверхностного заряда, в соот-

ветствии с предположением о несущественном вкладе электростатической энергии в  $\Delta G_0(n)$ , приведенном выше в разд. 2.2 и подтвержденным численной оценкой ниже).

Небольшое расхождение между показателями экспоненты в уравнениях (40) и (41),  $n \leftrightarrow n - 1$ , возникло из-за упрощений при выводе уравнения (40), связанных с неприменимостью уравнения (39) для малых  $n$ . Однако в критической точке эта поправка имеет относительную погрешность

$$\frac{2kT \ln S}{\Delta G_0(n^*)} = \frac{2}{n^*} \ll 1,$$

и поэтому ею можно с хорошей точностью пренебречь, в соответствии с более точным термодинамическим рассмотрением (см. [18]).

Критическое значение  $n^*$  вычисляется из условия экстремума

$$\left(\frac{d\rho_0(n)}{dn}\right)_{n=n^*} = -\rho_0(n^*) \frac{1}{kT} \left(\frac{d\Delta G_0(n)}{dn}\right)_{n=n^*} = 0,$$

как

$$n^* = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{kT \ln S}\right)^3 \Omega^2, \quad (43)$$

или

$$R^* = \frac{\gamma\Omega}{kT \ln S}, \quad (44)$$

и, таким образом,

$$\Delta G_0^* \equiv \Delta G_0(n^*) = \frac{4\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^2 \ln^2 S}, \quad (45)$$

что приводит к соотношению

$$\rho_0(n^*) \approx K_I c_0^2 \exp\left[-\frac{4\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S}\right]. \quad (46)$$

Неравновесный фактор Зельдовича  $Z$  вычисляется в приближении Фоккера-Планка седловым методом путем разложения показателя  $\Delta G_0(n)$  под интегралом в окрестности резкого максимума при  $n = n^*$  и пренебрегая гораздо более медленной зависимостью предэкспоненциального множителя от  $n$  (см. [8]),

$$Z = \left[-\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{d^2\Delta G_0(n)}{dn^2}\right)_{n=n^*}\right]^{1/2} = \frac{(kT)^{3/2} \ln^2 S}{2\pi\gamma^{3/2}\Omega}. \quad (47)$$

Скорость конденсации в критической точке выводится из уравнения (35) как

$$\omega^* = -4\pi c_0 \frac{eQ^*}{\varepsilon kT} \times$$

$$\times \frac{D_- D_+}{D_- \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right] - D_+ \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right]}, \quad (48)$$

где  $Q^*$  является решением уравнения (32) при  $R = R^*$ , которое с учетом соотношения

$$S^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR^*}\right) - 1 = 0$$

(см. (44)), принимает вид

$$-\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*} = \lambda R^* \exp\left(\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}\right), \quad (49)$$

где

$$\lambda = 4\pi \frac{e^2 \tilde{K}_L^{(-)}}{\varepsilon kT} c_0 \approx 2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

В области применимости теории нуклеации  $0.25 \text{ нм} \ll R^* \ll 1 \text{ мкм}$  (см. разд. 1) решение уравнения (49) для заряда  $Q^*$  является отрицательной величиной, изменяющейся в пределах  $1 \ll |Q^*/e| \ll 6.5 \cdot 10^3$ , рис. 1, при этом поверхностная плотность заряда изменяется в пределах  $1 \text{ мкКл/см}^2 \gg |\sigma^*| \gg 8.2 \cdot 10^{-3} \text{ мкКл/см}^2$ , рис. 2.

Следует обратить внимание, что эти значения соответствуют относительно небольшим покрытиям,  $\theta_+ \ll \theta_- \ll 1$ , как предполагалось в уравнении (16), и относительно малой электростатической энергии критического зародыша

$$\frac{Q^{*2}}{2\varepsilon R^*} \ll 4\pi\gamma R^{*2},$$

как предполагалось в разд. 2.2.

В итоге окончательное выражение для скорости нуклеации принимает вид

$$\begin{aligned} \dot{N} = & -2 \frac{(kT)^{1/2}}{\gamma^{3/2}\Omega} K_I c_0^3 \frac{eQ^*}{\varepsilon} \ln^2 S \times \\ & \times \frac{D_- D_+}{D_- \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right] - D_+ \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right]} \times \\ & \times \exp\left[-\frac{4\pi\gamma^3\Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S}\right], \quad (50) \end{aligned}$$

которое можно использовать для анализа экспериментальных наблюдений.

#### 2.4. Сравнение с предшествующими моделями

Для облегчения сравнения с выражениями из литературы, полученными без учета заряда частиц, сначала рассмотрим предел  $\left|\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}\right| \ll 1$ , в котором уравнение (50) преобразуется к виду

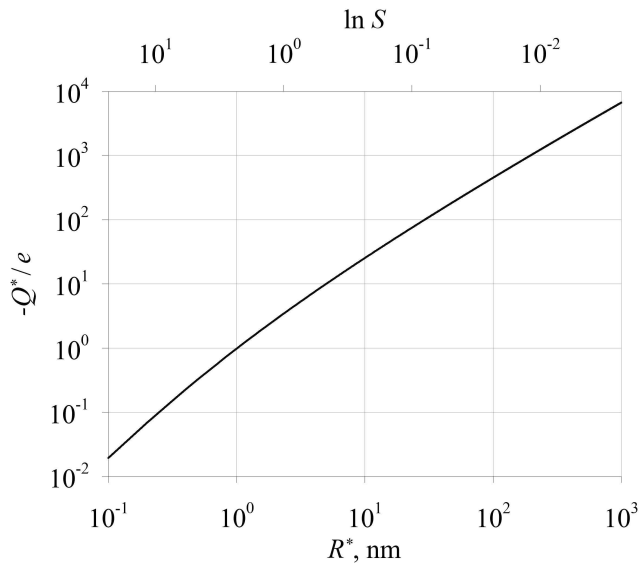


Рис. 1. Зависимость поверхностного заряда  $Q^*$  от радиуса критического зародыша  $R^*$ , рассчитанная по формуле (49)

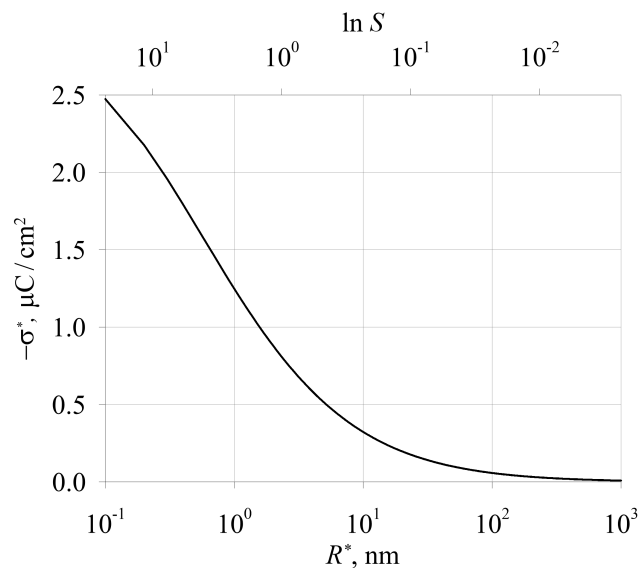


Рис. 2. Зависимость плотности поверхностного заряда  $\sigma^* = Q^*/4\pi R^{*2}$  от радиуса критического зародыша  $R^*$ , рассчитанная по формуле (49)

$$\dot{N} \approx 2 \left( \frac{kT}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{D_- D_+}{D_- + D_+} K_I c_0^3 \ln S \times \exp \left[ - \frac{4\pi\gamma^3 \Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S} \right], \quad (51)$$

имеющее кубическую зависимость от концентрации ионов  $K_I c_0^3$ , отличную от  $c_0^{7/3} v^{1/3}$  в [10, 15] и от  $c_0 v^{-1}$  в [19], где  $v \approx 10^{-28} - 10^{-29} \text{ м}^3$  — объем молекулы растворителя,  $c_0 \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$  для AgI. Измеренные

значения  $K_I$  для большинства малорастворимых солей находятся в диапазоне  $10^3 - 10^5 \text{ М}^{-1}$  (например,  $\approx 10^5 \text{ М}^{-1}$  для AgBr,  $\approx 10^3 \text{ М}^{-1}$  для AgCl и BaSO<sub>4</sub> [20] (см. также [21]),  $\approx 10^4 \text{ М}^{-1}$  для AgI [22]). Это приводит к занижению скорости нуклеации примерно в  $10^1 - 10^2$  раз в модели [10, 15] и завышению примерно в  $10^{11}$  раз в модели [19].

Однако в области применимости теории нуклеации,  $0.25 \text{ нм} \ll R^* \ll 1 \text{ мкм}$ , влиянием заряда критического зародыша  $Q^*$  на скорость зародышеобразования пренебрегать нельзя. Действительно, в соответствии с приведенной выше оценкой (49), параметр

$$\beta = \exp(-\alpha) = \exp \left( \frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*} \right)$$

изменяется в пределах  $2 \cdot 10^{-2} \leq \beta \leq 2 \cdot 10^{-1}$  при  $2 \cdot 10^{-3} \ll \ln S \ll 7$ , как видно из рис. 3, и, таким образом, первым членом в знаменателе уравнения (50) можно с хорошей точностью пренебречь, что приводит к выражению

$$\dot{N} \approx \beta 2 \left( \frac{kT}{\gamma} \right)^{1/2} D_- K_I c_0^3 \ln S \times \exp \left[ - \frac{4\pi\gamma^3 \Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S} \right]. \quad (52)$$

Поэтому множитель  $\beta$ , связанный с зарядом зародыша, практически компенсирует расхождение между предэкспоненциальными множителями в уравнении (52) и в модели [10, 15], в связи с чем можно ожидать хорошее согласие между предсказаниями новой модели и измерениями (рассмотренными в [10]). С другой стороны, расхождение с предсказаниями [19] еще больше возрастет, если учесть влияние заряда зародыша.

Применительно к водному раствору BaSO<sub>4</sub> ( $c_0 \approx 10^{-5} \text{ М} \approx 6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ ) при степени пересыщения  $S = (1-4) \cdot 10^3$ , т.е.  $c^* \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$ , в экспериментах [23, 24], рассматриваемых в [19], влияние заряда становится малым,  $\beta \approx 1$ . Однако классическая теория нуклеации в данном случае неприменима, так как  $R^* \approx 0.2 \text{ нм}$  и  $n^* \leq 1$ , т.е. не выполняется ключевое требование теории  $n^* \gg 1$ , а значит, анализ [19] становится неприменимым. Та же проблема возникает и в других коллоидных системах (с критическим размером в несколько ангстрем), рассматриваемых в [3]. Поскольку в этих системах критический зародыш состоит всего из нескольких молекул, проблему следует рассматривать микроскопически, т.е. в атомистическом подходе (обзор которого содержится, например, в [25]).



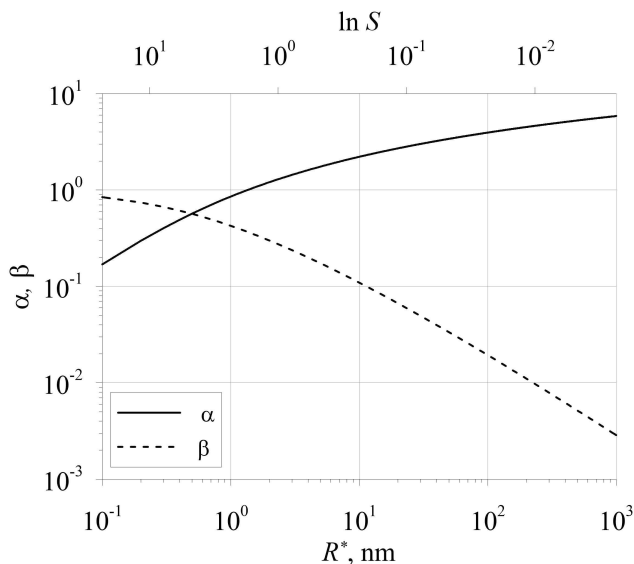


Рис. 3. Зависимости параметров  $\alpha = -\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}$  и  $\beta = e^{-\alpha} = e^{\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}}$  от критического радиуса  $R^*$ , рассчитанные по формуле (49)

### 2.5. Режим, контролируемый поверхностной реакцией

В рассмотренном выше диффузионно-управляемом режиме предполагалось локальное равновесие на поверхности частицы, характеризующееся равновесным значением химического потенциала молекул MX вблизи поверхности частицы,  $\mu_{MX}(R) = \mu_{MX}^{(eq)}$  (см. уравнение (28)).

В более общем подходе локальное равновесие на поверхности частицы не предполагается, поэтому необходимо учитывать конечную скорость поверхностной реакции (см. [10]). В соответствии с общими принципами необратимой термодинамики, при малом отклонении от состояния равновесия на поверхности частицы, характеризуемом величиной

$$\Delta\mu_{MX} = \mu_{MX}(R) - \mu_{MX}^{(eq)} \ll \mu_{MX}^{(eq)},$$

в пограничном слое жидкости вблизи межфазной границы возникает поток массы, пропорциональный этому отклонению,

$$\begin{aligned} \Phi &= 4\pi R^2 k_r \frac{\Delta\mu_{MX}}{kT} = 4\pi R^2 k_r \ln \frac{c_{MX}(R)}{c_{MX}^{(eq,R)}} \approx \\ &\approx 4\pi R^2 k_r \frac{c_{MX}(R) - c_{MX}^{(eq,R)}}{c_{MX}^{(eq,R)}}, \end{aligned} \quad (53)$$

где  $k_r$  — кинетическая константа, или константа поверхностной реакции. Несмотря на то, что уравнение (53) выражается через химический потенциал

молекул MX, кинетический механизм массопереноса между двумя фазами реализуется конгруэнтным переносом ионов  $M^+$  и  $X^-$  (см. комментарии к уравнению (38)).

В этой ситуации диффузионный поток к частице можно рассчитать из уравнений массопереноса, представленных в разд. 2.1, но с новым граничным условием

$$c_+(R)c_-(R) = K_I^{-1} c_{MX}(R), \quad (54)$$

где, в отличие от уравнения (29), граничная концентрация молекул MX,  $c_{MX}(R)$ , не считается равновесной,  $\mu_{MX}(R) \neq \mu_{MX}^{(eq)}$ . Это граничное условие приводит к модифицированному выражению для конгруэнтных потоков ионов вместо уравнения (31),

$$\begin{aligned} \Phi_+ = \Phi_- = \Phi &\approx -4\pi R c_0 \frac{eQ}{\varepsilon kTR} \times \\ &\times \frac{D_- D_+}{D_- \left[1 - e^{\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right] - D_+ \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right]} \times \\ &\times \left[1 - \frac{1}{K_I c_0^2} c_{MX}(R)\right], \end{aligned} \quad (55)$$

которые должны сшиваться с кинетическим потоком на границе раздела, представленным в уравнении (53),

$$\begin{aligned} \Phi &= A \left[1 - \frac{1}{K_I c_0^2} c_{MX}(R)\right] = \\ &= 4\pi R^2 k_r \left[\frac{c_{MX}(R) - c_{MX}^{(eq)}}{c_{MX}^{(eq)}}\right], \end{aligned} \quad (56)$$

где

$$\begin{aligned} A &= -4\pi R c_0 \frac{eQ}{\varepsilon kTR} \times \\ &\times \frac{D_- D_+}{D_- \left[1 - e^{\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right] - D_+ \left[1 - e^{-\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right]}, \end{aligned}$$

и

$$c_{MX}^{(eq,R)} = K_I c^{*2} e^{\frac{2\gamma\Omega}{kTR}}.$$

Решением уравнения (56) является

$$c_{MX}(R) = c_{MX}^{(eq,R)} \frac{A + 4\pi R^2 k_r}{\left[4\pi R^2 k_r + AS^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right)\right]}, \quad (57)$$

которое после подстановки в уравнение (53) приводит к соотношению

$$\Phi = 4\pi R^2 k_r A \frac{1 - S^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right)}{4\pi R^2 k_r + AS^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right)}. \quad (58)$$

В пределе

$$\frac{4\pi R^2 k_r}{A} \rightarrow \infty,$$

соответствующем диффузионно-управляемому режиму, уравнение (58) корректно сводится к уравнению (31), а в противоположном пределе режима, контролируемого поверхностной реакцией,

$$\frac{4\pi R^2 k_r}{A} \rightarrow 0,$$

принимает вид

$$\Phi \approx 4\pi R^2 k_r \left[ S^2 \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right) - 1 \right]. \quad (59)$$

Поверхностный заряд частицы в этом режиме рассчитывается путем подстановки (59) в (27),

$$Q \approx -4\pi R^2 e c_- (R) \tilde{K}_L^{(-)} = -4\pi R^2 e \tilde{K}_L^{(-)} \times \left\{ c_0 e^{\frac{eQ}{\varepsilon kTR}} + k_r \left[ S^2 \exp\left(-\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right) - 1 \right] \times \frac{\left(1 - e^{\frac{eQ}{\varepsilon kTR}}\right)}{4\pi D_- \frac{eQ}{\varepsilon kT}} \right\}, \quad (60)$$

что для критического радиуса  $R = R^*$ , подчиняющегося соотношению

$$S^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR^*}\right) - 1 = 0,$$

дает

$$Q^* = -4\pi R^{*2} e \tilde{K}_L^{(-)} c_0 \exp\left(\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}\right), \quad (61)$$

что совпадает с уравнением (49), полученным для диффузионно-управляемого режима, и, таким образом, описывается зависимостью  $Q^*(R^*)$ , представленной на рис. 1. Однако, в отличие от диффузионно-управляемого режима, поверхностный заряд не влияет на скорость нуклеации (в принятом приближении относительно низкой плотности поверхностного заряда  $|\sigma| \leq 20$  мкКл/см<sup>2</sup>, см. комментарии к уравнению (16), которое заведомо выполняется для критического зародыша, см. рис. 2).

Действительно, поскольку скорость конденсации для критического зародыша, полученная из уравнения (59), равна

$$\omega^* = 4\pi \left(\frac{\gamma\Omega}{kT \ln S}\right)^2 k_r, \quad (62)$$

скорость зародышеобразования в режиме, контролируемом поверхностной реакцией, принимает вид

$$\dot{N} \approx 2k_r \left(\frac{\gamma}{kT}\right)^{1/2} K_I c_0^2 \Omega \exp\left[-\frac{4\pi\gamma^3 \Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S}\right]. \quad (63)$$

Поскольку в режиме, контролируемом поверхностной реакцией, скорость зародышеобразования не зависит от поверхностного заряда, уравнение (63) оказывается применимым во всем диапазоне длин экранирования и, таким образом, не зависит от растворимости сильных электролитов (т.е. применимо как для малорастворимых, так и для хорошо растворимых солей).

### 3. ХОРОШО РАСТВОРИМЫЕ СОЛИ

В пределе хорошо растворимых коллоидов с  $c^* \geq 1$  М, например, KCl, NaCl, KNO<sub>3</sub>, длина экранирования (толщина двойного электрического слоя) оценивается как  $R_D \sim 0.25$  нм и оказывается малой по сравнению с радиусом зародыша,  $R \gg 0.25$  нм (см. разд. 1), т.е.  $R_D \ll R$ . В этом случае электростатическим потенциалом в уравнении диффузии (17) с хорошей точностью можно пренебречь, так что его решение (20) значительно упрощается и приводит к выражению

$$\Phi_i = -4\pi D_i R [c_i(R) - c_0]. \quad (64)$$

При условии (21) конгруэнтного роста частиц (с сохранением стехиометрии MX) в стационарном режиме, граничные концентрации рассчитываются как

$$c_{\pm}(R) = c_0 - \frac{\Phi}{4\pi D_{\pm} R}. \quad (65)$$

Подставляя эти значения в граничное условие (29) и пренебрегая в окрестности критического радиуса  $R \approx R^*$  членами второго порядка малости по  $\Phi$ , вместо (31) получаем

$$\Phi \approx 4\pi R c_0 \frac{D_- D_+}{D_+ + D_-} \left[ 1 - S^{-2} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{kTR}\right) \right]. \quad (66)$$

Таким образом, все результаты разд. 2 для диффузионно-управляемого режима могут быть воспроизведены формальной заменой  $Q = 0$ , что приводит к уравнению, эквивалентному (51) (полученному в пределе  $\left|\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}\right| \ll 1$ ),

$$\dot{N} \approx 2 \left(\frac{kT}{\gamma}\right)^{1/2} \frac{D_- D_+}{D_- + D_+} K_I c_0^3 \ln S \exp\left[-\frac{4\pi\gamma^3 \Omega^2}{3(kT)^3 \ln^2 S}\right]. \quad (67)$$

Основное расхождение с предшествующими моделями в этом случае связано со значением предэкспоненциального множителя, как обсуждалось выше в разд. 2.4.

Для хорошо растворимых коллоидов существует только первое ограничение теории зародышеобразования,  $n^* \gg 1$ , что приводит к ограничению для степени пересыщения,  $S \ll 10^3$ . Однако при более высоких степенях пересыщения критический зародыш состоит из нескольких молекул и, следовательно, должен рассматриваться в рамках атомистического подхода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критически анализируется и развивается теория нуклеации ионных солей-сильных электролитов из водных растворов. Показано, что для применимости классической теории нуклеации (предполагающей для размера критического зародыша  $n^*$  соотношение

$$n^* = \frac{4\pi R^{*3}}{3\Omega} \gg 1,$$

или  $R^* \gg 0.25$  нм) можно рассматривать только относительно небольшие степени пересыщения,  $S \ll 10^3$ .

В случае малорастворимых солей с относительно большой длиной экранирования  $R_D \gg R^*$  (где  $R_D \approx 1$  мкм для AgI) классическая теория нуклеации должна быть модифицирована с учетом влияния заряда критического зародыша  $Q^*$  на скорость зародышеобразования. Для диффузионно-управляемого режима роста частиц показано, что в области применимости модели  $0.25$  нм  $\ll R^* \ll R_D \approx 1$  мкм (или  $2 \cdot 10^{-3} \ll \delta \ll 10^3$ , где  $\delta = S - 1$  — относительный коэффициент пересыщения), дополнительный экспоненциальный множитель

$$\beta = \exp\left(\frac{eQ^*}{\varepsilon kTR^*}\right),$$

не учитываемый в более ранних моделях и плавно изменяющийся с  $\delta$  в диапазоне  $2 \cdot 10^{-2} \leq \beta \leq 2 \cdot 10^{-1}$ , заметно снижает скорость нуклеации.

Сравнение с более ранними исследованиями показывает, что основное расхождение с моделью [19] связано с предэкспоненциальным множителем, который приводит к дополнительному завышению скорости нуклеации в [19] примерно в  $10^{11}$  раз. В модели [10, 15], напротив, предэкспоненциальный множитель занижен примерно в  $10^1$ – $10^2$  раз, что, однако, хорошо компенсируется экспоненциальным множителем  $\beta$  (не учитываемым в [10, 15]). По этой

причине можно ожидать хорошего согласия между предсказаниями новой модели и измерениями (анализируемыми в [10]).

Модель может быть расширена для рассмотрения более общего случая конечной скорости поверхностной реакции. В частности, показано, что в предельном случае роста частиц, контролируемом поверхностной реакцией, заряд поверхности не влияет на скорость зародышеобразования.

Аналогичный вывод сделан для хорошо растворимых солей, для которых характерна относительно небольшая длина экранирования  $R_D \sim 0.25$  нм  $\ll R^*$ . При этом основное расхождение с более ранними моделями связано со значением предэкспоненциального фактора в выражении для скорости зародышеобразования, которое может достигать нескольких порядков величины.

**Благодарности.** Автор благодарит В.И. Тарасова (ИБРАЭ РАН) за критическое прочтение рукописи, ценные замечания и помощь в численных расчетах (рис. 1–3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Doremus, J. of Physical Chemistry **62**, 1068 (1958).
2. P.-P. Chiang, M. D. Donohue, J. of Colloid and Interface Science **122**, 230 (1988).
3. P.-P. Chiang, M. D. Donohue, J. L. Katz, J. of Colloid and Interface Science **122**, 251 (1988).
4. R. J. Hunter, *Introduction to modern colloid science* Oxford University Press (1993).
5. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. II: *Solid-Liquid Interfaces*, Academic Press (1995).
6. M. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. **119**, 253 (1926).
7. R. Becker and W. Doering, Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
8. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ **12**, 525 (1942).
9. T.P. Melia, J. of Applied Chemistry **15**, 345 (1965).
10. A. Mersmann, M. Kind, Chemical Engineering and Technology **11**, 264 (1988).
11. A. W. Adamson, *Textbook of Physical Chemistry* Academic Press (1973).
12. G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, C. B. Allen, J. R. Downey Jr., and S. K. Singer, J. of Physical and Chemical Reference Data **6**, 409 (1977).

13. P. Arendt and Kallmann, H., *Z. fur Physik*, **35**, 421 (1926).
14. J. Tb. G. Overbeek, in: *Colloid Science*, Vol. I, ed. by H. R. Kruyt, p.162, Elsevier, Amsterdam (1952).
15. M. Kind and A. Mersmann, *Chemie Ingenieur Technik* **55**, 720 (1983).
16. A. A. Chernov, *Soviet Physics Uspekhi* **4**, 116 (1961).
17. S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behaviour*, New York (1977).
18. M. S. Veshchunov, *J. of Nuclear Materials* **571**, 154021 (2022).
19. D. Kashchiev and G. M. Van Rosmalen, *Crystal Research and Technology: J. of Experimental and Industrial Crystallography* **38**, 555 (2003).
20. L.G. Sillen and A.E. Martell, *Soil Science* **100**, 74 (1964).
21. A. E. Nielsen, *Pure and Applied Chemistry* **53**, 2025 (1981).
22. J.H. Jonte and D.S. Martin, *Journal of the American Chemical Society* **74**, 2052 (1952).
23. A. E. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* **15**, 441 (1961).
24. A. E. Nielsen, *Kristall Technik* **4**, 17 (1969).
25. G. C. Sosso, J. Chen, S. J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides, *Chem. Rev.* **116**, 7078 (2016).