

ЭВОЛЮЦИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Е.В. Лесников, Д.М. Балаханов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская область

lesnikov@vniiftri.ru

Описаны основные теоретические методы анализа процессов зародышеобразования частиц – нуклеации и их пространственно-временные преобразования, что обеспечивает устойчивость гетерогенных систем. Это связано с определением возможностей средств измерения дисперсных характеристик аэрозолей и взвесей.

The main theoretical methods for the analysis of the processes of nucleation of nuclei - nucleation and their space-time transformations are described, which ensures the stability of heterogeneous systems. This is connected with the determination of the capabilities of means for measuring disperse characteristics of aerosols and suspensions.

Ключевые слова: аэрозоли, нуклеация, агрегация, термодинамика, гомогенность, кинетическая теория.

Key words: aerosols, nucleation.

Нуклеация в хронологическом порядке является исходным процессом и рассматривается в данной работе.

Нуклеация или процесс зарождения частиц сопровождается фазовые переходы первого рода. Они происходят в исходной метастабильной фазе в результате флуктуационных процессов и роста зародышей новой фазы [1,2,3,4]. Механизмы нуклеации частиц в аэрозолях и жидких средах, вообще говоря, различны, хотя имеют и общие черты. Рассмотрим основные механизмы нуклеации в аэрозолях. Аэрозоли делятся на два класса: первичные аэрозоли и вторичные аэрозоли, в соответствии с механизмами их возникновения. Первичные частицы аэрозоля могут быть результатом, например, процессов фрагментации или сгорания и появляются в газе-носителе как уже хорошо сформировавшиеся объекты. Конечно, их форма может измениться из-за ряда физико-химических процессов, таких как увлажнение газ-частица, химическая реакции, коагуляция и т.д.

Дальнейшая эволюция этих систем приводит к агрегации и (или) коагуляции. Если воспользоваться определениями понятий «агрегации» и «коагуляции», то

агрегация – процесс объединения элементов в одну систему, при этом элемент это составляющая часть чего-либо, а система это множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, образуя определенное единство;

коагуляция – объединение мелких диспергированных частиц в большие по размеру агрегаты.

Исходя из этих определений, коагуляция это частный случай процесса агрегации и обусловлена, в основном, воздействием ван-дер-ваальсовых сил

притяжения, которые стягивают вместе две частицы в момент их столкновения, если только этому притяжению не противостоит гидратный барьерный слой или силы электростатического отталкивания между одинаково заряженными частицами, или же обе эти причины.

Вторичные аэрозольные частицы появляются в газе-носителе из «ничего» в результате преобразования газ-частица. Например, такие аэрозоли регулярно образуются в атмосфере Земли и играют ключевую роль в ряде глобальных процессов, таких как образование облаков. Они выступают в качестве центров для гетерогенного зародышеобразования паров воды [3].

Классическая теория нуклеации базируется на фундаментальных уравнениях термодинамики и физической кинетики. Большинство современных теорий основываются на классической модели [5,6], согласно которой пар состоит из одиночных молекул и молекулярных агрегатов различных размеров. При этом кластеры увеличивают свой размер за счет присоединения единичных молекул.

Впервые процесс образования новой фазы теоретически описал Дж.В. Гиббс [6] ещё в 1878 г. Дальнейшее развитие этой работы проводилось многими исследователями, но была завершена в связи с появлением работ Зельдовича [7] и Френкеля [8]. Теория в том виде, в каком она была сформулирована этими авторами, называется «классической теорией нуклеации». Однако уже в 60-е годы прошлого века данная теория и её применимость к интерпретации экспериментальных данных стала подвергаться сомнению. В результате появилось множество уравнений, описывающих кинетику процесса образования зародышей новой фазы.

Для того, чтобы метастабильная, по определению Гиббса, система стала устойчивой необходимо накопить энергию, достаточную для формирования межфазной поверхности раздела. Эта свободная энергия образования кластеров, фигурирующая в термодинамических соотношениях, является одним из основных параметров в теории нуклеации. Вывод уравнения свободной энергии Гиббса в приближении классической теории изложен в [9]. Основой этой теории является распределение Гиббса W :

$$W \propto \exp \left[\frac{H(p, q)}{kT} \right], \quad (1)$$

где p и q – обобщенные моменты и координаты соответственно,

H – гамильтониан системы,

k – постоянная Больцмана,

T – температура.

В рамках этой теории для капельной модели была получено выражение для скорости нуклеации J , определяющей число устойчивых зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени:

$$J = \beta Z s^* c_n^*, \quad (2)$$

где β – поток конденсирующихся мономеров,
 Z – неравновесный фактор Зельдовича,
 s^* – поверхность критического зародыша,
 c_n – концентрация критических зародышей.

Неравновесный фактор Зельдовича определяется как:

$$Z = \sqrt{\frac{1}{2\pi kT} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана,
 T – температура,
 ΔG – изменение свободной энергии Гиббса,
 n – количество образующих кластеры молекул.

Поток конденсирующихся мономеров можно выразить соотношением:

$$\beta = \zeta \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}, \quad (4)$$

где: p – парциальное давление мономера,
 ζ – коэффициент конденсации, определяемый отношением числа молекул, сконденсировавшихся на поверхности зародыша, к общему числу соударений молекул,
 m – масса мономера.

Классическая теория позволила решить в первом приближении фундаментальную проблему образования новой фазы. Однако, очевидно, что на смену классической теории нуклеации должна придти другая аксиоматическая теория, основы которой в настоящее время формируются. Кроме термодинамического механизма нуклеации, существуют и другие механизмы зарождения частиц [10].

К таким процессам можно отнести кинетический процесс нуклеации. Этот процесс предполагает формирование критического зародыша после одного столкновения двух молекул пара. В этом случае образуется димер.

Этот димер может расти и привести к образованию тримера и т.д., до тех пор, пока не появится стабильная фаза. Для формирования димера требуется третья молекула, которая компенсирует избыток энергии, связанной с фор-

мированием состояния из двух молекул. Скорость зарождения в этом случае пропорциональна второй степени концентрации паров. Такой подход был изложен в работе [11]. Было показано, что только граница димера дает вклад в процесс роста, что означает, что в этом случае термодинамического равновесия никогда не наступает. Кинетический подход позволяет предположить, что сверхкритический зародыш может образоваться через смешанные кластеры, содержащие молекулы конденсированного пара и молекулы газаносителя. Когда такой кластер растет и достигается термодинамическое равновесие, размер частицы остается постоянным и в этом случае молекулы газаносителя испаряются из капли. Смешанное состояние образования зародыша, по-видимому, носит неравновесный характер и, таким образом, не может быть описано в пределах чисто термодинамического подхода. Такая схема приводит к системе уравнений для концентраций растущих частиц. Эта система уравнений может быть решена в пределе стационарности процесса и позволяет получить выражение для скорости зарождения частиц. Вторичные атмосферные аэрозоли в большинстве случаев формируются в соответствии с кинетическим процессом.

Флуктуационная теория нуклеации основана на том предположении, что очень перенасыщенные пары состоят из независимых молекул (время взаимодействия намного короче, чем время свободного пролета). Скорость зарождения, однако, в таких условиях чрезвычайно высока. Умеренно перенасыщенный пар, в принципе, всегда содержит очень высоко перенасыщенные области, которые формируются за счет флуктуаций плотности. Процесс зарождения в этих областях идет очень быстро, поэтому скорость зарождения ограничена скоростью образования в областях флуктуаций. Поэтому детали процесса зарождения внутри этих высоко перенасыщенных областей не важны – они идут практически мгновенно. Этот тип зарождения был введен и исследован в работе [12].

Фотонуклеация. Под этим мы будем понимать влияние различного рода излучений на процесс зарождения частиц. Хотя роль излучения на этот процесс известна уже давно, но наиболее популярным такой подход стал после появления работ [13, 14, 15]. Космические лучи, как известно, ионизируют в верхних слоях атмосферы содержащиеся в ней молекулы и их соединения. Образовавшиеся ионы являются активными центрами для формирования и роста частиц аэрозоля. Такой механизм ионизации происходит за счет частиц или квантов с энергией более 20 эВ. Это так называемый одноквантовый фотоэффект. Энергия 20 эВ соответствует длине волны излучения 240, 250 нм, которая является пороговой для одноквантовых процессов.

Однако квантовая механика допускает и существование двухквантового и т.д. фотоэффекта, однако вероятности таких событий существенно ниже, чем для одноквантовых процессов. Двухквантовый фотоэффект – это эффект перехода электрона из связанного состояния в свободное за счет поглощения двух фотонов из пучка падающего света. Согласно «золотому правилу» Ферми вероятность двухквантового фотоэффекта определяется выражением:

$$w_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| H_{i \rightarrow f}^{(2)} \right|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega), \quad (5)$$

где $H_{i \rightarrow f}^{(2)}$ – составной матричный момент гамильтониана перехода из дискретного состояния (i) в состояние сплошного спектра (f) во втором порядке теории возмущений:

$$H_{i \rightarrow f}^{(2)} = \sum_j \frac{H_{i \rightarrow j} H_{j \rightarrow f}}{E_i - E_j}, \quad (6)$$

где E_i – энергия системы «атом + поле» в начальный момент перехода,

E_j – энергия системы в промежуточном состоянии.

Вероятность двухквантового фотоэффекта примерно в 100 раз меньше, чем одноквантового, но в силу того, что в спектре Солнца содержится большое количество квантов, соответствующих длинам волн 480, 500 нм, эти двухквантовые процессы могут оказывать существенное влияние на процесс нуклеации частиц в атмосфере.

Возможны и другие механизмы нуклеации, в частности, адиабатическое расширение, турбулентное смешивание и т.д. [16].

Существенное влияние на процесс нуклеации могут оказывать и граничные условия потока аэрозоля, например, наличие стенок и т.д., так как частицы поверхности могут являться центрами нуклеации.

Рассмотрев наиболее вероятные процессы нуклеации, необходимо отметить, что теория нуклеации в настоящее время является не законченной и напоминает переход от классической к квантовой механике. Построение этой теории, скорее всего, будет связано с её полуэмпирическим характером. Основой может являться теория функционала плотности. В этой теории учитывается только часть коллективного взаимодействия, отвечающего за энергию притяжения молекул, причем на малых расстояниях это взаимодействие определяется в приближении твердых сфер. Такой подход позволяет рассматривать взаимодействие молекул в попарно аддитивном приближении. Необходимо отметить, что классическая теория нуклеации опирается на

Альманах современной метрологии, 2018, № 14

приближение капиллярности. Введение теории функционала плотности для разработки «неклассической» теории нуклеации, которая была применена для описания процесса кристаллизации жидкостей из расплава и её конденсации из пара, показало значительные отклонения от классической теории зарождения [17].

В работе [18] рассмотрены последние теоретические и экспериментальные достижения в изучении гомогенного зарождения, с упором на фазовые переходы с участием однокомпонентных жидкостей (конденсация, кавитация и кристаллизация из расплава). В этой же расширенной классической теории зарождения описываются и сравниваются с экспериментами, которые непосредственно измеряют скорости зародышеобразования.

Для описания процесса нуклеации может применяться и формальный аппарат квантовой механики [20].

Если следовать Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицу, то «появление зародышей» это переход метастабильной фазы в устойчивое состояние за счет флуктуационного возникновения в однородной среде небольших скоплений новой фазы. Причем вероятность w образования пузырьков пара в перегретой жидкости может быть выражена формулой:

$$w \sim \exp \{-16\pi\alpha^3/[3T[\delta P]^2]\}, \quad (7)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения,

T – температура,

δP – разность давлений в пузырьке и во внешней фазе.

В этой же работе приведены выражения для вероятности образования зародышей в слабо перегретой или переохлажденной фазе. Общие термодинамические основы явления образования вторичных частиц новой фазы в однокомпонентном растворе изложены в работах Дж.В. Гиббса [21], который и ввел понятие границы раздела, У. Томсона [22] и Р. Гельмгольца [23].

Первые исследования касались, в основном, конденсации пересыщенного водяного пара. Но этот чисто термодинамический подход к образованию «зародышей» не описывает эволюцию зародышей во времени и пространстве. Поскольку термодинамическая теория ограничена только процессом образования зародышей, то для определения стационарной скорости зарождения Л. Фаркаш впервые применил кинетический подход и разработал количественную кинетическую теорию зарождения, которая изложена в его работе [24]. Среди исследований первой половины XX века, посвященных обсуждению кинетической теории, наиболее значительными стали работы

Р. Беккера и В. Дёринга [24], М. Фольмера [25, 26], Я.Б. Зельдовича [7] и Я.И. Френкеля [8].

Работа Зельдовича была посвящена исследованию явления кавитации в жидкостях, однако полученное им выражение для скорости зарождения применимо и к задаче конденсации водяных паров. Предложенный кинетический подход позволил устранить неопределенность в выражении стационарной скорости зарождения и придать теории современный математический вид [7].

Согласно этой работе рассматривается кинетическая функция распределения зародышей по размеру a и времени $f(t, a)$. В предположении, что зародыши меняют размер за счет присоединения одной молекулы или её потери, а сами зародыши являются макроскопической структурой, т.е. изменение их размера является малой величиной. Это обстоятельство позволило развить современную кинетическую теорию нуклеации Я.Б. Зельдовичу (1942) и описывать процесс эволюции зародышей кинетическим уравнением Фоккера-Планка, которое было получено методом малых возмущений [27]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial s}{\partial a}, \quad (8)$$

где s – плотность потока в «пространстве размеров».

Стационарное решение данного уравнения, удовлетворяющее граничным условиям:

$$f/f_0 \rightarrow 1 \text{ при } a \rightarrow 0 \text{ и } f/f_0 = 0 \text{ при } a \rightarrow \infty \text{ есть} \quad (9)$$

$$f/f_0 = s \int_a^\infty \frac{da}{Bf_0}, \quad (10)$$

причем постоянная s определяется равенством

$$s^{-1} = \int_0^\infty \frac{da}{Bf_0}. \quad (11)$$

$f_0(a)$ – функция распределения по размерам существующих в среде зародышей, которая согласно термодинамической теории флуктуаций:

$$f_0(a) \sim \exp\left[-\frac{R_{\min}(a)}{T}\right], \quad (12)$$

где $R_{\min}(a)$ – минимальная работа, которую необходимо затратить для получения частицы радиуса a . Для сферической частицы радиуса a , R_{\min} определяется выражением:

$$R_{\min}(a) = -\frac{8\pi a^3 \alpha}{3a_k} + 4\pi a a^2, \quad (13)$$

где a_k – граничный радиус частицы, за которой начинается образование большого количества частиц новой фазы (критический размер).

Входящая в выражения (10) и (11) величина B играет роль коэффициента диффузии зародышей. Используемое в выражении для функциональной зависимости $B(a)$ дает возможность определить $B(a_k)$ и тем самым скорость образования зародышей. Но приведенные выше рассуждения относятся к начальной стадии нуклеации – на этой стадии происходит только флуктуационное образование частиц, а их рост не зависит от поведения остальных зародышей. При этом предполагается, что «степень метастабильности» основной фазы является постоянной, что и определяет критический размер. Однако этот процесс не является «финальным», что связано с уменьшением «степени метастабильности» или пересыщения. Это в свою очередь приводит к увеличению критического размера. При этом мелкие по размеру зародыши ($a < a_{кр}$) поглощаются более крупными. Этот процесс носит название коалесценции и предполагает растворение мелких частиц крупными. Впервые частный случай процесса коалесценции был описан В. Оствальдом [28]. В иностранной литературе этот процесс известен как Ostwald ripening. Задача нахождения асимптотического распределения крупных частиц была решена в рамках модели коалесценции, разработанной И.М. Лифшицем и В.В. Слезовым [29]. В рамках этой модели решается уравнение непрерывности, которое является уравнением гидродинамики, выражающим закон сохранения массы для любого объема движущейся жидкости или газа. При анализе эволюции размеров частиц оно является математическим выражением того, что в отсутствии источников и стоков полная скорость изменения размеров эквивалентна скорости, с которой пузырьки попадают внутрь крупной частицы минус скорость ухода из неё.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial a}(Vf), \quad (14)$$

где $-V = \frac{da}{dt}$.

Решение данного уравнения приведено в работе [7].

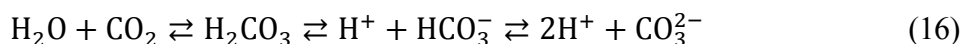
Приведенные выше процессы нуклеации описывают процессы, происходящие тех явлений, которые могут происходить в газообразных средах, в частности в атмосфере при нормальных условиях, хотя они не охватывают всех в атмосфере.

Но в жидких средах процессы нуклеации происходят не только за счет фазовых переходов первого рода, но и за счет различных химических реакций, таких как реакций обмена, гидролиза, окисления-восстановления и т.д. В этом случае образование новой поверхности частиц осуществляется за счет свободной энергии химических реакций. Особенно это касается жидких сред, образованных высокомолекулярными соединениями, и требует особого изучения.

Химически «чистая» вода является слабым электролитом и подобно кислотам частично диссоциирует на ионы



Ионы водорода легко гидролизуются, образуя ионы гидроксония H_3O^+ , поэтому в химически чистой воде могут происходить химические реакции вида:



с содержащейся в «чистой» воде ионов OH^- и адсорбированных водой молекул CO_2 . Равновесие этой системы сильно смещено влево, т.к. угольная кислота – соединение нестойкое и легко распадается на угольный газ и воду. Но как следует из работы [30], в которой «развиты теоретические представления о существовании в «чистой воде» и водных растворах электролитов, находящихся в равновесии на поверхности воды стабильных фазовых пузырьков – бастонов.

В этой работе «показано, что возникновение такой структуры при определенных значениях температуры и концентрации растворенных примесных ионов является фазовым переходом первого рода: в рассматриваемой задаче установлена уникальная роль гелия как внешней газовой среды. В этом случае бастонная структура не возникает ни при каких начальных концентрациях ионов, а растворимость самого гелия возрастает с увеличением температуры, рассмотрен механизм образования экспериментально наблюдаемых бастонных кластеров».

Существует два теоретических подхода к решению описанных выше проблем:

- кинетическая теория,
- метод молекулярной динамики.

Взаимодействие частиц и молекул среды, в которой они находятся, связаны с процессом переноса. Процессы переноса – это процессы выравнивания тех или иных макроскопических характеристик системы (плотности, импульса, энергии и т.д.). Процессы переноса – уничтожение крупномасштабных флуктуаций тех или иных динамических характеристик системы. Математически эта связь устанавливается флуктуационно-диссипационными теоремами, определяющими связь между коэффициентом переноса μ_i и соответствующей корреляционной функцией $R_i(t)$:

$$\mu_i = \int_0^T R_i(t) dt, \quad (17)$$

где: T – время формирования коэффициента переноса, начина с которого $\mu_i = \text{const}$.

При кинетическом подходе, основной задачей является установление связи между плотностью вероятности перехода $P(y,x;t)$ с функцией распределения $f(x, \vec{p}, t)$.

Смысл $f(x, \vec{p}, t)$ заключается в том, что $f(x, \vec{p}, t) dx d\vec{p}$, представляет собой число частиц с координатами x и импульсами \vec{p} в момент времени t в интервале $dx d\vec{p}$ фазового пространства.

Очевидно, что интеграл по всему пространственному объему среды V , в котором находятся частицы и по всем возможным значениям импульсов равен полному числу частиц.

$$\int f(x, \vec{p}, t) dx d\vec{p} = N(t) \quad (18)$$

Использование функций распределения в кинетической теории возможно только в случае использования физических законов, по которым эти функции меняются. Именно уравнения, позволяющие определять эти функции распределения, при реализации тех или иных физических законов называются кинетическими. Для неравновесных состояний многообразие внешних воздействий приводит к тому, что не существует никаких универсальных выражений для функций распределения, в то время как для равновесных состояний имеет место распределение Гиббса, которое определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы [3].

Дальнейшая эволюция этих систем приводит к агрегации и (или) коагуляции. Если воспользоваться определениями понятий «агрегации» и «коагуляции», то

агрегация – процесс объединения элементов в одну систему, при этом элемент – это составляющая часть чего-либо, а система – это множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, образуя определенное единство;

коагуляция – объединение мелких диспергированных частиц в большие по размеру агрегаты.

Исходя из этих определений, коагуляция это частный случай процесса агрегации и обусловлена, в основном, воздействием ван-дер-ваальсовых сил притяжения, которые стягивают вместе две частицы в момент их столкновения, если только этому притяжению не противостоит гидратный барьерный слой или силы электростатического отталкивания между одинаково заряженными частицами, или же обе эти причины.

Одной и главных «термодинамических» причин коагуляции является то, что за счет того, что большая суммарная поверхность частиц мелкодисперсной фазы, дисперсные системы, как правило, стремятся уменьшить свою поверхностную энергию за счет укрупнения частиц. Среди наиболее часто встречающихся механизмов, обуславливающих процесс коагуляции, следует выделить: броуновскую коагуляцию, гравитационную коагуляцию, электростатическую коагуляцию, турбулентную и градиентную коагуляцию. Процессы коагуляции широко распространены в природе. Так, коагуляция играет важную роль в формировании и эволюции аэрозольной компоненты земной атмосферы, её очистки от химических и радиоактивных загрязнений. Для эффективной работы очистных устройств (циклоны, электрофильтры, электроциклоны, осадительные камеры) выгодно укрупнять частицы, используя коагуляцию. В жидких дисперсных системах процессы коагуляции также играют большую роль. Значительна роль коагуляции и в очистке гидросферы. С процессами коагуляции сталкиваются и в астрофизических исследованиях: образование планет, эволюция межгалактических пылевых облаков. Процессы коагуляции также широко используются в различных областях химии, биологии, химической и биохимической технологии.

Требования к устойчивости дисперсных систем могут быть различны. Часто необходима предельно высокая устойчивость дисперсных систем (многие из которых эксплуатируются без замены десятки лет), в других случаях устойчивость нежелательна (загрязнения воды и воздуха дисперсными частицами), иногда необходим оптимальный уровень устойчивости (при формировании изделий из дисперсных составов). Устойчивость определяется

двумя основными факторами – характером взаимодействия частиц дисперсной системы между собой (агрегативной устойчивостью) и воздействием на них внешнего поля.

Современные представления о природе агрегативной устойчивости дисперсных систем созданы Б.В. Дерягиным [30]. Одна из основополагающих теоретических работ была им выполнена вместе с Л.Д. Ландау. Теория агрегативной устойчивости дисперсных систем Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека получила название «теория ДЛФО».

Основная идея теории ДЛФО состоит в том, что существование взвеси частиц определяется балансом действующих между ними сил, представляющих собой сумму сил молекулярного притяжения частиц и электростатического отталкивания их двойных электрических слоев. Принципиально важно, что теория ДЛФО предполагает возможность разложения потенциала взаимодействия между частицами на аддитивные слагаемые разной природы. В теории ДЛФО это силы молекулярного притяжения и силы электростатического отталкивания двойных электрических слоев. Данная теория в основном применима к взвеси частиц в жидкости.

Естественно, что решение проблем устойчивости не ограничивается теорией ДЛФО. Не менее важным является подход, изложенный в работе [30].

Литература

1. Roldugin V.I. Russ. J. // Z. Phys. Chem., 2000, 74 (Suppl. 1), 522.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, ч.1, (серия «Теоретическая физика», т. 5) – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 616 с.
3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.В. Физическая кинетика (серия «Теоретическая физика», том X). – М., 1979, с. 528.
4. Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of clouds and precipitation. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1991.
5. Farkas L. Keimbildung in übersättigen Dämpfen // Z. Phys. Chem., 1927, p. 236–242.
6. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: Гос. Изд.– во Технико-теоретической лит-ры. 1950, 495 с.
7. Зельдович Я.Б. // Журн. эксперим. теорет. физики, 1942, 12, 525.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – М., Ленинград: Изд-во АН СССР, 1945.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. «Статистическая физика», т. 5.

10. Bychkov V.L. et al. (eds.). *The Atmosphere and Ionosphere. Physics of Earth and Space Environments*. Springer Dordrecht Heidelberg. – London, New York, 2010.
11. Lushnikov A.A., Kulmala M. Dimer in nucleating vapor // *Phys. Rev.*, 1998, E 58, 3157.
12. Lushnikov A.A., Kulmala M. Nucleation controlled formation and growth of disperse particles // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 5165.
13. Castleman Jr. A.W., Holland P.M., Keesee R.G. The properties of ion clusters and their relationship to heteromolecular nucleation // *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 1760.
14. Yu F., Turco R.P. From molecular clusters to nanoparticles: role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation // *J. Geophys. Res.*, 2001, 106, 4797–4814.
15. Svensmark H. Influence of cosmic rays on Earth's climate // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 5027.
16. David W. Oxtoby. Nonclassical nucleation theory: An exactly soluble model // *Physica Scripta*, Volume 1993, T49A.
17. David W. Oxtoby, Homogeneous nucleation: theory and experiment // *J. Phys: Condens. Matter* 4 (1992), 7627-7650.
18. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // *Успехи химии*. – 2003, 72 (7), с. 664–705.
19. David W. Oxtoby, Homogeneous nucleation: theory and experiment // *J. Phys: Condens. Matter* 4 (1992), 7627-7650.
20. Лифшиц И.М., Каган Ю.М. // *Журн. эксперим. теорет. физики*, 1972, 62, 385.
21. Gibbs J. On the equilibrium of heterogeneous substances. – In *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3rd Ser., vol. XVI, no. 96, p. 343–524. (Collected Works of J.W. Gibbs. N.Y.: Longmans, Green and Co., 1928.).
22. Thomson W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. – *Proc. R. Soc. Edinb.*, 1870, v. 7, p. 63–68.
23. Helmholtz R. Recherches sur les vapeurs et la production du brouillard, en particulier dans le cas des dissolutions. – *Wiedemann's Annalen*, 1886, v. 27, p. 508–543.
24. Becker R., Döring W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten Dämpfen. – *Ann. Physik.*, 1935, Bd. 24, p. 719–752.
25. Volmer M. Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse // *Z. Phys. Chem.*, 1929, Bd. 35, p. 555–561.

26. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Drezden und Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff, 1939.
27. Боголюбов Н. Н., Крылов Н. М. (1939). Об уравнениях Фоккера – Планка, которые выводятся в теории возмущений методом, основанным на спектральных свойствах возмущённого гамильтониана // Записки кафедры математической физики Института нелинейной механики АН УССР, 4, 5–80
Ostwald W. // Zs. Phys. Chem. Bd. 34, s. 495, 1900.
28. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ, т.35, 1958, с. 479.
29. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. «Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов» // УФН, т. 186, 2016, сентябрь, № 9.
30. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.