

На правах рукописи

РГБ ОД

13 MAR 2000

Швец Игорь Иванович

*ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ
С ДИАГРАММАМИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ*

Специальность 02.00.04 – *"Физическая химия"*

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Кемерово 2000

Работа выполнена на кафедре общей физики
Кемеровского государственного университета,
в Лаборатории аэрозольной нуклеации
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Анисимов Михаил Прокопьевич
кандидат физико-математических наук,
доцент
Шандаков Сергей Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Рябых Сергей Михайлович
доктор технических наук,
профессор
Полтавцев Владимир Иванович

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова, г. Москва

Защита состоится « 7 » апреля 2000 г. в 10 часов на
заседании диссертационного Совета Д 064.17.01 в Кемеровском
государственном университете в зале заседаний Совета по адресу:
г. Кемерово, ул. Красная, 6, 650043.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кемеровского
государственного университета.

Автореферат разослан « 2 » марта 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор химических наук, доцент



Б.А. Сечкарев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Аэрозоли играют огромную роль во многих технологических процессах и в природе, например в формировании радиационного поля атмосферы и погодообразовании. Состав аэрозоля зависит от его динамики, определяемой процессами коагуляции, испарения, конденсации, нуклеации и седиментации. Наименее изученным, но одним из наиболее важных механизмов, определяющих многие из вышеперечисленных процессов является нуклеация, то есть зарождение новой фазы.

Значительное место в изучении общей проблемы нуклеации занимает ее частный случай – нуклеация в паре в объеме. Проблема экспериментального изучения объемной нуклеации связана со сложностью измерения параметров процесса, характеризующих процессы образования новой фазы, быстро меняющихся как во времени, так и в пространстве. Трудность определения параметров процесса нуклеации, также как и приближенность теоретических моделей нуклеации объясняет несоответствие экспериментальных и теоретических данных.

Несмотря на существование множества теорий, в большинстве своем они являются лишь модификацией классической теории нуклеации. Однако, наряду с успехами классической теории обнаруживаются и явные ее неудачи. Так классическая теория не позволяет предсказывать поведение исследуемых систем с необходимой точностью, а в ряде случаев даже качественно не воспроизводит получаемые экспериментальные результаты. До настоящего времени остается дискуссионным вопрос о роли газа-носителя в образовании аэрозольных частиц. С позиций классической теории нуклеации газу-носителю отводится роль термостатирующей среды, призванной лишь поглощать теплоту конденсации. Однако результаты последних исследований [1,2] ставят под вопрос правомерность этого утверждения, и позволяют предполагать

необходимость учета влияния второго компонента – газа-носителя на процесс аэрозолеобразования, то есть рассматривать нуклеацию как бинарную.

Таким образом, для уточнения теории и создания универсального описания нуклеации в пересыщенном паре, имеющего реальную предсказательную силу, а также проверки корректности той или иной теории необходимы как новые теоретические подходы, так и точные экспериментальные данные по кинетике нуклеации в широком диапазоне условий, а также методы и соответствующее оборудование, которое бы позволило создавать пересыщенный пар и исследовать процессы образования новой фазы в контролируемых условиях.

Одним из перспективных направлений в развитии представлений о нуклеации является топологический подход, основанный на знании фазовых диаграмм исследуемых систем, экспериментально полученных данных по скорости нуклеации и полуэмпирическом построении поверхностей скорости нуклеации над фазовыми диаграммами [3,4]. Эта идея сформулирована относительно недавно и нуждается в экспериментальном подтверждении.

Целью работы является экспериментальное подтверждение взаимосвязи поверхностей скорости нуклеации с диаграммами состояния на примере объемной нуклеации в пересыщенном паре.

Научная новизна

- в рамках международного эксперимента, методом ламинарной поточной диффузионной камеры измерена скорость гомогенной нуклеации в системе *n*-пентанол – гелий. Проведено сравнение с результатами ведущих лабораторий мира и на основе известных экспериментальных данных предложена аппроксимационная зависимость для скоростей нуклеации *n*-пентанола в гелии для проверки достоверности и точности измерения скоростей нуклеации

различных экспериментальных устройств. Аппроксимация учитывает влияние общего давления нуклеирующей системы на скорость нуклеации;

- впервые экспериментально исследована нуклеация *n*-пентанола в среде гексафторида серы; в этой системе обнаружены две поверхности скорости нуклеации, не имеющие объяснения в рамках классической теории нуклеации;
- сделаны качественные оценки изменения межмолекулярного взаимодействия в модельной системе в зависимости от величины отклонения системы от равновесия путем использования динамических фазовых диаграмм;
- экспериментально обнаружено бимодальное распределение по размерам аэрозольных частиц глицерина в окрестности тройной точки, что является прямым доказательством существования двух поверхностей скорости (двух каналов) нуклеации. Результат позволяет впервые обосновать измерения скорости нуклеации отдельно для каждого из каналов нуклеации.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается:

- качественным соответствием результатов эксперимента с известными физико-химическими законами и полуэмпирическими оценками данной работы;
- точностью использованных предположений;
- совпадением результатов измерения скорости нуклеации *n*-пентанола с известными результатами других авторов;

Практическая значимость работы

- предложенное в работе аппроксимационное уравнение для скорости нуклеации *n*-пентанола в гелии в интервале от 10^{-2} до 10^{11} см⁻³с⁻¹,

температур нуклеации 240 – 320 К и давлений 0.01 - 0.30 МПа, может быть использовано для проверки всех методов исследования объемной нуклеации в пересыщенном паре;

- приведенные примеры связи поверхностей скорости нуклеации с фазовыми диаграммами дают основание для учета этой связи в теории нуклеации в паре;
- впервые получена возможность одновременного измерения скорости нуклеации через два канала;
- применение динамических фазовых диаграмм позволяет качественно анализировать изменение межмолекулярного взаимодействия с ростом отклонения системы от равновесия.

Защищаемые положения

- экспериментально определенные скорости гомогенной нуклеации в системе *n*-пентанол - гелий методом ламинарной поточной диффузионной камеры. Полученное уравнение для определения скорости нуклеации *n*-пентанола в гелии с учетом поправки Толмена и влияния давления в системе, хорошо описывающее экспериментальные результаты, полученные методами поточной диффузионной камеры, ударной трубки и камеры адиабатического расширения;
- экспериментально обнаруженные две поверхности скорости нуклеации для бинарной системы *n*-пентанол – гексафторид серы в координатах: скорость нуклеации, мольная доля *n*-пентанола и температура нуклеации и установленная их взаимосвязь с рассчитанными линиями жидкости фазовой диаграммы и спинодали, выражаемая в том, что пересечение линий жидкости фазовой диаграммы и спинодали определяет характер зависимости скорости нуклеации от давления паров;

- экспериментальное подтверждение существования двух поверхностей скорости нуклеации вблизи температуры тройной точки, на примере нуклеации глицерина в окрестности (± 10 К) температуры плавления;
- проведенный качественный анализ изменения межмолекулярного взаимодействия с ростом отклонения системы от равновесия путем использования динамических фазовых диаграмм.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Атмосферные аэрозоли» (Москва, 1996); III Межреспубликанском симпозиуме «Оптика атмосферы и океана» (Томск, 1996); V и VI Заседаниях рабочей группы «Аэрозоли Сибири» (Томск, 1998, 1999); Европейской аэрозольной конференции (Чехия, 1999); XXVIII заседании Американского химического общества (Нью-Йорк, 1999); I Азиатской аэрозольной конференции (Нагойя, 1999), XVIII конференции Американского аэрозольного общества (Такома, 1999). Основные результаты изложены в 20 печатных работах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка цитированной литературы. Работа содержит 145 страниц машинописного текста, иллюстрирована 20 рисунками. В работе приводится 7 таблиц. Список цитируемой литературы включает 156 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение включает обоснование актуальности темы диссертации. В нем определена цель исследований, указывается научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены положения выносимые на защиту.

Первая глава содержит краткий обзор современного состояния теории гомогенной нуклеации. Излагаются классическая теория нуклеации и некоторые ее модификации, теория бинарной гомогенной нуклеации,

полуэмпирические теории и топологический подход в теории гомогенной нуклеации. Рассмотрено современное состояние основных экспериментальных методов исследования кинетики гомогенной нуклеации. Отмечается, что несмотря на то, что нуклеация как самостоятельное научное направление существует уже более ста лет, единая теория нуклеации, имеющая реальную предсказательную силу, отсутствует и по сей день.

Вторая глава содержит схему и описание экспериментальной установки – ламинарной поточной диффузионной камеры, позволяющей изучать скорость гомогенной нуклеации в пересыщенном паре исследуемого вещества при различных давлениях газа-носителя. Описаны процессы тепло – и массообмена, происходящие в диффузионной камере, методика расчета полей концентраций пара и температуры парогазовой смеси. Излагается методика расчета скорости нуклеации исследуемого вещества по экспериментально получаемым значениям концентрации аэрозоля на основе решения задачи тепло – и массообмена в ламинарном стационарном осесимметричном парогазовом потоке из распределения температур и концентрации пара в генераторе аэрозольных частиц. Выполнена оценка погрешности расчета скорости нуклеации.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования изотермической нуклеации в паре *n*-пентанола в атмосфере гелия, проведенного в рамках Международного эксперимента по согласованию результатов по нуклеации, получаемых различными методами в ведущих лабораториях мира, и выработке единого стандарта тестирования экспериментальных устройств для измерения скоростей нуклеации с использованием единого поверочного вещества. В эксперименте использовался образец *n*-пентанол “из одной бутылки” для всех участников интеркалибровки. Для исключения расхождений получаемых опытным путем результатов, за счет неточности расчетов экспериментальных данных, связанной с использованием различных

справочных констант, в работах использовались единые физико-химические параметры *n*-пентанола [1].

На рис. 1. представлены результаты измерения скорости нуклеации в паре *n*-пентанола полученные различными методами и экспериментальными установками. Опытные данные представлены для давления нуклеирующей системы 0,10 МПа. Сплошными линиями на рисунке представлены аппроксимации для температур нуклеации от 240 К до 320 К с шагом по температуре 5 К, при общем давлении в системе $P=0,1$ МПа. Аппроксимации результатов эксперимента выполнены на основе классической теории нуклеации с поправкой Толмена для поверхностного натяжения. Выражение для аппроксимации с учетом эффекта давления имеет следующий вид:

$$J_{theor} = \frac{V}{(kT)^2} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi \cdot m}} \cdot P_{vap}^2 \cdot \exp\left(-\frac{16\pi \cdot \sigma^3 \cdot V^2}{3(kT)^3 \cdot (\ln S)^2} \cdot \left(1 - \frac{2\beta}{\ln S} \cdot \frac{P_{tot} - P_{atm}}{P_{atm}}\right)\right), \quad (1)$$

где V , m - молекулярные объем и масса, k - постоянная Больцмана, T - температура нуклеации, σ - коэффициент поверхностного натяжения, P_{vap} - давление паров, S - пересыщение пара, P_{tot} - общее давление.

Уточняющий параметр, β , выражается как $\beta = 1.486 \cdot T_r^3$. Здесь $T_r = T/T_c$ - приведенная температура. T_c - критическая температура *n*-пентанола, равная 588,15 К. Значения скорости нуклеации, следующие из формулы (1), предложены в качестве поверочных величин для оценки результатов, получаемых различными экспериментальными устройствами и методиками. Из рис.1. следует, что результаты, измеренные в ударной трубке, камере Вильсона и поточной диффузионной камере хорошо согласуются. Результаты для статической диффузионной камеры имеют заниженные значения. Это наводит на мысль о необходимости пересмотра решений задачи тепло - и массообмена в этом методе. Заметим, что

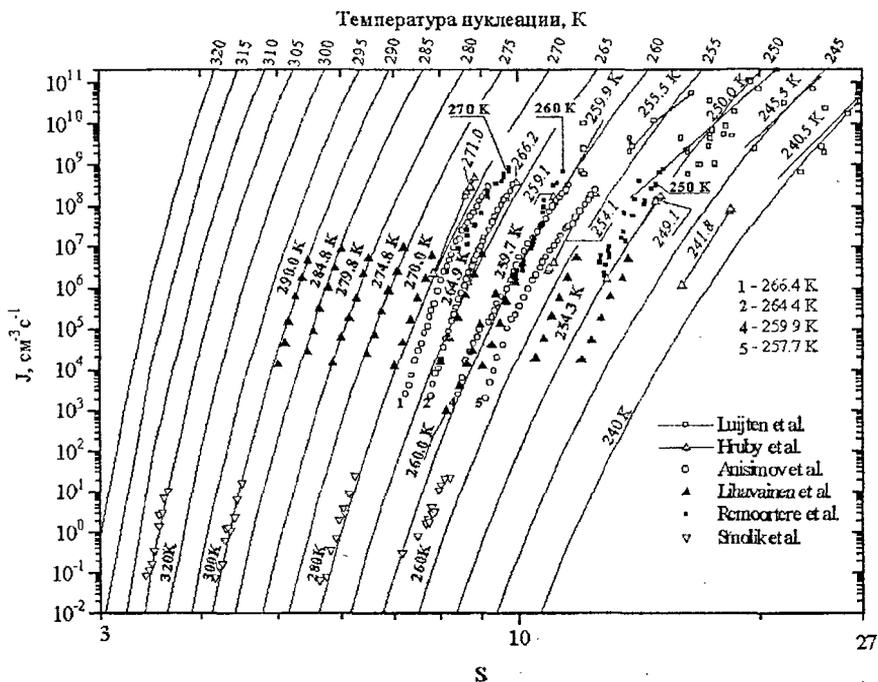


Рис. 1. Скорости нуклеации *n*-пентанола в атмосфере гелия, полученные различными методами: Lujten et al. - ударная трубка, Hruby et al., Remoortere et al. - камера адиабатического расширения, Анисимов и др., Lihavainen et al. - поточная диффузионная камера, Smolik et al. - статическая диффузионная камера

интервал измерения скоростей нуклеации методом поточной диффузионной камеры, лежит в более широком диапазоне чем интервалы других методик.

Эксперимент по измерению скорости нуклеации в паре *n*-пентанола в атмосфере гелия (рис. 2.) проводился для давлений в нуклеирующей системе $P = 0,10, 0,20, 0,30$ МПа.

Анализ экспериментальных данных обнаруживает смещение кривых в область меньших значений пересыщения при росте общего давления в системе. Влияние общего давления в системе на скорость нуклеации при

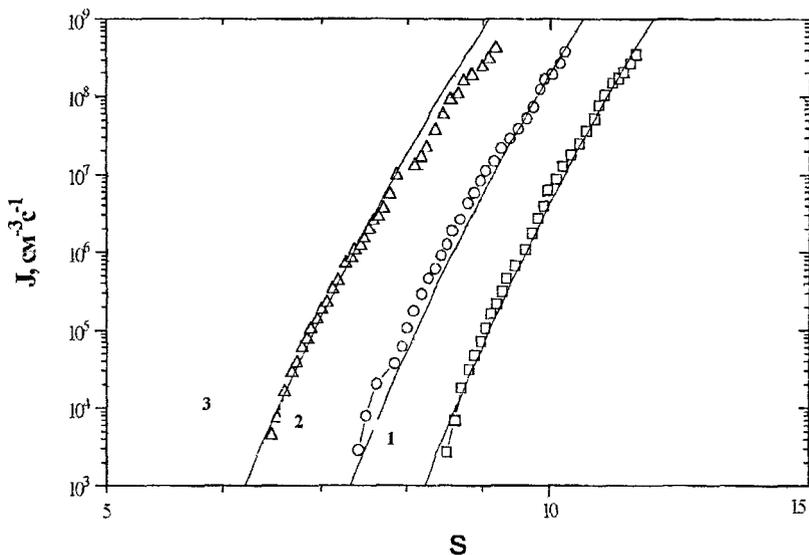


Рис.2. Скорости нуклеации *n*-пентанола в атмосфере гелия при температуре нуклеации $T = 260$ К. Общее давление в нуклеирующей системе, P , 1 - 0,10, 2 - 0,20, 3 - 0,30 МПа.

заданных значениях парциального давления паров *n*-пентанола и температуры нуклеации, подтверждает ранее полученные экспериментальные результаты, интерпретируемые в рамках бинарной нуклеации [2].

В данной главе также представлены результаты исследования скорости гомогенной нуклеации в паре *n*-пентанола в атмосфере гексафторида серы (рис.3.). Измерения проводились при абсолютных давлениях в системе $P = 0,10, 0,20, 0,30$ МПа, в интервале температур насытителя, t_{sat} , от 20 до 250 °С при различных температурах стенки холодного термостата, t_{wall} . Приводится обсуждение результатов на основе их взаимосвязи с рассчитанными фазовыми диаграммами. В заключение главы предлагается качественное объяснение обнаруженного эффекта

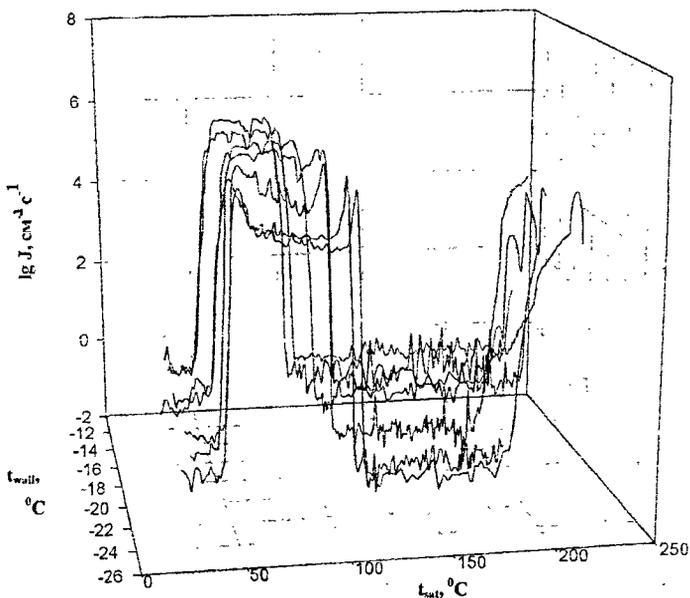


Рис. 3. Зависимость скорости нуклеации *n*-пентанола в атмосфере гексафторида серы от температуры насытителя (t_{sat}) при различных температурах стенки холодного термостата (t_{wall})

влияния давления газа-носителя на процесс образования аэрозольных частиц в пересыщенном паре *n*-пентанола в атмосфере гелия ростом интенсивности бинарного взаимодействия молекул различного сорта при удалении системы от состояния равновесия, следующим из анализа трансформаций фазовых диаграмм.

Полуэмпирический подход построения поверхностей скоростей нуклеации, предложенный Анисимовым в 1990 г. [3], основан на их взаимосвязи с фазовыми диаграммами исследуемых веществ. Это положение очевидно для квазистационарных систем, но требует отдельного рассмотрения с удалением системы от положения равновесия.

При интенсивном неравновесном фазовом переходе первого рода, вещество неизбежно проходит через метастабильное состояние (пересыщенный пар, перегретая или переохлажденная жидкость). В связи с этим, метастабильная фаза является потоковой системой, которая при заданных температуре, давлении и составе характеризуется стационарным потоком зародышей новой фазы. В качестве характеристики отклонения нуклеирующей системы от равновесия можно использовать величину потока зародышей новой фазы, J . Это позволяет рассматривать изоскорости ($J = \text{const}$) нуклеации как динамические фазовые диаграммы. Что в свою очередь, делает возможным экспериментальное определение параметров межмолекулярных взаимодействий в метастабильном состоянии посредством соотнесения динамических фазовых диаграмм с данными расчета в той же мере, как и в случае равновесных фазовых диаграмм.

В качестве примера связи поверхности скоростей нуклеации с диаграммами фазового равновесия, по литературным данным были построены статическая и динамические фазовые диаграммы для систем вода – этанол и вода – пропанол-1.

На рис.4. представлены статическая ($J = 0 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$) и динамические ($J = 10^{-1000}, 1, 10^4, 10^7$ и $10^{10} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$) фазовые диаграммы для системы вода – этанол в координатах: мольная доля этанола и приведенное давление (общее давление, отнесенное к соответствующему значению, если бы система была идеальным раствором). Динамические фазовые диаграммы построены на основе экспериментальных данных по скорости нуклеации ($J = 1, 10^4, 10^7$ и $10^{10} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$), полученных соответственно методами статической диффузионной камеры, камеры адиабатического расширения и методом ударной трубки, и расчетных данных ($J=10^{-1000} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$), полученных в рамках теории бинарной нуклеации [5].

Для системы вода – этанол с большим отклонением от идеального раствора (для равновесной фазовой диаграммы) наблюдается

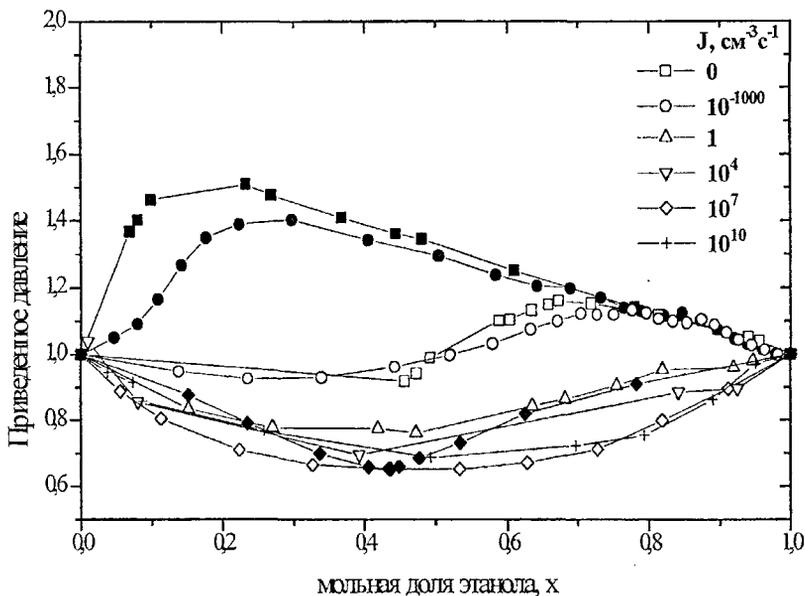


Рис. 4. Статическая и динамические фазовые диаграммы состояния модельной системы вода – этанол (закрашенные символы – линии жидкости, не закрашенные символы – линии пара)

трансформация динамических фазовых диаграмм с увеличением скорости нуклеации, а именно, положительное отклонение от закона Рауля сменяется отрицательным.

Для статических фазовых диаграмм бинарных систем увеличение межмолекулярного взаимодействия выражается в увеличении отрицательного отклонения системы от идеального раствора, т.е. общее давление пара меньше аддитивной величины (соответствующей идеальному раствору).

Как известно из теории растворов, основными причинами отклонения свойств реальных растворов от свойств идеальных являются следующие:

1) изменение силы взаимодействия между молекулами при образовании

раствора; 2) изменение среднего размера частиц компонентов раствора. Если силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов, из которых образуется раствор, больше (меньше) сил взаимодействия между разнородными молекулами компонентов в растворе, то образование такого раствора будет сопровождаться положительным (отрицательным) отклонением от закона Рауля. При образовании раствора возможно изменение среднего размера частиц (ассоциатов) компонентов раствора. Если при образовании раствора происходит уменьшение размеров частиц за счет разрушения ассоциатов, то процесс сопровождается положительным отклонением от закона Рауля. Если увеличение – отрицательным отклонением.

Таким образом, представленные в работе результаты по трансформации фазовых диаграмм бинарных растворов с увеличением величины скорости нуклеации в системе, свидетельствуют об увеличении интенсивности бинарного взаимодействия молекул разных сортов. Это позволяет сделать вывод, что с удалением системы от равновесного состояния, в том числе и системы, содержащей одну неконденсируемую в равновесном состоянии компоненту (газ), бинарное взаимодействие может быть значимым. То есть, нуклеацию в системе пересыщенный пар – газ необходимо рассматривать как бинарную, когда молекулы газа принимают активное участие в образовании новой фазы.

С позиции топологического подхода, влияние газа–носителя на кинетику образования аэрозоля можно интерпретировать как изменение интенсивности бинарного взаимодействия молекул разного сорта (молекул исследуемого вещества и молекул газа –носителя) при удалении нуклеирующей системы от положения равновесия, а немонотонное изменение скорости нуклеации в бинарной системе *n*-пентанол – гексафторид серы (рис. 3.) – характером поверхности скоростей нуклеации, строящейся над фазовой диаграммой бинарного раствора с сильным положительным отклонением от закона Рауля.

Четвертая глава содержит результаты исследования системы глицерин - азот, в окрестности тройной точки, проведенного в целях подтверждения гипотезы о многолистности поверхности скоростей нуклеации, следующей из основных положений топологического подхода. Эксперимент, результат которого представлен на рис. 5., проводился при постоянном давлении пара глицерина (при температуре насытителя $t_{\text{нат}} = 70,1 \pm 0,2$ °C). Таким образом, в эксперименте был реализован изобарический процесс. Изменение температуры конденсора ($t_{\text{кон}}$) осуществлялось в интервале от 16 до 27 °C. При фиксированном значении давления пара (температуры насытителя) уменьшение температуры конденсора соответствует увеличению пересыщения пара.

На рис. 5. хорошо видно возникновение бимодального распределения аэрозольных частиц глицерина по размерам при уменьшении температуры конденсирующего устройства от 19 до 16 °C. Рост первой моды, соответствующей частицам меньшего размера, наблюдается при температуре конденсора $t_{\text{кон}} = 24$ °C (в области значений 0,40 - 0,65 мкм). При $t_{\text{кон}} = 20$ °C возникает граница, на которой система переходит от одномодового к бимодальному распределению по размерам (с уменьшением температуры конденсора $t_{\text{кон}}$ появляется второй пик). С увеличением температуры выше значения $t_{\text{кон}} = 20$ °C, второй пик исчезает. При этом наблюдается также тенденция к смещению правого края первого пика в сторону второго, при уменьшении последнего.

При понижении температуры, первый пик по высоте остается, практически, постоянным; второй пик растет с небольшого количества частиц и доходит до уровня, превышающего величину первого пика.

В конце главы приводится интерпретация полученных экспериментальным путем результатов по бимодальному распределению аэрозольных частиц глицерина в окрестности тройной точки в рамках топологического анализа.

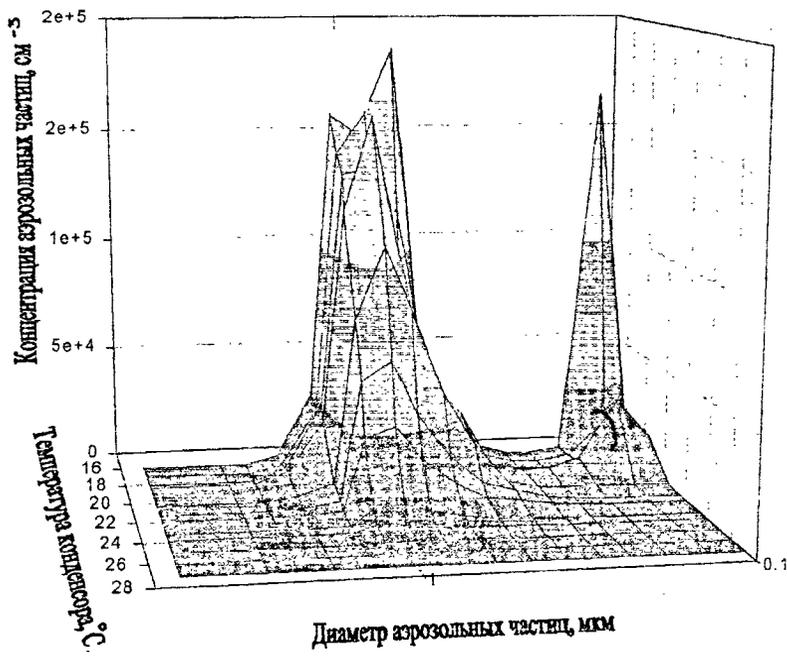


Рис. 5. Бимодальное распределение по размерам аэрозольных частиц глицерина, при изменении температуры конденсатора t_{con} от 16 до 27 °С. Давление паров соответствовало температуре насытителя $t_{sat} = 70,1 \pm 0,2$ °С

Возможное объяснение появления первого пика, можно сделать из анализа фазовой диаграммы глицерина с тройной точкой. Температура плавления глицерина, определенная термографически, равна $t_{пл} = 19,3$ °С. То есть, появление первого пика на рис. 5. можно объяснить зарождением перегретой кристаллической фазы. При дальнейшем уменьшении температуры конденсатора формирование подобных частиц увеличивается. Возникновение второго пика обнаруживается при более низких значениях температуры конденсирующего устройства, что соответствует большим

значениям пересыщения, чем возникновение первого. В области значений температуры конденсора равной 16 °С высоты пиков сравниваются и имеют одинаковый порядок. Это означает, что скорости гомогенной нуклеации пересыщенного пара глицерина двух различных фазовых состояний приблизительно равны.

Существование двух пиков в распределении по размеру аэрозольных частиц дает ясное доказательство того, что они соответствуют частицам различного фазового происхождения. Этот результат может быть объяснен существованием двух поверхностей скорости нуклеации для нуклеации в паре глицерина и двумя различными скоростями нуклеации в паре на зародышах различных фаз, являющихся источниками выросших до регистрируемых размеров частиц. Высокая вязкость глицерина, по видимому, позволяет сохранить начальное фазовое состояние зародышей и, как следствие, наблюдать бимодальное распределение частиц.

Этот результат является прямым экспериментальным доказательством существования двух поверхностей скорости нуклеации для жидкой и кристаллической фаз, предсказанных в работах Анисимова и др. [3,4]. Это означает, что теория нуклеации в нынешнем ее состоянии, должна принимать во внимание возможность существования двух поверхностей скорости нуклеации в окрестности фазового перехода первого рода в конденсированной фазе.

ВЫВОДЫ

- Методом ламинарной поточной диффузионной камеры, экспериментально определены скорости гомогенной нуклеации в системе *n*-пентанол - гелий. Получено уравнение для определения скорости нуклеации *n*-пентанола в гелии с учетом поправки Толмена и влияния давления в системе, хорошо описывающее экспериментальные результаты, полученные методами поточной диффузионной камеры, ударной трубки и камеры адиабатического расширения.

- Экспериментально обнаружены две поверхности скорости нуклеации для бинарной системы *n*-пентанол – гексафторид серы в координатах: скорость нуклеации, мольная доля *n*-пентанола и температура нуклеации. Установлена их взаимосвязь с рассчитанными линиями жидкости фазовой диаграммы и спинодали. Показано, что пересечение линий жидкости фазовой диаграммы и спинодали определяет характер зависимости скорости нуклеации от давления паров.
- Экспериментально подтверждено существование двух поверхностей скорости нуклеации вблизи температуры тройной точки, на примере нуклеации глицерина в окрестности (± 10 K) температуры плавления.
- Проведен качественный анализ изменения межмолекулярного взаимодействия с ростом отклонения системы от равновесия путем использования динамических фазовых диаграмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Luijten, C.C.M., Baas, O.D.E., and van Dongen, M.E.H.** Homogeneous nucleation rates for *n*-pentanol from expansion wave tube experiments // *J.Chem.Phys.* – 1997. – V.106, N.10. – P.4152-4156.
2. **Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Шандаков С.Д., Гордиёнок Н.И.** О возможном влиянии критических параметров на нуклеацию паров в атмосфере // *Оптика атмосферы и океана*: - 1996. -Т.9, №6. - С.772-880.
3. **Anisimov M.P.** Metastable vapor states diagram // *J. Aerosol. Sci.* – 1990. - V.21. Suppl.1. - P.S23-26.
4. **Anisimov M.P., Hopke P.K, Rasmussen D.H., Shandakov S.D., Pinaev V.A.** Relation of phase state diagrams and surfaces of new phase nucleation rates // *J.Chem.Phys.* – 1998. – V.109, N.4. – P.1435-1444.
5. **Laaksonen A., Kulmala M., and Wagner P.E.** On the cluster compositions in the classical binary theory // *J.Chem.Phys.* - 1993. - V.99, N.9. - P.6832-6835.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Шандаков С.Д., Швец И.И., Тимошина Л.В. Складки поверхности скоростей нуклеации на примере системы п-пентанол - аргон. // Оптика атмосферы и океана. - 1996.- Т.9, №2.- С.1573-1582.
2. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Швец И.И., Насибуллин А.Г., Тимошина Л.В., Пинаев В.А. Неравновесный фазовый переход на примере нуклеации в системе п-пентанол - гексафторид серы. // Оптика атмосферы и океана. - 1997.- Т.10., № 1.- С.5-9.
3. Насибуллин А.Г., Тимошина Л.В., Швец И.И. Экспериментальное определение состава и вклада межфазной границы в энергию Гиббса критических зародышей в окрестности температуры плавления глицерина. / Молодые ученые Кузбасса: Межвуз. сборник научных трудов / КузГТУ. Кемерово, 1998. С.118-130.
4. Анисимов М.П., Швец И.И., Шандаков С.Д., Гзогян В.М. Результаты измерения скорости нуклеация паров п - пентанола в атмосфере гелия / Кемеровск. ун-т. - Кемерово, 1999 - 32с. - Деп. в ВИНТИ 14.10.99, №3078-В99
5. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Швец И.И., Тимошенко С.А., Анисимова Л.М. Сравнительный анализ результатов измерения скоростей нуклеации методом поточной диффузионной камеры с другими методами на примере системы п-пентанол – гелий / Кемеровск. ун-т. - Кемерово, 1999 - 60с. - Деп. в ВИНТИ 12.10.99, №3079-В99
6. Анисимова Л.М., Шандаков С.Д., Швец И.И. Бимодальное распределение по размерам аэрозольных частиц глицерина в окрестности температуры плавления / Кемеровск. ун-т. - Кемерово, 1999 - 22с. - Деп. в ВИНТИ 14.10.99, №3320-В99

7. Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Швец И.И., Тимошина Л.В., Шандаков С.Д. Нуклеация в системе пентанол - гексафторид серы при изотермических условиях. // III Межреспубликанский симпозиум "Оптика атмосферы и океана", 2-6 июля 1996г., Томск. – Тез. докл., С.99-100.
8. Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Шандаков С.Д., Швец И.И., Тимошина Л.В. Складки поверхности скоростей нуклеации на примере системы п-пентанол - аргон. // III Межреспубликанский симпозиум "Оптика атмосферы и океана", 2-6 июля 1996г., Томск. – Тез. докл., С.104-105.
9. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Швец И.И., Морозов А.В., Пинаев В.А. Процессы аэрозолеобразования в открытых системах. / Международная конференция "Атмосферные аэрозоли", 2-5 декабря 1996 г., Москва. – Тез. докл., С.51-52.
10. Анисимов М.П., Насибуллин А.Г., Швец И.И. Построение поверхностей скоростей нуклеации паров глицерина в окрестности тройной точки / IV заседание рабочей группы Аэрозоли Сибири, 24-27 ноября 1998г., Томск. –Тез. докл., С.42-43
11. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Shvets I.I. Analysis of New Phase Critical Embryo Size Measurement // J.Aerosol Sci. – 1999. - V.30., Supl.1. – P.S641-S642.
12. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Shvets I.I., Pinaev V.A., Kiryaeva T.A. n-Pentanol-Helium Homogeneous Nucleation Rates at Nucleation Temperature 260 K // J.Aerosol Sci. – 1999. - V.30., Supl.1. – P.S643-S644.
13. Anisimova L., Hopke P.K., Terry J., Shandakov S.D., Shvets I.I. Bimodal Aerosol Size Distribution Resulting From Two Nucleation Rate Surfaces // In 28th ACS Northeast Regional Meeting, Clarkson University, Potsdam, New York, USA, June 22-24, 1999. – S99.

14. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Shvets I.I. Nucleation Theorem Assumption // In 28th ACS Northeast Regional Meeting, Clarkson University, Potsdam, New York, USA, June 22-24, 1999. – S192.
15. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Shvets I.I., Pinaev V.A. n - Pentanol – Helium Homogeneous Nucleation Rates at Atmospheric Pressure // In 28th ACS Northeast Regional Meeting, Clarkson University, Potsdam, New York, USA, June 22-24, 1999. – S193.
16. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Pinaev V.A., Shvets I.I., and Shandakov Yu.D. Surface of nucleation and phase state diagram relashion on the example of n-alcohol - water nucleation // First Asia Aerosol Conference, Abstracts, July 27-29, 1999, Nagoya, Japan. P.88-89.
17. Anisimov M.P., Shandakov S.D., Pinaev V.A., Shvets I.I. Relationship Between Surface of Nucleation Rates and Phase Diagrams on the Example of Binary Nucleation 1-Propanol - Water System // In 18th Annual AAAR Conference Tacoma, Washington, USA, October 11-15, 1999, P.379.
18. Анисимов М.П., Швец И.И., Шандаков С.Д., Пинаев В.А., Бельшев А.В. Поверхности скоростей нуклеации бинарной системы n-пентанол – гексафторид серы / VI заседание рабочей группы «Аэрозоли Сибири», 23-26 ноября 1999г., Томск. - Тез.докл., С.113.
19. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Швец И.И., Сечкарев Б.А. О существовании двух поверхностей скоростей нуклеации в окрестности тройной точки / VI заседание рабочей группы «Аэрозоли Сибири», 23-26 ноября 1999г., Томск. - Тез.докл., С.114.
20. Анисимов М.П., Шандаков С.Д., Швец И.И., Пинаев В.А., Бельшев А.В. Динамические фазовые диаграммы для системы пересыщенный пар – газ / VI заседание рабочей группы «Аэрозоли Сибири», 23-26 ноября 1999г., Томск. - Тез.докл., С.120.

