КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 388–398

УДК 536.42:532.6:539.125.523.348

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОЙ НУКЛЕАЦИИ С УЧЕТОМ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЙ

© 2025 г. Е. Е. Перевощиков, Д. И. Жуховицкий*

Объединенный институт высоких температур РАН,

ул. Ижорская, 12, стр. 2, Москва, 125412 Россия

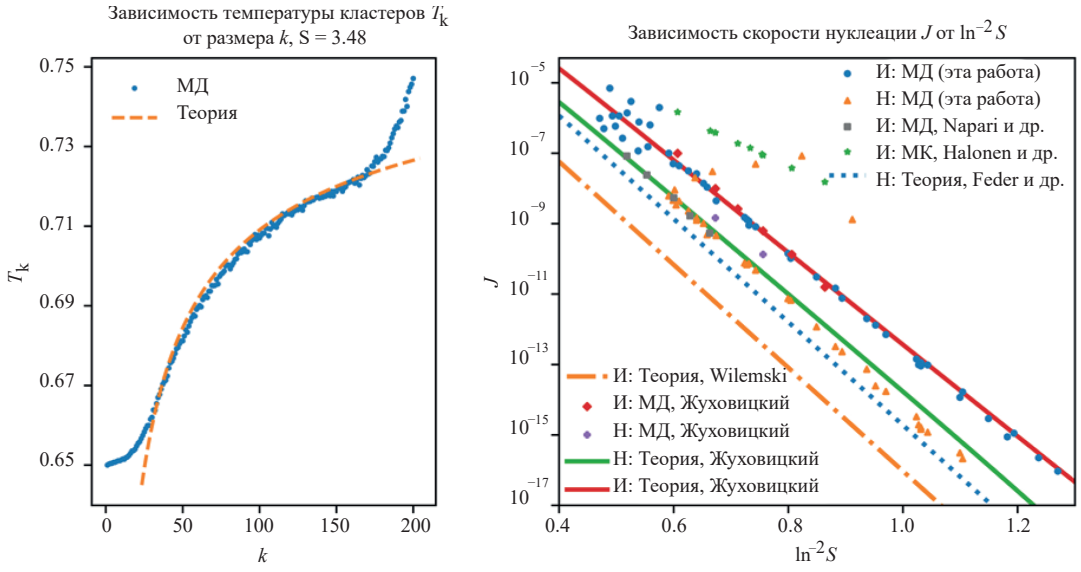
**e-mail: dmr@ihed.ras.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2025 г.
После доработки 23.04.2025 г.
Принята к публикации 24.04.2025 г.

Методом молекулярной динамики решается задача о стационарной нуклеации пар–жидкость при постоянном числе частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса, для случаев изотермической и неизотермической нуклеации в широком диапазоне пересыщений пара с применением специального метода моделирования стационарной нуклеации, при котором кластеры, достигшие определенного размера, удаляются из системы, а составляющие их частицы возвращаются в виде мономеров. Определено распределение температуры по размерам кластеров. Установлено, что температура, начиная с ее значения для мономеров, несколько снижается, но при приближении размера кластера к критическому вновь достигает этого значения, после чего быстро возрастает. Распределение температуры по размерам кластеров определяет распределение их числовых плотностей и контролирует неидеальность пара, что существенно влияет на скорость нуклеации. Продемонстрирована критическая важность знания температуры кластеров для аналитических моделей, позволяющая точно определять пересыщение пара и фактическую неизотермическую скорость нуклеации. Определенные скорости нуклеации и критические размеры кластеров для изотермического и неизотермического случаев показали удовлетворительное согласие с теоретической моделью, предсказывающей снижение скорости нуклеации в неизотермическом случае.

Ключевые слова: нуклеация, кинетика, неизотермический, молекулярная динамика

DOI: , **EDN:**



1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование нуклеации – процесса зарождения новой фазы (капли, кристаллы) в пересыщенных системах – имеет фундаментальное и прикладное значение. Конденсация пара лежит в основе промышленных технологий и природных процессов: образование капель в облаках, туманов в газовых потоках, твердой фазы при охлаждении расплавов [1, 2].

Классическая теория нуклеации (КТН) рассматривает зародыши как макроскопические капли с поверхностным натяжением [3–5], однако исследования показывают, что свойства кластеров влияют на локальную термодинамику и скорость нуклеации [6, 7]. Кроме того, реальная концентрация мономеров может отклоняться от идеального газа, изменяя пересыщение [8].

Нуклеация зачастую считается изотермической, тем не менее, фазовые переходы связаны с тепловым эффектом, который может снижать пересыщение и замедлять рост капель [9]. Эксперименты и расчеты подтверждают снижение скорости нуклеации на порядки [10] и показывают, что докритические кластеры могут быть холоднее, а сверхкритические – горячее окружающего пара [11, 12], что требует учета температуры кластера как динамической переменной [13]. Неидеальность пара и локальный нагрев кластеров усложняют процесс, делая поведение систем (например, Леннард-Джонсовской) сложнее, чем предсказывает КТН [16–20].

При моделировании стационарной нуклеации важно учитывать распределение температур по размерам кластеров. Метод молекулярной динамики (МД) позволяет проследить эволюцию отдельных кластеров [20], но температурные зависимости ранее не исследовались.

В данной работе с помощью метода МД в широком диапазоне пересыщений определены скорости нуклеации, распределения концентраций кластеров и их температур по размерам, а также критические размеры. Результаты сравнены с изотермическими моделями и предложенной теорией неизотермической нуклеации. Показано, что равенство температур критического зародыша и мономеров, предсказываемое классической теорией, не выполняется, и перегрев зародыша необходимо учитывать в современных теоретических моделях.

В разд. 2 описана процедура моделирования, в разд. 3 – теоретическая модель, в разд. 4 – результаты, в разд. 5 приведены основные выводы.

2. ПРОЦЕДУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для численного моделирования стационарного процесса нуклеации леннард-джонсовской системы применяется метод молекулярной динамики. МД-моделирование проведено с использованием программного пакета LAMMPS [21]. Взаимодействие двух частиц на расстоянии r описывается потенциалом Леннарда-Джонса с обрезанием и смещением $u(r)$:

$$u(r) = \begin{cases} w(r) - w(r_c), & r \le r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases}$$
$$w(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^{6}\right], \qquad (1)$$
$$r_c = 2.5a,$$

где ε – глубина потенциальной ямы, a – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, $r_c = 2.5a$ – радиус обрезания. Для такого радиуса обрезания в литературе имеются максимально надежные значения необходимых для расчетов термодинамических величин для пара и жидкости в интересующем нас диапазоне параметров состояния. Далее величины приводятся в безразмерных единицах с масштабами $\tau_0 = a\sqrt{m/24\varepsilon}$ по времени (такое масштабирование применялось в ряде наших предыдущих работ), где m – масса частиц, образующих систему; a – по расстоянию; ε – по энергии и температуре, которая выражается в энергетических единицах. Тогда масштабом для концентрации является a^{-3}, для скорости нуклеации – $a^{-3}\tau_0^{-1} = a^{-4}\sqrt{24\varepsilon/m}$, для поверхностного натяжения – ε/a^2 и для скорости – $\sqrt{24\varepsilon/m}$. Для размерных параметров, соответствующих реальному аргону, $\varepsilon = 119.4\,\text{K} = 1.648\times10^{-14}$ эрг, $a = 3.4\times10^{-8}$ см, $m = 6.633\times10^{-23}$ г, $\tau_0 = 0.4403$ пс, $a^{-3}\tau_0^{-1} = 5.778\times10^{34}$ с$^{-1}$см$^{-3}$, $\varepsilon/a^2 = 14.26$ дин/см, $\sqrt{24\varepsilon/m} = 7.722\times10^{4}$ см/с.

По трем направлениям кубической ячейки установлены периодические граничные условия, расчет производится с шагом по времени $\tau_{ts} = 0.01$. Число частиц в системе было выбрано равным $N = 10^6$. Как показали тестовые расчеты, в которых оно изменялось в диапазоне $N = 10^5 \ldots 10^6$, при выбранном N практически исчезает зависимость всех результатов моделирования и, в частности, характерного размера кластеров от этого числа. Полное число частиц в системе N в данном моделировании было постоянным, а полное число частиц в единице объема n, которое не изменялось в каждом запуске, зависело от размера кубической расчетной ячейки с ребром $L = \left(N/n\right)^{1/3}$. В проведенных расчетах длина ребра изменялась в диапазоне $L = 215.46 \ldots 630$.

Для получения распределения кластеров по размерам используется следующее определение кластера: две частицы относятся к одному кластеру, если между ними существует непрерывная цепочка частиц, расстояние между которыми меньше $r_b = 1.5$, при этом одна частица не может одновременно принадлежать двум кластерам. В соответствии с этим определением

частица, не имеющая в радиусе r_b соседних частиц, представляет собой отдельный кластер – мономер. На основании данного определения производился кластерный анализ для получения распределения кластеров по размерам N_k, откуда концентрация кластеров размера k есть $n_k = N_k/V = N_k/L^3$, где $V = L^3$ – объем системы.

Термостат в молекулярной динамике является аналогом газа-носителя, обеспечивающего выравнивание температур в реальном процессе. Для реализации изотермического случая нуклеации каждые 100 шагов по времени проводился кластерный анализ, в результате которого частицы, образующие кластеры с размерами $k \le 10$, относились в первую группу, а с размерами $k > 10$ – во вторую. Температура первой группы контролировалась модифицированным термостатом Берендсена [22] с параметром временной релаксации, составляющим 1000 шагов, а температура второй группы – термостатом Ланжевена с параметром временной релаксации, составляющим 500 шагов. Термостат Ланжевена эффективно компенсирует сильное тепловыделение в крупных кластерах, при этом не происходит перекачки кинетической энергии составляющих их частиц на вращательные степени свободы, как это может иметь место для термостата Берендсена, в том числе, модифицированного. Однако для малых кластеров ($k < 10$), которые дают вклад в потоки конденсирующегося и испаряющегося вещества, термостат Ланжевена значительно понижает эти потоки, изменяя режим роста более крупных кластеров со свободно-молекулярного на диффузионный, который в наших условиях не реализуется. Поэтому для легчайших кластеров используется термостат Берендсена, лишенный данного недостатка и достаточно эффективный для их термализации.

При моделировании неизотермического случая нуклеации использовался только модифицированный термостат Берендсена с параметром временной релаксации, составляющим 1000 шагов, действующий только на мономеры, которые идентифицировались каждые 100 шагов по времени посредством кластерного анализа. Во всех случаях оба термостата настраивались на температуру $T_+ = 0.65$.

Для обеспечения стационарности нуклеации кластеры с размерами $k \ge 200$ удалялись из системы, а составляющие их частицы возвращались в систему в виде мономеров, скорости которых генерировались случайным образом так, чтобы они соответствовали максвелловскому распределению при температуре T_+.

Для получения зависимости концентрации мономеров на бинодали $n_{1s}(T)$ было проведено дополнительное моделирование с использованием потенциала. Во избежание необходимости моделирования строго равновесной двухфазной системы, для которого обычно применяется метод Монте-Карло, были использованы литературные данные о зависимости плотности системы $n_s(T)$ на бинодали леннард-джонсовской жидкости из [23], которые были аппроксимированы зависимостью

$$n_s(T) = 40.810 \exp\left(-\frac{6.090}{T}\right). \qquad (2)$$

Моделирование системы из $N_a = 10^6$ частиц при помощи термостата Ланжевена было выполнено в диапазоне температур от 0.6 до 0.8 с шагом 0.01; при этом полная плотность системы составляла $n_s(T)$ в соответствии с зависимостью (2). Система выдерживалась в течение 10^6 шагов по времени (с использованием величины шага по времени $\Delta\tau_{ts}$), при этом концентрация мономеров усреднялась по последним 10^5 шагам по времени. Полученные данные были аппроксимированы следующей зависимостью:

$$n_{1s}(T) = n_{0s}\exp\left(-\frac{q_1}{T}\right), \quad q_1 = -1.101T + 4.914, \quad n_{0s} = 2.055. \qquad (3)$$

3. ТЕОРИЯ

Критический размер и скорость нуклеации

Работа образования кластера размера k состоит из поверхностного и объемного членов и в рамках двухпараметрический модели (ДПМ) [14] может быть выражена так:

$$\Delta\Phi_k = (k_0 - 1)T\ln\left(Kn_{1s}\right) - (k-1)T\ln S, \qquad (4)$$

где $S = n_1 / n_{1s}(T)$ – пересыщение пара, n_1 – концентрация мономеров в паре при температуре T, K – константа образования димера, а k_0 есть число частиц в приповерхностном слое кластера, выражаемое как

$$k_0 = \begin{cases} 3\eta\lambda\left(k-k_0\right)^{2/3} + 3\eta\lambda^2\left(k-k_0\right)^{1/3} + \eta\lambda^3, \\ k \ge \left(\lambda^2/2\right)\left(\lambda + 2\delta\right), \\ k, \quad k < \left(\lambda^2/2\right)\left(\lambda + 2\delta\right), \end{cases} \qquad (5)$$

где введены безразмерные параметры ДПМ $\delta = -0.0065$ и $\lambda = 1.7539$ [20], так что $r_1\delta$ и $r_1\lambda$ – длина Толмена и толщина поверхностного слоя кластера соответственно, а $r_1 = \left(3/4\pi n_1\right)^{1/3}$ – характерное расстояние между частицами в жидкости; ηn_1 – концентрация частиц в поверхностном слое, $\eta = \delta/\lambda + 1/2$; n_1 – концентрация частиц в ядре кластера, совпадающая с концентрацией в сплошной жидкой фазе.

Выражение (4) можно преобразовать к виду [14]

$$\Delta\Phi_k = 4\pi\sigma r_1^2\gamma(k)k^{2/3} - (k-1)T\ln S, \qquad (6)$$

где σ – макроскопическое поверхностное натяжение, $\gamma(k) = \left(2/3\right)\left(k_0 - 1\right)/\left(\lambda + 2\delta\right)/k^{2/3}$. Заметим, что если принять $\gamma(k) \equiv 1$, то выражение (6) упрощается до классического выражения Зельдовича [5] для работы образования кластера в рамках КТН. Так, критический размер кластера определяется максимумом работы его образования, и, в соответствии с КТН, он равен

$$g_{CNT} = \frac{2\Phi_*}{\ln S}, \quad \Phi_* = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3}{n_1^2T^3\ln^2 S}. \qquad (7)$$

Учитывая же зависимость поверхностного натяжения кластера от его размера и неидеальность пара, в соответствии с ДПМ, критический размер g_{TPM} можно выразить через g_{CNT} как [14]

$$g_{TPM} = \frac{1}{2}(\lambda + 2\delta)(3g_c^{2/3} + 3\lambda g_c^{1/3} + \lambda^2) + g_c,$$
$$g_c = \lambda^3\left(\sqrt{1 + \frac{2\lambda}{g_{CNT}^{1/3} - \lambda - 2\delta}} - 1\right)^{-3}. \qquad (8)$$

Равновесная концентрация кластеров определенного размера напрямую связана с минимальной работой образования кластера размера k $\bar{n}_k = n_1\exp\left(-\Delta\Phi_k/T\right)$. В пересыщенном паре данное распределение является неравновесным, что в пространстве размеров приводит к появлению потока кластеров, способных к неограниченному росту, равному скорости нуклеации J, вычисление которого в рамках КТН дает [5]

$$J_{CNT} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}}\frac{n_v^2}{n_1}\exp\left(\Phi_*\right). \qquad (9)$$

Самосогласованная классическая теория нуклеации (СКТН) [7] исправляет один из недостатков КТН; в ней, благодаря введению поправочного множителя, работа образования мономера оказывается равной нулю, при этом скорость нуклеации

$$J_{SCCNT} = J_{CNT}\exp\left(-\frac{4\pi\sigma r_1^2}{T}\right). \qquad (10)$$

Вычисление же скорости нуклеации в соответствии с ДПМ приводит к выражению [20]

$$J_{TPM} = \frac{\alpha n_s^2 S Z_s^4}{n_1 Z^{3/2}}\frac{\nu^+}{\nu_{CNT}^+}\cdot$$
$$\cdot\sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}}\exp\left[-\left(3\gamma(g_{TPM}) - 2\right)\Phi_*\right], \qquad (11)$$

где $\alpha \approx 1$ – коэффициент аккомодации, Z – фактор сжимаемости пара, Z_s – фактор сжимаемости пара на линии насыщения. Здесь частота конденсации мономеров на поверхности кластера $\nu^+ = \nu n_1\Sigma/4$, где $\nu = \sqrt{T/3\pi}$ – тепловая скорость в безразмерных единицах, а $\Sigma \approx 4\pi r_1^2 g_{TPM}^{2/3}\eta^{-2/3}$ – сечение конденсации; в рамках КНТ эта частота $\nu_{CNT}^+ = \nu n_1\Sigma_{CNT}/4$ при $\Sigma_{CNT} = 4\pi r_1^2 g_{CNT}^{2/3}$. Как показано в [20], ν^+ существенно превосходит ν_{CNT}^+.

В случае неизотермической нуклеации в (11) можно ввести фактор $\theta \ll 1$ [20], учитывающий отличие между коэффициентом диффузии кластера в пространстве размеров в неизотермическом D и изотермическом D_{iso} случаях ($D = \theta D_{iso}$), равный отношению скоростей неизотермической и изотермической нуклеации J_{noniso}/J_{iso}:

$$\theta = \frac{J_{noniso}}{J_{iso}} = \frac{2T^2}{\varepsilon_*(q_1 - T\ln S) + 2T(q_1 + T - T\ln S)}, \qquad (12)$$

где $\varepsilon_* \sim 1$ – внутренняя энергия, приходящаяся на одну частицу в критическом кластере.

Зависимость температуры кластера от его размера

Запишем уравнения, определяющие зависимость температуры кластера T_k от его размера k. В отличие от случая, рассмотренного в [20], нас будет интересовать не эволюция температуры выделенного кластера, а средняя температура кластера фиксированного размера.

Эволюция концентрации кластеров n_k определяется уравнением

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial k} = 0, \quad J_k = n_k V_k - D\frac{\partial n_k}{\partial k}, \qquad (13)$$

(см. формулу (82) в [20]), где J_k – поток кластеров размера k в пространстве размеров, $V_k = dk/dt$ – скорость роста кластера размера k, а коэффициент его диффузии в пространстве размеров предполагается не зависящим от k. Эволюция внутренней энергии кластеров размера k в единице объема задается уравнением

$$\frac{\partial(k\varepsilon_k n_k)}{\partial t} + \frac{\partial(k\varepsilon_k J_k)}{\partial k} = -Q_k, \qquad (14)$$

учитывающим изменение внутренней энергии кластеров как за счет нуклеационного потока (второй член в левой части(14)), так и вследствие теплообмена кластеров с паром. Здесь $-\varepsilon_k$ – внутренняя энергия кластера размера k на одну частицу, Q_k – полный тепловой поток на кластеры из пара в единице объема,

принимающий положительные значения для кластеров, которые холоднее мономеров, а знак «минус» в правой части (14) обусловлен отрицательностью внутренней энергии кластеров. Следствием нуклеационного потока является превышение температуры критического кластера над температурой мономеров. Если обозначить концентрацию мономеров в паре n_+, а концентрацию мономеров, при которой кластер размера k находился бы в неустойчивом равновесии, n_{1k} и предположить, как и в [20], что Q_k определяется потоками мономеров, конденсирующихся на поверхности кластера и испаряющихся с нее, то можно записать Q_k в виде

$$-Q_k = 2\nu_k^+ n_k \left(\frac{n_{1k}}{n_+} T_k - T_+ \right), \qquad (15)$$

где ν_k^+ – частота конденсации мономеров на кластере, T_+ – их температура. С учетом

$$V_k = \nu_k^+ \left(1 - \frac{n_{1k}}{n_+} \right) \qquad (16)$$

(ср. с формулой (57) в [20]) можно переписать в виде

$$-Q_k = 2\nu_k^+ n_k \left(\Delta T - \frac{V_k}{\nu_k^+} T_k \right), \qquad (17)$$

где $\Delta T = T_k - T_+$.

Рассмотрим случай стационарной нуклеации, когда $\partial n_k / \partial t = \partial (k \varepsilon_k n_k) / \partial t = 0$. Тогда $J_k \equiv J$, и можно переписать (14):

$$\left(\varepsilon_k + k \frac{d\varepsilon_k}{dk} \right) J = 2\nu_k^+ n_k \left(\Delta T - \frac{V_k}{\nu_k^+} T_k \right). \qquad (18)$$

Учитывая, что

$$\frac{d\varepsilon_k}{dk} = \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right)_T + \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial T} \right)_k \frac{dT_k}{dk} = \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right)_T - c_k \frac{dT_k}{dk}, \qquad (19)$$

где c_k – теплоемкость кластера на одну частицу, которая определялась в [20], перепишем (18):

$$kc_k J \frac{dT_k}{dk} = J \left[\varepsilon_k + k \left(\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} \right)_T \right] - 2\nu_k^+ n_k \Delta T + 2 n_k V_k T_k. \qquad (20)$$

В стационарном случае величину V_k можно выразить из (13) следующим образом:

$$V_k = \frac{J}{n_k} + D \frac{\partial \ln n_k}{\partial k}. \qquad (21)$$

В условиях медленной нуклеации при достаточно малом пересыщении, когда величина J мала, получим из (20)

$$\nu^+ \Delta T = V_k T_k, \qquad (22)$$

что фактически совпадает с формулой (58) работы [20]. Уравнение (22) предполагает, что энергобаланс кластеров определяется в основном конденсацией и испарением мономеров на их поверхности. Как видно из (20), выражение (22) справедливо при $J \ll 2\nu^+ n_k \varepsilon_k^{-1} |\Delta T|$. Из уравнений (16) и (22) следует соотношение сильной корреляции между размером кластера и его температурой (“compliance” [20]). Действительно, кластер с размером k при температуре T_k находился бы в неустойчивом равновесии с паром при пересыщении $n_1(T_k)/n_{1s}(T_k)$. Из уравнений (16) и (22) тогда получим [20]

$$S_k = S(T_k) = \frac{n_1(T_k)}{n_{1s}(T_k)} = \frac{\varepsilon_k + 2T_*}{\varepsilon_k + 2T_k} S'(T_k), \qquad (23)$$

где $S'(T_k) = n_+ / n_{1s}(T_k)$. Подставляя пересыщение S_k в выражение для g_{CNT} (7), получим для некоторого k [20]

$$g_{CNT} = \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma^3}{n_1^2 T_k^3 \ln^3 \left[\dfrac{\varepsilon_k + 2T_*}{\varepsilon_k + 2T_k} S'(T_k) \right]}. \qquad (24)$$

Таким образом, в рассмотренном случае распределение T_k дается решением трансцендентных уравнений (8) и (24). Отметим, что в первом приближении формулы и сводятся просто к $V_k = 0$, что дает оценку $n_{1k}(T_k) = n^+$, которая для любых достаточно больших k приводит к зависимости T_k, не отличающейся существенно от решения (8) и (24).

Для произвольных k уравнение (20) следует решать совместно с соотношениями, определяющими J и n_k, что, очевидно, является весьма сложной задачей. Поэтому рассмотрим более простую задачу об определении порового значения J, выше которого $dT_k / dk > 0$; при этом $T_k > T_+$ для всех k. Тогда достаточно рассмотреть лишь область наиболее легких кластеров с $k < 10$, для которых n_k мало отличается от квазиравновесного [14],

$$n_k \simeq n^+ (n^+ K)^{k-1}, \qquad (25)$$

а $|V_k| \gg J / n_k$, откуда с учетом (21) и (25) следует $V_k \simeq D \left(\partial \ln n_k / \partial k \right) \simeq D \ln \left(n^+ K \right)$. В этой области размеров основной вклад в изменение средней внутренней энергии кластеров вносит нуклеационный поток. При $dT_k / dk = \Delta T = 0$

из соотношения (20) получим пороговое соотношение $J\left[\varepsilon_k + k\left(\partial\varepsilon_k/\partial k\right)\right] > -2n_k V_k T_+$ или

$$J > -2n_{k_0} T_+ D \ln\left(n_1 K\right)\left[\varepsilon_{k_0} + k_0\left(\frac{\partial\varepsilon_k}{\partial k}\right)_{T_k}\right]^{-1}, \quad (26)$$

где k_0 – максимальный размер кластера, на который, согласно предположению, распространяется действие термостата (см. пояснение в разд. 4).

Следует ожидать, что для больших размеров критических кластеров, содержащих более 100 мономеров, T_k, приведенные в [20], должны быть близки к тем, которые могут быть получены из уравнений, записанных выше. Однако, как следует из результатов МД-моделирования (разд. 4), для малых кластеров с небольшим размером, определяющих скорость нуклеации в случае больших пересыщений, это не так. Кроме того, в этих условиях не выполняется равенство $T_g = T_+$, где g – критический размер. Напомним, что (8) и (24) справедливы лишь для размеров кластеров в окрестности достаточно большого критического размера и малой скорости нуклеации.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На Рис. 1 приведены распределения температуры T_k кластеров в зависимости от размера кластера в изотермическом и неизотермическом случаях. Величина T_k обозначает «эффективную» или среднюю температуру данного кластера, определяемую как усредненную по кинетической энергии мономеров, входящих в его состав. Как можно видеть на рис. 1а, при малых пересыщениях зависимость T_k является немонотонной: легкие кластеры оказываются переохлажденными относительно мономеров, после чего по мере возрастания размера кластера следует быстрое практически логарифмическое возрастание температуры. Такая зависимость была ранее предсказана в ряде работ [10–13, 17, 19, 20]. При этом температура критического кластера оказывается несколько выше температуры мономеров, $T_g > T_+$. При более высоких пересыщениях данная зависимость сменяется на монотонную: для всех k имеем $T_k > T_+$ (рис. 1б, в). Отметим хорошее согласие для всех S между результатами моделирования и результатами расчета T_k по формулам (8) и (24), показанными на рис. 1.

На рис. 2 приведены сравнения зависимостей концентрации n_k кластеров в изотермическом и неизотермическом случаях, соответствующие распределениям температур на рис. 1. Как следует из рис. 1 и 2, в зависимости от величины пересыщения неизотермичность по-разному сказывается на неидеальности пара, что дополнительно проиллюстрировано на рис. 3. Так, при малых пересыщениях (рис. 2а) температурный перегрев замедляет рост только больших ($k \gg g$) кластеров, при этом увеличиваются концентрации докритических кластеров, что, в свою очередь, увеличивает неидеальность пара, и в случае $S = 2.96$ его фактор сжимаемости $Z = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \left(\sum_{k=1}^{\infty} k n_k\right)^{-1}$ снижается в 1.6 раза по сравнению с изотермическим случаем (рис. 3). По мере увеличения пересыщения перегрев снижает концентрации кластеров и при некоторых пересыщениях не оказывает влияния на неидеальность пара (рис. 2б), что подтверждается примерным равенством факторов сжимаемости пара в обоих случаях. При

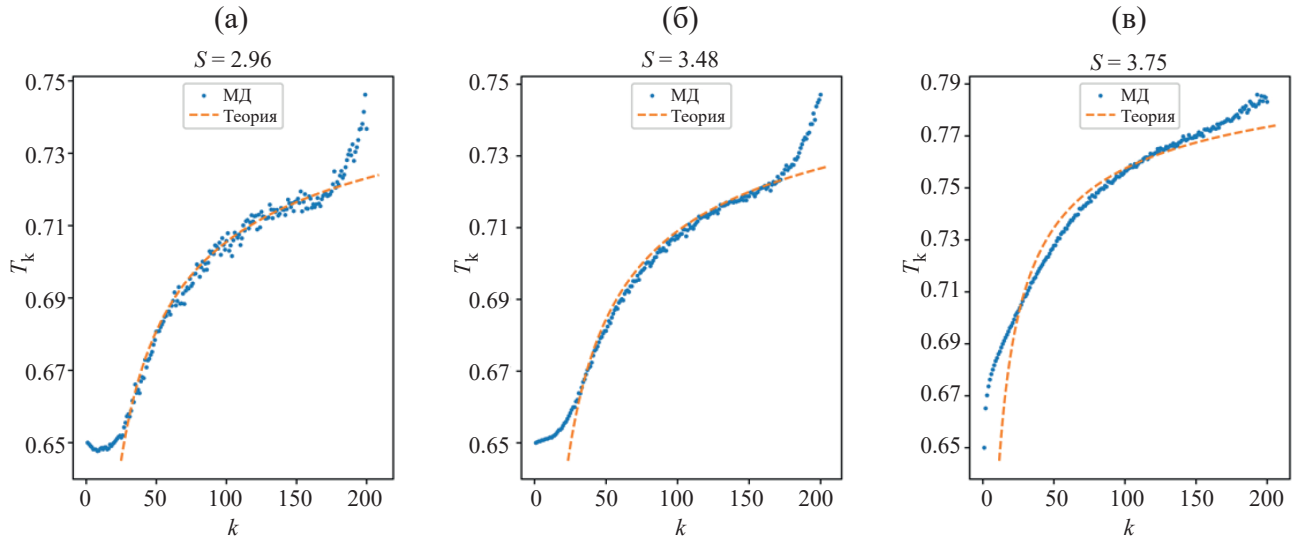


Рис. 1. Зависимость температуры кластеров T_k от размера k при различных пересыщениях S: а – $S = 2.96$, б – $S = 3.48$, в – $S = 3.75$. Точками указаны данные МД-моделирования, линиями – теоретический расчёт по (24).

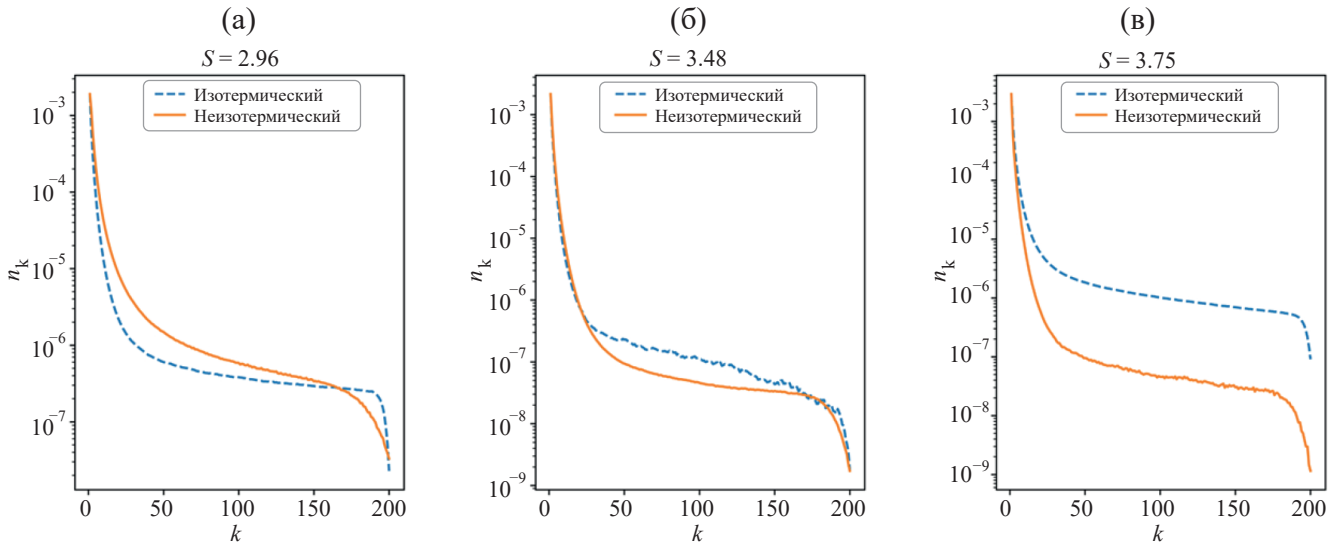


Рис. 2. Зависимость концентрации кластеров n_k от размера k (моделирование) в изотермическом (пунктирная линия) и неизотермическом (сплошная линия) случаях при различных пересыщениях S: а – $S = 2.96$, б – $S = 3.48$, в – $S = 3.75$.

высоких пересыщениях (рис. 1в) концентрации кластеров практически во всем диапазоне размеров оказываются ниже соответствующих значений для изотермического случая, и при $S = 3.75$ фактор сжимаемости пара на 15% больше, чем в изотермическом случае. Интересной особенностью рис. 3 является то, что функция $Z(S)$ возрастает в изотермическом и убывает в неизотермическом случае. Следует, однако, иметь в виду, что в последнем случае зависимость $S(n)$ оказывается убывающей при $n > 0.05$ (рис. 5), вследствие чего зависимость $Z(n)$ также становится убывающей, формируя вторую ветвь $Z(S)$ на рис. 3. В условиях данного моделирования она неразличима, поскольку накладывается на первую, растущую ветвь, однако движение по ней при увеличении n является ретроградным (справа налево).

С учетом сделанного выше предположения о том, что теплоперенос происходит при конденсации и испарении мономеров, в (26) следовало бы положить $k = 1$, что соответствовало бы граничному условию $T_1 = T_+$. Однако, как видно из рис. 2а, б, в рассматриваемом неидеальном паре доля легчайших кластеров сравнима с долей мономеров (например, концентрация димеров составляет 30% от концентрации мономеров), и они принимают существенное участие в энергообмене между кластерами и паром. Заметим, что значительное количество легчайших кластеров испарились с поверхности тяжелых закритических кластеров, имея их температуру, что практически эквивалентно распространению воздействия термостата на легчайшие кластеры. Температура испаренных кластеров существенно превосходит температуру мономеров и повышает среднюю температуру кластеров по сравнению с той, которая определяется условием сильной корреляции температура–размер

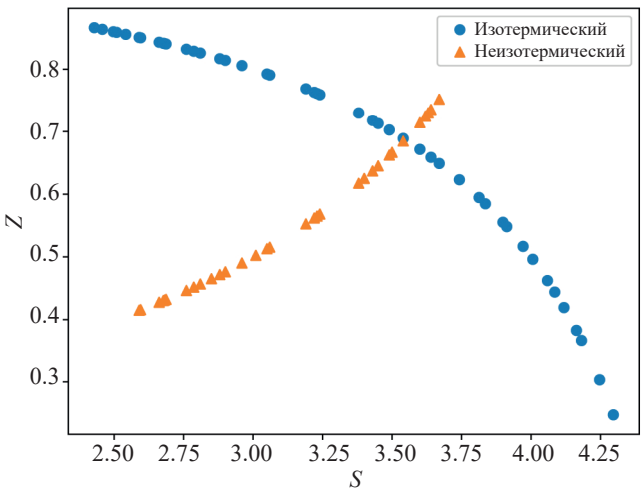


Рис. 3 Зависимость фактора сжимаемости пара Z от пересыщения S (моделирование) в изотермическом (кружки) и неизотермическом (треугольники) случаях.

кластера [20]. Как видно из рис. 1а, б при $k < k_0$, где $k_0 \sim 10$, T_k практически не зависит от k, т.е. $T_{k_0} \simeq T_+$. Поэтому условие (26) следует применять для минимального «нетермостатированного» $k = k_0$, причем, как следует из рис. 2б, $n_{k_0} \sim 10^{-6}$. Тогда получим, что для типичных параметров МД-моделирования пороговое значение $J \sim 10^{-8}$, что коррелирует с результатами моделирования, поскольку рис. 1б, на котором показан переходный режим от докритического к закритическому, соответствует значению $J \simeq 2 \times 10^{-8}$. Из проведенного рассмотрения следует важный вывод о том, что если скорость нуклеации J выше пороговой, то T_k – монотонно возрастающая функция.

Из рис. 1 видно, что теоретический расчет температур кластеров по (8) и (24) имеет хорошее согласие с численно-экспериментальными данными в области $k > k_0$. При этом расхождение значений T_k при $k \sim 200$ объясняется ограниченностью интервала размеров кластеров в МД-моделировании: поскольку кластеры с $k \geq 200$ постоянно удаляются, в данной области размеров отсутствует обратный поток кластеров из области $k > 200$, которые бы, испаряясь, охлаждались. Поэтому остаются, в основном, нагревающиеся кластеры, и их средняя температура оказывается завышенной относительно случая, в котором кластеры не удалялись бы, что не учитывается теорией.

Поскольку рассматривается стационарная нуклеация, т.е. $J = \text{const}$, то число образующихся зародышей в системе N_d является линейной функцией времени. Аппроксимируя данные моделирования функцией $N_d(t) = a_d t + b_d$, где a_d и b_d – параметры аппроксимации, можно вычислить скорость нуклеации [14]

$$J = \frac{1}{V}\frac{dN_d}{dt} = \frac{a_d}{V}. \qquad (27)$$

На рис. 4 приведена зависимость скорости нуклеации от пересыщения. Здесь $\xi = \ln^{-2} S$, буквами помечены данные для: И – изотермической нуклеации, Н – неизотермической. Видно, что скорости изотермической нуклеации, полученные в работе [24], оказываются на порядок заниженными по сравнению с нашими, а в работе [25], наоборот, завышенными, в то время как данные [14] лежат в пределах погрешности наших результатов. Также отметим, что результаты моделирования, полученные для изотермического случая, хорошо описываются ДПМ (11). При этом СКТН (10) сильно занижает скорость нуклеации, так что она оказывается ниже, чем в неизотермическом случае.

В неизотермическом случае для расчета по ДПМ был использован поправочный множитель (12), и можно видеть, что результаты расчетов количественно согласуются с данными моделирования, проведенного в данной работе, несмотря на то, что расчетные формулы (11), (12) не учитывают всегда присутствующий эффект перегрева критического зародыша по сравнению с мономерами. По-видимому, высокая точность (11), (12) связана с практически полной компенсацией снижения Φ_* (7) при увеличении T_k увеличением Φ_*, связанным с уменьшением фактического значения S для критического кластера при увеличении его температуры. Для того чтобы убедиться в этом, требуется более детальная разработка теории. Также заметим, что снижение скорости нуклеации в неизотермическом случае на один порядок величины (а не на два, как следует

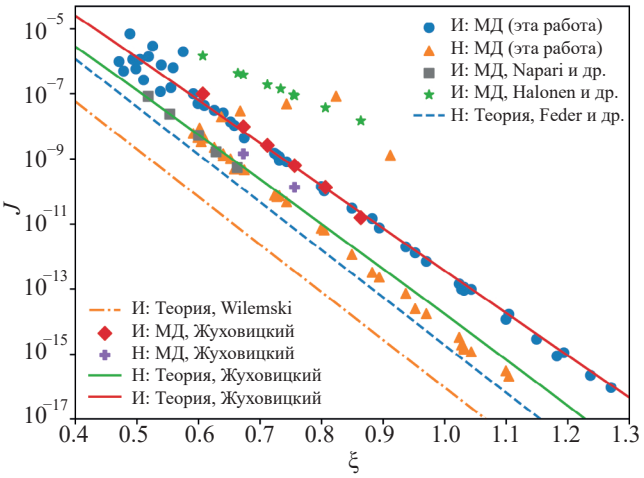


Рис. 4. Зависимость скорости нуклеации J от $\xi = \ln^{-2} S$. Кружки – изотермическое МД-моделирование (данная работа), треугольники – неизотермическое МД-моделирование (данная работа), квадраты – изотермическое МД-моделирование [24], звезды – изотермическое моделирование методом Монте-Карло [25], ромбы – изотермическое МД-моделирование [14], кресты – неизотермическое МД-моделирование [14]. Пунктирной линией обозначен теоретический результат [17] в неизотермическом случае, штрихпунктирной – изотермический расчёт по (10) [7], красной сплошной линией – изотермический расчёт по (11) [20], зеленой сплошной – неизотермический расчёт по (12) [20].

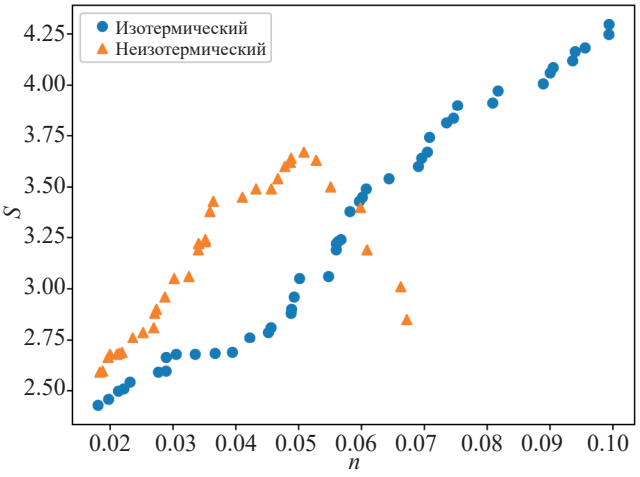


Рис. 5. Зависимость пересыщения S от полной плотности n системы (моделирование). Кружки – изотермический режим, треугольники – неизотермический.

из результатов [11–13, 17]) было предсказано в работах [19, 20].

В неизотермическом случае фактически наблюдается вторая ветвь зависимости J от S. На рис. 5 приведена зависимость пересыщения S от полной плотности системы n, наблюдающаяся в МД-моделировании, в котором величина пересыщения не контролируется напрямую, а является результатом

перехода к стационарному состоянию в системе при заданной ее полной плотности. Таким образом, при увеличении плотности системы сначала растет и S, вследствие чего растет скорость нуклеации. Однако при увеличении плотности n выше значения 0.05 (оно определяется температурой мономеров T_+) наблюдается «истощение» пара, при котором значительная часть мономеров оказывается связанной в крупных сверхкритических кластерах. В результате рост пересыщения замедляется, а затем сменяется его падением. Как следствие, у зависимости $J(\xi)$ появляется вторая ветвь, вдоль которой при увеличении S рост J замедляется, а затем сменяется падением (рис. 4). Другими словами, при увеличении n движение по второй ветви происходит слева направо. Это свидетельствует о наступлении кризиса нуклеации.

С помощью нуклеационной теоремы (напр., [14]), можно определить критический размер кластера, исходя из данных МД:

$$g = -2\xi^{3/2}\frac{d\ln J}{d\xi} - 1. \qquad (28)$$

Здесь используется зависимость $\ln J(\xi)$, полученная в численном эксперименте и приведенная на рис. 4. На рис. 6 показан критический размер g как функция пересыщения S для изотермического случая, где теоретическая кривая рассчитана по (8) при $T_k = T_+$. Видно, что теоретические результаты демонстрируют удовлетворительное согласие с результатами численного эксперимента, при этом расхождение увеличивается при увеличении пересыщения. В неизотермическом случае расхождение результатов МД-моделирования и теории становится заметным, что, скорее всего, связано как с неучетом перегрева критического кластера, который для g не компенсируется так, как для J, так и с неприменимостью (28) для определения g вследствие того, что $T_g \neq T_+$.

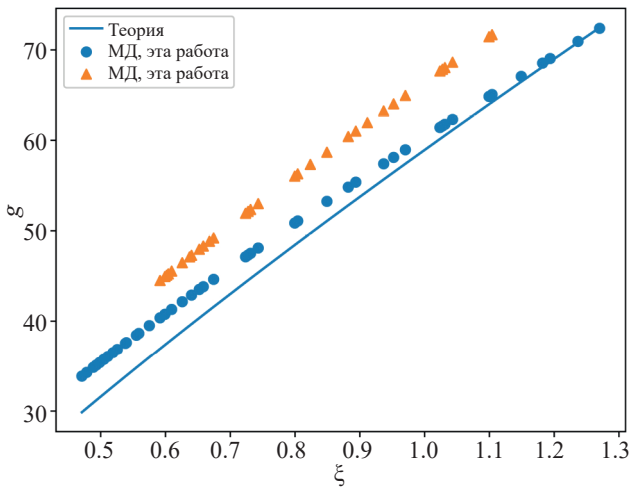


Рис. 6. Зависимость критического размера g от $\xi = \ln^{-2} S$. Линией обозначен расчёт по (8), точками – данные МД-моделирования в изотермическом случае и треугольниками – данные МД-моделирования в неизотермическом случае.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была исследована стационарная нуклеация пар–жидкость методом молекулярной динамики с потенциалом Леннард–Джонса. Рассмотрены изотермический и неизотермический случаи в широком диапазоне пересыщений.

Для неизотермической нуклеации обнаружено немонотонное распределение температуры по размерам кластеров с минимумом в докритической области. При превышении пороговой скорости нуклеации эта зависимость становится монотонно возрастающей. Теоретические оценки температуры кластеров согласуются с численными данными. Неизотермичность также влияет на неидеальность пара: при малых пересыщениях пар менее идеален, чем в изотермическом случае, а при высоких – более идеален.

Определены скорости нуклеации для обоих случаев. Результаты удовлетворительно согласуются с теоретическими результатами работы [20], предсказывающей снижение скорости нуклеации в неизотермическом случае. При высоких плотностях в неизотермической системе возникает дефицит мономеров и пересыщение падает. При этом рост скорости нуклеации замедляется, а затем сменяется ее падением, и образуется дополнительная ветвь зависимости скорости нуклеации от пересыщения. Критические размеры кластеров, определенные в данной работе, в изотермическом случае удовлетворительно согласуются с теорией, а в неизотермическом – превышают расчетные, что говорит о необходимости дальнейшей разработки и уточнения теории. Полученные результаты говорят о важности учета распределения температуры по размерам кластеров и неидеальности конденсирующегося пара для корректного описания процесса нуклеации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00269-25-00).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Райзер Ю.П.* О конденсации в облаке испаренного вещества, расширяющегося в пустоту // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1959. Т. 37. № 6. С. 1741–1750.
2. *Abyzov A.S., Schmelzer Jürn W.P., Kovalchuk A.A., et al.* Evolution of cluster size-distributions in nucleation-growth and spinodal decomposition processes in a regular solution // J. Non-Cryst. Solids. 2009. V. 356. № 52–54. P. 2915–2922. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.031
3. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten Gebilden // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1926. V. 119U. № 1. P. 277–301. https://doi.org/10.1515/zpch-1926-11927
4. *Becker R., Döring W.* Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen // Annalen Der Physik. 1935. V. 416. № 8. P. 719–752. https://doi.org/10.1002/andp.19354160806
5. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1942. Т. 12. № 11–12. С. 525–38.
6. *Chesnokov E.N., Krasnoperov L.N.* Complete thermodynamically consistent kinetic model of particle nucleation and growth: Numerical study of the applicability of the classical theory of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 14. P. 144504. https://doi.org/10.1063/1.2672647
7. *Wilemski G.* The Kelvin equation and self-consistent nucleation theory // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 3. P. 1119–1126. https://doi.org/10.1063/1.469822
8. *Katz J.L., Blander M.* Condensation and boiling: Corrections to homogeneous nucleation theory for nonideal gases // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 42. № 3. P. 496–502. https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90035-0
9. *Barschdorff D.* Carrier gas effects on homogeneous nucleation of water vapor in a shock tube // Phys. Fluids. 1975. V. 18. № 5. P. 529–535. https://doi.org/10.1063/1.861185
10. *Wyslouzil B.E., Seinfeld J.H.* Nonisothermal homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2661–2670. https://doi.org/10.1063/1.463055
11. *Barrett J.C.* A Stochastic simulation of nonisothermal nucleation // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 16. P. 164519. https://doi.org/10.1063/1.2913051
12. *Barrett J.C.* Note: Cluster temperatures in non-isothermal nucleation // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 9. P. 096101. https://doi.org/10.1063/1.3636080
13. *Barrett J.C., Clement C.F., Ford I.J.* Energy fluctuations in homogeneous nucleation theory for aerosols // J. Phys. A: Math. Gen. 1993. V. 26. № 3. P. 529. https://doi.org/10.1088/0305-4470/26/3/016
14. *Zhukhovitskii D.I.* Enhancement of the droplet nucleation in a dense supersaturated Lennard-Jones vapor // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 18. P. 184701. https://doi.org/10.1063/1.4948436
15. *Zhukhovitskii D.I., Zhakhovsky V.V.* Thermodynamics and the structure of clusters in the dense Au vapor from molecular dynamics simulation // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 22. P. 224705. https://doi.org/10.1063/5.0010156
16. *Gunton J.D.* Homogeneous nucleation // J. Stat. Phys. 1999. V. 95. № 5. P. 903–923. https://doi.org/10.1023/A:1004598332758
17. *Feder J., Russell K.C., Lothe J., et al.* Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours // Adv. Phys. 1966. V. 15. № 57. P. 111–178. https://doi.org/10.1080/00018736600101264
18. *Башкиров А.Г., Фисенко С.П.* Вывод уравнений теории неизотермической нуклеации // ТМФ. 1981. Т. 48. С. 106–111.
19. *Скутова И.В., Фисенко С.П. Шабуня С.И.* Математическое моделирование кинетики неизотермической нуклеации в парогазовых смесях // Химическая физика. 1990. Т. 9. № 3. С. 426–432.
20. *Zhukhovitskii D.I.* Multiscale approach to the theory of nonisothermal homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. № 19. P. 194505. https://doi.org/10.1063/5.0198471
21. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., et al.* LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Comput. Phys. Commun. 2022. V. 271. P 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
22. *Zhukhovitskii D.I.* Molecular dynamics study of cluster evolution in supersaturated vapor // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 21. P. 9401–9407. https://doi.org/10.1063/1.470000
23. *Дуников Д.О.* Исследование влияния неоднородностей полевых переменных при фазовых превращениях на свойства межфазной границы раздела жидкость–газ: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. – Институт высоких температур. Москва. 2004. 105 с.
24. *Napari I., Julin J., Vehkamäki H.* Cluster sizes in direct and indirect molecular dynamics simulations of nucleation // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 24. P. 244511. https://doi.org/10.1063/1.3279127.
25. *Halonen R., Zapadinsky E., Vehkamäki H.* Deviation from equilibrium conditions in molecular dynamic simulations of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. № 16. P. 164508. https://doi.org/10.1063/1.5023304

NUMERICAL SIMULATION OF STATIONARY NUCLEATION TAKING INTO ACCOUNT THERMAL EFFECTS IN A WIDE RANGE OF SUPERSATURATIONS

E. E. Perevoshchikov, D. I. Zhukhovitskii

The problem of stationary vapor–liquid nucleation with a constant number of particles interacting via the Lennard-Jones potential is solved by the molecular dynamics method for both isothermal and non-isothermal nucleation, over a wide range of vapor supersaturations. A special simulation approach is used, in which clusters that reach a certain size are removed from the system, and their particles are returned as monomers. The temperature distribution over cluster sizes is determined. It is found that the temperature, starting from the monomer level, decreases somewhat but as the cluster size approaches the critical value, returns to its initial level and then increases rapidly. This temperature distribution over cluster sizes governs the distribution of their number densities, controlling the vapor non-ideality and significantly affecting the nucleation rate. The critical importance of knowing the cluster temperature for analytical models is demonstrated, as it enables accurate determination of vapor supersaturation and the actual non-isothermal nucleation rate. The nucleation rates and critical cluster sizes obtained for the isothermal and non-isothermal cases show satisfactory agreement with a theoretical model predicting a decrease in the nucleation rate under non-isothermal conditions.

Keywords: nucleation, kinetics, nonisothermal, molecular dynamics