

УДК 536.24: 541.2

НЕОБХОДИМЫЕ И ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО АЛГОРИТМА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОРОСТИ НУКЛЕАЦИИ

Анисимов Михаил Прокопьевич¹,
докт. физ-мат. наук, проф., зав. лаб. Email: anisimovmp@mail.ru
Петрова-Богданова Ольга Олеговна¹,
младший научный сотрудник, Email: petrovabogdayjvaoo@mail.ru
Пинаев Виктор Алексеевич²,
канд. физ.-мат. наук, доцент. Email: pinaev@kemcity.ru

¹ Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН. 630058, Новосибирск, ул. Русская, 41

² Кемеровский институт (филиала) Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, 650992, Россия, г. Кемерово, пр. Кузнецкий, 39.

Аннотация. В работе перечислен, практически первый набор данных, который необходим и минимально достаточен для полуэмпирических построений поверхностей скорости нуклеации. Приведены варианты первых шагов, необходимых для компьютерных построений поверхностей скорости нуклеации.

Ключевые слова: нуклеация, математическое и компьютерное моделирование.

Введение. Компьютерные эксперименты.

Компьютерное моделирование кинетики нуклеации имеет довольно продолжительную историю. Одной из первых перспективных для численного моделирования задач может быть названа общезвестная решеточная модель Изинга, которую сформулировал Лоренц в качестве диссертационного задания для Эрнста Изинга [1]. Эта модель была построена для исследования фазового перехода между ферромагнитным и парамагнитным состояниями. Позднее Онсагер нашел точное решение для двумерной прямоугольной решетки [2]. Так же существуют точные решения, например, для двумерных треугольных и шестиугольных решеток, а также для, так называемой, модели льда на квадратной решетке [3]. Что же касается трехмерной модели Изинга, то, несмотря на многочисленные попытки, найти ее точное решение до сих пор не удалось. Более того, существуют аргументы в пользу того, что точно решить эту проблему вообще невозможно [4]. А это означает, что требуется развитие компьютерных подходов для получения достаточно надежных, хотя и приближенных ответов. В качестве примера теории, созданной в рамках модели решеточного газа, может быть приведена молекулярная теория сферических капель для искривленных границ раздела пар-жидкость [5, 6]. При учете взаимодействия ближайших соседей, в квазихимическом приближении, Шевкунову [5] удалось выполнить расчет поверхностного натяжения капель воды и сравнить результаты молекулярного и термодинамического описаний. Автор полагает, что «микроскопическая теория, в принципе, позволяет отказаться от априорного использования понятия по-

верхностного натяжения для расчета квазиравновесных распределений молекул на границе пар-жидкость в метастабильных условиях». Не вызывает сомнения полезность попыток перехода от термодинамического подхода к молекулярному описанию нуклеации. Эти подходы следует рассматривать, как попытки подготовить независимый инструментарий для альтернативного существующим вариантам, описания кинетики нуклеации.

Предпосылки для полуэмпирического построения поверхностей скорости зародышеобразования.

На сегодняшний день для полуэмпирических построений поверхностей скорости нуклеации над диаграммами фазового равновесия с применением компьютерных программ необходимо иметь набор достаточно корректных данных, которые позволят в полной мере отобразить поверхность скоростей нуклеации. Ниже перечислен, практически первый набор данных, который необходим и минимально достаточен для полуэмпирических построений поверхностей скорости нуклеации:

1) Наличие диаграмм (или возможность априорной оценки) фазовых равновесий для исследуемой системы [7,8 и т.д.].

2) Оценки границы областей абсолютно неустойчивых состояний системы (спинодалей).

3) Для экстраполяции эмпирических данных к спинодальному условиям необходимо наличие физически непротиворечивого набора гипотез о возможности экстраполяции эмпирических данных на температурный интервал существования метастабильных состояний, позволяющего корректную линеаризацию изотерм заро-

дышеобразования.

4) Наличие необходимого (хотя бы небольшого) количества эмпирических значений скоростей зародышеобразования через каждый канал нуклеации.

Первая и единственная на данный момент, реализация компьютерного алгоритма для построения полуэмпирических скоростей зародышеобразования на примере пересыщенных паров воды опубликована в работе [9].

Линия равновесия и спинодаль на примере воды.

Линию равновесия для жидкой фазы и линию спинодали можно получить с помощью уравнения состояния Ван-дер-Вальса:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^n}, \quad (1)$$

где p – давление, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, V – объем системы, b – поправка, учитывающая объем молекул газа, a – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами, n – число частиц.

В работе [10] предполагается, что данное уравнение будет лучше описывать свойства жидкой фазы в окрестности границы ее термодинамической устойчивости при $n = 2$. Для использования данного уравнения эмпирические значения давления от температуры, были взяты из метрологических таблиц Смитсона [11], которые экстраполировались до нулевой температуры с помощью уравнений:

$$\log P_{lqd} = 11.6644 - 2422.2995 / T, \quad (2)$$

$$\log P_{sld} = 12.5709 - 2670.5623 / T, \quad (3)$$

для жидкой (lqd) и твердой (sld) фаз соответственно (рис. 1) и температурного интервала $0 < T <$

220 К.

На рис. 1 данные для равновесий пар-жидкость, пар-твердое и линии спинодалей представлены для интервалов температур и давления начиная от критических точек пар-жидкость и пар-кристалл. Равновесие пар-лед рас пространяется до спинодальных условий, т.е. до температуры 447 К и давления 10 МПа.

Для получения топологии скорости нуклеации в пределе абсолютного нуля, линия спинодали должна быть экстраполирована до нулевого значения термодинамической температуры. Спинодальные условия для водяного пара были рассчитаны с использованием уравнение состояния Ван-дер-Вальса, где n принимается равной 2, а поправки a и b рассчитываются по формулам:

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}, \quad (4)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}, \quad (5)$$

где $T_c = 647,3$ К и $P_c = 22,04832$ МПа для воды, взяты из литературы [12]. Спинодальные условия были экстраполированы от 220 К до абсолютного нуля с помощью уравнения:

$$\log P_{sp} = 7,2159 - 217,5720 / T. \quad (6)$$

Спинодаль для пересыщенного пара.

Спинодаль представляет интерес для оценки предельных пересыщений пара для всего интервала температур. Ранее [13] было высказано предположение, что спинодальная линия стремится к нулевому давлению в пределе нулевой температуры.

На рис. 1 частично представлены спинодали и линии равновесия для водяного пара. Спинодальные линии и линии фазовых равновесий для пар-

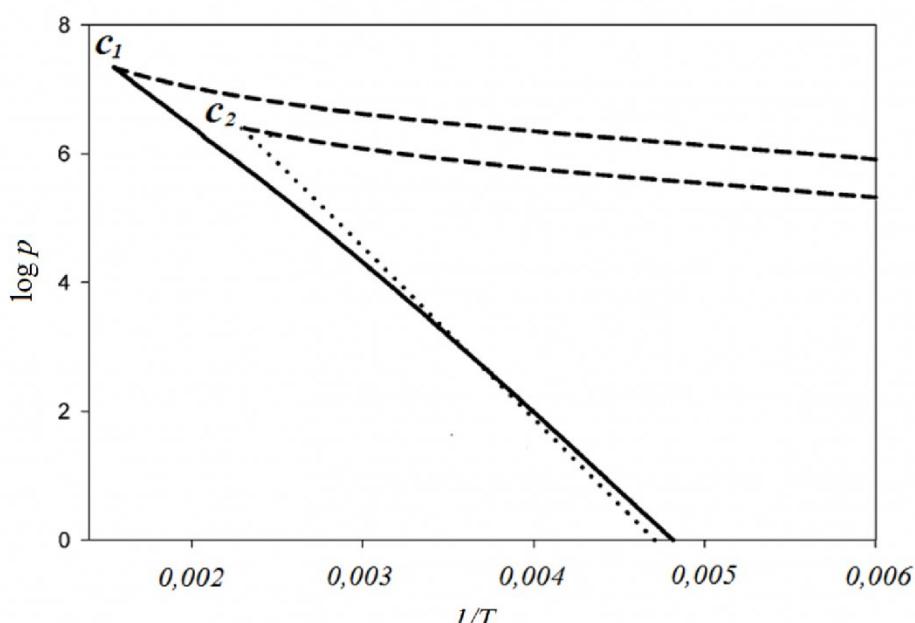


Рис. 1. Сплошная линия принадлежит линии равновесия пар-жидкость, точками показана линия равновесия пар-кристалл, c_1 и c_2 – критические точки для пар-жидкость и пар кристалл, соответственно, пунктирные линии принадлежат спинодалям жидкости и кристалла

жидкость и пар-криSTALL смыкаются в критических точках. Это означает, что пересыщение и скорость нуклеации пара к критическим точкам равны нулю, что соответствует работе [14]. Общеизвестно, что сосуществование различных фазовых состояний в критических условиях невозможно, т.е. при фазовом переходе второго рода нуклеация исключается.

В рис. 1 условно введена критическая точка для равновесий пар-криSTALL, в соответствии с гипотезой работы [15]. Данные для равновесий кристалл-пар экстраполированы, в нашем случае, кривой второго порядка. В работе [14] указывается, что линия пар-криSTALL не может заканчиваться в тройной точке, по аналогии с общеизвестными продолжениями через тройную точку, например, линией равновесий пар-жидкость для переохлажденной воды. В области существования жидкости линия пар-криSTALL не может быть продолжена в область очень высоких температур и/или давлений, поскольку метастабильное равновесие является неустойчивым в связи с ростом температурных флуктуаций. Следует отметить, что тенденция к падению скорости генерации кристаллических зародышей при приближении к спинодальным условиям отмечена в работе [16]. Эмпирический результат работы [16] косвенно подтверждает гипотезу о существовании критической точки для равновесий пар-криSTALL. Критическая точка для равновесий пар-криSTALL на рис. 1 показана при точкой c_2 и окончанием линии точек на рис. 2 и 3 при температуре 447 К.

Из рис. 2 следует, что спинодальные пересыщения пара, видимо, имеют неопределенность вида 0/0 в пределе абсолютного нуля. Значение пересыщения пара значительно возрастает с понижением температуры, а оцененные логарифмы пересыщения пара достигают величины в несколько сотен. На рис. 2, спинодальные пересыщения пара отображаются только до 35 порядков. Спи-

нодальные перенасыщения водяного пара, резко возрастают от единицы, в критических точках, видимо, до бесконечности, которой соответствует, в данном случае, неопределенности 0/0. Полуэмпирические оценки пересыщения пара в спинодальных условиях для других паров, покажет насколько данный вывод универсален.

Спинодальные пересыщения пара для различных фаз различны из-за разницы в равновесии давление пара над жидкой и твердой фазами, что отличается от выводов работы [9]. В капельном приближении классической теории нуклеации свободная энергия Гиббса критического зародыша, ΔG^* , равна:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 v_1^2}{(k_B T \ln S)^2}. \quad (7)$$

Соответственно, в пределе $\ln S \rightarrow \infty$, $\Delta G^* \rightarrow 0$. Скорость нуклеации рассчитывается по уравнению:

$$J = \beta Z s^* c_n^*, \quad (8)$$

где Z – неравновесный фактор Зельдовича, величина которого находится в интервале от нуля до некоторой конечной величины; s^* - поверхность критического зародыша, которая в пределе абсолютного нуля соответствует поверхности единичной молекулы (атома), поскольку при $\Delta G^* \rightarrow 0$ каждый акт столкновения ведет к слиянию молекул (атомов); β – поток конденсирующих мономеров, который можно выразить соотношением:

$$\beta = \xi_c \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (9)$$

где m – масса мономера, p – парциальное давление, ξ_c - коэффициент конденсации, c_n^* - концентрация критических зародышей. Легко показать, что если $p \rightarrow 0$, то $\beta \rightarrow 0$ и $c_n^* \rightarrow 0$ в пределе абсолютного нуля температур. Отсюда следует, что в капельном приближении при $\beta \rightarrow 0$ и $c_n^* \rightarrow 0$

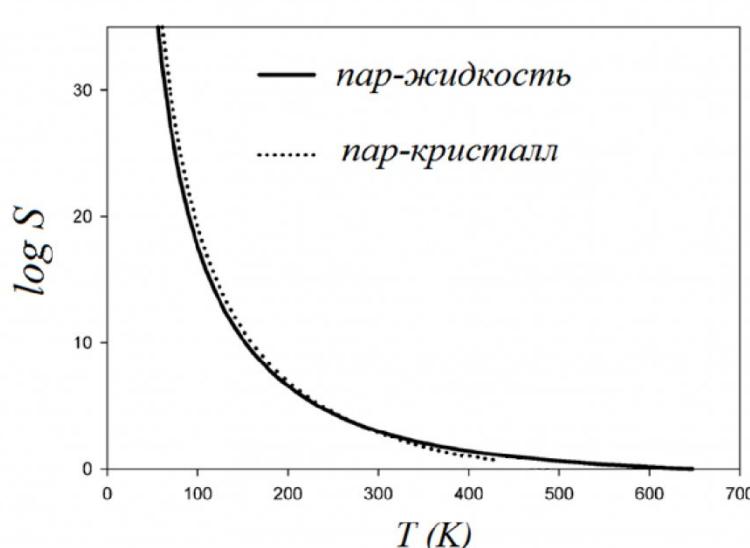


Рис. 2. Пересыщение водяного пара в спинодальных условиях

скорость нуклеации $J \rightarrow 0$ в пределе абсолютного нуля температур.

Более вероятно, что в пределе абсолютного нуля температур пересыщение пара должно быть рассчитано в квантовом приближении. Однако, результат существенно не должен измениться, поскольку в пределе абсолютного нуля температур паровая фаза полностью вымерзает, а пересыщение пара становится пределом от деления на ноль или очень малую величину. В пределе абсолютного нуля температур становится невозможным образования критического зародыша конденсата в результате отсутствия паровой фазы.

***pTx*-диаграмма метастабильных состояний бинарной системы**

Рассмотрим диаграмму pTx метастабильных состояний бинарной системы (рис. 4), где p и T – давление и температура среды, соответственно, а x – состав.

Начнем построение pTx -диаграммы с поверхности, порождающей предельно достижимые скорости нуклеации (*cdlefo*). Линия *cd* относится к критическим условиям бинарной системы (иными словами, линия *cd*, является геометрическим местом фазовых переходов второго рода), поэтому скорость нуклеации вдоль этой линии равна нулю. При количественном построении диаграммы можно получить истинный вид поверхности pTx -параметров, соответствующих максимальным скоростям нуклеации бинарного раствора. Ненулевые значения поверхности скоростей зародышеобразования замыкаются линией нулевых скоростей зародышеобразования, *cd*, являющейся (упрощенно показанной) критической линией бинарной системы.

Линии *bc* и *ad* соответствуют равновесному давлению индивидуальных паров. Линии *cof* и *dle*

соответствуют условию спинодального распада и ограничивают область достижимых пересыщений пара. Предельные значения скоростей нуклеации соответствуют границам метастабильных областей индивидуальных компонентов, если не возникают ограничения скоростей зародышеобразования, вызванные падением диффузионных потоков в окрестности спинодальных условий. Достаточно очевидно, что метастабильные состояния, приводящие к зародышеобразованию, возникают в пространстве между поверхностью фазовых равновесий, *abcd*, и поверхностью, *cdlefo*. Условия постоянной скорости зародышеобразования показаны поверхностью светло-серого цвета, *nolm*. Эта поверхность имеет перегиб вдоль линии, *ol*. Сечение по линии *zh* показывает поведение поверхности, а именно перегиб линии, *ol*, который условно иллюстрирует условия фазовых переходов первого рода в окрестности критической линии, *cd*, как это найдено эмпирически в работе [17].

Рассмотрим область существования конденсированной фазы между поверхностями условий нулевых и максимальных скоростей нуклеации, рассекая ее поверхностями относительных изоскоростей нуклеации, нормированных на максимальную скорость при данной температуре и составе пара. Экспериментальные результаты работы [16] показывают, что поверхности нормированных изоскоростей имеют необычный, с позиций теории нуклеации, перегиб, соответствующий линии фазовых переходов первого рода (для данного случая *lo*). Линии фазовых переходов для различных относительных изоскоростей нуклеации образуют поверхность фазовых переходов первого рода. Этот результат не следует из классической теории нуклеации.

Выводы.

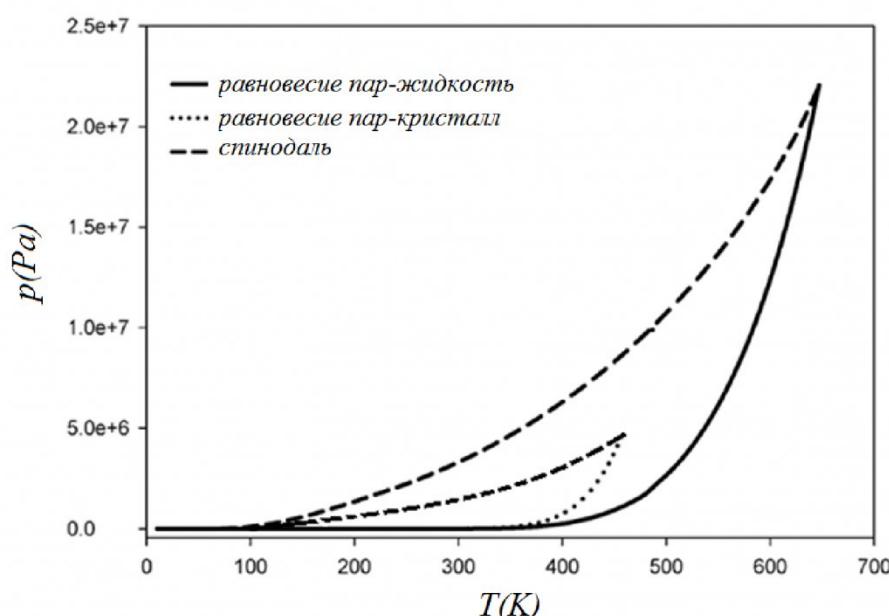


Рис. 3. p - T диаграмма для воды

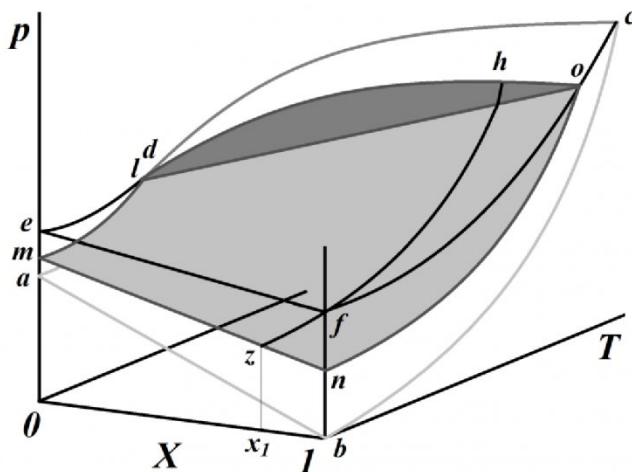


Рис. 4. Диаграмма метастабильных состояний бинарной системы

Проведенные исследования показали ряд новых принципиально важных фактов, приводящих к необходимости пересмотра аксиоматической базы теории нуклеации и допущений, используемых при интерпретации экспериментов по нуклеации. Обсужденный алгоритм построения поверхностей скорости нуклеации, позволяет создание библиотек топологий поверхностей скоростей нуклеации. Создание таких библиотек позволит

эффективно выполнять проектирование (дизайн) или оптимизацию технологических процессов, что в итоге может обеспечить повышение экономической эффективности производства и уменьшения экологического давления на окружающую среду.

О. О. Петрова-Богданова выражает благодарность РФФИ за грант номер 14-08-31063 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus. Hamburg, 1924.
2. Onsager L. Cristal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transitionю// Phys.Rev., 1944. V.65, P.117-149.
3. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М., 1985.
4. Istrail S. // Proceedings of the Thirty-Second Annual ACM Symposium on Theory of Computing. May 21-23. Portland, 2000. P.87-96.
5. Шевкунов С.В. Численное моделирование нуклеации паров воды на электрически нейтральных наночастицах. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. №3. С. 510-535.
6. Шевкунов С.В. Нуклеация паров воды на бесконечной подложке с комплементарной структурой: 1. Механизм нуклеации. // Коллоидный ж. 2006. Т. 68. №3. С. 391-404.
7. Лякишев Н.П. (Ред.) - Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 томах 1996, Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем.
8. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П. Изд. "Наука", Ленингр. отд., Л., 1969, 1—372 и т.д. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Перевод с английского Спектора А.Г.. Под редакцией Лившица Б.Г.. М. Металлургиздат. 1960г. 376с.
9. An Algorithm for Semi-Empirical Design of Nucleation Rate Surface / L. Anisimova, M. Anisimov, G. Semin, P. Turner, and P.K. Hopke // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 290. – P. 107-116.
10. Мартынюк М.М. // Журн. физ. химии. 1996, Т. 70, № 7, С. 1194.
11. Smithsonian Meteorological Tables, Smithsonian Miscellaneous Collections, vol. 114, Smithsonian Institution Press, Washington, DC, 1968.
12. D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, seventy-sixth ed., CRC Press, Boca Raton, 1995–1996.
13. Anisimov M.P., Hopke J.A., Rasmussen D.H., Shandakov S.D., Pinaev V.A. Relationship of phase diagrams and surfaces of new phase nucleation rates // J. Chem. Phys. - 1998. - V.109. 4. - P. 1435-1444.
14. Анисимов М.П., Фоминых Е.Г., Акимов С.В., Трилис Ф.В. Элементы топологии области существования метастабильных состояний двухкомпонентного пара // ЖФХ. - 2010. - 84(3). – С. 71-77
15. М. П. Анисимов, Е.Г. Фоминых, О.О. Петрова-Богданова. Примеры полуэмпирического построения поверхностей скорости нуклеации для систем с монотропными полиморфными фазовыми переходами // Журнал Физическая Химия – 2013. - Т. 87. - № 2. - С. 256-261
16. Анисимов М.П., Хопке Ф.К., Бузник В.М. Элементы топологии поверхностей скорости зародышеобразования в окрестности тройной точки // ДАН. - 2007. Т. 417(2). - С. 209-212
17. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. Critical embryo phase transitions in the nucleated binary glycerin - carbon dioxide system. (1998) J. Chem. Phys. 1998, V.109 (22): 10004-10010.

UDC 536.24: 541.2

**THE ESSENTIAL AND SUFFICIENT CONDITIONS FOR THE COMPUTER
ALGORITHM OF THE NUCLEATION RATE SURFACES
SEMIEMPIRICAL DESIGN**

Anisimov Mihail P.¹,

Dr. Sc. (Phys.-Math.), Professor, head of Department, Email: anisimovmp@mail.ru

Petrova-Bogdanova Olga O.¹,

Junior researcher, Email: petrovabogdayjvaoo@mail.ru

Pinaev Victor A.²,

C. Sc. (Phys.-Math.), Associate Professor, Email: pinaev@kemcity.ru

¹ Design-technological Institute of scientific instrument making RAS. Russian str., 41, Novosibirsk, 630058, Russia

²G.V. Plekhanov Russian Economic University, Kemerovo Institute (branch), Kuznetskii pr, 39, Kemerovo, 650992, Russia

Abstract. *The semiempirical computer design of nucleation rate surfaces over the diagrams of phase equilibrium is necessary to have a set of correct enough data. The first set of data, which are needed and minimally sufficed for the semiempirical design of nucleation rate surfaces are discussed. The first steps for this surfaces design are listed.*

Keywords: *nucleation, mathematical and computer based simulation*

REFERENCES

1. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferro- und Paramagnetismus. Hamburg, 1924.
2. Onsager L. Cristal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transitionju.// Phys.Rev., 1944. V.65, P.117-149.
3. Bjekster R. Tochno reshaemye modeli v statisticheskoy mehanike. M., 1985.
4. Istrail S. // Proceedings of the Thirty-Second Annual ACM Symposium on Theory of Computing. May 21-23. Portland, 2000. P.87-96.
5. Shevkunov S.V. Chislennoe modelirovanie nukleacii parov vody na jelektricheski nejtral'nyh nanochasticah. // ZhJeTF. 2009. T. 135. №3. S. 510-535.
6. Shevkunov S.V. Nukleacija parov vody na beskonechnoj podlozhke s komplementarnoj struk-turoj: 1. Mehanizm nukleacii. // Kolloidnyj zh. 2006. T. 68. №3. S. 391-404.
7. Ljakishev N.P. (Red.) - Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskikh sistem: Spravochnik: V 3 tomah 1996, Diagrammy sostojanija silikatnyh sistem. Spravochnik. Vypusk vtoroj. Metall-kislorodnye soedinenija silikatnyh sistem.
8. Toropov N. A., Barzakovskij V. P., Bondar' I. A., Udalov Ju. P. Izd. "Nauka", Leningr. otd., L., 1969, 1—372 i t.d. Rajnz F. Diagrammy fazovogo ravnovesija v metallurgii. Perevod s anglijskogo Spektora A.G. Pod redakcijej Livshica B.G.. M. Metallurgizdat. 1960g. 376s.
9. An Algorithm for Semi-Empirical Design of Nucleation Rate Surface / L. Anisimova, M. Anisimov, G. Semin, P. Turner, and P.K. Hopke // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. - V. 290. – P. 107-116.
10. Martynjuk M.M. // Zhurn. fiz. himii. 1996, T. 70, № 7, S. 1194.
11. Smithsonian Meteorological Tables, Smithsonian Miscellaneous Collections, vol. 114, Smithsonian Institution Press, Washington, DC, 1968.
- 12.D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, seventy-sixth ed., CRC Press, Boca Raton, 1995–1996.
13. Anisimov M.P., Hopke J.A., Rasmussen D.H., Shandakov S.D., Pinaev V.A. Relationship of phase dia-grams and surfaces of new phase nucleation rates // J. Chem. Phys. - 1998. - V.109. 4. - P. 1435-1444.
14. Anisimov M.P., Fominyh E.G., Akimov S.V., Trilis F.V. Jelementy topologii oblasti sushhest-vovanija metastabil'nyh sostojanij dvuhkomponentnogo para // ZhFH. - 2010. - 84(3). - S. 71-77
15. M. P. Anisimov, E.G. Fominyh, O.O. Petrova-Bogdanova. Primery polujempiricheskogo postroe-nija poverhnostej skorosti nukleacii dlja sistem s monotropnymi polimorfnymi fazovymi perehoda-mi // Zhurnal Fizicheskaja Himija – 2013. - T. 87. - № 2. - S. 256-261
16. Anisimov M.P., Hopke F.K., Buznik V.M. Jelementy topologii poverhnostej skorosti zarody-sheobrazovaniya v okrestnosti trojnoj tochki // DAN. - 2007. T. 417(2). - S. 209-212
17. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. Critical embryo phase transitions in the nucleated binary glycerin - carbon dioxide system. (1998) J. Chem. Phys. 1998, V.109 (22): 10004-10010.

Поступило в редакцию 09.09.2015

Received 9 September 2015