

УДК 538.9

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА СРЕДНЕГО ЧИСЛА МОЛЕКУЛ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ ГОМОГЕННОМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИИ

© 2022 г. Ю. В. Сыроватко*

Государственное учреждение “Институт охраны почв Украины”, Днепропетровский филиал, Днепр, Украина

*E-mail: yu.syrovatko@gmail.com

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 11.10.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Предложен метод оценки среднего числа молекул в зародышах конденсирующейся жидкой фазы, который основан на статистических расчетах флуктуаций плотности молекул в среде. С использованием данных молекулярно-динамического моделирования рассчитано среднее число молекул в зародышах капель воды критического размера в интервале температур от 273 до 373 К.

DOI: 10.31857/S0367676522020296

ВВЕДЕНИЕ

Классическая теория зародышеобразования, разработанная Гиббсом [1], Фольмером [2] и Косселем, рассматривает фазовые переходы первого рода [3, 4], в том числе, гомогенное зародышеобразование жидкой фазы при переходе “пар–жидкость”. Образование зародышей происходит вследствие серии флуктуаций плотности – перегруппировок атомов в небольших объемах внутри системы [5]. В результате таких флуктуаций может быть преодолен энергетический барьер, обусловленный формированием поверхностного (межфазного) слоя, что приведет к образованию зародышей критического размера, способных к стабильному росту [6]. Здесь одним из ключевых термодинамических параметров является свободная поверхностная энергия, представляющая собой работу, затрачиваемую на формирование границы раздела между зародышем жидкой фазы и родительской фазой пара [6–8].

Зародыши критического размера состоят всего из нескольких десятков молекул и имеют форму, близкую к сферической. Для зародышей с такой искривленной поверхностью сложно оценить силы поверхностного натяжения. Для определения поверхностной свободной энергии и барьера нуклеации зародыша необходимо оценить среднее число молекул в зародыше критического размера. В настоящее время для теоретического исследования статистических параметров систем широко используются компьютерные подходы – методы молекулярной динамики [9, 10]. Расчет среднего

числа молекул в зародышах критического размера возможен на основе данных классической молекулярной динамики. Автор работ [11, 12] с помощью компьютерного моделирования рассматривает изменение химического потенциала молекул, вовлеченных во флуктуацию. Отрицательное значение производной химического потенциала по количеству данных молекул обуславливает принципиальную возможность образования барьера нуклеации, наличие критического размера зародышей и существование метастабильных состояний пересыщенного пара. Метод анализа среднего времени первого появления зародышей является наиболее применяемым способом оценки среднего числа молекул в зародыше на основе данных моделирования [13, 14]. Здесь входными параметрами являются траектории роста зародыша новой фазы, которые извлекаются из данных моделирования молекулярной динамики. Критический размер зародыша определялся авторами с помощью статистического метода инвертированного усреднения кривых роста [15, 16].

Целью настоящей работы является разработка нового теоретического метода оценки среднего числа молекул зародышей критического размера, основанного на статистических расчетах, учитывающих флуктуации плотности молекул в пространстве. По сравнению с расчетами на основе данных метода классической молекулярной динамики, разработанный метод не требует построения сложных компьютерных моделей и вычислений, а базируется на классических представлениях о вариабельности статистической выборки.

Теоретические расчеты и интерпретация полученных результатов осуществляются на основе данных моделирования капельного зародышеобразования в пересыщенном водяном паре. Полученные теоретические расчеты хорошо согласуются с результатами моделирования, представленными в [13].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РАСЧЕТУ СРЕДНЕГО ЧИСЛА МОЛЕКУЛ ЗАРОДЫШЕЙ

Рассмотрим систему с некоторым фиксированным объемом V , в котором расположены N молекул. Пусть система находится в состоянии переохлажденного (пересыщенного) пара и на эту систему не действуют внешние силы. С течением времени в такой системе будет происходить гомогенное капельное зародышеобразование в результате стохастических флуктуаций плотности.

Для определения числа флуктуирующих молекул, являющихся потенциально возможными очагами жидкой фазы, воспользуемся основными положениями теории флуктуаций в статистических системах. Расстояние между молекулами в газе статистически варьирует, что приводит к изменению объема, приходящегося на каждую молекулу. Разделим систему на малые объемы v_i с одинаковым числом молекул $n = n_i$ (здесь $i = 1, 2, \dots, k$, k – количество малых объемов), так, чтобы выполнялось условие $\sum_{i=1}^k n_i = N$. Рассмотрим статистическую выборку из малых объемов. Тогда флуктуация варьирующих малых объемов будет выражаться следующим образом [17]

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = -k_B \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

$$\text{или } \langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^k (v_i - v)^2}{k},$$

где v – среднее арифметическое малых объемов выборки, k – размер выборки, P – давление, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Разделим обе части равенства (1) на n^2 и найдем флуктуацию объема, приходящегося на одну молекулу:

$$\left\langle \left(\frac{\Delta v}{n} \right)^2 \right\rangle = -\frac{k_B T}{n^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (2)$$

Используя (2), можно сформировать обратную выборку из числа молекул, которые занимают малые фиксированные объемы. Для этого произведем дифференцирование по n в отношении $\Delta \left(\frac{v}{n} \right)$,

заменяв знак дифференцирования на знак малых приращений (Δ):

$$\Delta \left(\frac{v}{n} \right) = v \Delta \left(\frac{1}{n} \right) = - \left(\frac{v}{n^2} \right) \Delta n. \quad (3)$$

Возведем полученный результат в квадрат и подставив в (2), получим

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = -k_B T \frac{n^2}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T. \quad (4)$$

Следуя [17], разобьем общий объем V , в котором находится $N = \text{const}$ молекул на объемы $V_i = \text{const}$. Тогда в каждом объеме V_i будет находиться N_i молекул. В этом случае выражение (4) легко распространить на данные малые подсистемы

$$\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = -k_B T \frac{N_i^2}{V_i^2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T. \quad (5)$$

В выражении (5) средний квадрат $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle$ представляет собой среднеквадратичные отклонения от среднего количества молекул по объемам V_i . Поскольку среднеквадратичные отклонения в (5) представлены суммами, их можно суммировать также как и объемы из выражений (5). Поэтому можно сформировать конечное выражение, отражающее пространственную флуктуацию в распределении плотности молекул в газообразной фазе в целом по объему V и для всего ансамбля N :

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -k_B T \frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (6)$$

Выражение (6) определяет процессы флуктуации плотности распределения молекул в пространстве, что связано с формированием зародышей конденсированной фазы. Поскольку образование зародыша новой фазы является следствием флуктуаций [12], то к описанию данного процесса вполне приемлемыми являются основные статистические параметры, в первую очередь ошибка среднего. Предположим, что количественным выражением процесса образования зародыша новой фазы будет ошибка среднего значения количества молекул в некотором объеме. Поскольку ошибка среднего определяет отклонение в большую или меньшую сторону, чтобы исключить знак отклонения, было сделано предположение о том, что число возможных флуктуирующих молекул в объеме V пропорционально квадрату ошибки среднего:

$$m^2 = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} = -k_B T \frac{N}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{N^2 (k_B T)^2}{V^2 P^2}. \quad (7)$$

В преобразовании производной учитывали уравнение состояния идеального газа $PV = Nk_B T$, поскольку флуктуации возникают в газообразной фазе. Таким образом, количество потенциально

возможных очагов жидкой фазы пропорционально $\sim gm^2$. Здесь множитель g определяется временем, необходимым для стабилизации средних по обобщенной выборке и обратно пропорционален вероятности нахождения молекулы в некотором участке фазового пространства.

Следует отметить, что не все формирующиеся зародыши будут достигать критических размеров. Пусть количество молекул в зародышах критического размера будет составлять некоторую часть f от общего числа молекул. Тогда количество зародышей критического размера будет составлять соответствующую часть f от общего числа очагов зарождения. Для вычисления числа молекул в зародыше необходимо общее число молекул, образующих критические зародыши, разделить на количество зародышей критического размера:

$$n_c = \frac{fN}{fgm^2} = \frac{N}{gm^2}. \quad (8)$$

При этом следует отметить, что на остальные очаги зарождения будет приходиться меньшее число молекул жидкой фазы, чем в критическом зародыше. Соответственно в системе будут оставаться молекулы газообразной фазы.

Предположим, что $g = \frac{t}{\Delta t}$, где t – время образования капли-зародыша, Δt – часть полного времени t , в течение которого частицы системы находятся в определенном участке фазового пространства. Также сделаем допущение о том, что величина $g = \frac{t}{\Delta t}$ мало зависит от температуры в интервале 273–373 К и предполагается предел $\omega = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{t}$ [17]. Данное предположение можно сделать при условии, что объем фазового пространства будет возрастать в зависимости от температуры в большей степени, чем скорость частицы. Вследствие этого увеличивается время нахождения частицы Δt в данном объеме фазового пространства. При этом Δt с увеличением температуры будет возрастать соизмеримо с t . Увеличение Δt также можно предположить из соотношения неопределенности $\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle} \frac{\Delta t(t)}{N} \geq \frac{\hbar}{2}$, где $\langle(\Delta E)^2\rangle \frac{3}{2} (k_B T)^2$ [17] – средний квадрат флуктуации кинетической энергии молекулы. Знак равенства будет наблюдаться при температуре 273 К и $\Delta t \approx 0.092$ нс. Следовательно, число флуктуирующих частиц в объеме V , равное m^2 , появится в интервале времени 0.092 нс. При времени образования капли-зародыша 1.07 нс [13, 14] при 273 К коэффициент $g \approx 1.07/0.092 \approx 11.65$. Исходя из сделанных допущений о малой изменчивости g при повышении температуры, рассчитанное зна-

чение использовали и для других зародышей с меньшим числом частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Используя изложенный выше статистический метод, было рассчитано среднее число молекул в зародышах. При выполнении теоретических расчетов были использованы данные параметров системы, приведенные в работах [13, 14].

В работе [13] среднее число молекул зародышей капель воды критического размера было рассчитано на основе данных метода классической молекулярной динамики конденсации переохлажденного водяного пара. Детали моделирования представлены в работах [15, 18, 19]. Моделирование в [13] выполняется с помощью анизотропного крупнозернистого потенциала Стиллинжера–Вебера, адаптированного для воды [19, 20]. Рассматриваемая в работе [13] система состоит из $N = 8000$ молекул, которые расположены внутри кубической ячейки моделирования объемом $V = 10^{-22}$ м³. Приготовление переохлажденного образца системы осуществлялось через быстрое охлаждение водяного пара, нагретого до температуры 900 К при давлении 1 атм. [13, 14]. Скорость охлаждения составляет 10^{10} град · с⁻¹. Система охлаждается до требуемой температуры в интервале от 273 до 373 К при постоянном давлении 1 атм. По результатам моделирования авторы [13, 14] пришли к выводу, что процесс образования капель воды в переохлажденном водяном паре качественно согласуется с классическими представлениями о конденсации посредством механизма гомогенного зародышеобразования [5, 6]. При рассматриваемых термодинамических условиях фазовый переход “пар–жидкость” начинается с образования большого количества зародышей жидкой фазы.

Результаты теоретических расчетов значений критического размера $n_c^{(Theory)}$ зародышей, полученные по формуле (8), используя данные молекулярно-динамического моделирования, представлены в табл. 1 и на рис. 1. Для сравнения, в таблице и на рисунке приводятся значения критического размера зародышей $n_c^{(MD)}$, полученные в работе [13].

Из таблицы и рисунка видно, что теория и моделирование находятся в хорошем согласии на рассматриваемом температурном отрезке $273 \leq T \leq 373$ К. При этом предложенная теория корректно воспроизводит динамику изменения критического размера зародыша с температурой: критический размер уменьшается от 76 до 40 молекул с ростом температуры. Различие значений критического размера, рассчитанных теоретически и

Таблица 1. Среднее число молекул критического зародыша в интервале температур 273–373 К

T, K	273	283	293	303	313	323	333	343	353	363	373
n_c^{Theory}	76 ± 2	70 ± 2	66 ± 2	61 ± 2	58 ± 2	54 ± 1	51 ± 1	48 ± 1	45 ± 1	43 ± 1	40 ± 1
n_c^{MD}	75 ± 25	71 ± 27	65 ± 27	58 ± 22	55 ± 21	52 ± 18	50 ± 15	45 ± 13	42 ± 12	41 ± 12	40 ± 10

полученных с помощью моделирования, является незначительным. Кроме того, теоретические значения полностью укладываются в диапазон ошибок данных моделирования, полученных в [13], которые были определены как ширина диапазона кривизны в распределениях среднего времени первого появления [13, 18]. Эти ошибки следует рассматривать как вероятные статистические отклонения от критического размера n_c . Таким образом, найденное согласие между рассчитанными значениями $n_c^{(Theory)}$ и данными моделирования $n_c^{(MD)}$ подтверждает адекватность и применимость предложенного теоретического подхода к оценке среднего числа молекул капель воды критического размера. В то же время, разработанный теоретический метод может быть адаптирован к оценке среднего числа молекул зародышей жидкой фазы в системах с другим типом межмолекулярного взаимодействия, претерпевающих переход “пар-жидкость”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен статистический метод оценки среднего числа молекул зародышей жидкой фазы с использованием понятия теории флуктуаций в статистических системах. Было учтено, что образование зародыша новой фазы является следствием флуктуации плотности распределения молекул в пространстве, а количественным выражением данного процесса является ошибка среднего количества молекул в некотором объеме. Таким образом, количество потенциально возможных очагов жидкой фазы пропорционально квадрату ошибки среднего. Используя предложенный метод, на примере капельного зародышеобразования в переохлажденном водяном паре, были рассчитаны средние числа молекул зародышей-капель воды критического размера на температурном отрезке от 273 до 373 К. Эти значения хорошо согласуются с результатами молекулярно-динамических расчетов, полученных с помощью компьютерного моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. Термодинамические работы. Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
2. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
3. Павлов С.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1158; Pavlov S.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 9. P. 1051.
4. Алешин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 10. С. 1311; Aleshin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 10. P. 1195.
5. Кан Р.М. Физическое металловедение. Вып. 2. М.: Мир, 1968. 490 с.
6. Мурашкевич А.Н., Жарский И.М. Теория и методы выращивания монокристаллов. Минск: БГТУ, 2010. 214 с.
7. Шевкунов С.В. // Теплофиз. выс. темп. 2012. Т. 50. № 2. С. 274; Shevkunov S.V. // High Temp. 2012. V. 50. No. 2. P. 255.
8. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А., Бжухатлов К.Ч., Люев В.К. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 823; Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A., Bzhikhatlov K.C., Lyuev V.K. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 749.
9. Ахматов З.А., Хоконов А.Х., Хоконов М.Х. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1533; Akhmatov Z.A., Khokonov A.Kh., Khokonov M.Kh. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 11. P. 1533.

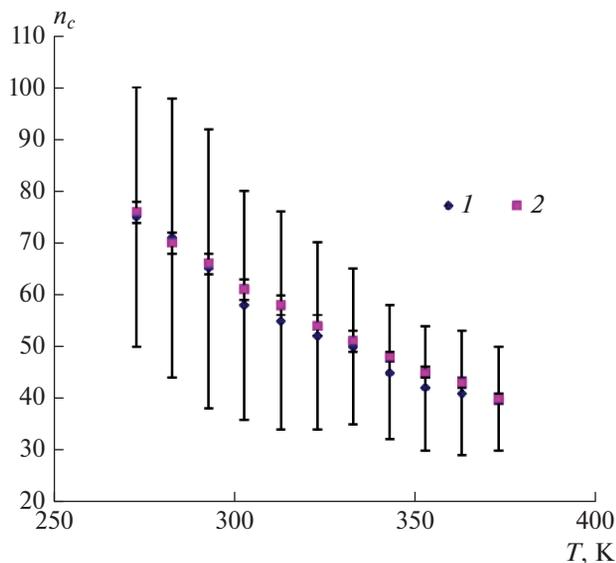


Рис. 1. Критический размер n_c как функция температуры: 1 — данные моделирования $n_c^{(MD)}$ из работы [13], 2 — теоретические значения $n_c^{(Theory)}$, полученные по формуле (8).

10. *Malenkov G.G.* // J. Phys. Cond. Matter. 2009. V. 21. Art. No. 283101.
11. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. С. 510; *Shevkunov S.V.* // J. Exp. Theor. Phys. 2009. V. 108. P. 447.
12. *Шевкунов С.В.* // Теплофиз. выс. темп. 2013. Т. 51. № 1. С. 86; *Shevkunov S.V.* // High Temp. 2013. V. 51. No. 1. P. 79.
13. *Галимзянов Б.Н., Мокшин А.В.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. № 1. С. 16; *Galimzyanov B.N., Mokshin A.V.* // Colloid J. 2017. V. 79. No. 1. P. 26.
14. *Мокшин А.В., Галимзянов Б.Н.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 61; *Mokshin A.V., Galimzyanov B.N.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 3. P. 473.
15. *Mokshin A.V., Galimzyanov B.N.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. Art. No. 024104.
16. *Mokshin A.V., Galimzyanov B.N., Barrat J.L.* // Phys. Rev. E. 2013. V. 87. Art. No. 062307.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 583 с.
18. *Mokshin A.V., Galimzyanov B.N.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. No. 39. Art. No. 11959.
19. *Moore E.B., Molinero V.* // Nature. 2011. V. 479. P. 506.
20. *Molinero V., Moore E.B.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 4008.

Statistical method of calculation of the average number of molecules in critical nucleus upon homogeneous nucleation

Yu. V. Syrovatko*

Soil Protection Institute of Ukraine, Dnipropetrovsk Branch, Dnipro, 52071 Ukraine

**e-mail: yu.syrovatko@gmail.com*

We propose the method for evaluation of the average number of molecules in the nuclei of condensing liquid phase, which is based on statistical calculations of the molecular density fluctuations in the medium. Using the data of molecular dynamic simulation, the average number of molecules in the nuclei of water droplets of critical size was calculated in the temperature range from 273 to 373 K.