

# НУКЛЕАЦИЯ В НЕИДЕАЛЬНОМ БЫСТРО ОХЛАЖДАЮЩЕМся ПАРЕ

*Е. Е. Перевощиков, Д. И. Жуховицкий\**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2023 г.,  
после переработки 26 сентября 2023 г.  
Принята к публикации 27 сентября 2023 г.

Решается задача о нестационарной нуклеации пар–жидкость при постоянном числе частиц и фиксированной скорости охлаждения. Развита аналитический подход к решению кинетических уравнений, в котором корректно учитывается как зависимость работы образования кластера от его размера, так и неидеальность конденсирующегося пара. Сравнение с аналогичным подходом, опирающимся на классическую модель, выявляет качественные различия результатов. Для оценки корректности различных подходов проведено численное моделирование методом молекулярной динамики рассматриваемого процесса, результаты которого находятся в качественном и количественном согласии с предложенной аналитической моделью и гораздо хуже согласуются с остальными подходами. Оценки для нуклеации окиси кремния указывают на то, что существенное отличие уравнения состояния конденсирующегося пара от идеально-газового может быть его универсальным свойством.

DOI: 10.31857/S0044451024010085

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ввод высокой плотности энергии в конденсированное вещество приводит к формированию областей, где оно быстро расширяется и превращается в плотный пар. Затем пар остывает, что приводит к нуклеации с образованием жидких или твердых микрочастиц. Примером могут служить лазерное испарение [1, 2], абляция вещества в вакуум [3, 4] и жидкость [5, 6], а также процесс образования и эволюции реголита при столкновении микрометеоритов с поверхностью Луны [7].

В этих и ряде других случаев система быстро переходит через бинадаль и движется к спинодали, пока не происходит «конденсационный взрыв», т.е. бурное выделение микрокапель-зародышей жидкой фазы, которое переводит систему в состояние, приближающееся к квазистационарному. При дальнейшем падении температуры возможно «замораживание» процесса конденсации [7]. Наличие в охлаждающемся паре центров, притягивающих мономеры

конденсирующегося пара, в частности, ионов, приводит к усложнению картины процесса по сравнению со случаем гомогенной нуклеации, протекающей при отсутствии примесей. Однако даже теория гомогенной нуклеации в настоящее время далека от завершения вследствие таких объективных трудностей как необходимость описания кластерных объектов, содержащих несколько десятков мономеров, учет неидеальности конденсирующегося пара, неизотермичность кластеров, нестационарность потока образующихся сверхкритических кластеров-зародышей жидкой фазы, и др. Теоретическое описание «конденсационного взрыва» основывается на теории стационарной гомогенной нуклеации и моделировании кинетики нестационарной нуклеации.

В классической теории нуклеации (КТН) [8–10] делается ряд допущений, которые ограничивают ее применимость. Так, поверхности кластера приписывается макроскопическое межфазное натяжение  $\sigma$ , хотя не очевидно, что макроскопические равновесные величины применимы для описания типичного критического кластера размером порядка 50 частиц (мономеров). Современные теоретические подходы [11–16] и результаты экспериментов в ряде случаев плохо согласуются [17–19].

\* E-mail: dmr@ihed.ras.ru

В работах [20–27] была предложена и развита двухпараметрическая модель (ДПМ) «горячих» кластеров при температурах между точкой плавления и критической точкой. Она основана на представлении о том, что наиболее легкие кластеры являются системой виртуальных цепей, а кластер произвольного размера представляет собой ядро со свойствами, близкими к свойствам жидкости, окруженное слоем частиц, находящимся практически в том же состоянии, что и в легчайших кластерах. В частности, было показано, что эффективное поверхностное натяжение малых кластеров существенно отличается от этой величины для плоской поверхности (см., например, [20]).

Теория нуклеации, основанная на классических предположениях, ограничивает кинетические пути эволюции кластеров только конденсацией и испарением отдельных частиц. Однако в некоторых системах такие процессы, как слияние и фрагментация целых кластеров, не могут быть исключены из рассмотрения. Это особенно актуально для плотных систем, находящихся вблизи точки «конденсационного взрыва», где рассматриваемые кластеры приобретают фрактальную структуру [27].

Численное моделирование является традиционным подходом к исследованию нестационарной нуклеации, используются методы молекулярной динамики (МД) [28–37] и Монте-Карло [38–41]. Для моделирования нуклеации необходимы ансамбли из большого числа частиц (не менее  $10^6$ ), и оно сопряжено с большим объемом вычислений. Поэтому разработка высокоэффективных аналитических подходов к решению данной задачи весьма актуальна, тем более, что эти подходы развиты недостаточно. В работе [7] найдено приближенное решение задачи о взрывной нуклеации при быстром адиабатическом расширении пара в вакуум, а в [42, 43] с использованием того же метода исследована взрывная нуклеация при заданных температуре и давлении пара как функциях времени. В вышеперечисленных работах пар рассматривался как идеальный газ. Однако уже из формулировки модели кластерного пара [21, 26], в которой рассматривается смесь идеальных газов легчайших кластеров, следует, что это, вообще говоря, не так.

В данной работе аналитический подход [42] модифицирован с целью учета как корректной размерной зависимости работы образования кластера, так и неидеальности конденсирующегося пара. Оказывается, что второй фактор более существенно влияет на процесс взрывной нуклеации, чем первый, причем эффект неидеальности весьма существен как

при малых, так и при больших пересыщениях в момент взрывной нуклеации. Учет этого эффекта приводит к качественному отличию от наиболее часто используемых теорий нуклеации, поскольку предсказывает «конденсационный взрыв» в метастабильной области, тогда как при неучете неидеальности система должна была бы оказаться в области лабильности.

Неидеальность конденсирующегося пара обсуждалась в работе [44], где впервые было указано на то, что скорость образования зародышей жидкой фазы из пересыщенного пара определяется не отношением фактического давления пара к давлению насыщения, а отношением парциального давления мономеров в пересыщенном паре к их парциальному давлению на бинодали при той же температуре. Поскольку пар становится неидеальным вследствие образования в нем кластеров, второе отношение оказывается заметно меньшим, чем первое. Однако конкретные способы вычисления парциального давления мономеров в этой работе не обсуждаются. Такой способ был предложен в работе [45], где уравнение состояния неидеального пара описывалось с помощью вириального разложения. Однако, поскольку прямое вычисление интегралов, определяющих вириальные коэффициенты, наталкивается на значительные трудности, авторы вводят дополнительный свободный параметр, определяемый из наилучшего соответствия эксперименту. Заметим, что в модели, используемой в данной работе, введение дополнительного параметра не требуется, поскольку уравнение состояния неидеального пара моделируется на основе ДПМ с использованием тех же параметров, которые определяют размерную поправку к работе образования кластера и, в принципе, могут быть взяты из независимых источников.

В работе проведено МД-моделирование нестационарной нуклеации в леннард-джонсовской системе в тех условиях, когда скорость образования сверхкритических кластеров можно считать квазистационарной, что позволило сопоставить результаты МД-моделирования с результатами предложенного в работе аналитического подхода и продемонстрировать их удовлетворительное согласие.

В разд. 2 сформулированы основные положения модели кластерного пара, основанные на ДПМ, что позволяет вычислить фактор сжимаемости неидеального пара (получить его уравнение состояния). Процедура численного моделирования «конденсационного взрыва» в леннард-джонсовской системе, а также результаты моделирования обсуждаются в разд. 3. Аналитическая теория «конденсационного

взрыва», учитывающая неидеальность пара, излагается в разд. 4, а результаты расчетов на ее основе и сравнение с МД-моделированием, а также результаты расчетов для окиси кремния приведены в разд. 5. Основные выводы сформулированы в разд. 6.

## 2. МОДЕЛЬ КЛАСТЕРНОГО ПАРА

Неидеальность конденсирующегося пара означает, что средней потенциальной энергией взаимодействия мономеров нельзя пренебречь по сравнению с их средней кинетической энергией. В данной работе рассматривается гомогенная система, в которой как газовая, так и жидкая фаза образована одними и теми же стабильными молекулами, которые и считаются мономерами (частичами). Взаимодействие мономеров может приводить к образованию их связанных состояний, называемых кластерами, среднее время нахождения в составе которых для мономера много больше отношения характерной длины действия межчастичных сил к тепловой скорости мономера. Взаимодействие между мономерами, образующими каждый кластер, назовем связанным взаимодействием, а остальные виды взаимодействия — свободными взаимодействиями. К последним, тем самым, относятся взаимодействия между мономерами, не входящими в состав кластеров, между этими мономерами и кластерами и между различными кластерами. Возможна ситуация, когда средняя энергия связанного взаимодействия существенно превосходит среднюю энергию свободных взаимодействий, причем последняя много меньше средней кинетической энергии мономеров. Тогда можно пренебречь энергией свободных взаимодействий, считая, что все взаимодействие мономеров сводится к образованию молекулярных кластеров, и говорить о смеси идеальных газов мономеров и кластеров, в которой происходят реакции вида  $A_k + A_l \rightleftharpoons A_{k+l}$ , где  $A_k$  означает кластер, состоящий из  $k$  мономеров;  $k, l = 1, 2, \dots$ . При этом пар в целом оказывается неидеальным. Описанная модель пара впервые была предложена в [46, 47], а затем использовалась в различных работах (напр., [26, 44]). Ее применимость в области пересыщенного пара не вызывает сомнений, поскольку там концентрация кластеров неограниченно возрастает при росте пересыщения, а на бинадали и в области ненасыщенного пара она проверяется соответствием модельных расчетов эксперименту, в том числе, численному [26, 27]. Подход к описанию неидеальности пара, предлагаемый моделью смеси идеальных газов кластеров, не противостоит

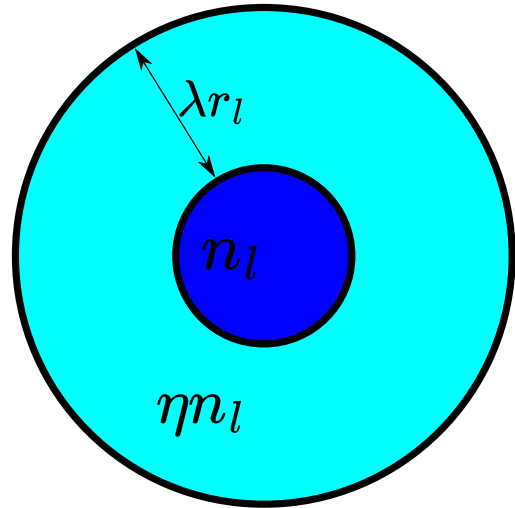


Рис. 1. Модель кластера

речит методу вириального разложения по степеням плотности пара, поскольку можно установить однозначное соответствие между коэффициентами вириального разложения и константами равновесия реакций образования кластеров различных размеров. При этом, хотя вириальное разложение является более общим подходом, учитывающим как связанное, так и свободные взаимодействия, непосредственное вычисление вириальных коэффициентов в системе, содержащей кластеры, наталкивается на существенные трудности.

Рассмотрим пар как идеальную смесь кластеров различных размеров  $k$ , фактическую концентрацию которых обозначим  $n_k$ , а равновесную концентрацию —  $\bar{n}_k$ . Сами кластеры считаются состоящими из ядра, подобного сплошной жидкости, и поверхностного слоя, подобного системе виртуальных цепей. Схематическая иллюстрация такой модели кластера приведена на рис. 1. Поверхностная энергия кластера пропорциональна не площади поверхности, а числу частиц в поверхностном слое  $k_0$  кластера, содержащего  $k$  частиц (это число будем также называть размером кластера). Тогда, как было показано в работах [21, 48],

$$\begin{aligned} &\text{при } k \geq (\lambda^2/2)(\lambda + 2\delta) \\ &k_0 = 3\eta\lambda(k - k_0)^{2/3} + 3\eta\lambda^2(k - k_0)^{1/3} + \eta\lambda^3, \\ &\text{а при } k < (\lambda^2/2)(\lambda + 2\delta) \\ &k_0 = k, \end{aligned} \quad (1)$$

где введены безразмерные параметры ДПМ  $\delta$  и  $\lambda$ , так что  $r_\ell\delta$  и  $r_\ell\lambda$  — длина Толмена и толщина поверхностного слоя кластера, соответственно;  $\eta = \delta/\lambda + 1/2$ ;  $r_\ell = (3/4\pi n_\ell)^{1/3}$  — характерный раз-

мер молекулярной ячейки в жидкости,  $n_\ell$  — концентрация частиц в ядре кластера, совпадающая с концентрацией в сплошной жидкой фазе;  $\eta n_\ell$  — концентрация частиц в поверхностном слое (рис. 1). При этом работу образования  $k$ -частичного кластера можно записать в виде [21]

$$\Delta\Phi_k = (k_0 - 1)T \ln(Kn_{1s}) - (k - 1)T \ln(S), \quad (2)$$

где  $S = n_1/n_{1s}$  — пересыщение пара,  $n_1$  — концентрация мономеров,  $T$  — температура в энергетических единицах; здесь и далее величины с индексом  $s$  относятся к линии насыщения. В рамках используемой модели кластерного пара  $S$  может быть представлено также и как отношение парциальных давлений мономеров в неравновесном состоянии и на линии насыщения при той же температуре. Однако  $S$  отличается от отношения давления пара к давлению насыщения тем больше, чем больше степень неидеальности пара. Поскольку определяющая кинетику нуклеации ее скорость, равная числу сверхкритических зародышей, образующихся в единице объема в единицу времени, чрезвычайно чувствительна к величине  $S$ , неидеальность пара существенно сказывается, прежде всего, на скорости нуклеации.

Вводя связь константы равновесия димера  $K(T) = n_2/n_1^2$  с макроскопическим поверхностным натяжением  $\sigma$  [21],

$$\kappa(T) = \exp\left[-\frac{8\pi\sigma r_\ell^2}{3(\lambda + 2\delta)T}\right] = Kn_{1s}, \quad (3)$$

можно преобразовать (2) к виду

$$\Delta\Phi_k = 4\pi\sigma r_\ell^2 \gamma_k k^{2/3} - (k - 1)T \ln(S), \quad (4)$$

где

$$\gamma_k = \frac{2(k_0 - 1)}{3(\lambda + 2\delta)k^{2/3}}. \quad (5)$$

Выражение для минимальной работы образования кластера может быть использовано для получения равновесного распределения кластеров по размерам

$$\bar{n}_k = n_1 \exp\left[-\frac{\Delta\Phi_k}{T}\right]. \quad (6)$$

Поскольку предполагается, что вклад в уравнение состояния вносят только малые, близкие к равновесию кластеры размера  $k < 10$ , с учетом (1) имеем

$$\bar{n}_k = n_1^k K^{k-1}, \quad (7)$$

что позволяет вычислить фактор сжимаемости вдали от критической точки, т.е. получить уравнение состояния кластерного пара [21]

$$Z = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} n_k}{\sum_{k=1}^{\infty} kn_k} \simeq 1 - \kappa S. \quad (8)$$

Из (8) видно, что, во-первых, всегда  $Z < 1$ , что типично для используемой модели кластерного пара, а, во-вторых, при любом  $\kappa > 0$  пар становится все более неидеальным при росте  $S$ . Таким образом, неидеальность пара тем больше, чем больше заход системы в метастабильную область.

Распределение кластеров в пересыщенном паре, размер которых порядка или больше критического  $g$ , является неравновесным, и в пространстве размеров появляется поток кластеров, способных к неограниченному росту, равный скорости нуклеации. Его вычисление в рамках ДПМ приводит к выражению [21]

$$I_{TPM} = \alpha n_{vs}^2 r_\ell^2 v \pi \frac{S^2 Z_s^4}{Z^{3/2} \eta^{2/3}} \times \left[ \sum_{k=1}^{\infty} k^{-2/3} \exp\left(\frac{\Delta\Phi_k}{T}\right) \right]^{-1} \simeq \frac{\alpha n_{vs}^2 S Z_s^4}{n_\ell \eta^{2/3} Z^{3/2}} \left(\frac{2\sigma}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-(3\gamma_{g_{TPM}} - 2)\Phi_*}, \quad (9)$$

где  $\alpha \approx 1$  — коэффициент аккомодации,  $n_v$  — плотность пара,  $m$  — масса мономера,  $v = \sqrt{8T/\pi m}$  — его тепловая скорость,  $g_{TPM}$  — критический размер зародыша в ДПМ,

$$\Phi_* = (16\pi/3)(\sigma^3/n_\ell^2 T^3 \ln^2 S)$$

— работа образования кластера в КТН.

Неучет зависимости поверхностного натяжения кластера от его размера эквивалентен подстановке  $\gamma_k \equiv 1$  в (4). Тогда в пренебрежении неидеальностью пара выражение (9) сводится к классической формуле Зельдовича в КТН [8]:

$$I_{CNT} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \frac{n_v^2}{n_\ell} e^{\Phi_*}, \quad (10)$$

а выражение для критического размера зародыша в КТН можно записать в виде

$$g_{CNT} = \frac{2\Phi_*}{\ln S}. \quad (11)$$

Критический размер  $g_{TPM}$  может быть выражен через  $g_{CNT}$ :

$$g_{TPM} = \frac{1}{2}(\lambda + 2\delta) \left(3g_c^{2/3} + 3\lambda g_c^{1/3} + \lambda^2\right) + g_c, \quad (12)$$

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

Альтернативой ДПМ является самосогласованная классическая теория нуклеации (СКТН), в которой благодаря введению поправочного множителя

$$A = \exp(-4\pi\sigma r_\ell^2/T)$$

работа образования мономера оказывается равной нулю. Это эквивалентно подстановке

$$\gamma_k = (k^{2/3} - 1)k^{-2/3}$$

в (4). При этом скорость нуклеации  $I_{SCCNT}$  равна

$$I_{SCCNT} = AI_{CNT}, \quad (13)$$

а критический размер по-прежнему выражается формулой (11).

### 3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

#### 3.1. Процедура моделирования

Для численного моделирования процесса нуклеации при быстром охлаждении Леннард-Джонсовской системы используем метод молекулярной динамики. МД-моделирование проведено с использованием программного пакета LAMMPS [49]. Взаимодействие двух частиц на расстоянии  $r$  описывается потенциалом Леннард-Джонса с обрезанием и смещением

$$u(r) = \begin{cases} w(r) - w(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c, \end{cases} \quad (14)$$

$$w(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}\right)^6 \right],$$

где  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы,  $a$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю,  $r_c = 2.5a$  — радиус обрезания. Далее величины будут приведены в безразмерных единицах с масштабами  $\tau_0 = a\sqrt{m/24\epsilon}$  по времени, где  $m$  — масса частиц, образующих систему;  $a$  по расстоянию;  $\epsilon$  по энергии и температуре. Из определения этих масштабов следует, что при подстановке безразмерных величин в формулы результат также окажется безразмерным, если в них положить  $m = 24$ . По трем направлениям кубической ячейки установлены периодические граничные условия, для контроля температуры используется термостат Ланжевена с параметром временной релаксации, составляющим 1000 шагов по времени. Термостат в молекулярной динамике является аналогом газа-носителя, обеспечивающего выравнивание температур в реальном процессе. Расчет проводится с шагом по времени 0.005.

Число частиц в системе  $N$  было выбрано равным  $10^6$ . Как показали тестовые расчеты, в которых  $N$  изменялось от  $10^5$  до  $10^6$ , при выбранном  $N$  практически исчезает зависимость всех результатов моделирования, и в частности, максимального размера кластеров в системе, от этого числа.

Полное число частиц в системе  $N$  в данном моделировании было постоянным, а полное число частиц в единице объема  $n_{v0}$  (полная концентрация), которое не изменялось в каждом запуске, зависело от размера расчетной ячейки  $L = \sqrt[3]{N/n_{v0}}$ . В проведенных расчетах эта величина изменялась от 319.1 до 351.2. Температура в исходном состоянии  $T_0$  задавалась в виде  $T_0 = 1.1T_s(n_{v0})$ , т.е. соответствовала равновесному газу выше бинодали. В таком состоянии система выдерживалась некоторое время до ее прихода в равновесное состояние, после следовал этап охлаждения системы по установленному линейному закону

$$T(t) = T_0 - \xi(t + t_b),$$

где  $\xi$  — скорость охлаждения, которая варьировалась от  $1.4 \cdot 10^{-6}$  до  $10^{-5}$ ,  $t_b$  — время достижения бинодали из исходного состояния; отсчет времени идет от момента пересечения бинодали.

В данном моделировании не учитывается изменение числа частиц в единице объема  $n_v$ , происходящее при расширении парового облака или при нуклеации в потоке. Однако, как показано в [42], «конденсационный взрыв» происходит настолько быстро, что за его характерное время плотность пара меняется мало, и это изменение, в отличие от изменения температуры, принципиально сказывается на величинах, характеризующих точку «конденсационного взрыва».

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 определением, частица, не имеющая соседей на расстоянии меньше  $r_b$ , представляет собой отдельный кластер — мономер. На основании данного определения производился кластерный анализ для получения распределения чисел кластеров по их размерам  $N_k$ , откуда вычислялась концентрация кластеров  $n_k = N_k/L^3$ .

Плотность пара в неравновесной двухфазной системе можно определить как суммарную концентра-

цию частиц, относящихся к докритическим кластерам

$$n_v = \sum_{k=1}^g kn_k. \quad (15)$$

При этом под жидкой фазой подразумевается дисперсная система сверхкритических кластеров (капель). Однако данное определение требует знания неизвестного из молекулярной динамики критического размера кластера  $g$ . В работах [21, 26] было показано, что основной вклад в сжимаемость вносят малые кластеры с размерами  $k_m \lesssim 10$ . Поэтому в (15) суммирование до критического размера  $g$  можно заменить суммированием до некоторого размера  $k_m$ . Значение  $k_m$  слабо меняется в различных условиях, и его можно оценить на линии насыщения из соотношения

$$\sum_{k=1}^{k_m} kn_k = \epsilon_g n_{vs}, \quad \epsilon_g = 0.9, \quad (16)$$

причем  $k_m$  слабо зависит от  $\epsilon_g \lesssim 1$ . Таким образом,

$$n_v \approx \sum_{k=1}^{k_m} kn_k. \quad (17)$$

Введем «плотностное» пересыщение  $S_\rho = n_v/n_{vs}$  и установим его связь с  $S$ . Согласно [21]

$$n_v = \frac{n_1}{(1 - \kappa S)^2}, \quad n_{vs} = \frac{n_{1s}}{(1 - \kappa)^2}, \quad (18)$$

откуда следует искомая связь, проиллюстрированная для различных значений  $\kappa$  на рис. 2

$$S_\rho = S \left( \frac{1 - \kappa}{1 - \kappa S} \right)^2 = S \frac{Z_s^2}{Z^2} = \nu S, \quad \nu = \frac{Z_s^2}{Z^2}, \quad (19)$$

$$S = \frac{\kappa + \beta - \sqrt{2\kappa\beta + \beta^2}}{\kappa^2}, \quad \beta = \frac{(1 - \kappa)^2}{2S_\rho}.$$

Из рис. 2 видно, что в случае, когда неидеальность пара значительна ( $\kappa = 0.1$ ), рост  $S$  заметно отстает от роста  $S_\rho$  вследствие «дефицита» мономеров в метастабильном паре.

Для расчета плотностного пересыщения  $S_\rho$  и истинного пересыщения  $S$  необходимы теплофизические свойства леннард-джонсовской системы, а также значения параметров ДПМ, определенные для потенциала межчастичного взаимодействия (14) с радиусом обрезания 2.5, использованного в данной работе. Такие теплофизические свойства приведены

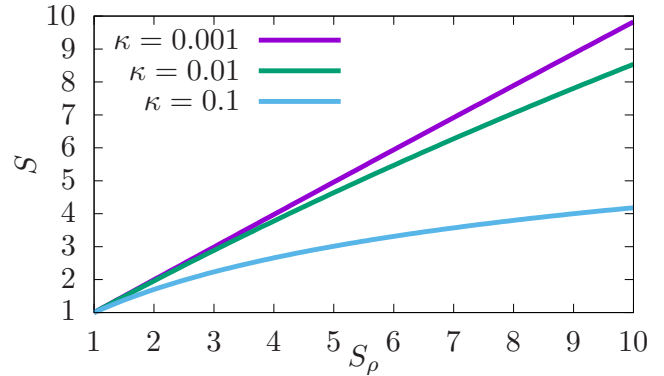


Рис. 2. Зависимость  $S$  от  $S_\rho$  при различных  $\kappa$

в работах [21, 50]. Они были интерполированы следующими зависимостями:

$$\begin{aligned} n_\ell &= -0.2166T^2 - 0.2534T + 1.0617, \\ \sigma &= -1.811T + 1.852, \\ n_{vs} &= 40.710 \exp(-q/T), \quad q = 6.090. \end{aligned} \quad (20)$$

Из вида аппроксимации  $n_{vs}$  следует, что  $q = T^2 (d \ln n_{vs} / dT)$  — теплота испарения для леннард-джонсовской системы. В силу того, что пар на линии насыщения слабо неидеален, будем в дальнейшем также считать, что  $q \simeq T^2 (d \ln n_{1s} / dT)$ . Параметры ДПМ для потенциала (14) были заимствованы из [21]: безразмерная длина Толмена  $\delta = -0.07$  и безразмерная толщина поверхностного слоя кластера  $\lambda = 2.1$ .

Величина  $S_\rho$  рассчитывалась по данным МД-моделирования с использованием (17) и аппроксимации  $n_{vs}$  (20), а величина  $S$  вычислялась с помощью соотношений (19), термодинамических данных (20) и определения  $\kappa$  (3). Положение максимума  $S_\rho$  при охлаждении системы слабо зависит от  $k_m$ , что позволяет с большой точностью определить температуру в точке нуклеации и получить оценку критического размера  $g$  по аналитическим зависимостям (12) с использованием (19).

Степень конденсации  $x$  определяется суммарным количеством частиц в сверхкритических кластерах, отнесенным к общему числу частиц системы

$$x = \sum_{k=g}^{\infty} \frac{kN_k}{N} = 1 - \sum_{k=1}^{g-1} \frac{kn_k}{n_{v0}} \approx 1 - n_{v0}^{-1} \sum_{k=1}^{k_m} kn_k. \quad (21)$$

Важной для практического применения также является концентрация образовавшихся капель  $n_d$ , которую по данным молекулярной динамики в момент

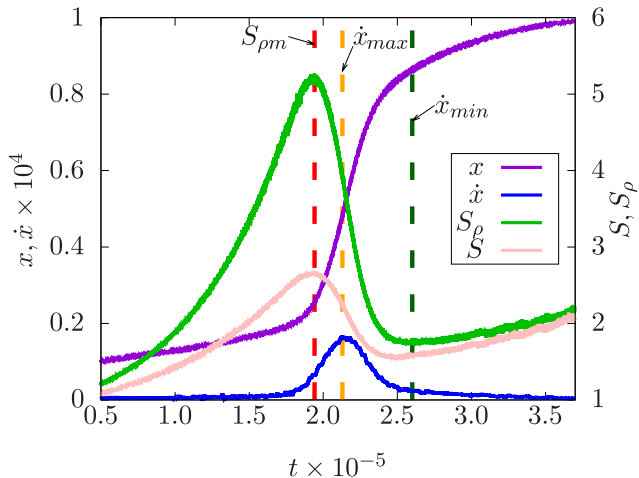


Рис. 3. Эволюция основных параметров системы в ходе МД-моделирования.  $\xi = 10^{-6}$ ,  $n_{v0} = 3/130$

достижения максимального пересыщения  $t_{max}^S$  можно определить как

$$n_d = \sum_{k=g}^{\infty} n_k. \quad (22)$$

### 3.2. Результаты моделирования

Изохорно охлаждаемая система вначале достигает линии насыщения, где пересыщение по определению равно единице. Поведение основных параметров в более поздние моменты времени показано на рис. 3. Видно, что пересыщение пара продолжает расти и достигает своего максимального значения  $S_{\rho m} = S_{\rho}(t_m)$ . В этот момент происходит наиболее интенсивное образование сверхкритических зародышей. Затем пересыщение резко падает, и достигает своего максимума скорость изменения степени конденсации  $\dot{x}_{max} = \dot{x}(t_{max}^x)$ , когда конденсация частиц на уже образовавшихся зародышах является определяющим процессом. После этого, при  $t > t_{st}^x$ , степень конденсации практически выходит на стационарное значение ( $\dot{x}_{st} \approx \dot{x}(t_{st}^x)$ ), на рис. 3 момент  $t_{st}^x$  обозначен символом  $\dot{x}_{min}$ ). Можно заметить, что при  $t > t_{st}^x$  пересыщение вновь начинает расти. Это связано с тем, что в системе, где практически все вещество находится в жидкой фазе, мала концентрация пара. При этом уменьшается и скорость его конденсации на образовавшихся кластерах, т.е. этот процесс «замораживается», в то время как давление насыщения резко уменьшается при падении температуры. Заметим, что эволюция истинного пересыщения  $S$  качественно повторяет эволюцию  $S_{\rho}$  (рис. 3).

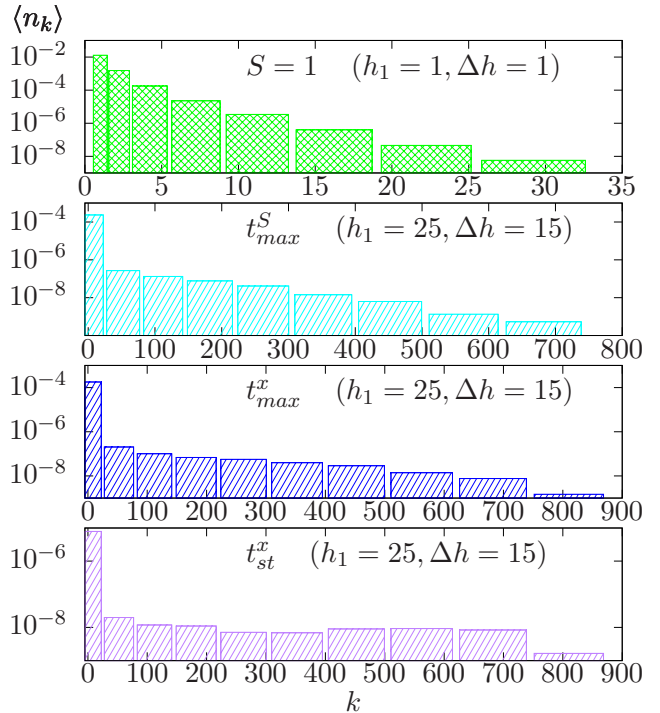


Рис. 4. Распределение кластеров по размерам  $n_k$  в моменты времени  $S = 1$ ,  $t_{max}^S$ ,  $t_{max}^x$  и  $t_{st}^x$  (см. легенду; в скобках указаны значения параметров  $h_1$  и  $\Delta h$  оконного усреднения (24)).  $\xi = 10^{-5}$ ,  $n_{v0} = 3/130$

Поскольку зависимость  $\dot{x}(t)$  хорошо описывается кривой Гаусса, момент времени  $t_{st}^x$  можно определить как отстоящий от  $t_{max}^x$  на  $3\sigma_x$ , где  $\sigma_x$  — среднеквадратичное отклонение для соответствующей кривой Гаусса:

$$t_{st}^x = t_{max}^x + 3\sigma_x, \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{x(t_{max}^x)}{\dot{x}_{max}^x}. \quad (23)$$

Таким образом, результаты МД-моделирования качественно соответствуют предположениям о процессе нуклеации, сделанным в [7, 42].

На рис. 4 приведено распределение кластеров по размерам в различные моменты времени. Для построения распределения использовано усреднение со скользящим окном с переменной шириной  $h$

$$\langle n_k \rangle = \sum_{i=k-h_k}^{k+h_k} \frac{n_i}{2h_k + 1}; \quad h_k = h_{k-1} + \Delta h. \quad (24)$$

Из рис. 4 видно, что в состоянии равновесия  $S = 1$  распределение кластеров по размерам соответствует формулам (4)–(6). При  $t = t_{max}^S$  максимальный размер кластера в системе резко возрастает за счет роста сверхкритических кластеров, достигая почти макроскопической величины. При  $t = t_{max}^x$  рост

кластеров продолжается, и их спектр становится почти плоским в широком интервале  $k$ , а при  $t = t_{st}^x$  в области крупных кластеров заметен максимум. В целом, такая картина также соответствует представлениям работ [7, 42].

#### 4. КИНЕТИКА ВЗРЫВНОЙ НУКЛЕАЦИИ

Целью данного раздела является распространение аналитического подхода к описанию кинетики нестационарной нуклеации [7, 42] на случай неидеального пара с уравнением состояния (8). Скорость роста капли определяется разностью потоков конденсирующихся  $\psi$  и испаряющихся частиц  $\phi$ :

$$\frac{1}{\Sigma} \frac{dk}{dt} = \psi - \phi, \quad (25)$$

где

$$\Sigma = 4\pi r_\ell^2 [k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3}$$

— полная площадь кластера [21]. Поскольку можно записать с достаточно большой точностью [21]

$$\sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2} n_k = n_1 Z^{-3/2} = n_{vs} S Z_s^2 Z^{-3/2},$$

то

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{k=1}^{\infty} k n_k \frac{v_k}{4} = \frac{v}{4} \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/2} n_k = \\ &= \frac{v}{4} n_{vs} S Z_s^2 Z^{-3/2}, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $v_k = vk^{-1/2}$  — тепловая скорость кластера, содержащего  $k$  частиц. Выражение для испаряющегося потока найдем из условия равенства обоих потоков на линии насыщения

$$\phi = \psi \Big|_{S=1} = \frac{v}{4} n_{vs} Z_s^{1/2}. \quad (27)$$

Нетрудно убедиться, что для сверхкритических кластеров отношение  $[k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3} / k^{2/3}$  равно 0.3 при  $k = 300$  и 0.1 при  $k = 1000$ . Это позволяет записать скорость роста кластера в упрощенном виде

$$\begin{aligned} \frac{dk}{dt} &= \frac{Z^{1/2} - Z^2 Z_s^{-3/2} S^{-1}}{(\pi n_v v r_\ell^2)^{-1}} \times \\ &\times [k_0(k)(\eta^{-1} - 1) + k]^{2/3} \simeq k^{2/3} \frac{l}{\tau}, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$l = Z^{1/2} - Z^2 Z_s^{-3/2} S^{-1}, \quad \tau = (\pi n_v v r_\ell^2)^{-1}.$$

Проинтегрировав данное выражение, получим число частиц в образовавшемся в момент времени  $t'$  кластере к моменту времени  $t$  [42]:

$$k^{1/3}(t, t') = g_{TPM}^{1/3}(t') + (l/3\tau)(t - t'). \quad (29)$$

Степень конденсации  $x = 1 - n_v/n_{v0}$  определяется интегралом [7]

$$x = \int_0^t k(t, t') I(t') dt', \quad (30)$$

откуда

$$\dot{x} = I(t) g_{TPM}(t) + \int_0^t \frac{dk(t, t')}{dt} I(t') dt'. \quad (31)$$

Далее будем пренебрегать первыми слагаемыми в выражениях (29) и (31) аналогично [42], что справедливо при достаточно большой скорости роста кластеров

$$P_1 = \tau g_{TPM}^{1/3} / \Delta t_m l \ll 1 \quad (32)$$

и малой скорости изменения пересыщения

$$P_2 = \Delta t_m / \Delta t_S \ll 1. \quad (33)$$

Здесь  $\Delta t_m$  и  $\Delta t_S$  — характерные длительность взрывной конденсации и время изменения пересыщения, соответственно. Использование стационарной скорости нуклеации в (30) и (31) оправдано, если  $\Delta t_m$  много больше времени релаксации спектра размеров малых кластеров  $\Delta t$ . Это условие может быть записано в виде [21]

$$P_3 = \frac{\Delta t}{\Delta t_m} = \frac{9\tau\nu}{16\Delta t_m} \frac{T g_{TPM}^{2/3}}{Z_s^2 \sigma r_\ell^2} \ll 1. \quad (34)$$

Выполнение условий (32), (33) и (34) будет рассмотрено в разд. 5.1.

Выражая пересыщение через степень переохлаждения

$$S(t) = \exp[q\theta(t)/T],$$

аналогично [7, 42] разложим скорость нуклеации по  $t$  в окрестности точки  $t_{max}^S$ , где пересыщение достигает максимума, пренебрегая зависимостью от времени всех величин, кроме  $S$  и  $\theta$ . Тогда для скорости нуклеации  $I_{TPM}(t)$  (9) в ДПМ получим

$$\begin{aligned} I_{TPM}(t) &= I_m e^{-\omega(\theta_m - \theta)}, \\ \omega &= \frac{32\pi\sigma^3}{3n_\ell^2 q^2 T \theta_m^2} \left( 3\gamma_{g_{TPM}} - 2 \right), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\theta(t) = \theta_m - \alpha(t - t_{max}^S)^2, \quad \alpha = -\frac{1}{2} \frac{d^2\theta}{dt^2},$$



где  $I_m = I_{TRM}(t_{max}^S)$  — максимальное значение скорости нуклеации. Для скоростей нуклеации, задаваемых выражениями (10) (КТН) и (13) (СКТН) в (35) достаточно положить

$$\omega = \frac{32\pi\sigma^3}{3n_l^2 q^2 T \theta_m^2}.$$

Это дает возможность проинтегрировать выражения (30) и (31) [42]:

$$x = \frac{l^3 I_m}{54\tau^3 \alpha^2 \omega^2}, \quad \dot{x} = \frac{l^3 I_m}{36\tau^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3 \omega^3}}, \quad (36)$$

$$\ddot{x} = \frac{l^3 I_m}{9\tau^3 \alpha \omega}. \quad (37)$$

Уравнение массового баланса можно записать в виде

$$n_v = (1-x)n_{v0}. \quad (38)$$

Переписывая (19) в виде

$$(1-\kappa S)^2 \dot{S}_\rho = (1-\kappa)^2 S \quad (39)$$

и, пренебрегая временной зависимостью  $\kappa$ , продифференцируем (39) по времени:

$$Z^2 \dot{S}_\rho - 2\kappa Z \dot{S} S_\rho = Z_s^2 \dot{S}. \quad (40)$$

Отсюда найдем, что в точке экстремума  $S$  равны нулю обе производные:

$$\dot{S}_\rho = \dot{S} = 0. \quad (41)$$

Продифференцировав (40) еще раз по времени, получим при  $t = t_{max}^S$

$$(\kappa S - 1)^2 \ddot{S}_\rho + 2\kappa S_\rho (\kappa S - 1) \ddot{S} = (\kappa - 1) \ddot{S}, \quad (42)$$

откуда

$$\ddot{S}_\rho = \left( \frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right) \nu \ddot{S}. \quad (43)$$

Деля уравнение массового баланса на  $n_{vs}$ , получим выражение

$$x = 1 - \frac{S_\rho}{\tilde{S}}, \quad \tilde{S} = \frac{n_{v0}}{n_{vs}}, \quad (44)$$

дифференцирование которого по времени с учетом условия  $\dot{S} = 0$  и зависимости  $n_{vs} = n_0 e^{-q/T}$  (20), позволяет записать

$$\dot{x} \simeq -\frac{S_\rho}{\tilde{S}} \frac{q\dot{T}}{T^2} = (x-1) \frac{q\dot{T}}{T^2}. \quad (45)$$

Дважды дифференцируя (44) с учетом (33), найдем, что при  $t = t_{max}^S$

$$\ddot{x} \simeq -\frac{\dot{S}_\rho}{\tilde{S}}. \quad (46)$$

Пренебрегая скоростью изменения температуры по сравнению со скоростью изменения  $S_\rho$ , из определения степени переохлаждения  $\theta$  получим после дифференцирования

$$\dot{\theta} \simeq \frac{T}{q} \dot{S}, \quad \dot{S} = \frac{q}{T} S \dot{\theta}. \quad (47)$$

Повторно дифференцируя данное выражение в точке, где  $\dot{S} = 0$ , получим с учетом (35)

$$\ddot{S} = \frac{q}{T} S \ddot{\theta} = -2\alpha S \frac{q}{T}. \quad (48)$$

Отсюда с учетом (38) и связи  $\ddot{S}_\rho$  и  $\ddot{S}$  (43) найдем в точке  $t = t_{max}^S$

$$\ddot{S}_\rho = -2\alpha \frac{q}{T} \left( \frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right) S_\rho. \quad (49)$$

Подставим данное выражение в (46), учитывая (44):

$$\ddot{x} = 2\alpha \frac{q}{T} (1-x) \left( \frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right). \quad (50)$$

С учетом (37) окончательно запишем

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{18} \frac{l^3}{\tau^3} \frac{I_m T}{\omega q (1-x)} \left( \frac{2}{1-\kappa S} - 1 \right)^{-1}}. \quad (51)$$

Из (35) следует, что время действия источника

$$\Delta t_m = \frac{1}{\sqrt{\alpha \omega}}, \quad (52)$$

время изменения пересыщения

$$\Delta t_s = \sqrt{\frac{T}{2\alpha q}}.$$

Концентрация образовавшихся капель в момент  $t = t_{max}^S$  находится с помощью (35) [42]

$$n_d = \int_{-\infty}^{\infty} I dt \approx \sqrt{\pi} I_m \Delta t_m, \quad I_m = I(\theta_m). \quad (53)$$

Поскольку речь идет о каплях, образовавшихся в процессе «конденсационного взрыва», а скорость нуклеации  $I$  практически равна нулю до и после этой стадии, пределы интегрирования в (53) можно распространить до бесконечности. С учетом предполагаемой симметрии  $I(t)$  относительно времени  $t_{max}^S$  (см. (35)) можно заключить, что концентрация капель в момент  $t_{max}^S$  равна  $n_d/2$ .

Система уравнений, определяющая величины, характеризующие «конденсационный взрыв», получается подстановкой (45) в (36):

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{l^3 I_m(x, t)}{54\tau^3 \alpha^2 \omega^2}, \\ \frac{l^3 I_m(x, t)}{36\tau^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3 \omega^3}} &= [x(t) - 1] \frac{q\dot{T}}{T^2}. \end{aligned} \quad (54)$$

Данная система является трансцендентной и может быть решена методом последовательных приближений относительно неизвестных  $x$  и  $t$ .

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ

### 5.1. Нуклеация в леннард-джонсовской системе

Для решения системы уравнений (54) были использованы интерполяционные зависимости (20), параметры ДПМ  $\delta$  и  $\lambda$  были заимствованы из [21]. Для последующего сравнения аналитических результатов с результатами численного моделирования использованы условие  $n_{v0} = \text{const}$ , а также линейный закон изменения температуры  $T = 1.3 - \xi t$ . Система уравнений (54) решалась с использованием выражений для скорости нуклеации в моделях ДПМ, КТН и СКТН (формулы (9), (10) и (13); величины, соответствующие этим моделям, отмечены далее нижними индексами TPM, CNT и SCCNT). При этом в расчетах по моделям КТН и СКТН не учитывалась неидеальность пара, для чего во всех формулах разд. 4 полагалось  $\kappa = 0$ ,  $Z = 1$ ,  $S_\rho = S$ .

Результаты расчетов для моделей ДПМ и КТН показаны на рис. 5–8. Видно, что ДПМ в сравнении с КТН в точке максимального пересыщения при большой скорости охлаждения предсказывает меньшие пересыщения (рис. 5). Характерной особенностью КТН является отсутствие решения при  $\xi \gtrsim 10^{-5}$ , что указывает на границу области лабильности. О том же свидетельствует и особенность  $T_{CNT}$  на рис. 6 и 10, а также особенность  $S_\rho$  на рис. 11. При фиксированной скорости охлаждения особенности  $S$ ,  $g$  и  $T$  для КТН проявляются при малых плотностях, а для ДПМ они отсутствуют (рис. 7 и 8). Согласно ДПМ «конденсационный взрыв» находится в метастабильной области и характеризуется отсутствием особенностей, что соответствует данным МД-моделирования (разд. 5.2). Для КТН, напротив, имеется особенность критического размера ( $g \rightarrow 0$  при  $S \rightarrow \infty$ ), что видно на рис. 5, причем достигаются значения  $g < 10$ , при которых кластер

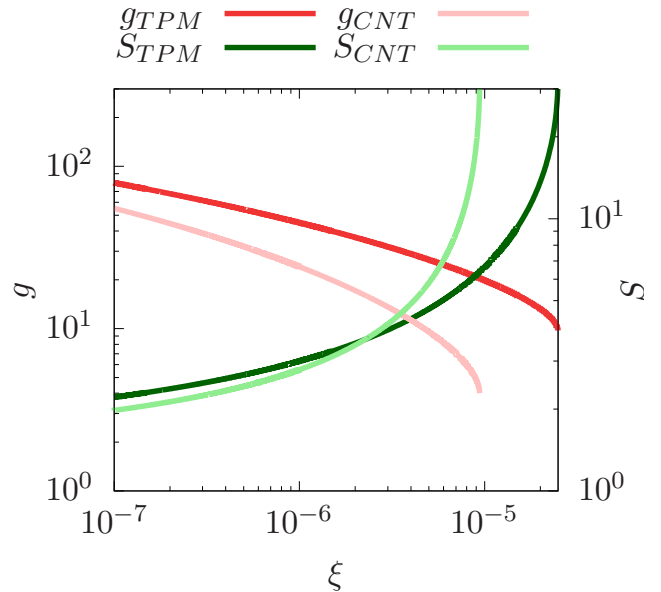


Рис. 5. Зависимость критического размера и пересыщения от скорости охлаждения при  $t = t_{max}^S$  и  $n_{v0} = 3/130$

заведомо нельзя считать макроскопической каплей. Критический размер в ДПМ оказывается гораздо больше, чем в КТН. На рис. 6 также хорошо заметно, что при увеличении  $\xi$  падает  $Z$ , при этом пар существенно отличается от идеального.

Рисунки 7 и 8 иллюстрируют результаты расчетов в области параметров, недоступной для численного моделирования (малая скорость охлаждения и полная концентрация частиц). Интересно отметить, что пар становится существенно неидеальным (малые  $Z$ ) не только при большой полной концентрации частиц  $n_{v0}$ , но и при малой (рис. 8), что является следствием резкого роста пересыщения.

Выполнение критериев справедливости приближений (32)–(34), использованных при выводе системы уравнений (54), проанализировано на рис. 9. Для расчета величин критериев как функций  $\xi$  все переменные брались в точке максимального пересыщения  $t = t_{max}^S$ , т.е. использовалось решение системы (54);  $\Delta t_m$  находилось по формуле (52).

Видно, что все критерии нарушаются при достаточно больших  $\xi$ , а раньше всего нарушается критерий (34), т.е. проявляется нестационарность скорости образования сверхкритических зародышей. Кроме того, применимость рассматриваемой аналитической модели ограничена слишком малыми значениями  $Z < 0.5$ , как видно из рис. 6 и 8. Критерии же (32) и (33) достаточно хорошо выполняются во всем рассмотренном интервале значений параметров.

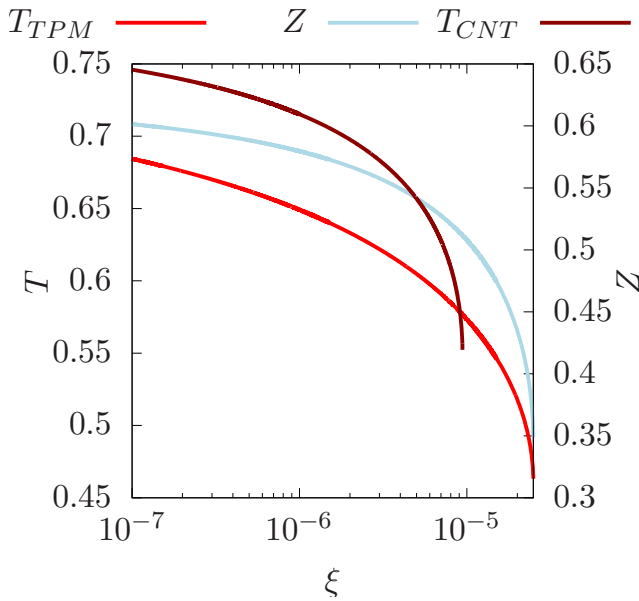


Рис. 6. Величины  $T$  и  $Z$  при  $t = t_{max}^S$  как функции скорости охлаждения;  $n_{v0} = 3/130$

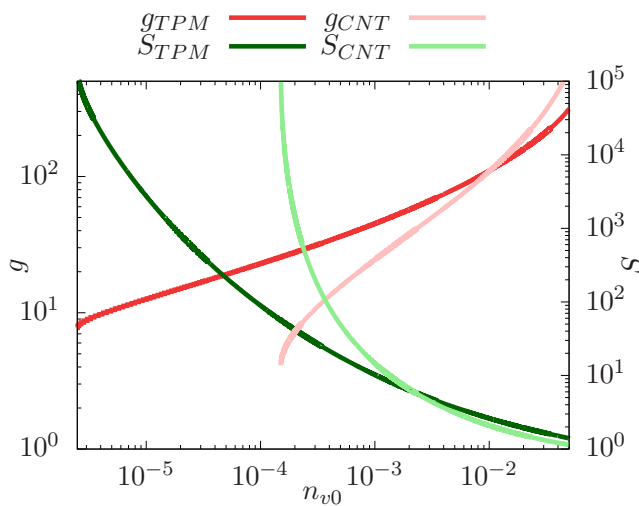


Рис. 7. Зависимость критического размера и пересыщения от полной концентрации частиц при  $\xi = 10^{-10}$

### 5.2. Сравнение результатов МД-моделирования и аналитических расчетов

Параметры «конденсационного взрыва», полученные из данных МД-моделирования при  $t = t_{max}^S$ , сравниваются с результатами аналитических расчетов для различных полных концентраций пара на рис. 10–12. Как видно из рис. 10, модель ДПМ качественно и количественно соответствует численному моделированию, КТН не соответствует даже качественно, а СКТМ качественно верно воспроизво-

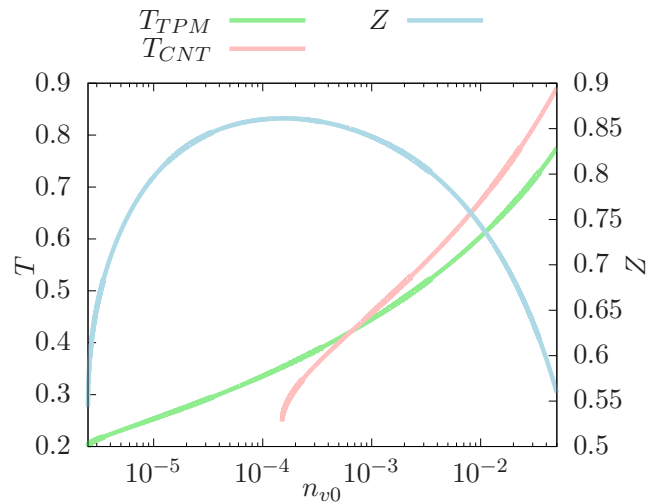


Рис. 8. Зависимость  $Z$  и  $T$  от полной концентрации частиц при  $\xi = 10^{-10}$

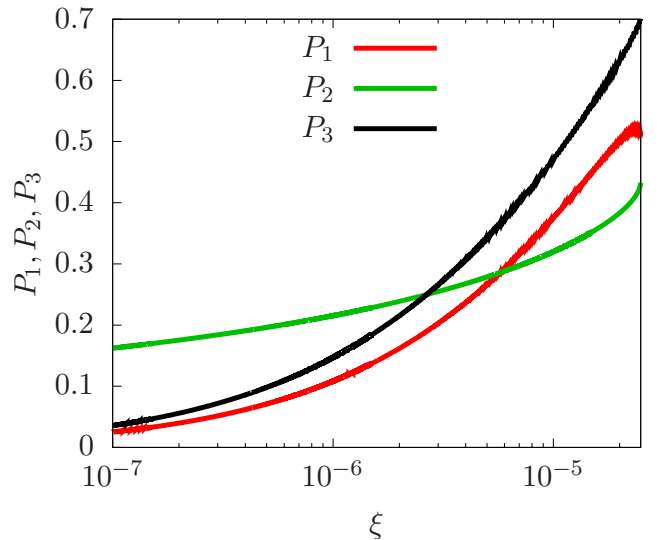


Рис. 9. Выполнение критериев справедливости использованных приближений (32)–(34) при различных скоростях охлаждения для  $n_{v0} = 3/130$

дит тенденции зависимостей, но дает существенно завышенные значения температуры. Для величины  $S_p$  соответствие модели ДПМ оказывается количественно хуже, но видно, что эта модель все же наилучшим образом описывает результаты МД-моделирования (рис. 11). СКТН в этом случае дает сильно заниженные значения  $S_p$ . Расхождение ДПМ с результатами численного моделирования может быть вызвано такими факторами как недостаточная точность оценки плотности пара, близость параметров моделируемой системы к области спиноподобного распада, а также выход за пределы при-

менимости теории при слишком малых  $Z$ . Концентрация кластеров в точке максимального пересыщения  $n_d/2$  (рис. 12), вычисленная по ДПМ (формула (53)), также демонстрирует удовлетворительное согласие с численными результатами, а СКТН дает существенно завышенные значения. Точность КТН здесь оказывается сравнимой с ДПМ, но последняя лучше описывает тренд результатов моделирования. Отметим довольно слабую зависимость  $n_d/2$  от полной концентрации пара, что проявляется как в результатах МД-моделирования, так и в аналитическом расчете.

Значительное расхождение ДПМ и МД в единственной точке при  $\xi = 10^{-6}$  (рис. 12 а), возможно, объясняется погрешностями МД-моделирования, поскольку при малых скоростях охлаждения мала и концентрация кластеров критического размера, так что для таких значений  $\xi$  статистика для оценки  $n_d/2$  могла быть недостаточной, что, как известно, приводит к завышению численной оценки. Не исключено, что для уточнения этой величины нужно увеличить число частиц в расчетной ячейке.

При проведении расчетов по КТН и СКТН не учитывалась неидеальность пара, поэтому представляет интерес оценка фактора сжимаемости, к которому приводит использование этих моделей. Для этого используем соотношение

$$Z \simeq \sum_{k=1}^{10} \bar{n}_k \left( \sum_{k=1}^{10} k \bar{n}_k \right)^{-1}, \quad (55)$$

где  $\bar{n}_k$  берется в соответствии с моделями КТН и СКТН (см. разд. 2). Тогда для  $n_{v0} = 3/130$  и  $\xi = 10^{-5}$ , что соответствует значениям параметров на рис. 10–12, получим  $Z \simeq 0.16$  для КТН и СКТН (близкие значения  $Z$  объясняются тем, что в точке максимального пересыщения для СКТН температура выше, чем для КТН, но меньшее пересыщение компенсирует различие значений). Отсюда можно сделать вывод о том, что обе модели без учета неидеальности пара оказываются внутренне противоречивыми. В КТН и СКТН неучет неидеальности частично компенсирует неточный учет размерной зависимости поверхностного натяжения кластера, что может сближать результаты ДПМ и этих моделей.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что ДПМ в целом наилучшим образом описывает результаты МД-моделирования.

### 5.3. Нуклеация в паре диоксида кремния

Убедиться в том, что учет уравнения состояния конденсирующегося пара существен не только для

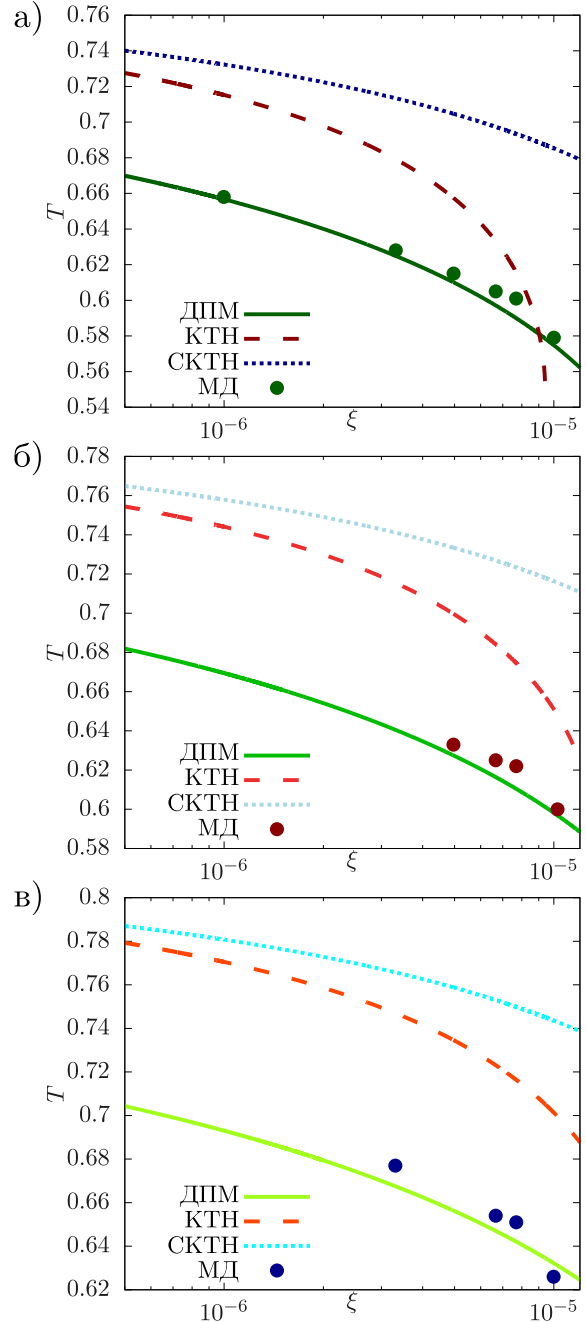


Рис. 10. Сравнение температуры при  $t = t_{max}^S$  как функции  $\xi$ , вычисленной по аналитическим моделям КТН, СКТН и ДПМ (кривые) и полученной из данных МД-моделирования (точки) (см. легенду). а —  $n_{v0} = 3/130$ , б —  $n_{v0} = 3.5/130$ , в —  $n_{v0} = 4/130$

леннард-джонсовской системы, можно, рассмотрев нуклеацию в паре  $\text{SiO}_2$ . Выбор этого вещества связан, во-первых, с тем, что аналитические расчеты для него с использованием КТН уже были сделаны в [42], а, во-вторых, с уже упоминавшейся задачей

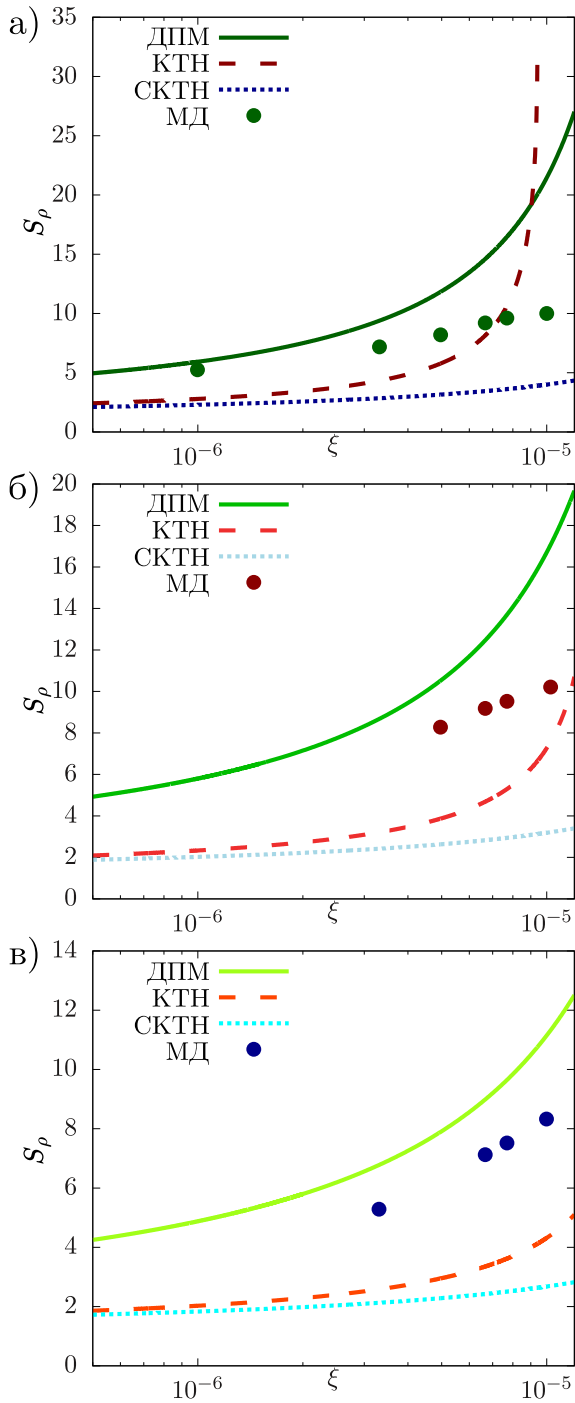


Рис. 11. То же, что на рис. 10, для величины  $S_p$

об образовании и эволюции реголита.

Пренебрегая влиянием изменения давления паров на кинетику нуклеации, для расчетов можно приближенно положить  $n_{v0} = \chi p/T$ , где  $\chi$  — доля молекул  $\text{SiO}_2$  в газовом потоке, а давление  $p$  и температура  $T$  этого потока берутся в точке максимума пересыщения. Теплофизические величины, характе-

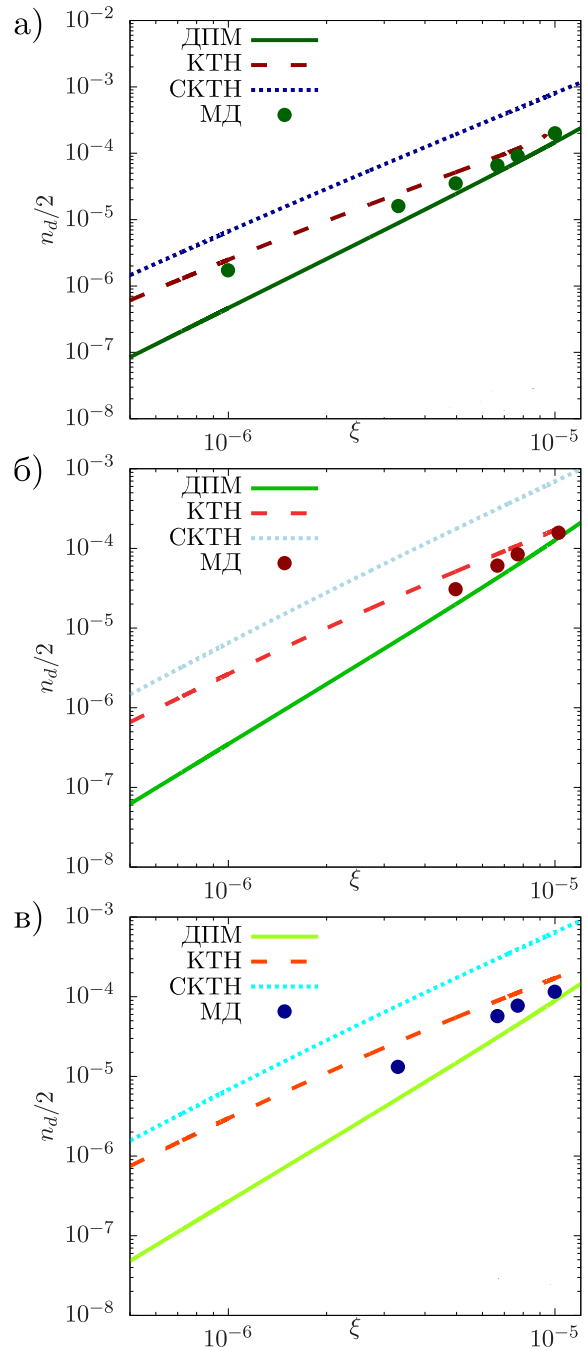


Рис. 12. То же, что на рис. 10, для величины  $n_d/2$

ризующие окись кремния и ее пар, а также параметры газового потока заимствованы из [42], а для расчетов по модели ДПМ брались те же значения, что и для леннард-джонсовской системы:  $\delta = -0.07$  и  $\lambda = 2.1$ .

Результаты расчетов, приведенные на рис. 13, качественно схожи с результатами для леннард-джонсовской системы, однако, в отличие от нее, при

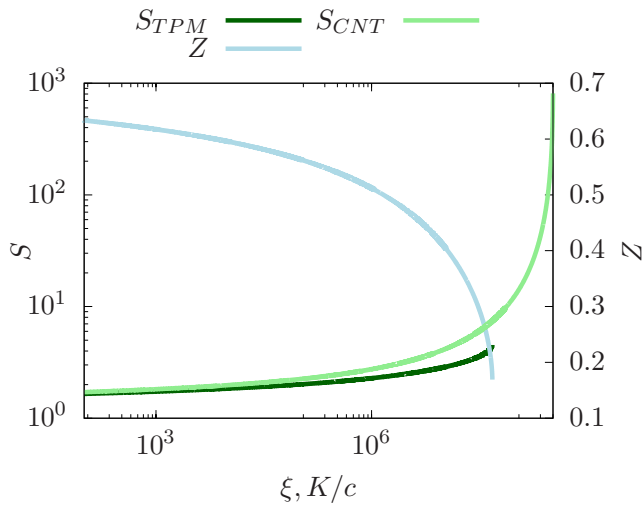


Рис. 13. Зависимость пересыщения и фактора сжимаемости от скорости охлаждения  $\xi$ , рассчитанные для моделей КТН и ДПМ для условий [42]

увеличении скорости охлаждения резкое падение  $Z$  предшествует выходу в область лабильности. Поэтому со стороны больших значений диапазон  $\xi$  ограничен величиной  $Z \sim 0.1$ , при которой расчетное значение критического размера по КТН становится отрицательным. Аналогично леннард-джонсовской системе, расчет по КТН приводит к гораздо более высоким значениям  $S$  и, соответственно, низким  $g$ . Заметим, что для КТН при  $\xi = 1.4 \cdot 10^3$  К/с, что является скоростью охлаждения в [42], воспроизводятся значения параметров в точке максимума пересыщения, полученные в этой работе.

Отметим также отсутствие подобия результатов, полученных для  $\text{SiO}_2$  и леннард-джонсовской системы даже при использовании безразмерных величин. Например, если в качестве единиц энергии и длины для  $\text{SiO}_2$  взять  $q/5$  и  $n_e^{-1/3}$ , соответственно, то получим, что резкое падение  $Z$  на рис. 13 соответствует безразмерной скорости охлаждения порядка  $10^4$ . Это более чем на восемь порядков величины превосходит соответствующее значение для леннард-джонсовской системы (рис. 6).

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена задача о нестационарной нуклеации при фазовом переходе пар-жидкость. Развита аналитический подход к описанию кинетики этого процесса, учитывающий неидеальность конденсирующегося пара. Использовано полученное ранее уравнение состояния пара, которое предполагает, что его неидеальность обусловле-

на наличием легчайших кластеров, содержащих менее 10 мономеров. Концентрация таких кластеров велика не только при высокой полной концентрации пара, но и при его низкой плотности, но высоких пересыщениях. В таких состояниях пар является сильно неидеальным, что существенно сказывается на скорости образования сверхкритических кластеров. Найдено самосогласованное аналитическое решение задачи о кинетике нуклеации быстро охлаждаемого пара, основывающееся на трех моделях малых кластеров: КТН, СКТН и ДПМ. Последняя корректно учитывает зависимость работы образования кластера от его размера. Результаты расчетов с использованием этих моделей приводят к качественно различным результатам, а именно, указывают на существование такой области параметров системы, где ДПМ предсказывает метастабильное состояние в точке максимального пересыщения пара, в то время как КТН указывает на состояние его лабильности.

Для численного моделирования рассматриваемого процесса использован метод молекулярной динамики для леннард-джонсовской системы. Предложена методика численного определения основных параметров, характеризующих «конденсационный взрыв», пересыщения и степени конденсации, а также времени начала нуклеации. Определен спектр размеров присутствующих в паре кластеров. Показано, что эволюция всех величин, в частности, колоколообразная зависимость от времени степени пересыщения, полностью соответствует предполагаемой в аналитической модели.

Сравнение результатов МД-моделирования и аналитических расчетов показывает, что вариант расчета с использованием ДПМ наилучшим образом соответствует результатам численного моделирования, имеется удовлетворительное количественное соответствие в точке максимума пересыщения его значения, температуры системы и концентрации сверхкритических кластеров. Таким образом, проведено моделирование нестационарной в целом нуклеации, в ходе которой скорость образования сверхкритических кластеров можно считать квазистационарной. Удовлетворительное согласие результатов МД-моделирования и аналитических расчетов позволяет говорить о корректности модели и достаточной точности получаемых с ее помощью результатов, а также предполагать, что модель дает разумные результаты и вне области параметров, доступных для МД-моделирования.

Аналитические расчеты, проведенные для нуклеации двуокиси кремния, также демонстрируют значительное различие в результатах с

использованием ДПМ и КТН. При этом в точке максимального пересыщения пар оказывается еще более неидеальным, чем в леннард-джонсовской системе. Это указывает на то, что, возможно, неидеальность пара при «конденсационном взрыве» является его универсальным свойством, не зависящим ни от вещества, ни от условий охлаждения системы.

Таким образом, при рассмотрении кинетики нестационарной нуклеации необходимо учитывать не только зависимость работы образования критического кластера от его размера, но и неидеальность конденсирующегося пара. Эта неидеальность может быть учтена с помощью предложенного в работе уравнения состояния, которое должно быть применимо для любого вещества в метастабильной области.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **74**, 6978 (1981).
2. T. Masubuchi, J. F. Eckhard, K. Lange et al, *J. Chem. Phys.* **89**, 023104 (2018).
3. S. I. Anisimov, B. S. Luk'yanchuk, *Phys. Usp.* **45**, 293 (2002).
4. B. Chimier, V. T. Tikhonchuk, *Phys. Rev. B* **79**, 184107 (2009).
5. M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, P. R. Levashov, and K. V. Khishchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3108 (2013).
6. Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, В. А. Хохлов, *ЖЭТФ* **154**, 92 (2018).
7. Ю. П. Райзер, *ЖЭТФ* **37**, 1741 (1959).
8. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
9. M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **199**, 277 (1926).
10. R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.* **416**, 719 (1935).
11. J. H. ter Horst, D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.* **123**, 114507 (2005).
12. E. N. Chesnokov, L. N. Krasnoperov, *J. Chem. Phys.* **126**, 144504 (2007).
13. M. Horsch, J. Vrabec, H. Hasse, *Phys. Rev. E* **78**, 011603 (2008).
14. I. Napari, J. Julin, H. Vehkamäki, *J. Chem. Phys.* **133**, 154503 (2010).
15. A. S. Abyzov, J. W. P. Schmelzer, A. A. Kovalchuk et al, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2915 (2010).
16. G. Wilemski, *J. Chem. Phys.* **103**, 1119 (1995).
17. R. H. Heist, H. He, *J. Chem. Phys.* **23**, 781 (1994).
18. E. Ruckenstein, Y. S. Djikaev, *Adv. Colloid Interface Sci.* **118**, 51 (2005).
19. J. D. Gunton, *J. Stat. Phys.* **95**, 903 (1999).
20. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **101**, 5076 (1994).
21. D. I. Zhukhovitskii, D. I. J. *J. Chem. Phys.* **144**, 184701 (2016).
22. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **110**, 7770 (1999).
23. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **109**, 839 (1996).
24. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **113**, 181 (1998).
25. Д. И. Жуховицкий, *ЖЭТФ* **121**, 396 (2002).
26. D. I. Zhukhovitskii, *J. Chem. Phys.* **142**, 164704 (2015).
27. D. I. Zhukhovitskii, V. V. Zhakhovsky, *J. Chem. Phys.* **152**, 224705 (2020).
28. P. R. ten Wolde, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **109**, 9901 (1998).
29. S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* **119**, 10764 (2003).
30. K. K. Tanaka, K. Kawamura, H. Tanaka et al, *J. Chem. Phys.* **122**, 184514 (2005).
31. J. Wedekind, J. Wölk, D. Reguera et al, *J. Chem. Phys.* **127**, 154515 (2007).
32. K. K. Tanaka, H. Tanaka, T. Yamamoto et al, *J. Chem. Phys.* **134**, 204313 (2011).
33. I. Napari, J. Julin, H. Vehkamäki, *J. Chem. Phys.* **131**, 244511 (2009).
34. V. G. Baidakov, A. O. Tipeev, K. S. Bobrov et al, *J. Chem. Phys.* **132**, 234505 (2010).
35. J. Diemand, R. Angéilil, K. K. Tanaka et al, *J. Chem. Phys.* **139**, 074309 (2013).

36. K. K. Tanaka, J. Diemand, R. Angélil et al, J. Chem. Phys. **140**, 194310 (2014).
37. R. Angélil, J. Diemand, K. K. Tanaka et al, J. Chem. Phys. **143**, 064507 (2015).
38. K. J. Oh, X. C. Zeng, J. Chem. Phys. **114**, 2681 (2001).
39. J. Merikanto, H. Vehkamäki, E. Zapadinsky, J. Chem. Phys. **121**, 914 (2004).
40. A. V. Neimark, A. Vishnyakov, J. Phys. Chem. **109**, 5962 (2005).
41. J. Merikanto, E. Zapadinsky, H. Vehkamäki, J. Chem. Phys. **125**, 084503 (2006).
42. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, ТВТ **21**, 982 (1983).
43. Д. И. Жуховицкий, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, ТВТ **21**, 1197 (1983).
44. J. L. Katz, M. Blander, J. Colloid Interface Sci. **42**, 496 (1973).
45. A. Laaksonen, I. J. Ford, M. Kulmala, Phys. Rev. E **49**, 5517 (1994).
46. W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 324 (1939).
47. W. Band, J. Chem. Phys. **7**, 927 (1939).
48. Д. И. Жуховицкий, Журнал физической химии, **67**, 1962 (1993).
49. A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger et al., Comp. Phys. Comm. **271**, 108171 (2022).
50. S. I. Anisimov, D. O. Dunikov, V. V. Zhakhovskii et al, J. Chem. Phys. **110**, 8722 (1999).