

УДК 533

ПРЯМОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА КЛАСТЕРОВ НА БАЗЕ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ С ПОПРАВКОЙ НА РАЗМЕР

Быков Н.Ю.¹, Горбачев Ю.Е.²

¹ ФГБОУ ВПО СПбГПУ, Санкт-Петербург

² ООО Геолинк Текнолоджис, Санкт-Петербург
nbykov2006@yandex.ru, yuriy.gorbachev@gmail.com

Аннотация

Для метода прямого статистического моделирования предложен алгоритм расчета образования и роста кластеров на базе классической и модифицированной классической теории нуклеации с поправкой при малых размерах кластеров. С использованием разработанного алгоритма выполнен расчет одномерного течения пара меди в переходном по числу Кнудсена режиме. Показано существенное различие в степени кластеризации и в распределениях кластеров по размерам при моделировании в рамках классической и модифицированной классической теорий.

DIRECT SIMULATION MONTE CARLO OF CLUSTERS GROWTH PROCESSES ON THE BASE OF SIZE-CORRECTED CLASSICAL NUCLEATION THEORY

Based on the direct simulation Monte Carlo method the algorithm for calculation of clusters formation and growth on the basis of classical and size-corrected classical nucleation theory is suggested. Using the proposed algorithm 1D copper vapor flow simulations in the transient Knudsen number regime were fulfilled. The sufficient difference in clusterization degree and in clusters size distribution was observed in comparison of results of classical and size-corrected classical theory application.

1 Введение

Значительная часть современных нанотехнологий основывается на процессах формирования и роста кластеров в газовой среде [1]. В последнее десятилетие предложен ряд моделей процессов образования кластеров в разреженных и околоконтинуальных течениях газа и плазмы, ориентированных на использование численных методов, в том числе метода прямого статистического моделирования (ПСМ) [2-7]. Разработанные модели базируются либо на кинетическом подходе, либо на выводах классической теории нуклеации (КТН).

Кинетический подход предполагает описание всей цепочки реакций кластерообразования, начиная с процессов димеризации, а также роста/испарения более крупных кластеров. При этом скорость конденсации во многом зависит от первой стадии процесса – образования димеров при парных или тройных столкновениях мономеров. Моделирование реакций ассоциации при столкновениях 2-х и 3-х мономеров, а также при столкновениях мономер-кластер и кластер-кластер требует знания соответствующих сечений, которые в общем случае являются функциями поступательных скоростей относительного движения частиц, их внутреннего состояния и геометрии. Их определение для каждого акта столкновений частиц представляется достаточно трудной задачей. В кинетическом подходе для моделирования процессов испарения кластеров часто используют формулы теории РРК (Райса-Рамспергера-Касселя) [8], полученные для многоатомных молекул. Правомерность применимости данных формул для широкого спектра размеров частиц также требует верификации.

Альтернативой использования кинетического подхода является подход, ориентированный на выводы классической теории нуклеации (КТН) [9]. Эта теория разработана для жидких капель, в ее основе лежит использование, в том числе, понятия поверхностного натяжения кластеров. Последнее обстоятельство является существенным препятствием для ее использования в случае образования в поле течения критических кластеров малого размера, для которых использование понятия поверхностного натяжения является, по меньшей мере, некорректным. К достоинствам КТН относится успешное применение теории для достаточно широкого круга научных и технических задач [10].

Попытки избежать использования в теории нуклеации такой характеристики, как поверхностное натяжение делались в работах [11-13]. В них предлагались альтернативные методы расчета работы зародышеобразования [11, 12], а также квантостатистический расчет статистических сумм кластеров [13].

В настоящей работе предлагается использовать модифицированную классическую теорию нуклеации (МКТН) с поправкой на размер кластера [12]. Этот подход позволяет существенно уточнить расчет скорости зародышеобразования и распределения кластеров по размерам при больших пресыщениях. На основе этого подхода предложен алгоритм моделирования процессов кластерообразования для метода ПСМ.

В разделе **2.1** приведены основные положения МКТН. Раздел **2.2** посвящен изложению алгоритма, предназначенного для применения этого подхода для расчетов в рамках метода прямого статистического моделирования. В разделе **2.3** приведены результаты расчетов одномерного течения паров меди между испаряющей и конденсирующей поверхностями и проводится их обсуждение. В разделе **Выводы** подведены итоги и намечены пути развития предлагаемого метода.

2 Прямое статистическое моделирование процессов формирования и роста кластеров.

2.1 Модель формирования кластеров

Ключевыми понятиями в теории нуклеации являются скорость зародышеобразования и размер критического кластера. В рамках квазихимической модели конденсации скорость зародышеобразования определяется следующим образом [14]

$$J = r_C^2 n_1 \left(\frac{8\pi k T}{m} \right)^{1/2} / \sum_{g=1}^{\infty} g^{-2/3} n_g^{-1}. \quad (1)$$

Здесь n_g – равновесная концентрация g -меров (кластеров размера g), n_1 – концентрация мономеров, $r_C = \{3/(4\pi n_L)\}^{1/3}$ – радиус молекулярной ячейки в жидкости, n_L – численная плотность атомов в жидкости (в ядре кластера), k – постоянная Больцмана, T – температура, m – масса мономера.

Равновесная концентрация кластеров определяется по формуле Гиббса [9]

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta F(g)/kT), \quad (2)$$

где $\Delta F(g)$ – минимальная работа, необходимая для формирования капли из мономеров пара.

В работе [12] предложена модификация КТН (МКТН), не опирающаяся на понятие поверхностного натяжения. При этом полагается, что химический потенциал кластера является линейной функцией числа поверхностных мономеров и полного числа мономеров в кластере. Это приводит к существенному изменению зависимости работы зародышеобразования от размера кластера для кластеров размера меньшего N – координационного числа мономера в жидкости. В результате был разработан подход, пригодный для описания малых кластеров, вплоть до мономеров. Включение в теорию конденсации кластеров малых раз-

меров позволило существенно расширить область ее применимости, поскольку дало возможность описывать процессы с большой степенью пересыщения.

В рамках МКТН выражение для $\Delta F(g)$ [12], записывается в виде

$$\Delta F(g) = (g_0 - 1)kT \ln(K_p / p_{1S}) - (g - 1)kT \ln S, \quad (3)$$

где p_{1S} – давление равновесного пара мономеров при температуре T , $S = p_1/p_{1S}$ – степень пересыщения пара, p_1 – реальное давление пара мономеров, $K_p = p_1^2/p_2$ – константа равновесия димера, выраженная через парциальные давления мономеров (p_1) и димеров (p_2), g_0 – число поверхностных атомов в g -мере, для которого имеется неявная зависимость

$$g_0 = 3\omega(g - g_0)^{2/3} + 3\omega\lambda(g - g_0)^{1/3} + \omega\lambda^2 \text{ при } g > N \quad (4)$$

и линейная зависимость

$$g_0 = g \quad \text{при } g \leq N. \quad (5)$$

Здесь N – координационное число мономера в жидкости, ω – поверхностная плотность частиц в g -мере, выраженная в единицах $n_L r_C$, а λ – толщина поверхностного слоя, выраженная в единицах r_C

$$\lambda = (N_{cl} / \omega - 3/4)^{1/2} - 3/2. \quad (6)$$

Для заданной степени пересыщения пара S у ΔF , как функции размера кластера, существует максимум, который определяет критический размер кластеров g^* .

Для $g^* \gg 1$, можно воспользоваться разложением в (3) при больших g , оставляя лишь первый член разложения, и заменить сумму в (1) на интеграл. Тогда, вычисляя его методом Лапласа, получим выражение для скорости зародышеобразования в форме Френкеля-Зельдовича J_{cl} с поправкой Кортни $1/S$

$$J_K = J_{cl}/S, \quad (7)$$

$$J_{cl} = \frac{n_1^2}{n_L} \left(\frac{2\sigma_0}{\pi n} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{-4\pi\sigma_0 r_*^2}{3kT} \right], \quad \sigma_0 = (3/4\pi)\omega kT \ln(K_p / p_{1S}) / r_C^2. \quad (8)$$

Здесь σ_0 – поверхностное натяжение, r_* – радиус критического кластера, а g^* – критический размер кластера, равный

$$g^* = \left(\frac{2\sigma_0}{r_C n_L kT \ln S} \right)^3. \quad (9)$$

Если критический размер принимает малые значения, близкие к N , то для нахождения g^* необходим более сложный алгоритм, связанный с разрешением неявной зависимости $g_0(g)$ в (4), что удается сделать только численно.

Таким образом, МКТН с поправкой на размер кластера, требует знания константы равновесия процесса димеризации K_p , координационного числа атомов в жидкости N и безразмерной поверхностной плотности ω . Для вычисления скорости гомогенной нуклеации следует использовать формулу (1), а для определения критического размера кластера формулы (3), (4) и (5).

На рис.1 и 2 представлены зависимости критического размера и скорости зародышеобразования соответственно от степени пересыщения для паров меди. Параметры $\omega = 0.782$ и $N = 8.5$ взяты из [12], температурная зависимость константы скорости димеризации заимствована из работы [15].

С увеличением степени перенасыщения S размер критического кластера, рассчитанный по КТН, стремится к нулю (см. рис. 1). В рамках МКТН при S стремящемся к 1 критический размер совпадает с результатом КТН (9). С ростом S критический размер уменьшается и при $S = S_{min}$ достигает значения, равного координационному числу $g^* = N$. Для оценки S_{min} можно использовать соотношение, получаемое приравниванием выражения (9) для g^* величине N . Далее, с ростом S критический размер (положение максимума $\Delta F(g)$) не меняется ($g^* = N$ при $S_{min} < S < S_{max}$), а наклон линейного участка функции $\Delta F(g)$, реализующегося при $g < N$, уменьшается (см. (3) и (5)), пока не достигает нулевого значения [12] при

$$S_{max} = K_p/p_{1S} . \tag{10}$$

Этой ситуации соответствует смещение критического размера на значение $g^* = 1$ для всех $S > S_{max}$.

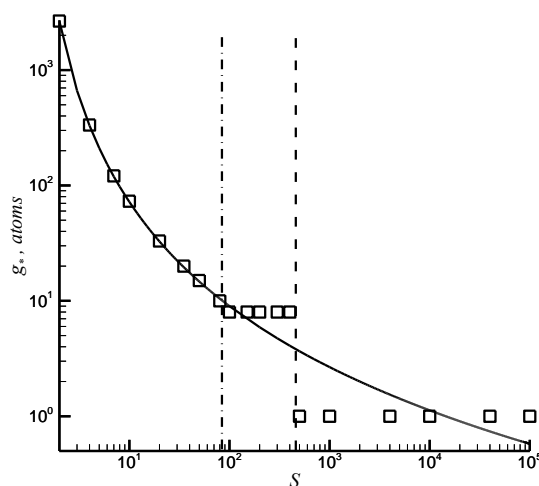


Рис.1. Критический размер кластеров в зависимости от степени перенасыщения для паров меди для $T = 1300^\circ\text{C}$. Квадраты – расчет по МКТН с ΔF из (3), сплошная линия – расчеты по формуле (9), штрих-пунктир – $S = S_{min}$, штрих – $S = S_{max}$.

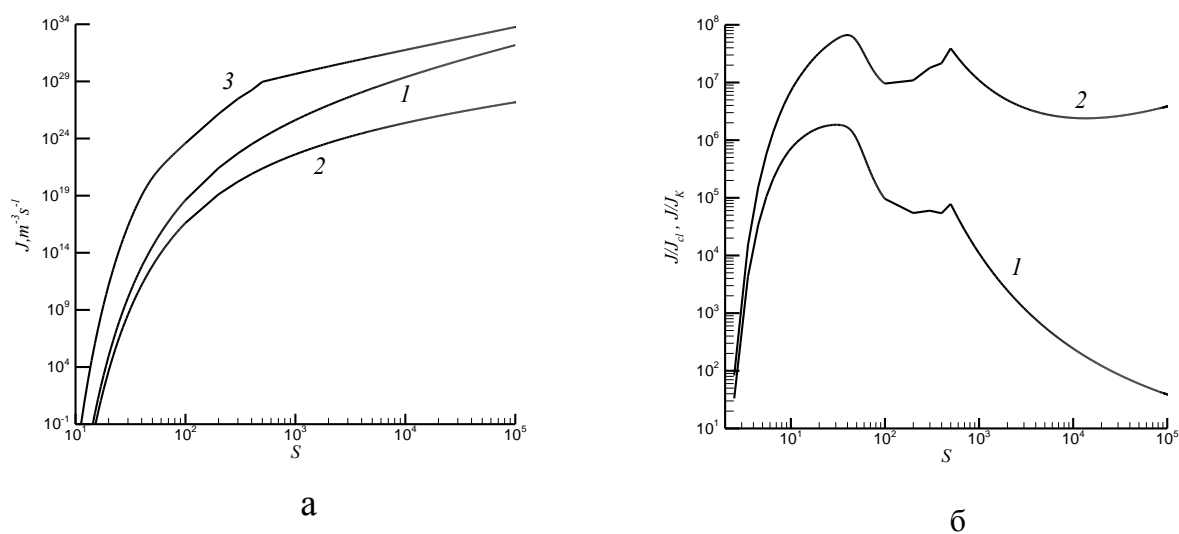


Рис.2. Скорости образования кластеров критического размера – (а) и отношение скоростей – (б), для паров меди в зависимости от степени перенасыщения S . а: 1 – расчет по формуле (8), 2 – расчет по формуле (7), 3 – расчет по формуле (1); б: 1 – J/J_{cl} , 2 – J/J_K

Скорости образования кластеров критического размера в КТН и рассматриваемой МКТН существенно различаются. При $S < 10$ для обоих случаев скорость зародышеобразования становится крайне малой, меньше $1 \text{ м}^{-3}\text{сек}^{-1}$. При $S \cong 35$ различие в скоростях J и J_{cl} превышает шесть порядков, а J и J_K достигает восьми порядков. Различие в скоростях кластерообразования для КТН и МКТН объясняется существенным размерным эффектом для паров меди. Аналогичное, но более сильное различие наблюдается для паров ртути [12].

2.2 Адаптация модели для алгоритма ПСМ

Алгоритм, базирующийся на КТН, для метода прямого статистического моделирования был реализован на примере расширения водяного пара в работе [7]. Упомянутый алгоритм предусматривает:

- (i) вычисление газодинамических параметров пара мономеров для заданной ячейки,
- (ii) определение критического радиуса кластера g_* по формуле (9),
- (iii) определение числа критических кластеров, вбрасываемых в ячейку согласно (8),
- (iv) формирование в ячейке рассчитанного числа критических кластеров и соответствующее уменьшение числа мономеров,
- (v) дальнейший рост и испарение кластеров.

На этапе (iv) формирования критических кластеров энергия поступательного движения кластеров разыгрывается по равновесному распределению согласно температуре и среднемассовой скорости мономеров.

Внутренняя энергия g -меров рассчитывается как

$$E_{\text{int},g} = c_p g m T, \quad (11)$$

где c_p – теплоемкость жидкой фазы.

Рост кластеров предполагает присоединение мономера к кластеру при столкновении с коэффициентом прилипания равным единице. Как при формировании кластеров, так и при их росте выделением скрытой теплоты парообразования во внутренние и поступательные степени свободы кластеров и мономеров пренебрегается.

Развал кластеров в рамках КТН реализуется за счет процесса испарения мономеров с поверхности кластера. Частоту испарения для КТН можно определить исходя из принципа детального равновесия:

$$v_{\text{ev},g} = \frac{4\pi r_{g-1}^2 p_{1S}}{(2\pi m k T)^{1/2}} \exp\left(\frac{4\pi\sigma_0(r_g^2 - r_{g-1}^2)}{kT}\right), \quad (12)$$

где r_{g-1} , r_g – радиусы кластеров размера $(g-1)$ и g соответственно, используемые при расчете сечения столкновения в модели твердых сфер (HS),

$$r_g = r_c (g^{1/3} - 1) + r_1, \quad (13)$$

r_1 – радиус мономера [2]. Соответствующий результат из работы [7] получается из формулы (13) при использовании разложения при больших g , обычного для КТН.

Предлагаемый алгоритм, базирующийся на МКТН, имеет следующие отличия от описанного в [7]. Во-первых, для расчета числа критических кластеров вбрасываемых в ячейку используется выражение (1). Во-вторых, при вычислении размера критического кластера по газодинамическим параметрам в ячейке используется описанная выше более точная его зависимость от пересыщения, выходящая за рамки, задаваемой формулой (9) и получаемая с использованием формул (3) – (5). В-третьих, кинетическая скорость критических кластеров и их внутренняя энергия рассчитывается в цикле (по числу мономеров в кластере критического размера) последовательного присоединения мономеров к первому, случайно выбранному мономеру следующим образом

$$\vec{v}_g = (m_{g-1}\vec{v}_{g-1} + m\vec{v}_1)/(m_{g-1} + m), \quad (14)$$

$$v_r = \sqrt{\sum_{k=1}^3 (v_{1,k} - v_{g-1,k})^2}, \quad (15)$$

$$E_{\text{int},g} = E_{\text{int},g-1} + 1/2\mu_g v_r^2, \quad (16)$$

$$\mu_g = mm_{g-1}/(m + m_{g-1}), \quad (17)$$

где m_g , v_g – масса и скорость g -мера, индекс k в (15) относится к компонентам скорости. При этом в отличие от [7] выполнялся закон сохранения энергии в ячейке при формировании критического кластера. В равновесии формулу (16) можно представить в виде

$$E_{\text{int},g} = \frac{8}{\pi}(g-1) * \frac{1}{2}kT. \quad (18)$$

Выбор атомов из ячейки, формирующих критический кластер, осуществляется случайным образом. Выделением энергии связи при формировании кластера в данной работе, как и в работе [7] пренебрегалось. Рост кластеров происходит за счет процесса ассоциации атомов и кластеров при взаимных парных столкновениях с коэффициентом прилипания, равным 1. При ассоциации атома и кластера поступательная скорость нового кластера и его внутренняя энергия определялись согласно (14) и (16) соответственно.

Частота испарения для МКТН, как и для КТН, определяется из принципа детального равновесия и имеет вид:

$$v_{ev,g} = \frac{4\pi(r_{g-1} + r_1)^2 p_{1s}}{(2\pi mkT)^{1/2}} \left(\frac{K_p}{p_{1s}} \right)^{g_0 - g_{0,-1}}, \quad (19)$$

где $g_{0,-1}$ – число поверхностных атомов в кластере размера $(g-1)$. Поскольку частоту $v_{ev,g}$ в алгоритме ПСМ необходимо рассчитывать для каждого кластера с целью определения скорости его испарения на данном временном шаге, в качестве температуры в формулах (12) или (19) удобно использовать величину, рассчитываемую по (19)

$$T_{\text{int}} = \frac{\pi E_{\text{int},g}}{4(g-1)k}. \quad (20)$$

2.3 Результаты моделирования

В качестве иллюстрации расчета методом ПСМ с использованием описанной выше модели формирования и роста кластеров рассматривается плоское одномерное течение пара атомов меди между испаряющей и конденсирующей (с коэффициентом конденсации равным 1) пластинами. Расстояние между пластинами полагается равным $L = 0.5$ м. Координата пластины, испаряющей атомы меди, выбрана $X = 0$, температура пластины выбрана равной 1400 С. При этом равновесная плотность пара, определенная по температуре испарения составляет $4.47 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ [16], а длина свободного пробега, рассчитанная по равновесной плотности, составляет $\lambda_e \cong 0.01$ м. Частицы, достигающие конденсирующей пластины или рассеянные в результате столкновений на испаряющую пластину, исключаются из дальнейшего расчета. Характерное для данной конфигурации число Кнудсена $\text{Kn} = \lambda_e/L = 0.02$ соответствует переходному режиму течения.

В алгоритме расчета ПСМ используется схема столкновений без временного счетчика, механика столкновений соответствует модели твердых сфер (HS) [17]. Радиус шара оп-

ределяется согласно модифицированной модели жидкой сферической капли (13). С целью сравнения была выполнена серия из трех расчетов:

- (i) Моделирование течения атомарного пара без учета процессов формирования кластеров.
- (ii) Расчет, основанный на КТН. Для определения числа критических кластеров в ячейке использовалась формула (7), частота испарения кластеров определялась по формуле (12).
- (iii) Расчет по МКТН с учетом размерной поправки. Скорость образования кластеров критического размера рассчитывалась по (1), частота испарения определялась согласно (19). Для случаев (ii) и (iii) при формировании критических кластеров использовался алгоритм расчета параметров, описанный выше (формулы (14-17, 20)).

На рис. 3, 4 приведены плотность, скорость, температура и степень пересыщения пара мономеров как функции координаты. Течение атомарного пара между испаряющейся и конденсирующей поверхностями без учета физико-химических процессов в объеме достаточно хорошо изучено [18]. Плотность и температура пара падают, скорость растет с увеличением расстояния от испаряющейся поверхности. Степень пересыщения пара увеличивается с ростом координаты, превышая значение 10^6 у конденсирующей поверхности.

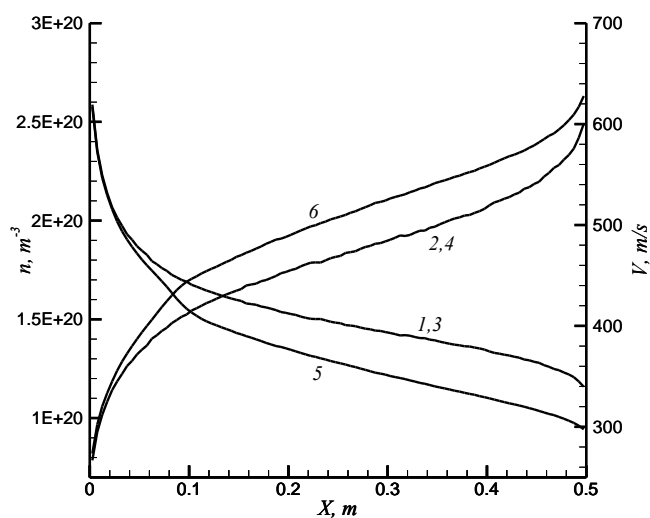


Рис.3. Распределение концентрации (1,3,5) и скорости (2,4,6) мономеров по координате X . 1,2 – расширения пара мономеров; 3,4 – расчет по КТН, 5,6 – расчет по МКТН.

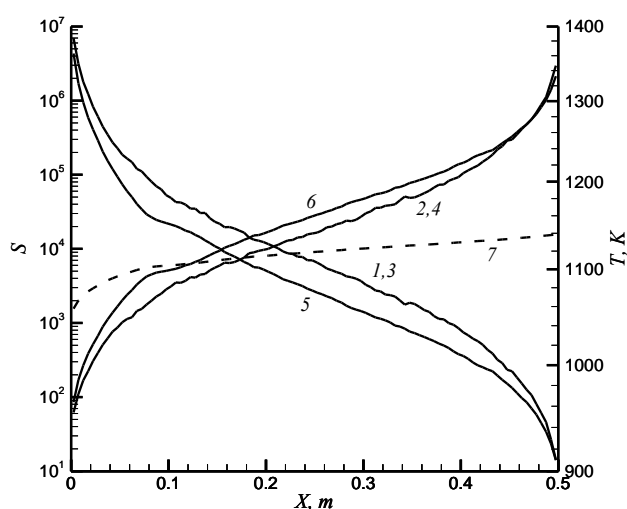


Рис.4. Распределение температуры (1,3,5) и степени пересыщения пара мономеров (2,4,6,7) по координате X ; 1,2 –расширения пара мономеров (без конденсации), 3,4 – расчет по КТН, 5,6 – расчет по МКТН; 7 – оценка по формуле (10).

В качестве характеристики интенсивности процесса кластерообразования можно использовать степень кластеризации, определяемую как

$$\alpha = \frac{\sum_{g=2}^{\infty} gN_g}{\sum_{g=1}^{\infty} gN_g}, \quad (21)$$

где N_g – число частиц размера g в поле течения.

При расчете на базе КТН степень кластеризации оказывается равной $\alpha \cong 1.5 \cdot 10^{-10}$. Столь малые значения α предопределяют отсутствие влияние процесса формирования кластеров на газодинамику расширения пара мономеров. Распределения плотности, скорости и температуры атомов меди в варианте (ii) оказываются такими же, как и в случае расчета течения без учета процесса конденсации (рис.3,4).

В случае расчета (iii) с использованием МКТН степень кластеризации оказывается значительной и составляет порядка 8% ($\alpha \cong 0.08$). Появление в поле течения достаточно большого числа кластеров, формирующихся из пара мономеров, приводит к существенному снижению концентраций мономеров практически во всем поле течения, за исключением области примыкающей к испаряющейся поверхности. Снижение плотности (рис. 3) при одновременном незначительном уменьшении температуры (рис. 4) в случае (iii) приводит к падению давления и росту средней (газодинамической) скорости мономеров по сравнению с (ii) (рис. 3).

Существенные степени пересыщения во всех рассматриваемых случаях говорят о благоприятных условиях для протекания процесса конденсации. Данные о распределениях размера критических кластеров и скоростей их образования в объеме по координате для вариантов (ii) (расчет по КТН) и (iii) (расчет по МКТН) приведены на рис. 5 и 6. В случае использования теории КТН размер критического зародыша в зависимости от S может меняться от 0 для больших пресыщений до ∞ при $S \rightarrow 1$. В рассматриваемом случае у испаряющейся поверхности размер критического кластера равен 22 атомам, далее с ростом координаты X g_* уменьшается, достигая значений около единицы в области конденсирующей поверхности. При этом скорость зародышеобразования растет, превышая величину $10^{16} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ у конденсирующей пластины.

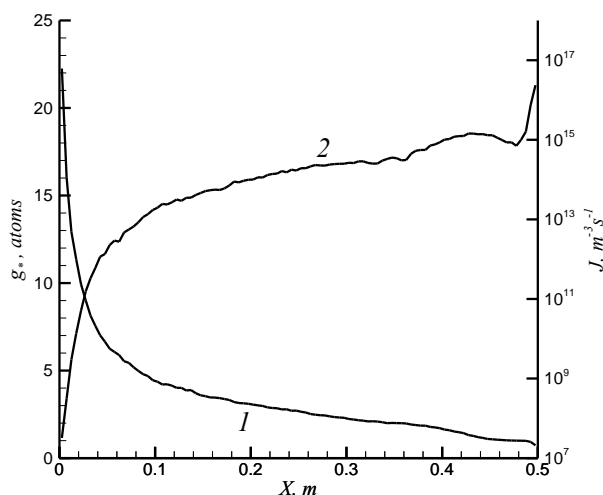


Рис.5. Зависимости размера критических кластеров (1) и скорости их образования (2) от координаты X для расчета по КТН.

Теория с поправкой на размер предопределяет три характерные области в рассматриваемом течении (рис.6): (а) у испаряющей поверхности, где размер критического кластера находится в пределах $8 < g^* < 18$; (б) область $0.02 < X < 0.12$, для которой размер g^* равен координационному числу в расплаве, округленному до целого (в нашем случае 8); (в) оставшуюся область, для которой критический размер равен единице. В силу статистического характера расчета и осреднения результатов по некоторому числу временных шагов переход между областями (б) и (в) является плавным. Границу областей (б) и (в) задает формула (11), определяющая пресыщение S_{max} (пересечение кривых 6 и 7 на рис. 4). Таким образом, процессы роста и испарения кластеров в расчетах по МКТН протекают во всем поле течения, а формирование кластеров критического размера происходит только в областях (а) и (б). Скорость зародышеобразования, рассчитанная по МКТН, оказывается существенно выше рассчитанной по КТН. В большей области течения $J > 10^{23} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

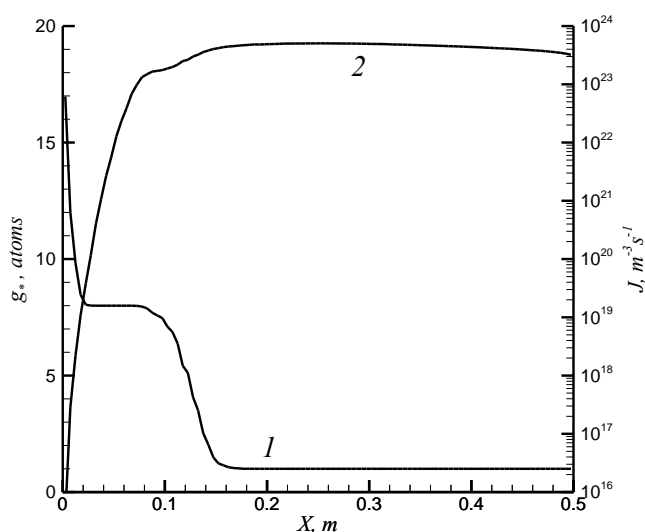


Рис.6. Зависимости критического размера (1) и скорости формирования критических кластеров (2) от координаты X для расчета по МКТН.

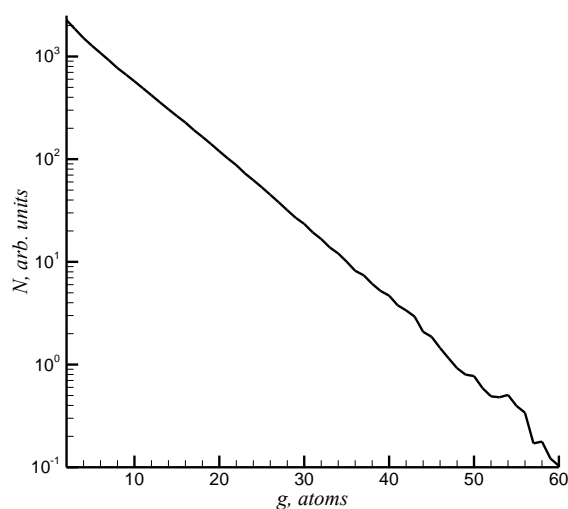


Рис.7. Интегральное по области течения распределение кластеров по размерам для расчета по КТН.

Показательными, хотя и несколько грубыми характеристиками течения, являются интегральные по всей области течения распределения кластеров по размерам. Для случаев расчета по КТН и МКТН они приведены на рис. 7 и 8 соответственно. Для расчета, полученного в рамках классической теории, распределение кластеров по размерам, приведенное в логарифмическом масштабе, близко к линейной зависимости с максимумом при $g = 2$. Расчет на базе МКТН дает более сложное распределение – с двумя максимумами при $g = 5$ и $g = 9$. В последнем случае основными кластерами критического размера, вбрасываемыми в область, были кластеры с $g = 8$ (при $g_* > N_{cl}$ скорости зародышеобразования существенно ниже, см. рис. 6). В процессе движения данные кластеры росли и/или испарялись. Конкретный вид данного распределения при заданных характеристиках потока испаряемых атомов зависит от расстояния L между пластинами.

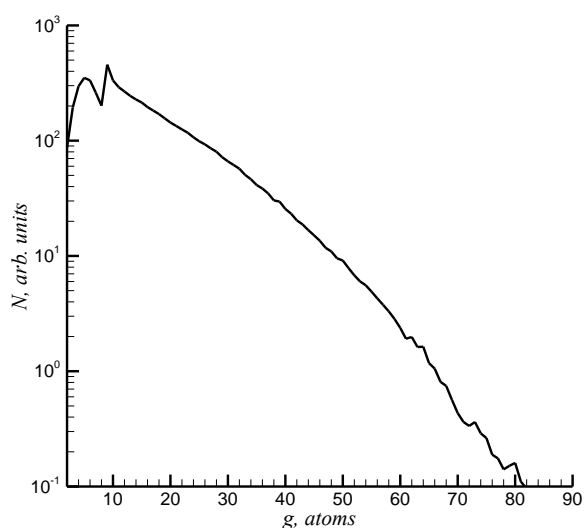


Рис.8. Интегральное по области течения распределение кластеров по размерам при расчете по МКТН.

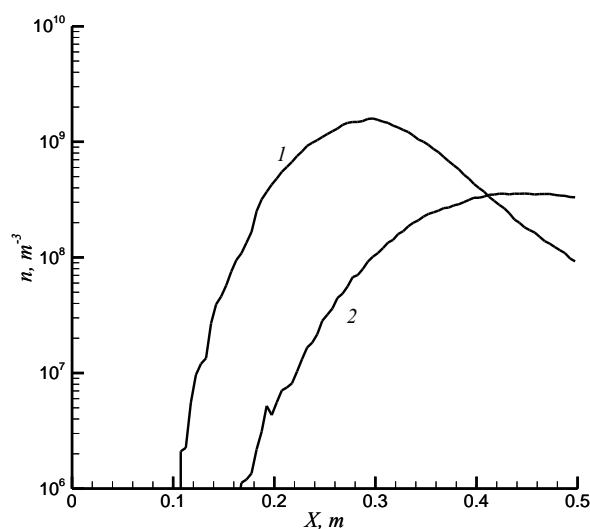


Рис.9. Распределение концентраций кластеров размера $g = 2$ (1) и $g = 10$ (2) по координате при расчете по КТН.

Для расчетов по КТН согласно данным рис. 5 критические кластеры размера $g^* > 1$ появляются практически во всей области течения, за исключением области, примыкающей к конденсирующей пластине. В области $0.2 < X < 0.35$ критический размер кластера соответствует димеру. Распределение плотности димеров по координате X (рис. 9) находятся в согласии с этими данными. Максимум плотности димеров достигается при $X = 0.28$. Критические кластеры больших размеров должны появляться у испаряющей поверхности. Однако скорости образования кластеров критического размера $g^* > 3$ оказываются существенно меньше скоростей образования критических димеров (рис. 5). Так скорость образования кластеров размера $g^* = 10$, примерно на три порядка меньше скоростей вброса димеров в поле течения. Поэтому основным механизмом формирования больших кластеров (например, $g = 10$) является их рост за счет укрупнения димеров и тримеров. При этом максимум распределения плотности кластеров размера $g = 10$ оказывается смещенным к конденсирующей пластине (рис. 9).

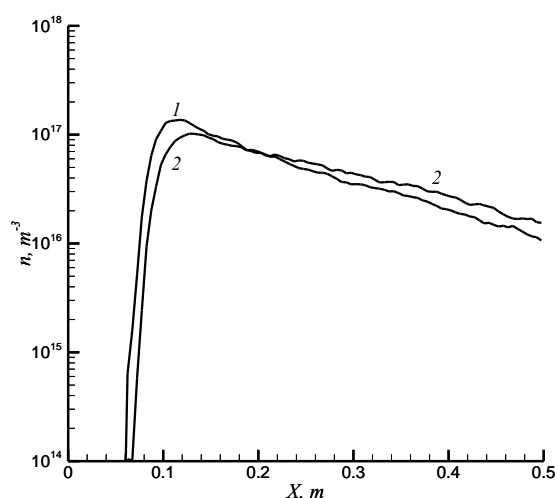


Рис.10. Распределение концентраций кластеров размера $g = 5$ (1) и $g = 10$ (2) по координате для расчета по МКТН.

Для варианта расчета, основанного на МКТН, критические кластеры размера $g^* > 1$ формируются только у испаряющей поверхности в области, для которой $S < S_{max}$ (рис. 4, 6). Далее для $X > 0.14$ формирование размерного спектра кластеров происходит за счет роста/испарения появившихся у испаряющей пластины кластеров. На рис. 10 представлены данные о распределениях плотностей кластеров размера 5 и 10 атомов. Поскольку для теории с поправкой на размер в области $g^* \leq N_{cl}$ размер критического кластера равен либо координационному числу атомов в расплаве (в нашем случае жидкой меди, это 8) или единице, то кластеры с $g = 5$ появляются путем испарения более крупных кластеров (например с $g^* = 8$, максимум J для которых достигается при $X \approx 0.1$ м), а кластеры размера $g = 10$ могут появляться в поле течения и как критические (роль этого процесса мала, из-за малых скоростей зародышеобразования для $g^* = 10$ (рис. 6)), так и за счет роста критических кластеров размера $g^* = 8$ (основной механизм). В силу вышесказанного кластеры размеров $g = 5$ и 10 отсутствуют у испаряющей пластины, а максимум плотностей достигается в интервале $0.1 < X < 0.13$.

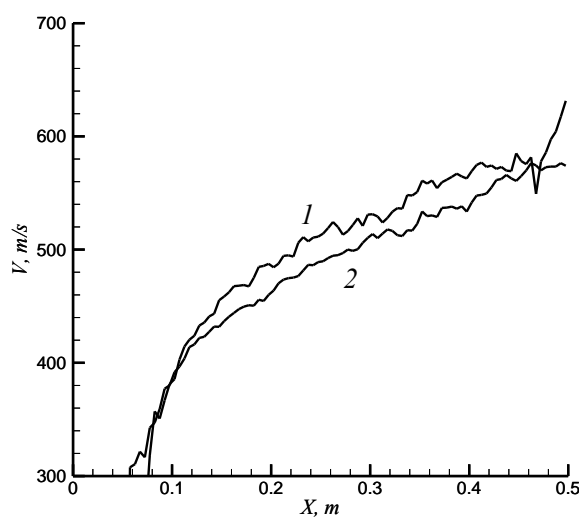


Рис. 11. Распределение средних скоростей кластеров размера $g = 5$ (1) и $g = 10$ (2) по координате для расчета по МКТН.

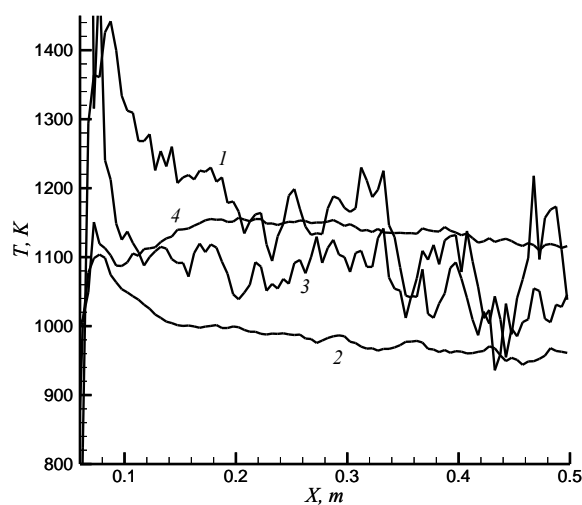


Рис. 12. Распределение поступательной (1,3) и внутренней (2,4) температур кластеров размера $g = 5$ (1,2) и $g = 10$ (3,4) по координате X для расчета по МКТН.

Предложенный алгоритм расчета процессов кластерообразования для метода ПСМ позволяет получить данные и о других параметрах кластеров (скорости и внутренней энергии). На рис. 11 и 12 представлена информация о скоростях и характерных температурах кластеров размера $g = 5$ и 10 рассчитанных по МКТН. Скорость поступательного движения кластеров большего размера оказывается немного ниже по сравнению с кластерами $g = 5$. Как поступательные, так и внутренние температуры кластеров меняются незначительно при $X > 0.2$ м.

3 Выводы

В настоящей работе предложен алгоритм расчета процессов образования и роста кластеров на базе модифицированной классической теории нуклеации с размерной поправкой для метода прямого статистического моделирования. Указанная теория не требует введения понятия поверхностного натяжения кластеров и может быть использована для расчета течений с большими степенями пересыщения. Результаты расчетов, проведенных на базе МКТН с использованием разработанного алгоритма на примере одномерного расширения паров меди от испаряющей к конденсирующей поверхности, существенно отличаются от результатов моделирования на базе классической теории. Для случая нуклеации атомов меди в переходном по числу Кундсена течении ($Kn = 0.02$) МКТН предсказывает существенно большую степень кластеризации (в рассмотренном случае 8%) по сравнению с КТН (различие в $5 \cdot 10^8$ раз). Максимум распределения кластеров по размерам соответствует размеру $g = 9$, а не димеру, как для данных, полученных с использованием классической теории. Значительная степень кластеризации приводит к изменению газодинамических параметров пара мономеров, в частности существенному падению плотности. Алгоритм предоставляет возможность получить полную информацию о параметрах кластеров (плотности, скорости и температуре).

Здесь следует отметить, что в проведенных расчетах, как и в расчетах, представленных в работе [7], не учитывалось выделение скрытой теплоты конденсации. При больших степенях кластеризации энерговыделение может привести к изменению параметров течения и повлиять на скорости зародышеобразования и испарения кластеров. В следующих публикациях авторы намерены включить упомянутый эффект в расчеты и сделать выводы о степени его влияния на процесс образования и роста кластеров.

Литература

1. А.В.Булгаков, Н.М.Булгакова, И.М.Бураков, Н.Ю.Быков и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество, Новосибирск, Изд-во: Институт теплофизики СО РАН, 2009, 462с.
2. Н.Ю. Быков. Моделирование процесса конденсации при сферическом расширении водяного пара в вакуум // Теплофизика и аэромеханика, 2009, Т.16, No.2, С.189-199.
3. Н.Ю.Быков, Г.А.Лукьянов, О.И.Симакова. Прямое статистическое моделирование процессов образования и роста кластеров при расширении пара от внезапно включенного сферического источника // Прикладная механика и техническая физика, 2009, No.1, Т. 50, С.101-109.
4. Z.Li, J.Zhong, D.A.Levin, B.J.Garrison, Kinetic nucleation model for free expanding water condensation plume simulations, In: Proceedings of 26th int. symposium on RGD, AIP conference proceedings, Melville, New York, 2009, Vol. 1084, pp. 613-618.
5. T.E.Itina, K.Gouriet, L.V.Zhigilei, S.Noel, J.Hermann, M.Sentis. Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation // Appl. Surf. Sci., 2007, Vol. 253, P. 7656-7661.
6. D.A.Levin, J.Zhong, Kinetic multiscale modeling and simulation of cluster formation processes in free gas expansions using DSMC, In Proc. of 25th Int. Symp. on RGD, Publishing House of SB RAS, Novosibirsk, pp. 619-626 (2007).

7. J.Zhong, S.F.Gimelshein, M.I.Zeifman, D.A.Levin. Modeling of homogeneous condensation in supersonic plumes with the DSMC method, AIAA 2004-0166, In: Proc. of 42nd aerospace sciences meeting, Jan.5-8, Reno, Nevada.
8. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. Изд-во: Москва, Наука, 1974, 558 с.
9. Л.Е.Стернин. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах, Москва, Изд-во: Машиностроение, 1974, 212 с.
10. S.Kotake, I.I.Glass. Flows with nucleation and condensation // Prog. Aerospace Sc., 1981, Vol.19, P.129-196.
11. Б.Ф.Гордиец, Л.А.Шелепин, Ю.С.Шмоткин. Математическая модель кинетики изотермической конденсации // Химическая Физика, 1982, Т.2, № 10, С.1391-1400.
12. D.I.Zhukhovitskii. Size-corrected theory of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys., 1984, Vol. 101, No. 6, P.5076-5080.
13. Б.В.Егоров, Ю.Е.Маркачев, Е.А.Плеханов. Квазихимическая модель нуклеации паров воды // Химическая Физика, 2006, Т.25, № 4, С.61-70.
14. А.А.Лушников, А.Г.Сутугин. // Успехи химии, 1976, Т.45, No 3, С.386
15. В.К.Рао, В.М.Смирнов. Cluster growth in expanding copper vapor. // Mater.Phys.Mech, 5 (2002).
16. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов, 1961, Москва, Изд-во АН СССР, 396с.
17. G.A.Bird, Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows, Clarenton Press, Oxford, 1994, 484p.
18. D.Sibold, H.M.Urbassek. Monte Carlo study of Knudsen layers in evaporation from elemental and binary media // Phys. Fluids, 1993, A 5(1), P.243-255.

Статья поступила в редакцию 5 мая 2012 г.