

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

Б.Н. Галимзянов, А.В. Мокшин

Казанский федеральный университет, 420008, Казань,
ул. Кремлевская, 18, Россия
bulatgnmail@gmail.com

NUMERICAL INVESTIGATION OF WATER VAPOUR CONDENSATION KINETICS

B.N. Galimzyanov, A.V. Mokshin

Kazan Federal University,
18 Kremlyovskaya St., Kazan, 420008, Russia
bulatgnmail@gmail.com

На примере одноатомной модели воды были рассмотрены процессы зарождения и роста капель воды с помощью метода моделирования молекулярной динамики. Методами среднего времени первого появления и термодинамического интегрирования рассчитаны численные значения размера критического зародыша, скорости нуклеации и поверхностной энергии капли воды. Полученные результаты сопоставляются с экспериментальными данными, а также с предсказаниями классической теории нуклеации (КТН).

The processes of water droplets nucleation and growth have been considered by the example of monatomic model of water via molecular dynamics simulation method. The numerical values of critical nucleus size, nucleation rate and surface energy of water droplet have been calculated by methods of first appearance average time and thermodynamic integration. The obtained results are compared with the experimental data as well as with the predictions of classical nucleation theory (CNT).

На сегодняшний день описание процессов фазового перехода в конденсированных средах является одной из актуальных задач для теоретических и экспериментальных исследований. В частности, особое внимание уделяется исследованию механизмов нуклеации на начальном этапе фазового перехода. Тем не менее, для исследования процессов нуклеации и роста очагов новой фазы обходимы более эффективные и удобные методы анализа [1, 2-5]. Представленный в данной работе метод среднего времени первого появления и метод термодинамического интегрирования в своей совокупности позволяют оценить характеристики как нуклеации, так и всего фазового перехода.

Детали компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование было выполнено для системы, состоящей из $N = 8000$ частиц, которые взаимодействуют в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Моделирование осуществлялось в NpT ансамбле с временным шагом 1 фс с использованием термостата и баростата Нозе-Гувера с параметрами $\tau_T = \tau_P = 10 \text{ фс}$. Взаимодействие молекул воды осуществлялось через модифицированный потенциал Стиллинджера – Вебера [1, 8, 9]:

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \\
 \phi_2(r_{ij}) &= A \varepsilon \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^4 - 1 \right] \exp \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - r_c} \right), \\
 \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) &= \lambda \varepsilon [\cos \theta_{ijk} + 0.333]^2 \exp \left(\frac{\gamma \sigma}{r_{ij} - r_c} \right) \exp \left(\frac{\gamma \sigma}{r_{ik} - r_c} \right).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Здесь r_{ij} , r_{ik} и θ_{ijk} - расстояние и угол между атомами i , j , k , параметры A , B , λ , σ , γ , ε и r_c взяты согласно работе [8, 9].

Исходная система, находящаяся в состоянии пара при температуре $T = 900K$, была охлаждена со скоростью $10K / нс$ до температур из диапазона $T \in [273; 363]K$ при внешнем давлении 1атм. Далее система уравнивалась в течение 50пс при постоянной температуре из диапазона $T \in [273; 363]K$ и давлении $p = 1атм$ [1].

Методы исследования. Для исследования нуклеационных характеристик капель воды нами был использован метод среднего времени первого появления (СВПП) [3-5]. В данной работе численные значения размера критического зародыша n^* , скорости устойчивой нуклеации J_s и времени первого появления кластера критического размера τ_1 оцениваются на основе кривых СВПП

$$\tau(n) = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \tau_{\alpha}(n), \quad 2)$$

где M - количество независимых экспериментов, $\tau_{\alpha}(n)$ - время появления зародыша размера n .

Для расчета поверхностной свободной энергии и величины поверхностного натяжения капель воды использован метод термодинамического интегрирования [6, 7]. Расчет энергии поверхностного натяжения осуществляется с помощью выражения

$$\sigma_s = - \int_{\lambda=0}^1 \left\langle \frac{\partial w}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad 3)$$

Здесь параметр $\lambda = (n/n^*)^{1/3}$ принимает значения в диапазоне от 0 до 1, а величина w представляет собой поверхностную энергию

$$w = \frac{1}{2} u(r_{ij})(z - z')n', \quad 4)$$

где $u(r_{ij})$ - энергия парного взаимодействия частиц, n' - число поверхностных частиц на единицу площади поверхности, z и z' - первое координационное число частиц, находящихся внутри капли и на ее поверхности, соответственно. Преимущество данного метода состоит в том, что он позволяет оценить поверхностную энергию зародышей чрезвычайно малых размеров со сложной, несферической геометрией и высокой кривизной. Следует отметить, что для получения более точных значений σ_s необходимо применение достаточно хорошего усреднения величины $\langle \partial w / \partial \lambda \rangle_{\lambda}$.

Результаты. Температурные зависимости поверхностного натяжения капли воды, полученные методом термодинамического интегрирования, имеют хорошее согласие с экспериментальными данными (рис. 1).

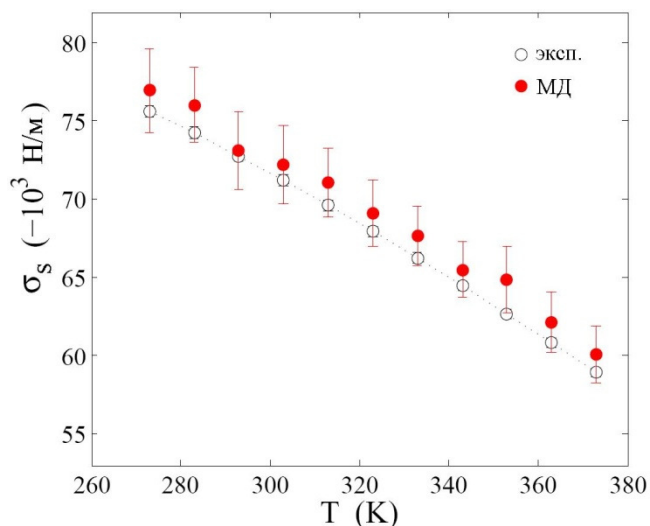


Рис. 1: Температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения капли воды полученная экспериментальным методом (белые кружки) и методом моделирования (красные кружки)

Как видно из рисунка, численные значения σ_s превышают экспериментальные данные [10].

Рассчитанная методом СВПП температурная зависимость скорости нуклеации капель J_s были сравнены с результатами моделирования для моделей воды SPC/E и TIP4P [11, 12] (рис.2). Из рисунка видно, что одноатомная модель воды дает хорошее согласие с TIP4P [11] моделью, но при этом имеется существенное расхождение с теорией, предложенной на основе уравнения Беккера-Деринга

$$J_s^{БД} = \frac{\rho_v^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\sigma_s}{\pi m}} \exp(-\beta\Delta G), \quad 5)$$

где ρ_v и ρ_l - численная плотность пара и воды, соответственно, m - масса молекулы воды, $\beta\Delta G$ - высота активационного барьера, $\beta = 1/(k_B T)$.

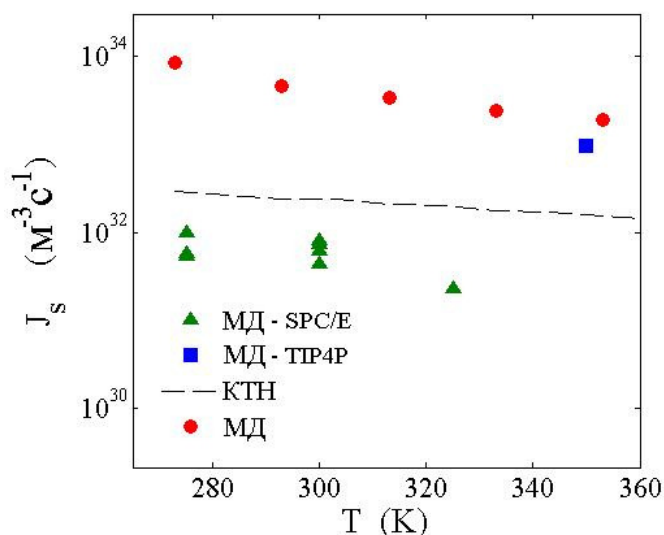


Рис. 2: Сравнение температурной зависимости скорости нуклеации с результатами моделирования различных моделей воды

Капля критического размера характеризуется формой близкой к сферической. Кроме того, нуклеация и рост капель происходит равномерно по всему объему исследуемой системы [1] (рис. 3).

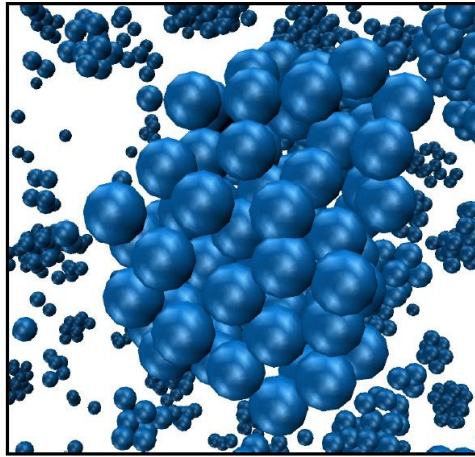


Рис. 3: Мгновенный снимок капли критического размера при температуре $T = 293\text{K}$

Как видно из полученных результатов, размер критического зародыша варьируется в диапазоне $n^* \in [40; 75]$ частиц. Это в свою очередь соответствует изменению линейного размера капли всего лишь в 1.2 раза (рис. 4).

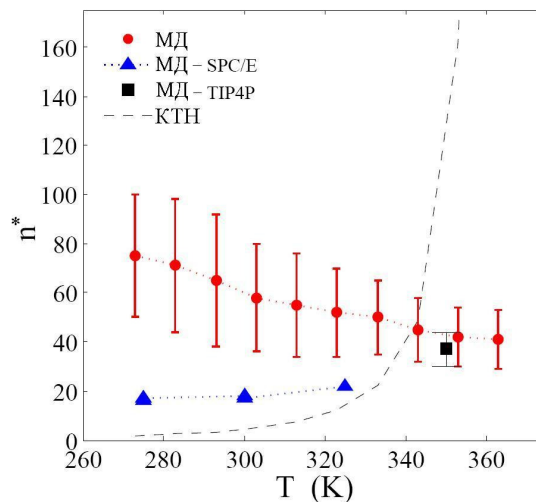


Рис. 4: Сравнение температурной зависимости размера критической капли с другими результатами моделирования жидкой воды и с предсказанием классической теории нуклеации

Из рисунка 4 видно, что при низких температурах величина n^* , для данных моделирования, составляет 60-75 частиц. Кроме того, в данном диапазоне температур по классической теории нуклеации размер критического зародыша должен составлять от 4 до 7 частиц. Такое расхождение между результатами численного эксперимента и теории свидетельствует о том, что КТН требует соответствующей корректировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-00335 а).

Список литературы:

- [1] A. V. Mokshin, B. N. Galimzyanov, *J. Phys. Chem. B* **116**, 11959 (2012).
- [2] A. V. Mokshin and B. N. Galimzyanov, *J. Chem. Phys.* **140**, 024104 (2014).
- [3] L. S. Bartell, D. T. Wu, *J. Chem. Phys.*, **125**, 194503 (2006).
- [4] J. Wedekind, D. Reguera and R. Strey, *J. Chem. Phys.* **125**, 214505 (2006).
- [5] A. V. Mokshin, J.-L. Barrat, *Phys. Rev. E* **82**, 1 (2010).
- [6] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford U.P., London, 1946).
- [7] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, New York, 2006).
- [8] V. Molinero, E. B. Moore, *J. Phys. Chem. B* **113**, 4008–4016 (2009).
- [9] E. B. Moore, V. Molinero, *Nature* **479**, 506–508 (2011).
- [10] IAPWS, *Release on Surface Tension of Ordinary Water Substance* (IAPWS, 1994).
- [11] K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109**, 8451–8462 (1998).
- [12] H. Matsubara, T. Koishi, T. Ebisuzaki, *J. Chem. Phys.* **127**, 214507 (2007).