

Асимптотическое разложение для числа зародышей в нуклеации

Пейсаховский Артем Олегович

Пример нескольких типов центров - конденсация
на ионах

$$F = -b\nu + a\nu^{2/3} + c_1\nu^{1/3} + (c_2 + c_3)\nu^{-1/3} + c_0 \ln \nu - G \quad . \quad (1)$$

Здесь и ниже a, b, c_0, c_1, c_2, c_3 - некоторые константы, G - энергия сольватации гетерогенного цетра.

Аппроксимация типа Клапейрона-Клаузиуса

$$J_i = J_i(\eta_{tot\ i}, \Phi_*) \exp\left(\Gamma_i \frac{(\zeta - \Phi_*)}{\Phi_*}\right) \frac{\eta_i}{\eta_{tot\ i}} \quad , \quad (2)$$

где

$$\Gamma_i = -\Phi_* \frac{d\Delta_i F(\zeta)}{d\zeta} \Big|_{\zeta=\Phi_*} \quad . \quad (3)$$

$$\theta_i = \frac{\eta_i}{\eta_{tot\ i}} \quad .$$

относительное число свободных гетерогенных центров

Система уравнений кинетики конденсации

$$g_i = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) \theta_i dx \equiv G_i(\sum_j g_j, \theta_i) \quad , \quad (4)$$

$$\theta_i = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) dx) \equiv S_i(\sum_j g_j) \quad , \quad (5)$$

где $f_{*i} = J_i(\eta_{toti}, \Phi_*)\tau/\Phi_*\alpha n_\infty$.

Поскольку мы измеряем точность теории в терминах ошибки в числе капель, определим эти величины согласно

$$N_i = \eta_{tot} (1 - \theta_i(z)) \equiv Q_i(\theta_i) \quad . \quad (6)$$

Спектр размеров капель можно найти следующим образом:

$$f_i = f_{*} \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*}) \theta_i \quad . \quad (7)$$

Общая итерационная процедура

$$g_{i(l+1)} = G_i(\sum_j g_{j(l)}, \theta_{i(l)}) \quad , \quad (8)$$

$$\theta_{i(l+1)} = S_i(\sum_j g_{j(l)}) \quad , \quad (9)$$

$$N_{i(l)} = Q_i(\theta_{i(l)}) \quad , \quad (10)$$

Вычисление итераций

$$g_{i(0)} = 0 \quad (11)$$

,

$$\theta_{i(0)} = 1 \quad , \quad (12)$$

$$g_{i(1)} = f_{*i} \frac{z^4}{4} \quad , \quad (13)$$

$$\theta_{i(1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{tot i}} z) \quad , \quad (14)$$

$$N_{i(2)}(\infty) = \eta_{tot i} [1 - \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{tot i}} (\sum_j \frac{\Gamma_i f_{*j}}{4\Phi_*})^{-1/4} A)] \quad , \quad (15)$$

где

$$A = \int_0^\infty \exp(-x^4) dx \approx 0.9 \quad . \quad (16)$$

В случае, если окончание формирования зародышей вызвано истощением гетерогенных центров, ошибка в получении величины g компенсируется сжимающей силой оператора S_i . Аналогичное свойство отсутствует у оператора Q_i благодаря перекрестному влиянию капель, сформированных на различных сортах.

Использование асимптотических разложений для вычисления высших итераций

Стандартное разложение -

Возможно провести разложение

$\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$ в ряд по аргументу экспоненты

Неприятная неожиданность

окончание зародышеобразования (а именно этот момент и является важнейшим для определения полного количества зародышей новой фазы) определяется (по крайней мере в псевдогомогенном случае) достижением аргумента в экспоненте $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$ значения порядка единицы.

Малого параметра фактически нет.

Идея модифицированного разложения -

Поскольку однократное вычисление интеграла от $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*})$ в бесконечных пределах возможно, можно попытаться подобрать модельное выражение для

$$\Pi = \Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*}$$

а затем вычислять интегралы путем разложения $\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*} + \Pi)$ в ряд по аргументу экспоненты

$$\exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_j}{\Phi_*} + \Pi) = \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!}$$

Если подбор модельной функции достаточно удачен, так что она обеспечивает возможность вычисления интегралов и достаточно близка к решению, то данный метод будет весьма эффективен. Он найдет свою реализацию при рассмотрении эффективной монодисперсной аппроксимации.

Предельные случаи

Замечательным свойством рассматриваемой здесь ситуации является то, что мы можем рассматривать предельные случаи и с их помощью охватить практически все случаи.

Характерные длины

$$\Delta_{ix} = \left(\frac{4\Phi_*}{\Gamma_i f_{*i}} \right)^{1/4} . \quad (17)$$

Вторая длина является длиной спектра при отсутствии потребления пара, но истощении гетерогенных центров.

$$\delta_{ix} = \frac{\eta_{tot\ i}}{f_{*i} n_\infty} . \quad (18)$$

Вместо $\delta_i x$ будем использовать параметр

$$h_i = \frac{\delta_i x}{\Delta_i x} \quad . \quad (19)$$

Во всех предельных случаях удалось либо построить асимптотические разложения, уточняющие решение, либо доказать высокую точность уже построенного.

Монодисперсная аппроксимация

Подынтегральная функция s теперь распадается на существенную часть, где

$$x \leq \frac{\Delta_i x}{4} \quad ,$$

и хвост, где

$$x \geq \frac{\Delta_i x}{4} \quad .$$

Мы будем пренебрегать хвостом и в силу достаточно малых размеров существенной области использовать монодисперсную аппроксимацию для капель в этой области.

В результате мы получим аппроксимацию для $g(x)$

$$g(z) = \frac{N(z/4)}{n_\infty} z^3, \quad (20)$$

где $N(z/4)$ является числом капель, появившихся от $x = 0$ до $x = z/4$.

Переопределенные итерации

Сначала мы должны решить уравнения разделенных процессов

$$g_i = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Gamma_i \frac{g_i}{\Phi_*}) \theta_i dx \equiv G_i(g_i, \theta_i) \quad , \quad (21)$$

$$\theta_i = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Gamma_i \frac{g_i}{\Phi_*}) dx) \equiv S_i(g_i) \quad (22)$$

для каждого i .

Переходим теперь к общей итерационной процедуре. Единственное, что необходимо вычислить, это $\theta_{i \text{ final}}$ и $N_{final \ i}(\infty)$.

Мы получаем их благодаря итерациям

$$\theta_{i \text{ final}}(z) = \exp\left[-f_{* \ i} \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot \ i}} \int_0^z \exp\left(-\frac{\sum_j \Gamma_i N_{j \ (2)} (\Delta_j x/4)}{n_{\infty} \Phi_*} z^3\right) dx\right] \ , \quad (23)$$

$$N_{final \ i}(\infty) = \eta_{tot \ i} \left[1 - \exp\left(-f_{* \ i} \frac{n_{\infty}}{\eta_{tot \ i}} \left(\frac{\sum_j \Gamma_i N_{j \ (2)} (\Delta_j x/4)}{n_{\infty} \Phi_*}\right)^{-1/3} B\right)\right] \ . \quad (24)$$

Полученные соотношения оказываются справедливыми при разумном разбиении всей совокупности гетерогенных центров на различные сорта: гетерогенные центры с некоторой заданной высотой активационного барьера считаются единым сортом. Между тем, очевидно, что если данный сорт разбить на много подсортов, то можно добиться при помощи формального приема ошибочного результата.

Надо исправить ситуацию

Выбираем единую длину Δx спектра, соответствующую реальной длине спектра. Пока величина Δx неизвестна, но удовлетворяет неравенству

$$\Delta x \leq \Delta_i x$$

для любого сорта гетерогенных центров. Соответственно, для g теперь имеем

$$g_i(z) = \frac{N_i(\Delta x/4)}{n_\infty} z^3 \quad , \quad (25)$$

что приводит прежнюю систему уравнений к

$$N_{i(2)}(\Delta x/4) = \eta_{i \text{ tot}}(1 - \theta_{i(2)}(\Delta x/4)) \quad , \quad (26)$$

$$\theta_{1(2)}(\Delta x/4) = \exp[-f_{*i} \int_0^z \exp(-\frac{\Gamma z^3}{\Phi_* n_\infty} \sum_j N_j(\Delta x/4)) dx] \quad . \quad (27)$$

Подставляя последнее выражение в предпоследнее, получаем систему трансцендентных уравнений для величины $N_i(\Delta x/4)$

$$N_i(\Delta x/4) = \eta_{i \text{ tot}}(1 - \exp(-f_{*i} \int_0^{\Delta x/4} \exp(-\frac{\Gamma}{\Phi_*} \frac{z^3}{n_\infty} \sum_j N_j(\Delta x/4)) dx)) \quad . \quad (28)$$

Задача в первом приближении решена

Асимптотики для уточнения полученного решения

Монодисперсная аппроксимация дает достаточно точное решение для поведения пересыщения. Заметим, что именно поведение пересыщения и является определяющим для построения числа молекул в новой фазе. При этом истощение гетерогенных центров целиком управляется поведением пересыщения. Таким образом, достаточно хорошее приближение к решению известно. Используем его в качестве функции Π , упомянутой в начале работы.

Имеем систему уравнений

$$g_{i(k+1)} = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Pi) \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi) \theta_{i(k)} dx \quad (29)$$

$$\theta_{i(k+1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Pi) \exp(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi) dx) \quad (30)$$

Произведем разложение

$$g_{i(k+1)} = f_{*i} \int_0^z (z-x)^3 \exp(-\Pi) \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!} \theta_{i(k)} dx \quad (31)$$

$$\theta_{i(k+1)} = \exp(-f_{*i} \frac{n_\infty}{\eta_{toti}} \int_0^z \exp(-\Pi) \sum_l \frac{(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)^l}{l!} dx) \quad (32)$$

Функции $(-\Gamma_i \frac{\sum_j g_{j(k)}}{\Phi_*} + \Pi)$ достаточно гладкие и весьма малы по сравнению с единицей. Поэтому достаточно взять лишь несколько первых членов разложения и получить уже очень хорошее по точности решение.

Выводы

Полученные разложения позволяют найти все важнейшие характеристики зародышеобразования с достаточно высокой точностью, причем уже на основании нескольких первых членов разложения. Обилие различных ситуаций не позволяет проиллюстрировать каждую из них численными расчетами. Ограничимся, в этой связи, аналитическими результатами.

- Предложен способ вычисления итераций высших порядков в общей итерационной схеме. Данный способ решает проблему аналитического вычисления итераций, с достаточной точностью приближающих решение системы уравнений кинетики конденсации.
- Во всех возможных предельных случаях построены разложения, улучшающие точность получаемого решения, или обоснована невозможность уточнения (решение уже и так достаточно точно)
- Предложен способ выбора модельной функции, основанный на монодисперсном приближении и показано, как путем построения асимптотических разложений возможно уточнить полученное решение.