

Teoria Agregacji i Koagulacji

Warszawa, 28 marca 1987

Prace IPPT 41/1987

Analiza numeryczna przybliżenia Frenkla  
w kinetycznej teorii nukleacji

Michał Kość

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

00-049 Warszawa, Świętokrzyska 21

Wstęp

Ścisłe rozwiązanie równań określających kinetykę nukleacji [1] prowadzi, w przypadku stacjonarym, do częstości nukleacji, która jest odwrotnie proporcjonalna do sumy:

$$J = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{k_i^+} \exp\left[-\frac{\Delta\tilde{F}_i}{kT}\right] \quad (1)$$

gdzie

$k_i^+$  są stałymi szybkości reakcji addycji pojedynczego elementu do agregatu o wielkości  $i$  ( $i=1,2,\dots$ ),

$\Delta\tilde{F}_i = F_i - iF_1 - (i-1)kT \ln n_1$  jest energią swobodną wiązania agregatu o wielkości  $i$  w układzie, w którym ułamek

molowy elementów pojedynczych wynosi  $n_1$ .

Przybliżenie zaproponowane przez Frenkla [2] polega na zastąpieniu  $\mathcal{J}$  przez  $\mathcal{J}_0$  dane przez:

$$\mathcal{J}_0 = \frac{1}{k_i^+} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{\Delta \tilde{F}^* + \frac{1}{2} \frac{d^2}{di^2} \Delta \tilde{F} \Big|_{i=i^*} (i-i^*)^2}{kT} \right] \quad (2)$$

gdzie  $i^*$ ,  $\Delta \tilde{F}^*$  określają wielkość  $i$  i energię swobodną agregatu krytycznego, tj.

$$\frac{d\Delta \tilde{F}(i)}{di} \Big|_{i=i^*} = 0 \quad (3)$$

$$\Delta \tilde{F}^* = \Delta \tilde{F}(i^*) \quad (4)$$

Przybliżenie  $\mathcal{J} \approx \mathcal{J}_0$  wywodzi się z szeroko stosowanej w fizyce statystycznej metody punktu siodłowego, w której to całki pewnych typów funkcji oblicza się przybliżając funkcję podcałkową przez funkcję gaussowską. Metoda ta została zastosowana, w diskutowanym przybliżeniu, po uprzednim dokonaniu dwóch upraszczających założeń jakimi jest:

- zaniedbanie zależności stałych szybkości reakcji  $k_i^+$  od  $i$  (przyjęto  $k_i^+ \approx k_{i^*}^+$ ),
- zastąpienie sumowania występującego we wzorze (1) przez całkowanie (2)

Dodatkowo pozostaje oczywiście przybliżenie wprowadzone przez metodę punktu siodłowego tj.

- uproszczenie funkcyjnej zależności energii swobodnej  $\Delta\tilde{F}$  od wielkości agregatu  $i$  (przybliżenie przez funkcję kwadratową).

### Założenia modelowe

Aby ocenić wielkość błędu wynikającego z wymienionych powyżej uproszczeń wprowadźmy wielkość:

$$\mathcal{X} = \frac{\mathcal{Y}}{\mathcal{Y}_0} \quad (5)$$

Po dokonaniu prostych przekształceń  $\mathcal{X}$  wyraża się następująco:

$$\mathcal{X} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} g(i)}{\int_{-\infty}^{\infty} g_0(i) di} \quad (6)$$

gdzie

$$g(i) = \frac{k_i^*}{k_i} \exp\left[\frac{\Delta\tilde{F}(i) - \Delta\tilde{F}^*}{kT}\right] \quad (7a)$$

$$g_0(i) = \exp\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{di^2} \Delta\tilde{F}|_{i=i^*} (i - i^*)^2\right] \quad (7b)$$

Do obliczeń numerycznych wielkości  $\mathcal{R}$  przyjmiemy następujące założenia modelowe [3]

1. energię swobodną wiązania agregatu  $\Delta\tilde{F}(i)$  wyrazimy jako sumę składników pochodzących odpowiednio od: energii powierzchniowej, objętościowej i entropii mieszania tj.

$$\Delta\tilde{F}(i) = a(i^{2/3} - 1) + b(i-1) - kT(i-1) \ln n_1 \quad (8)$$

gdzie  $a, b$  - stałe,

2. stałe szybkości reakcji addycji przyjmiemy w postaci

$$k_i^* = \begin{cases} k_0 i^{2/3} \exp(-\delta f_i / kT) & \text{dla } i < i_0^* \\ k_0 i^{2/3} & \text{dla } i \geq i_0^* \end{cases} \quad (9)$$

uwzględniając w ten sposób fakt, że dla agregatów o wielkości ponadkrytycznej ( $i \geq i_0^*$ ) stałe szybkości są proporcjonalne do powierzchni agregatu (ilości miejsc, w których może być przyłączony pojedynczy element fazy macierzystej); podczas gdy dla agregatów podkrytycznych proces przyłączania związany jest z pokonaniem bariery energetycznej:

$$\delta f_i = \frac{2}{3} a \left[ i^{-1/3} - i_0^{*-1/3} \right] \quad (10)$$

Przy tak przyjętych założeniach modelowych wielkość agregatu krytycznego dana jest przez:

$$i^* = \left[ \frac{-2a}{b - kT \ln n_1} \right]^3 \quad (11)$$

zaś w układzie, w którym stężenie elementów pojedynczych jest bliskie jedności ( $n_1 \cong 1$ ):

$$i^* = \left[ \frac{-2a}{b} \right]^3 \quad (12)$$

Funkcję dokładności przybliżenia  $\mathcal{R}$  traktować możemy jako funkcję trzech zmiennych  $a, b, T$  bądź też jako

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}( a/kT, i_0^*, i^* ) \quad (13)$$

Ustalimy teraz fizycznie sensowne zakresy zmienności parametrów.

Dla typowych polimerów gęstość swobodnej energii powierzchniowej jest rzędu  $kT$  (np. dla polietylenu w temperaturze  $T=400$  K,  $a/kT \cong 6$ ) podczas gdy dla metali jest mniej więcej o dwa rzędy wyższa (np. dla aluminium przy  $T=800$  K,  $a/kT \cong 200$ ). Stąd też ograniczymy się do analizy dokładności przybliżenia w zakresie

$$0.01 < a/kT < 100$$

Dolna granica wielkości agregatów krytycznych  $i_0^*, i^*$  jest oczywista - agregaty nie mogą być mniejsze od pojedynczych elementów tj.  $i_0^* > 1, i^* > 1$ . Z drugiej strony interesujący nas przypadek nukleacji krystalizacji dotyczy zarodków, czyli

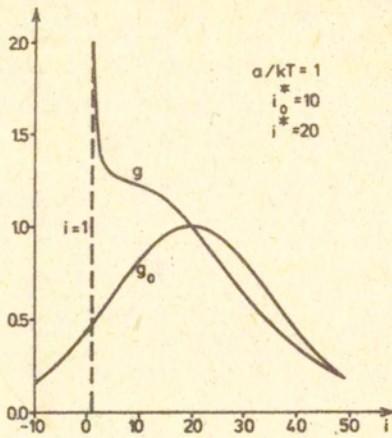
niezbyt dużych agregatów. Przyjmijmy arbitralnie, że  $i^* < 100$  i  $i_0^* < 100$ . Oczywiście zgodnie z równaniami (11,12)  $i^* \geq i_0^*$ .

### Obliczenia numeryczne

Analizę błędów przybliżenia Frenkla zaczniemy od porównania funkcji  $g$ ,  $g_0$  występujących w równaniu (6) odpowiednio pod znakiem sumy i całki.

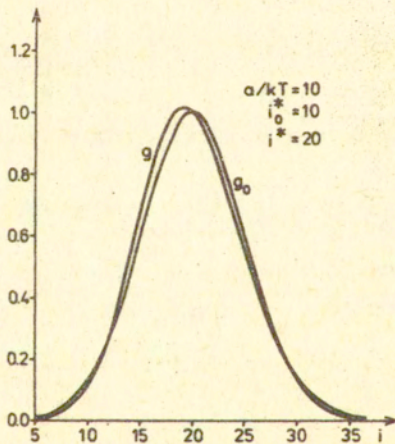
Na rysunkach 1,2 przedstawiono wykresy  $g(i)$  i  $g_0(i)$  dla  $i_0^* = 10$ ,  $i^* = 20$  oraz  $a/kT = 1$  (Rys.1) lub  $a/kT = 10$  (Rys.2). Jak widać zmiana parametru  $a$  (lub  $T$ ) w bardzo istotny sposób wpływa na zachowanie się obu funkcji. Przy dużym  $a/kT$  ( $=10$ ) funkcje  $g, g_0$  różnią się od siebie jedynie nieznacznie - obie mają wyraźnie zaznaczone maksimum w pobliżu  $i^*$  i szybko maleją do zera. Agregat krytyczny charakteryzuje się w tym przypadku wysoką energią swobodną, która szybko spada przy zmniejszaniu lub zwiększaniu się wielkości agregatu.

Dla  $a/kT = 1$  wkłady enegetyczne do  $g, g_0$  są proporcjonalnie mniejsze. W tej sytuacji dla małych agregatów ( $i \approx 1$ ) w funkcji  $g$  dominuje czynnik  $i^{-2/3}$  i  $g$  jest funkcją monotonicznie malejącą - maksimum w okolicach  $i^*$  znika. Funkcja  $g_0$  zachowuje natomiast swój kształt, jako, że jest zawsze gaussowska. Zmniejszanie  $a/kT$  powoduje jedynie spłaszczenie jej przebiegu. Tak więc,  $g$  i  $g_0$  zachowują się odmiennie. Jak widać z Rys.2  $g_0$  nie może być przybliżeniem  $g$ . Z drugiej strony zauważmy, że  $\int g_0(i) di$  zawiera w sobie wkład pochodzący od nie mającego fizycznie



Rys.1

Wykresy funkcji  $g(i)$ ,  $g_0(i)$  (por. r6w.7) dla parametru  $a/kT=1$



Rys.2

Wykresy funkcji  $g(i)$ ,  $g_0(i)$  (por. r6w.7) dla parametru  $a/kT=10$

sensu zakresu  $-\infty < i < 1$ , przez co zwiększa się jej wartość i zbliża do  $\sum g(i)$  ( $g > g_0$  dla małych  $i$ ). Na wielkość wkładu pochodzącego od niefizycznych stanów  $i < 1$  wpływa oprócz  $a/kT$ , także wielkość zarodka krytycznego  $i^*$ , która określa położenie maksimum  $g_0$ . Im mniejsze jest  $i^*$ , tym większy wkład wnoszą stany  $i < 1$ .

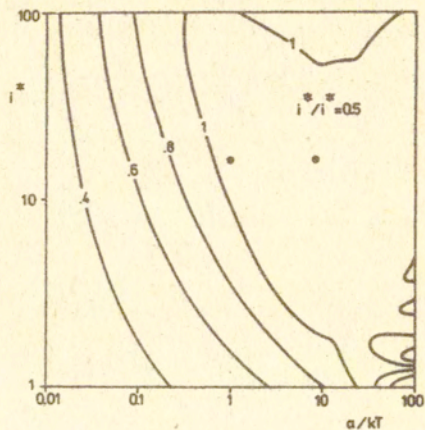
Wniosek wynikający z analizy rysunków 1 i 2 jest jednoznaczny:

- funkcja  $g_0(i)$  jest dobrym przybliżeniem funkcji  $g(i)$  jedynie dla dostatecznie dużych wartości  $a/kT$  i dostatecznie dużych  $i^*$ .

Przystąpimy teraz do analizy funkcji  $\mathcal{R}$  określającej dokładność przybliżenia Frenkla.

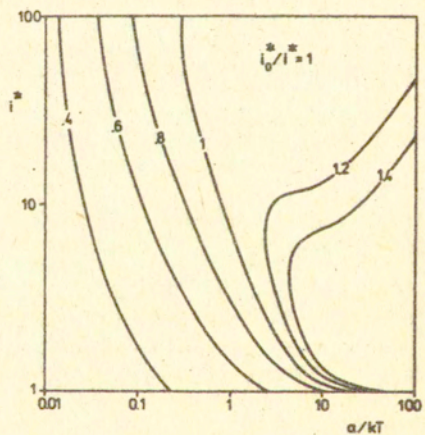
Rysunki 3 i 4 przedstawiają linie stałych wartości stosunku  $\mathcal{R}$  wykreślone na płaszczyźnie  $a/kT$ ,  $i^*$  przy ustalonych stosunkach  $i_0^*/i^*$  równych odpowiednio 1 i 1/2. Jak widać dla  $i_0^*/i^* = 1$  najlepszą dokładność otrzymuje się w obszarze, którego większa część odpowiada dużym wartościom  $a/kT$  i dużym  $i^*$ . Jest to, zgodnie z przedstawionymi powyżej wnioskami rezultat najlepszego dopasowania funkcji  $g_0(i)$  do  $g(i)$ . Zmiana wielkości stosunku  $i_0^*/i^*$  (por. Rys.3 i 4) nie wprowadza istotnych zmian jakościowych w przebiegu linii stałych wartości  $\mathcal{R}$ . Warto jednak zauważyć, że w przypadku  $i_0^*/i^* = 1/2$  (Rys.3) dokładność przybliżenia pogarsza się w zakresie dużych  $i^*$  i dużych  $a/kT$  - linia  $\mathcal{R} = 1$  ma wyraźne wklęsnięcie w górnej części rysunku.





Rys.3

Linie stałych wartości stosunku  $\mathcal{R}$  będącego miarą dokładności przybliżenia Frenkla dla wartości  $i_0^*/i^* = 0.5$ .



Rys.4

Linie stałych wartości stosunku  $\mathcal{R}$  będącego miarą dokładności przybliżenia Frenkla dla wartości  $i_0^*/i^* = 1$ .

Pozornie wydaje się to przeczyć przedstawionym wcześniej wnioskom ale wytłumaczenie tego zjawiska jest zgodne z uczynionymi poprzednio spostrzeżeniami. Pogorszenie dokładności nie wynika z różnic pomiędzy funkcjami  $g, g_0$  lecz z błędu aproksymacji dyskretnej sumy przez całkę. Otóż, dla dużych  $a/kT$  oraz  $i^*$  funkcja  $g(i)$  ma wysokie i wąskie maksimum, którego szerokość jest porównywalna do jedności. W takim przypadku w sumie  $\mathcal{J}$  występuje jeden lub co najwyżej kilka różnych od zera składników i przybliżenie sumy przez całkę przestaje być słuszne.

Zależność dokładności przybliżenia  $\mathcal{R}$  od stosunku  $i_0^*/i^*$  zbadano przeprowadzając szereg obliczeń dla wartości  $i_0^*/i^* = 0.01, 0.1, 0.5, 1$ . Przedstawione na rysunkach 3 i 4 mapy są jednak najbardziej charakterystyczne. Przyjęcie wartości  $i_0^*/i^* < 1/2$  nie powoduje wyraźnych zmian jakościowych - kształty obszarów najlepszej zgodności pozostają nie zmienione.

#### Podsumowanie

Przedstawiona analiza numeryczna dowodzi, że przybliżenie Frenkla prowadzi w kinetycznej teorii nukleacji do częstości nukleacji, które w szerokim zakresie parametrów są dość dobrze zgodne z przewidywaniami teoretycznymi opartymi o ściśle rozwiązania równań nukleacji [1]. Tym niemniej zgodność ta jest czasami przypadkowa. Jak pokazano na Rys.1,2 podstawowe funkcje  $g(i)$  i  $g_0(i)$  służące do oceny zgodności obu metod w pewnych

warunkach mogą znacznie różnić się ilościowo i jakościowo. Okazuje się jednak, że nawet duże rozbieżności pomiędzy  $g$  i  $g_0$  kompensują się przy kolejnych przybliżeniach i ostateczny wynik nie jest obciążony dużym błędem.

Praca niniejsza realizowana była w ramach programu CPBP 02.02 koordynowanego przez Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

#### Literatura

1. J.D.Hoffman, J.I.Lauritzen, J.Res.NBS, 65A, 297, (1961)
2. J.Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, Oxford University Press, London, 1946
3. A.Ziabicki, Prace IPPT, 30/1984