

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРОВ ИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Б. Ф. Гордиец, Л. А. Шелепин, Ю. С. Шмоткин

УДК 539

Для нахождения таких характеристик кластеров как их энергия диссоциации и вероятность прилипания к ним при столкновении мономера предложено использовать результаты экспериментального исследования изотермической гомогенной конденсации пересыщенных паров.

Известно, что кластеры (молекулярные агрегаты, состоящие из двух и более молекул-мономеров) могут играть важную роль в различных неравновесных процессах, протекающих в газе или плазме при относительно высоких плотностях и низких температурах среды /1/. Их роль особенно существенна, например, в кинетике фазовых переходов первого рода. Поэтому для многих задач является необходимым знание ряда термодинамических и кинетических параметров кластеров, определяющих скорости их образования и гибели. Такими параметрами является, прежде всего, величина энергии диссоциации E_n кластера и ее зависимость от числа n мономеров в кластере, а также коэффициент аккомодации ξ , т.е. вероятность присоединения мономера к кластеру в одном столкновении. В настоящее время, однако, экспериментальные методы нахождения этих параметров еще недостаточно развиты, а экспериментальные результаты крайне скудны. Так в /2/ для оценок энергии образования металлических кластеров из мономеров применялся метод диффузии кластеров из ячейки Кнудсена с последующими масс-спектроскопическими измерениями. В /3/ энергия диссоциации кластеров определялась из скорости нагрева газа за счет выделения энергии в процессе конденсации. Наконец, известен метод определения коэффициента аккомодации

8 для капель-кластеров путем подгонки теоретических данных численного расчета скорости конденсации к экспериментально наблюдаемым.

Недавно нами был развит аналитический подход для описания изотермической гомогенной конденсации, позволяющий получить наглядные формулы для основных характеристик процесса. Результаты этого исследования будут изложены в отдельной работе. Здесь же мы хотим обратить внимание и проиллюстрировать возможность использования полученных аналитических выражений для нахождения указанных выше параметров кластеров E_n и α из обработки экспериментов по изучению изотермической гомогенной конденсации пересыщенных паров.

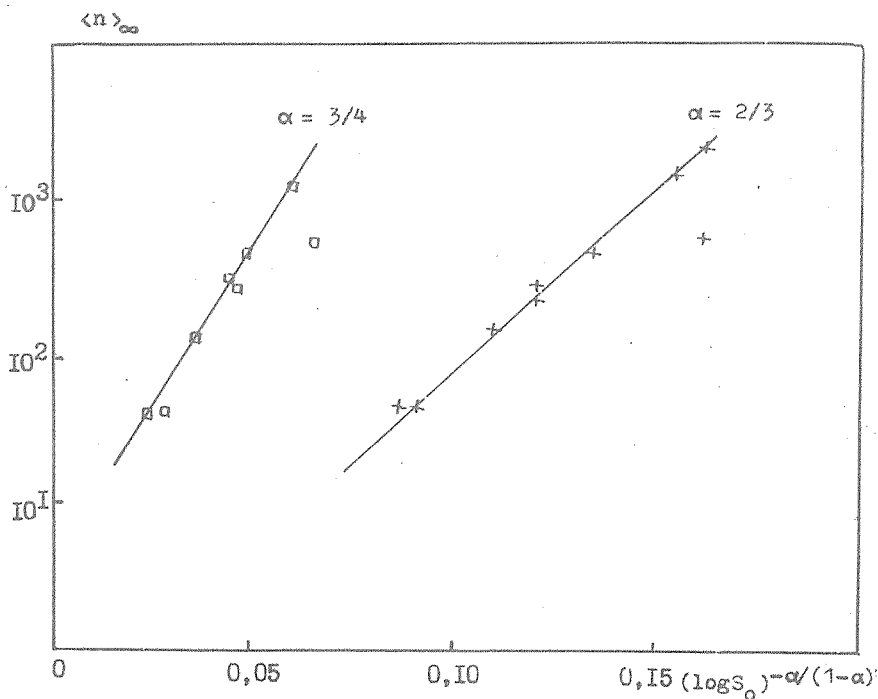
Найденная нами формула для предельного среднего числа $\langle n \rangle_\infty$ молекул в частицах-кластерах конденсированной фазы после окончания процесса конденсации в отсутствие коагуляции частиц имеет вид:

$$\langle n \rangle_\infty = \lambda \exp \left[\frac{3}{4} \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \left(\alpha \frac{\Delta E}{kT} \right)^{1/(1-\alpha)} \frac{1}{(\ln S_0)^{\alpha/(1-\alpha)}} \right], \quad (I)$$

где $\lambda \approx 1,7(kT \ln S_0 / \alpha \Delta E)^{1/2(1-\alpha)}$, T — температура среды; S_0 — начальная степень пересыщения системы; ΔE и α — параметры, определяющие энергию диссоциации кластеров E_n и ее зависимость от числа n мономеров в кластере. При получении (I) для E_n использовалось весьма общее аппроксимационное выражение

$$E_{n+1} = E_\infty - \Delta E [n^\alpha - (n-1)^\alpha], \quad n \geq 1. \quad (2)$$

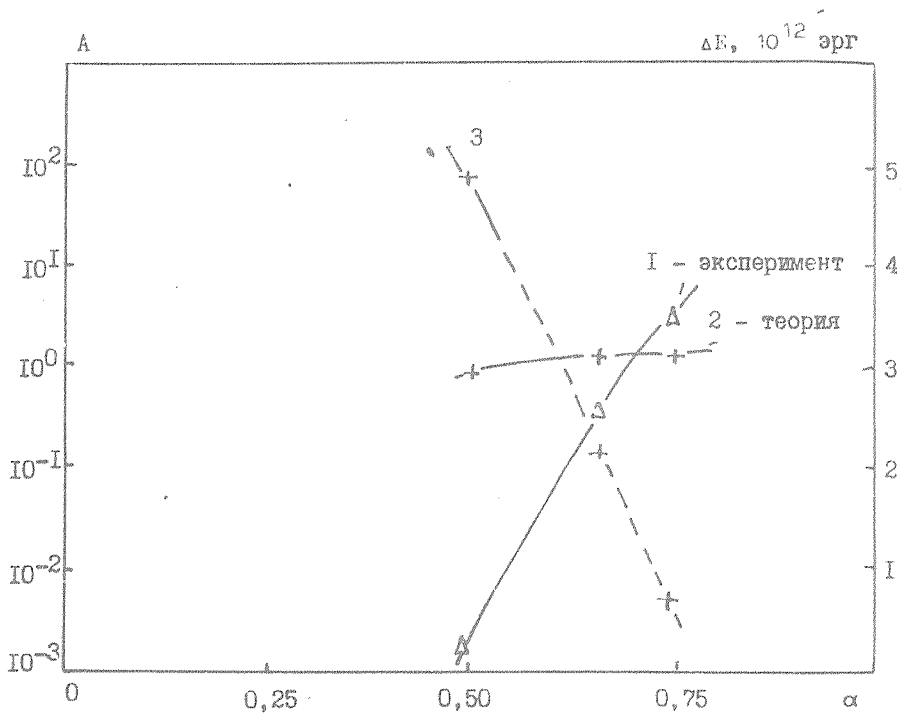
Здесь E_∞ — энергия отрыва молекулы от макроскопического объема. При $\alpha = 3/4$, $\Delta E = E_\infty$ формула (2) близка к выражениям, рекомендуемым [3,4], а при $\alpha = 2/3$ и выборе $\Delta E = 4\pi\sigma(3m/4\pi\rho)^{2/3}$ — к классическому выражению для энергии отрыва молекулы массы m от капли с поверхностным натяжением σ и плотностью ρ . Однако истинные значения α и ΔE (а, следовательно, и энергии E_n) могут быть иными. Их можно определить с помощью формулы (I) из экспериментов по измерению $\langle n \rangle_\infty$ при различных T и S_0 . Из (I), видно, что в случае, когда показатель экспоненциальной зависимости



Р и с. I. Зависимость предельного размера кластеров от начальной степени пересыщения системы в случае конденсации паров Fe.

Экспериментальные точки взяты из [3/

ненты значительно превосходит единицу, $\ln \langle n \rangle_{\infty}$ является практически линейной функцией от $(\ln S_0)^{-\alpha/(1-\alpha)}$, причем наклон прямой, графически выражающий эту зависимость, должен однозначно определять ΔE при известном значении α . Такая линейная зависимость подтверждается и экспериментами [3,5/], что иллюстрирует рис. I. Правда, из-за сравнительно узкого диапазона изменения S_0 в эксперименте и некоторого разброса экспериментальных значений $\langle n \rangle_{\infty}$, удовлетворительная линейная аппроксимация, как это видно из рис. I, получается при различных α . Поэтому для более надежного нахождения из экспериментов величин α и ΔE целесообразно сопоставлять между со-



Р и с. 2. Величина предэкспоненты в (I) (кривые 1,2) и параметра ΔE (кривая 3) при различных значениях α

бой теоретические и экспериментальные значения предэкспоненциального множителя в (I), найденные при различных α (экспериментальное значение этого множителя определяется на рис. 1 отрезком, отсекаемым от оси ординат аппроксимационной прямой). Пример такого сопоставления с экспериментами /3/ по конденсации паров железа дает рис. 2 (кривые 1 и 2). Пересечение расчетной и экспериментальной кривой определяет величину α , а следовательно, и ΔE (кривая 3). Для кластеров железа, как видно из рис. 2, $\alpha \approx 0,72$, $\Delta E \approx 1,25 \cdot 10^{-12}$ эрг. Заметим, что это значение α отличается от классического $\alpha = 2/3$ и близко к величине 0,75, рекомендуемой в /3,4/, однако найденная

энергия ΔE заметно отличается как от классического значения $4,33 \cdot 10^{-12}$ эрг, полученного из модели жидкой капли, так и от величины $6,6 \cdot 10^{-12}$ эрг, равной $E_{\text{эф}}$ и рекомендуемой в /3,4/.

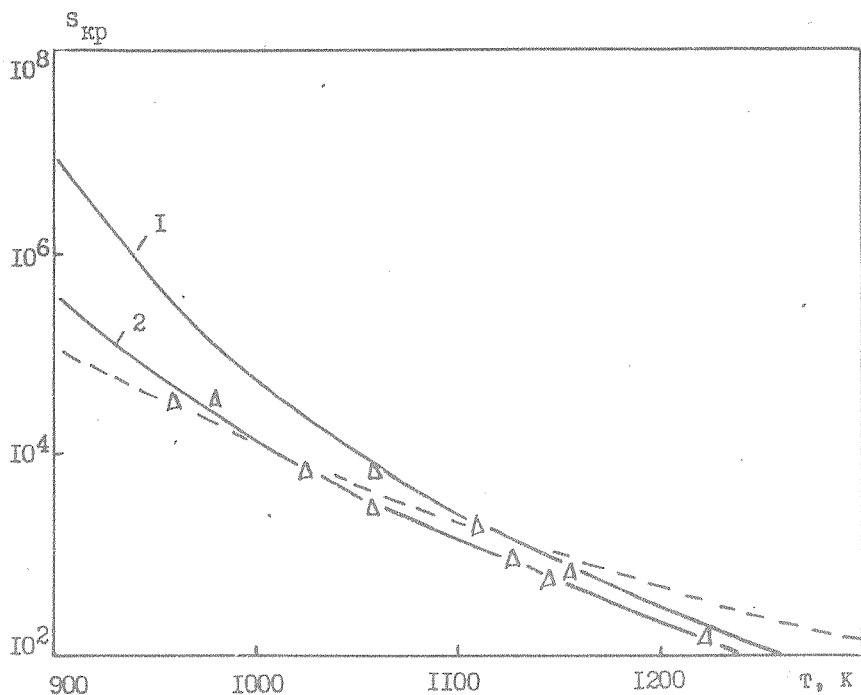
Аналогичная обработка эксперимента /5/ по измерению $\langle n \rangle_{\infty}$ при конденсации паров Рь дает $\alpha \approx 0,5$, $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-12}$ эрг. Однако это значение α представляется заниженным (а ΔE - завышенным), поскольку эксперименты с парами Рь проводились при таких степенях пересыщения, для которых на конденсацию оказывал влияние процесс коагуляции, не учтенный при выводе (I). Поэтому более надежным в этом случае является определение α из обработки экспериментов /6/ по измерению температурной зависимости критической степени пересыщения $S_{\text{кр}}$. Заметим, что величина $S_{\text{кр}}$ (степень пересыщения, ниже которой конденсация паров практически прекращается) в литературе обычно определяется путем приравнивания некоторому значению скорости J_0 образования ядер конденсации - кластеров некоторого размера, способных к дальнейшему росту. Однако при таком определении $S_{\text{кр}}$ и использовании в расчетах классической жидкокапельной модели кластеров, существует заметное расхождение между экспериментальной и теоретической зависимостями $S_{\text{кр}}(T)$ (см. рис. 3). На наш взгляд устранить это расхождение можно, если, во-первых, выйти за рамки жидкокапельной модели (т.е. использовать параметры α и ΔE , отличающиеся от классических) и, во-вторых, определять $S_{\text{кр}}$, используя не выражение для J_0 , а найденную нами формулу для характерного времени конденсации t_k

$$t_k = \frac{3}{8 k_0 N_1^0} \left(\frac{A}{Z} \right)^{1/3} \exp \left[\frac{1}{4} \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\alpha \frac{\Delta E}{kT} \right)^{1/(1-\alpha)} (\ln S_0)^{-\alpha/(1-\alpha)} \right]. \quad (3)$$

Здесь ϵ - коэффициент аккомодации, k_0 - константа скорости газокинетических столкновений молекул, N_1^0 - их начальная концентрация. Если теперь учитывать гибель конденсированных частиц с характерным временем τ , использовать для N_1^0 соотношение $N_1^0 = S_0 N^k \exp(-E_0/kT)$ (N^k - плотность молекул конденсированной фазы), приравнять в (3) значение $S_0 = S_{\text{кр}}$, то из условия равенства t_k и τ получим следующее уравнение для определения $S_{\text{кр}}$:

$$C = \frac{1}{4} \frac{1-\alpha}{\alpha} \left(\alpha \frac{\Delta E}{kT} \right)^{1/(1-\alpha)} (\ln S_{кр})^{-\alpha/(1-\alpha)} - \ln S_{кр} + \frac{E_{ср}}{kT} \quad (4)$$

Здесь C - величина, являющаяся функцией $\ln \tau$ и слабо зависящая от ΔE , T , α , $S_{кр}$. При соответствующем выборе C , α и ΔE соотношение (4) хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость $S_{кр}(T)$, что иллюстрирует рис. 3. Для свинца при этом получаем $\alpha \approx 2/3$, $\Delta E = 1,45 \cdot 10^{-12}$ эрг.



Р и с. 3. Изменение критической степени пересыщения с температурой в случае конденсации паров Рь. Сплошные кривые - расчет по формуле (4) ($1 - \alpha = 1/2$, $\Delta E = 2 \cdot 10^{-12}$ эрг; 2 - $\alpha = 2/3$, $\Delta E = 1,45 \cdot 10^{-12}$ эрг). Пунктирная кривая отвечает постоянному потоку J_0 , вычисленному с использованием жидкокапельной модели в /6/. Экспериментальные точки Δ взяты из /6/

Выражение (3) можно использовать и для определения из обработки экспериментальных данных еще одной важной характеристики кластеров - коэффициента аккомодации ε . Так, сопоставляя найденные из эксперимента /5/ характерные времена конденсации с теоретическими значениями из (3), получаем для кластеров свинца $\varepsilon \approx 0,4 - 0,7$.

Поступила в редакцию
20 января 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. А. Лущников, А. Г. Сутугин, Успехи химии, 15, 385 (1976).
2. K. A. Gingerich, D. L. Cocks, F. Miller, J. Chem. Phys., 64, 4027 (1976).
3. H. J. Freund, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 81, 994 (1977).
4. И. С. Заслонко, Мономолекулярные реакции в ударных волнах и энергообмен высоковозбужденных молекул, Докторская диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, М., 1980 г.
5. D. J. Frurip, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 81, 1007 (1977).
6. D. J. Frurip, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., 81, 1001 (1977).