

УДК 544.34+544.015+544.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА СЕРЫ НА ЗАТРАВОЧНЫХ ЧАСТИЦАХ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА И ХЛОРИДА НАТРИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА СМАЧИВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ СЕРЫ

© 2014 г. С. В. Валиулин*, С. В. Восель*^{***}, В. В. Карасев*, А. А. Онищук*^{***},
А. М. Бакланов*, П. А. Пуртов*^{***}

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3
valiulin@kinetics.nsc.ru

**Новосибирский государственный университет
630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Поступила в редакцию 30.07.2013 г.

Разработана методика определения угла смачивания критического зародыша, образующегося на затравочных частицах при гетерогенной нуклеации пара в проточной камере. Методика включает в себя определение доли укрупнившихся частиц, также селективную сепарацию наночастиц по размерам, что позволяет найти зону интенсивной нуклеации. Концентрация и распределение по размерам аэрозольных частиц были измерены с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей. В ходе работы из решения задачи массопереноса были найдены распределения концентрации пара в камере и рассчитаны поля пересыщения. Рассчитанные поля пересыщения находятся в хорошем согласии с областью протекания интенсивной нуклеации, найденной экспериментально по селективной сепарации. Определены доли укрупнившихся частиц в зависимости от величины пересыщения в камере. Выведена формула, позволяющая рассчитать долю укрупнившихся частиц и функцию их распределения по размерам при известных полях пересыщения и температуры и заданном угле смачивания. Углы смачивания выбирались так, чтобы рассчитанная доля укрупнившихся частиц совпадала с измеренной экспериментально. Найдено, что в случае затравочных частиц оксида вольфрама угол смачивания образующегося на них критического зародыша серы находится в интервале 21.2° – 20.5° для затравочных частиц со средним радиусом $\langle R_p \rangle \approx 5.8$ – 4.4 нм, в случае частиц хлорида натрия угол смачивания находится в интервале 20.4° – 17.4° для частиц с $\langle R_p \rangle \approx 6.0$ – 4.4 нм. Обнаружено, что размер критического зародыша в обоих случаях прямо пропорционален рассчитанному среднему радиусу затравочных частиц $\langle R_p \rangle$.

DOI: 10.7868/S002329121402013X

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенная нуклеация зачастую играет центральную роль в атмосферных и технологических процессах. Так, для образования критических ядер конденсации при гомогенной нуклеации чистого водяного пара требуется достижение пересыщения в несколько сотен процентов [1]. Данные условия вряд ли реализуются в атмосфере, где всегда присутствуют аэрозольные частицы, на которых может происходить конденсация при более низком пересыщении. Поэтому практически всегда образование облаков в атмосфере Земли связано с наличием гетерогенных ядер конденсации [1, 2]. Изучение условий образования облаков с целью их создания и искусственного вызывания осадков имеет большое практическое значение для широ-

ких областей деятельности человека (в сельском хозяйстве, на транспорте и др.).

Кроме того, процесс гетерогенной нуклеации используется в приборах определения концентрации наночастиц. Так как принцип их работы основан на измерении импульсов рассеяния с помощью оптического счетчика [3, 4], наночастицы необходимо предварительно укрупнять до оптически видимого размера в парах легко конденсирующегося вещества (обычно, воды, *n*-бутанола или дибутилфталата [4, 5]). Тогда эффективность нуклеации паров рабочего вещества на частицах играет главную роль в надежности определения концентрации аэрозольных частиц. Знание параметров, от которых ключевым образом зависит эффективность гетерогенной нуклеации, крайне важно для создания надежного оборудования анализа наноаэрозолей.

Процесс гетерогенной нуклеации на поверхности частицы, неидеально смачивающейся конденсирующимся веществом, протекает через образование линзообразного критического зародыша с углом смачивания Θ [6]. Скорость гетерогенной нуклеации определяется углом смачивания. Имеется большое число работ [7–12], указывающих на наличие зависимости этого угла от размера линзы. Одними из первых влияние размера линзы на краевой угол обнаружили авторы работы [10]. Ими же был введен в уравнение Юнга дополнительный член α/r_1 , где α – линейное натяжение, r_1 – радиус линзы. Линейное натяжение α понимается либо как сила, действующая вдоль линии трехфазного контакта и стремящаяся сократить (при $\alpha > 0$) или увеличить (при $\alpha < 0$) длину контактной линии, либо как избыток удельной свободной энергии Гельмгольца системы [12]. Поэтому экспериментальное определение угла смачивания у наноразмерных линз может играть важную роль в понимании термодинамики гетерогенной нуклеации. Данное понимание поможет оптимизировать работу приборов, определяющих концентрацию наночастиц, прогнозировать атмосферные процессы, разработать методы генерации композитных наноматериалов.

Угол смачивания для линзы достаточно большого размера может быть измерен напрямую [7–11]. Но на настоящем этапе развития экспериментальной техники невозможно напрямую измерить угол смачивания для линз нанометрового размера. В то же время, поскольку скорость гетерогенной нуклеации является функцией Θ , можно использовать экспериментально измеренные параметры гетерогенной нуклеации (скорости, температуры и пересыщения) для расчета Θ .

В литературе представлен ряд работ [13–15], посвященных определению угла смачивания линз, образующихся на наночастицах в процессе гетерогенной нуклеации, из экспериментально измеренных величин температуры нуклеации, пересыщения и доли частиц, подвергшихся укрупнению. В качестве гетерогенных ядер конденсации (затравочных частиц), использовались наночастицы оксида вольфрама, хлорида натрия и серебра. Выбор данных наночастиц обусловлен тем, что к настоящему времени были созданы и отработаны методики получения стабильных аэрозолей этих частиц размером от 2 до 50 нм [16, 17]. Эксперименты в работах [13–15] проводились с использованием камеры Вильсона, что накладывает ряд ограничений на исследования. В частности, невозможно проводить долгие прецизионные измерения параметров процесса нуклеации, а также сложно исследовать процесс нуклеации паров вещества, находящегося в твердом состоянии при комнатной температуре. В то же время проточная камера позволяет проводить прецизионные изме-

рения всех параметров процесса нуклеации в стационарном режиме и может быть использована для исследования процессов нуклеации веществ, находящихся в твердом состоянии при комнатной температуре [18–20]. Поэтому представляет интерес исследование гетерогенной нуклеации с помощью проточной камеры.

Цель данной работы – определить угол смачивания критических зародышей, образующихся при гетерогенной нуклеации пара серы на наночастицах оксида вольфрама и хлорида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка (рис. 1а) состоит из трех основных узлов, которые соединены последовательно: генератора затравочных аэрозольных частиц, ламинарной проточной нуклеационной камеры [18, 21] и диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) [4, 22, 23].

Работа генератора затравочных частиц оксида вольфрама (рис. 1б) основана на методе возгонки [16]. На вход в генератор затравочных частиц подается поток фильтрованного воздуха с объемной скоростью потока $9.3 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (при стандартных условиях). Образец вольфрама нагревается электронагревателем до температуры около 1173 К, при этом он реагирует с кислородом воздуха с образованием оксидов и последующим их испарением. В результате, вблизи поверхности образца воздух насыщается паром оксида вольфрама. По мере удаления потока воздуха от нагретой поверхности его температура понижается, пар становится пересыщенным, что приводит к образованию наночастиц оксида вольфрама в результате гомогенной нуклеации.

Генератор для получения затравочных частиц хлорида натрия и серебра [17] представляет собой горизонтальную кварцевую трубку внутренним диаметром 0.68 см с внешним нагревателем (рис. 1в). В качестве газа носителя использовался аргон особой чистоты, который подавался на вход генератора с объемной скоростью потока $9.3 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (при стандартных условиях). В горячую зону генератора (температура около 720 К в случае NaCl и 1170 К в случае Ag) помещали кварцевый тигель с рабочим веществом, где оно возгонялось, и далее его пары двигались в потоке аргона. По мере удаления потока аргона от нагревателя температура понижается, пар становится пересыщенным, что приводит к образованию наночастиц в результате гомогенной нуклеации.

Ламинарная проточная нуклеационная камера (рис. 1а) представляет собой горизонтальную кварцевую трубку внутренним диаметром 0.68 см с внешним нагревателем. В изотермическую зону внутри этой камеры, где достигается максимум температуры ($T_{\text{исп}}$), помещался кварцевый тигель

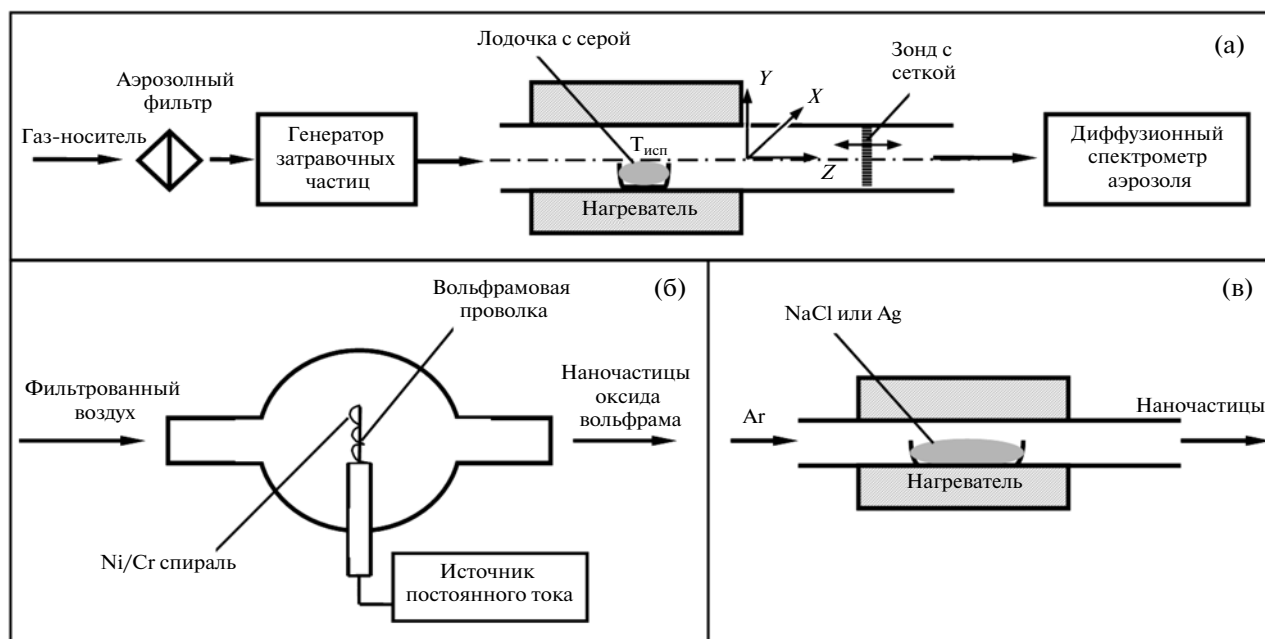


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки (а) и схемы генераторов наночастиц оксида вольфрама (б) и наночастиц NaCl и Ag (в).

с навеской элементарной серы марки “осч” 15-3. Через камеру продувается газовый поток, который насыщается паром серы.

Спектрометр состоит из диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя аэрозольных частиц и оптического счетчика частиц [4, 22, 23]. Принцип действия прибора основан на восстановлении распределения наночастиц по размерам из известной зависимости коэффициента диффузии частиц от размера [24, 25]. Для этого измеряются коэффициенты проскока аэрозольных частиц через наборы сеток (секции диффузионной батареи). Частицы, прошедшие данную секцию, направляются в конденсационную камеру, где укрупняются до оптически регистрируемого размера. Затем концентрация этого аэрозоля измеряется с помощью оптического счетчика. Аналогичная процедура выполняется для каждой секции. Разработана математическая модель и компьютерный код решения обратной задачи [4], что позволяет восстанавливать распределения по размерам наночастиц из их коэффициентов проскока через секции диффузионной батареи, определять концентрацию частиц в двадцати логарифмически равномерных размерных диапазонах. Спектрометр позволяет измерять концентрацию аэрозоля в диапазоне $10-2 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ (без разбавления) и распределения по размерам наночастиц в диапазоне 3–200 нм.

Принцип работы установки следующий: в генераторе затравочных частиц создается нанозаэрозоль, который поступает в проточную камеру,

где образуется пар серы; этот пар смешивается с потоком аэрозоля. По мере движения потока вдоль аксиальной координаты температура в камере понижается, пар становится сначала насыщенным, затем пересыщенным, что сопровождается частичной конденсацией пара на внутреннюю стенку трубки. При достижении достаточной величины пересыщения происходит гетерогенная нуклеация серы на затравочных частицах с их последующим конденсационным ростом. С помощью ДСА измеряются концентрация и размеры как исходных затравочных частиц, так и частиц, прошедших через зону гетерогенной нуклеации.

Концентрация затравочных частиц, подаваемых в нуклеационную камеру, в случае частиц NaCl составляла $7 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$, в случае частиц оксида вольфрама – $3 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$.

В данной работе была выполнена серия экспериментов в диапазоне температур $T_{исп} = 345-395 \text{ К}$. При выбранных экспериментальных условиях гомогенная нуклеация серы не происходила (ДСА не регистрировал частицы на выходе из нуклеационной камеры при отсутствии подачи в нее затравочных частиц).

Приблизительное положение области гетерогенной нуклеации на затравочных частицах в камере находили экспериментально методом селективной сепарации наночастиц по размерам [26]. Для этого в трубку перпендикулярно потоку вводили круглую металлическую сетку диаметром, равным внутреннему диаметру трубки (рис. 1). Идея метода заключается в том, что мелкие ис-

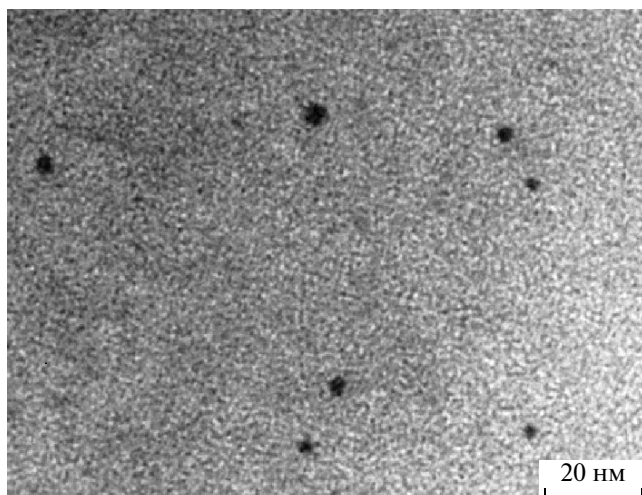


Рис. 2. Характерное изображение наночастиц Ag, полученное с помощью электронного микроскопа.

ходные затравочные частицы имеют высокий коэффициент диффузии [24, 25] и при прохождении аэрозольного потока через сетку захватываются ею. По мере конденсационного увеличения размера этих частиц их коэффициент диффузии уменьшается, что приводит к уменьшению доли захватываемых сеткой частиц. Поэтому, если поместить сетку в область, где частицы имеют маленький размер, на выходе из нуклеационной камеры регистрируется низкая концентрация частиц. При перемещении сетки в область, где нуклеация протекает с заметными скоростями, т.е. где частицы укрупняются, на выходе из камеры регистрируется более высокая концентрация частиц. Перемещая сетку внутри камеры и наблюдая изменение концентрации частиц на выходе из нее, можно определить область протекания гетерогенной нуклеации. Используемая в экспериментах конструкция позволяла устанавливать сетку в различных положениях по аксиальной координате Z . За нуль отсчета координаты Z была принята точка на выходном срезе нагревателя нуклеационной камеры. Параметры сетки были подобраны экспериментально так, чтобы она задерживала примерно половину исходных затравочных частиц.

Распределение массы осадка серы на стенке реактора по длине трубки (координате Z) определяли экспериментально. Процедура измерения состояла в следующем. При выбранных условиях эксперимента (стационарная температура $T_{исп}$) в течение определенного времени происходило накопление осадка серы на стенке трубки нуклеационной камеры и на фильтре, установленном на ее выходе (при $Z = 35$ см). После выключения реактора с внутренних участков трубки длиной по 3 см и фильтра АФА-ХА-28 осадок серы смывали гекса-

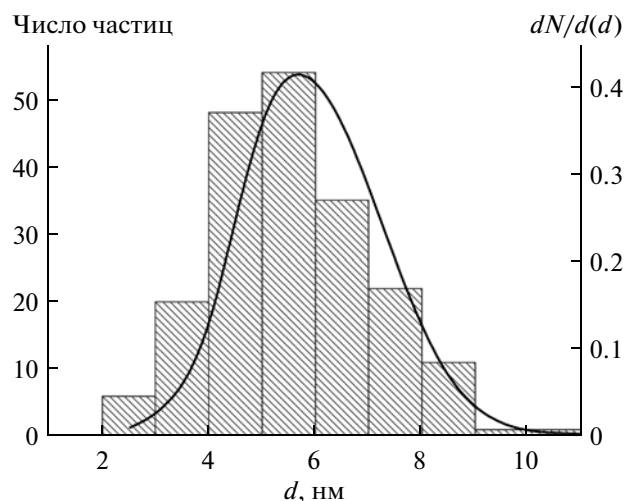


Рис. 3. Гистограмма распределения по размерам наночастиц Ag, построенная на основании данных электронной микроскопии. Сплошная линия – распределение, полученное с помощью ДСА.

ном. Оптическую плотность полученных растворов измеряли на длине волны 264 нм [27]. Баланс массы между испарившейся из тигля серой и серой, осевшей на стенке трубки и фильтре, сводился с точностью 10%. Массу испарившегося вещества из тигля находили взвешиванием тигля с веществом до и после эксперимента. Параллельно была определена скорость испарения серы из тигля в зависимости от $T_{исп}$. Отметим, что пары серы эффективно захватываются фильтром АФА-ХА-28, что было проверено экспериментально. Для этого за основным фильтром, на который производился отбор, устанавливался второй, по завершении эксперимента он так же промывался гексаном, оптическая плотность получаемого раствора измерялась на спектрофотометре. Установлено, что масса серы на втором фильтре была примерно в 10 раз меньше массы оседающей на первый фильтр.

Аксиальные и радиальные профили температуры внутри нуклеационной камеры измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары с диаметром спая 100 мкм. В измерениях была использована подвижная система, позволяющая перемещать термопару по радиальной координате с шагом 100 мкм и по координате Z с шагом 1 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Характерный вид изображений наночастиц серебра, полученных с помощью микроскопа, представлен на рис. 2. На рис. 3 приведена гистограмма распределения по размерам наночастиц серебра, полученная с помощью электронного микроскопа LIBRA 120, и распределение, полученное с помощью ДСА. Отбор образцов аэрозо-

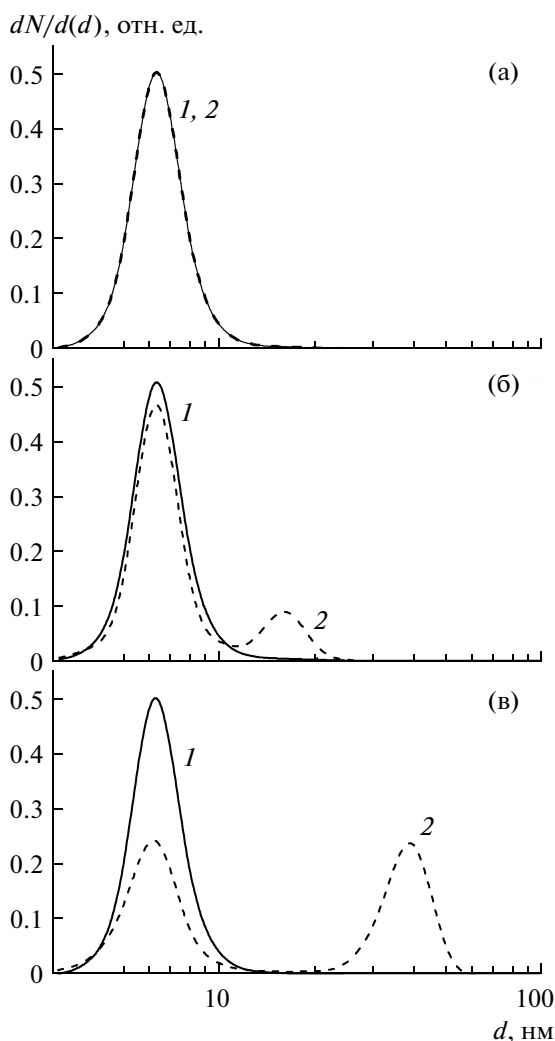


Рис. 4. Распределения по размерам исходных затравочных частиц NaCl (1) и частиц после гетерогенной нуклеации (2) при $T_{\text{исп}} = 350$ (а), 362 (б) и 371 К (в).

ля на покрытые формваром сеточки для электронной микроскопии осуществлялся с помощью термоприцититатора [28]. Полученное распределение хорошо описывается логарифмически нормальной функцией со средним геометрическим размером $d_g = 5.6$ нм и средним геометрическим отклонением $\sigma_g = 1.4$. Средний размер частиц по данным ДСА составил 5.5 нм.

На рис. 4 приведены распределения по размерам исходных затравочных частиц NaCl и тех же частиц после гетерогенной нуклеации, полученные с помощью ДСА. В ходе экспериментов варьировали давление пара серы (изменяя $T_{\text{исп}}$) при неизменном спектре затравочных наночастиц, подаваемых в камеру. Аналогичные данные были получены и для случая затравочных частиц оксида вольфрама (рис. 5).

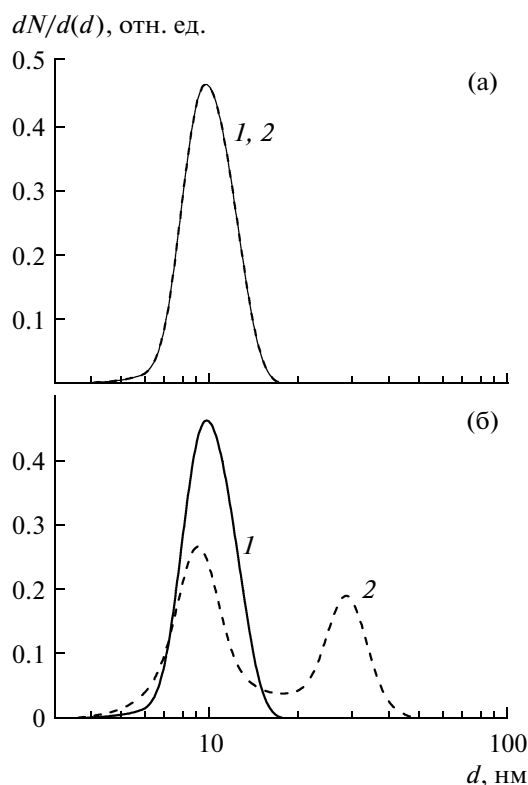


Рис. 5. Распределения по размерам исходных затравочных частиц оксида вольфрама (1) и частиц после гетерогенной нуклеации (2) при $T_{\text{исп}} = 350$ (а) и 370 К (б).

Аксиальная зависимость плотности осадка, осевшего на внутреннюю поверхность трубки реактора за время эксперимента 120 мин ($T_{\text{исп}} = 375$ К), представлена на рис. 6а. Как видно из рис. 6а, наблюдается одинаковая зависимость в распределении плотности осадка при пропускании через реактор аэрозольных частиц NaCl и оксида вольфрама. Ниже будет показано, что понижение концентрации пара за счет его конденсации на затравочных частицах ничтожно мало по сравнению с массой, которая оседает на стенку трубки, поэтому на распределение массы осадка на стенке тип затравочных частиц не оказывает влияния.

Экспериментально измеренная скорость испарения серы $V_{\text{исп}}$ в зависимости от температуры в зоне испарения приведена на рис. 7. Там же представлена скорость испарения, рассчитанная из зависимости давления насыщенного пара $P_{\text{нас}}$ от температуры [29, 30]: $\ln P_{\text{нас}} (\text{Па}) = 24.3 - 8933.1/T$, в предположении, что над тиглем образуется насыщенный пар. В этом расчете было принято, что средняя молярная масса молекул пара серы составляет 240 г моль^{-1} [18]. Из рисунка видно, что в зоне испарения образуется ненасыщенный пар.

Профили температуры по оси и у стенки реактора приведены на рис. 6б. Измеренное поле тем-

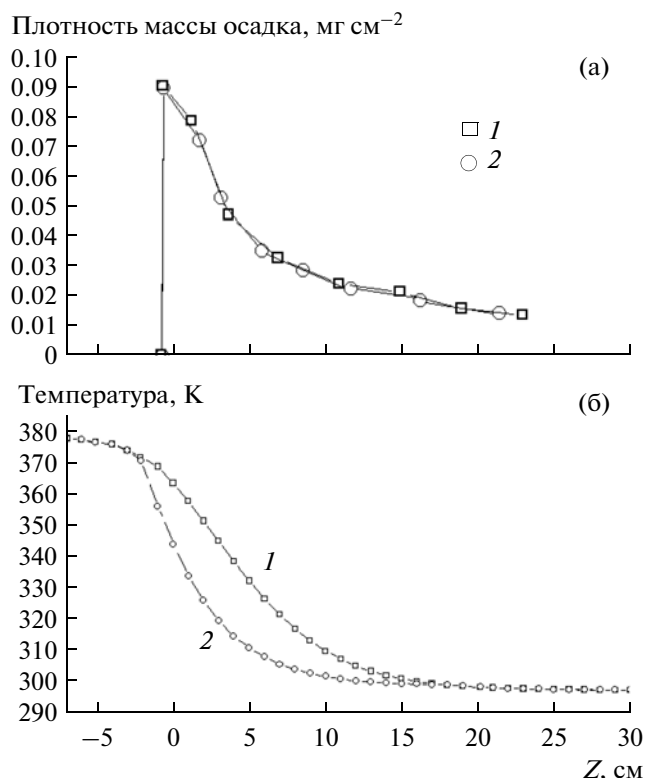


Рис. 6. Зависимости от координаты Z вдоль оси реактора: (а) — плотности осадка серы на стенке трубки (время эксперимента 120 мин), через камеру пропускали потоки воздуха с частицами оксида вольфрама (1) и аргона с частицами NaCl (2); (б) — температуры на оси (1) и у стенки (2). $T_{\text{исп}} = 375$ К.

пературы при $5 \text{ см} \leq Z \leq 25 \text{ см}$ для $T_{\text{исп}} = 375$ К приведено на рис. 8. Проведенные измерения показали, что поле температур не зависит от природы газа носителя (аргон, воздух).

Методом селективной сепарации наночастиц по размерам была измерена зависимость концентрации аэрозольных частиц, регистрируемых на выходе из реактора, от положения сетки по координате Z . На рис. 9 представлены типичные зависимости, полученные для случая затравочных частиц NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение доли укрупнившихся частиц

Из рис. 4а видно, что при $T_{\text{исп}} = 350$ К распределения частиц по размерам на входе и выходе из нуклеационной камеры совпадают. Очевидно, это связано с тем, что при низкой температуре $T_{\text{исп}}$ в реакторе пересыщение не достигает величины, необходимой для протекания гетерогенной нуклеации с заметной скоростью. При $T_{\text{исп}} = 362$ К (рис. 4б) исходный пик распределения трансформируется в два пика (с модовыми размерами 6.5 и

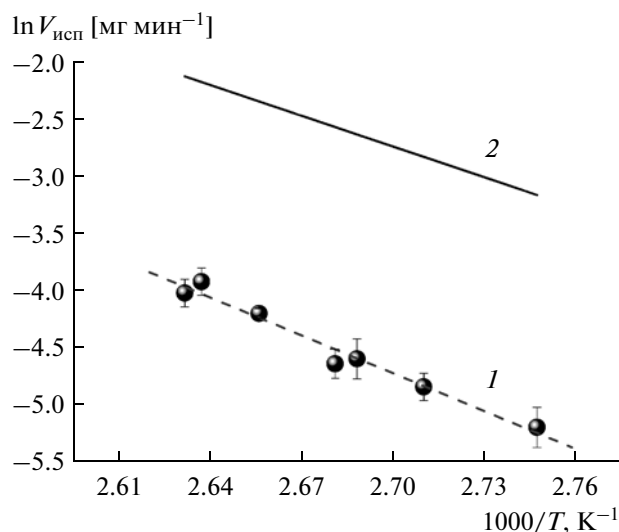


Рис. 7. Измеренная скорость испарения серы из лодочки в зависимости от температуры в зоне испарения (1) и рассчитанная из давления насыщенного пара (2).

16 нм). Очевидно, что мода 16 нм формируется из той части исходных частиц, на которых прошла гетерогенная нуклеация с их последующим конденсационным ростом, а мода 6.5 нм соответствует исходным частицам, на которых нуклеация не протекала. При дальнейшем увеличении температуры до 371 К укрупняется все большая доля затравочных частиц, подаваемых в нуклеационную камеру. Из рис. 4в видно, что мода, соответствующая укрупнившимся частицам, смещается в область больших размеров (модовые размеры образующегося распределения 6 и 38 нм). Наблюдаемые явления объясняются тем, что, согласно [6],

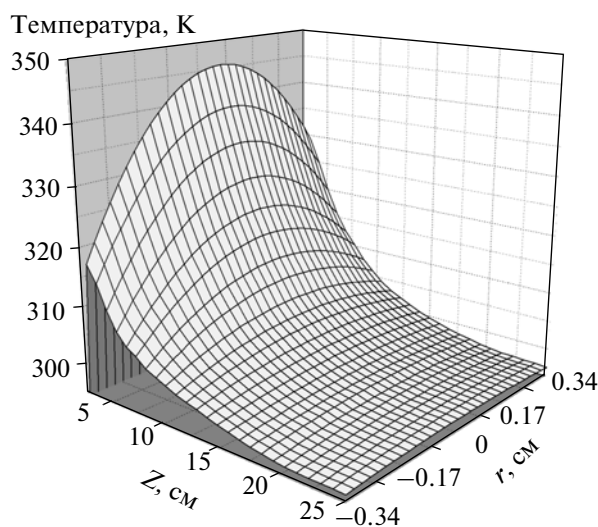


Рис. 8. Измеренное поле температуры для $T_{\text{исп}} = 375$ К.

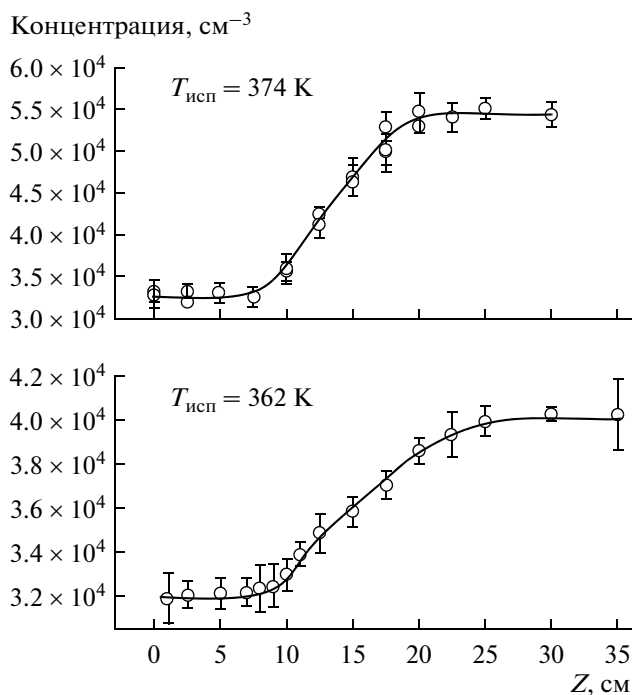


Рис. 9. Зависимости концентрации аэрозольных частиц NaCl на выходе из реактора как функции координаты Z положения сетки в камере.

скорость нуклеации при равном пересыщении тем выше, чем больше размер затравочной частицы. Таким образом, при равном времени контакта наночастиц с пересыщенным паром более крупные частицы укрупняются со значительно большей вероятностью, чем мелкие. При повышении пересыщения в камере в процесс нуклеации вовлекается все большая доля частиц. Аналогичные

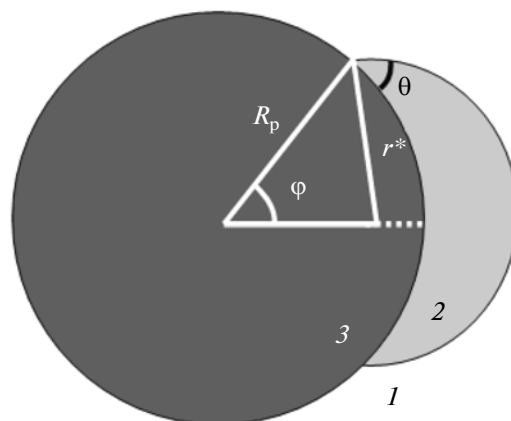


Рис. 10. Линзообразный зародыш {2} на затравочной частице {3} в материнской фазе {1}.

эффекты наблюдаются и в случае затравочных частиц оксида вольфрама (рис. 5).

Долю укрупнившихся частиц можно вычислить по формуле $\gamma = \frac{S_2}{S_1 + S_2}$, где S_1, S_2 – площади первой и второй моды распределения частиц на выходе из реактора. Зависимости средней доли укрупнившихся частиц от температуры приведены в таблице, усреднение проводилось по пяти экспериментам.

Определение области протекания интенсивной гетерогенной нуклеации и функции пересыщения пара в ней

При конденсации серы на аэрозольную частицу на поверхности наночастицы образуется линзообразный зародыш с углом смачивания Θ (рис. 10).

Влияние природы затравочных частиц и температуры на процесс гетерогенной нуклеации серы из пересыщенного пара

$T_{исп}, K$	Средняя доля укрупнившихся частиц	Θ , град	T_{max}, K	S_{max}	r^* , нм	$\langle R_p \rangle$, нм	σ , нм
Затравочные частицы оксида вольфрама							
366	0.23 ± 0.05	21.2 ± 3.2	299.4	17.2	2.65	5.8	1.3
370	0.47 ± 0.05	20.8 ± 3.1	299.4	22.96	2.41	5.1	1.3
375	0.65 ± 0.05	20.6 ± 3.1	299.4	32.53	2.17	4.8	1.3
385	0.88 ± 0.05	20.5 ± 3.1	299.3	59.6	1.85	4.4	1.4
Затравочные частицы NaCl							
362	0.11 ± 0.05	20.4 ± 3.1	299.3	12.6	2.97	6.0	1.2
366	0.30 ± 0.05	19.1 ± 2.9	299.3	17.2	2.65	5.2	1.2
371	0.45 ± 0.05	19.0 ± 2.9	299.3	24.6	2.36	4.8	1.2
374	0.66 ± 0.05	17.4 ± 2.6	299.3	30.3	2.21	4.4	1.2

Зародыши, которые находятся в равновесии с пересыщенным паром, называются критическими. Такие зародыши при ничтожном увеличении их размеров начинают расти до макроскопических размеров.

Для полного описания процесса гетерогенной нуклеации необходимо знать параметры образующегося критического линзообразного зародыша (радиус, угол смачивания). Так как скорость гетерогенной нуклеации является функцией угла смачивания, можно использовать данные эксперимента (скорость нуклеации, температура и пересыщение) для его расчета. Однако необходимо отметить, что скорость гетерогенной нуклеации также является функцией поверхностного натяжения конденсирующегося вещества. В то же время, согласно современному представлению [31–33] эта величина является функцией радиуса кривизны поверхности. Нами в работе [18], посвященной исследованию гомогенной нуклеации серы и определению поверхностного натяжения критических зародышей, образующихся в результате гомогенной нуклеации, было установлено, что при температуре 312–319 К поверхностное натяжение критического зародыша σ_{12} радиусом 1 нм больше поверхностного натяжения плоской поверхности σ_∞ всего на 5%. Очевидно, что в случае более крупного зародыша это различие будет еще меньше, и им можно пренебречь. Так как, согласно уравнению Кельвина, радиус критического зародыша обратно пропорционален логарифму пересыщения, а процесс гетерогенной нуклеации протекает при более низких значениях пересыщения, чем гомогенная нуклеация, следует ожидать, что радиус критического зародыша, образующегося при гетерогенной нуклеации, будет больше радиуса зародыша, образующегося при гомогенной нуклеации. Поэтому в дальнейших расчетах будет использована зависимость поверхностного натяжения от температуры для случая плоской поверхности серы, $\sigma_\infty = 104.22 - 0.111475T$ дин см^{-1} [34].

Для определения положения области, где гетерогенная нуклеация протекает с заметной скоростью, проведем анализ кривой, полученной с помощью метода селективной сепарации наночастиц по размерам. Как видно из рис. 9, при $0 \leq Z < 10$ см концентрация частиц на выходе не зависит от положения сетки (и примерно равна 35000 см^{-3}), что говорит о том, что в этой области камеры размеры исходных частиц NaCl не изменяются, т.е. нуклеация не происходит. Отметим, что в случае частиц оксида вольфрама нуклеация не происходит в этой же области нуклеационной камеры [21]. При перемещении сетки на участке $10 \leq Z < 20$ см, наблюдается увеличение концентрации частиц на выходе. Очевидно, что в данной области на частицах протекает нуклеация с их последующим конденсационным ростом, что и приво-

дит к более эффективному проскоку частиц через сетку. Когда сетка находится при $Z \geq 20$ см, уровень концентрации аэрозольных частиц не изменяется, т.е. процесс нуклеации уже практически завершен. Однако видно, что концентрация частиц не выходит на исходный уровень $N \approx 70000 \text{ см}^{-3}$, что, очевидно, связано с захватом сеткой половины мелких не укрупнившихся частиц.

Для того чтобы определить пересыщение в области, где протекает нуклеация, $Z > 10$ см, необходимо знать распределение температуры $T(r, Z)$ и концентрации пара серы $n(r, Z)$, где r – радиальная координата. Распределение температуры $T(r, Z)$ было измерено экспериментально (рис. 8).

Перенос пара при его движении в трубе с потоком газа описывается уравнением непрерывности [35, 36]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{j} - \text{div} n \mathbf{u}, \quad (1)$$

где n – концентрация молекул пара. В случае цилиндрической симметрии $\mathbf{u}(r, Z)$ – линейная скорость потока газа, $\mathbf{j}(r, Z)$ – диффузионный поток.

В рассматриваемом случае установившихся потоков

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0. \quad (2)$$

Уравнение (1) не учитывает истощение пара вследствие его нуклеации и дальнейшей конденсации на частицах, однако уменьшением концентрации пара за счет этих процессов в нашем случае можно пренебречь. Действительно, например, в случае затравочных частиц NaCl при $T_{\text{исп}} = 371$ К средний диаметр укрупнившихся частиц на выходе из камеры составляет примерно 40 нм (рис. 4в), а их концентрация меньше 70000 см^{-3} , тогда за 120 мин на образование этих частиц расходуется около 10^{-3} мг пара. За это же время на фильтр АФА-ХА-28, установленный на выходе из камеры, оседает примерно 0.21 мг серы. Таким образом, масса, оседающая на фильтр, в 200 раз больше оседающей на частицах, т.е. основная часть серы находится в составе пара. В случае оксида вольфрама ($T_{\text{исп}} = 370$ К) на фильтр оседает примерно 0.20 мг серы, что в 250 раз больше массы серы, оседающей на частицах.

В работе [19] было показано, что в случае течения газа в тонком длинном канале, когда можно считать, что компоненты вектора скорости $u_x = u_y = 0$, аксиальная компонента скорости потока определяется выражением

$$u_z(r) = \frac{2U}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \left(\frac{T(r, Z)}{T_0} \right),$$

где R – радиус трубы, T_0 – комнатная температура. В нашем случае на участке от $Z = 0$ до выхода

из реактора температура изменяется от 360 К до $T_0 = 298$ К (рис. 6б), что приводит к изменению скорости лишь на 20%, поэтому будем считать, что аксиальная скорость задается формулой Пуазейля

$$u_z(r) \approx \frac{2U}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Отметим также, что Z -компонента вектора диффузионного потока $j_Z \ll nu_Z$, поэтому можно считать, что в уравнении (1) $j_Z = 0$. Радиальная составляющая этого вектора j_r , согласно [36], равна

$$j_r = -\frac{D}{kT} \left(\frac{\partial P_S}{\partial r} + k_T \frac{P_{\text{общ}}}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии молекул пара, k – константа Больцмана, T – температура, P_S – парциальное давление пара серы, $P_{\text{общ}} \approx 1$ атм – общее давление в камере, k_T – термодиффузионный коэффициент.

Коэффициент диффузии пара D можно описать выражением [37]

$$D = \frac{3(kT)^{3/2}}{16P(r_{\text{Ar}} + r_S)^2} \sqrt{\frac{2(M_{\text{Ar}} + M_S)}{\pi(M_{\text{Ar}}M_S)}} N_A, \quad (5)$$

где $P \approx P_{\text{общ}}$ – давление аргона, M_{Ar} , M_S – молярные массы атомов аргона и молекул серы, r_{Ar} , r_S – радиусы атома аргона и молекулы серы ($r_{\text{Ar}} \approx 0.18$ нм [37], $r_S \approx 0.37$ нм), N_A – число Авогадро. Радиус r_S найден из объема молекулы серы в конденсированной фазе ($\rho = 1.81$ г см⁻³ – плотность жидкой серы при температуре плавления 386 К). Отметим, что пар серы состоит из молекул S_8 , S_7 , S_6 , парциальное давление которых как функция температуры приведено в [29]. Используя эти данные, легко получить величину средней молярной массы пара серы M_S . Расчет молярной массы показывает, что при изменении температуры от 300 до 380 К изменение молекулярного состава пара приводит к тому, что величина M_S изменяется незначительно, от 240 до 237 г моль⁻¹ [29]. Поэтому будем считать, что $M_S \approx 240$ г моль⁻¹.

Величина k_T может быть оценена из выражения [36]:

$$k_T = x_S x_{\text{Ar}} \frac{M_S - M_{\text{Ar}}}{x_S M_S + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}}} (2 - \zeta),$$

где x_S и x_{Ar} – молярные доли молекул серы и аргона, $\zeta = 1.5$ – показатель степени при температуре в уравнении (5). В нашем случае, согласно рис. 7, при $T_{\text{исп}} = 375$ К за время 1 мин из лодочки испаряется примерно 1.5×10^{-2} мг серы, что соответствует давлению пара 0.28 Па в точке $Z_k \approx 0$ см (на-

чало конденсации пара на стенке, рис. 6а), где предположительно должен быть однородный радиальный профиль концентрации пара. Поэтому в нашем случае $x_S = \frac{P_S}{P_{\text{общ}}} < 10^{-5}$, $x_{\text{Ar}} \approx 1$; тогда при

любых Z $k_T \approx 2.5 \frac{P_S}{P_{\text{общ}}}$, и, считая, что $P_S = nkT$, выражение (4) можно записать в виде

$$j_r = -\frac{D}{T} \left(T \frac{\partial n}{\partial r} + 3.5n \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (6)$$

Как будет показано ниже, второй член суммы в выражении (6) много меньше первого и им можно пренебречь, тогда

$$j_r = -D \frac{\partial n}{\partial r}. \quad (7)$$

Изменение температуры в реакторе от 360 до 298 К на участке от $Z = 0$ см до выхода из реактора приводит, согласно формуле (5), к изменению коэффициента диффузии не более чем на 30%, поэтому в нашем случае коэффициент диффузии будем считать не зависящим от температуры. При постоянном коэффициенте диффузии уравнение (1) с учетом (2), (3) и (7) в цилиндрических координатах принимает вид уравнения Гретца–Нуссельта [38, 39]:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} = \frac{2U}{\pi R^2 D} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial n}{\partial Z}. \quad (8)$$

Аналитическое решение уравнения (8) при $D = \text{const}$ с граничными условиями:

- развитый ламинарный профиль скорости,
- однородный радиальный профиль концентрации пара в точке Z_k (в нашем случае $Z_k \approx 0$ см),
- одинаковая концентрация пара $n_{\text{ст}}$ при $r = R$ на участке $Z > Z_k$, имеет следующий вид [38, 39]:

$$\frac{n(r, Z) - n_{\text{ст}}}{n_{\text{вх}} - n_{\text{ст}}} = \sum_{g=0}^{\infty} A_g \Psi_g(r) \exp(-\lambda_g^2 X), \quad (9)$$

где $n_{\text{вх}}$ – концентрация пара при $Z = Z_k$, $n_{\text{ст}}$ – концентрация пара на стенке, $\Psi_g(r)$, A_g , λ_g для $g = 0-5$ табулированы в [38], X – безразмерная координата: $X = \frac{1}{\text{Pe} R} Z$, где $\text{Pe} = \frac{2R\bar{u}}{D}$ – число Пекле [25], $\bar{u} = \frac{U}{\pi R^2}$ – средняя по сечению линейная скорость газа.

Концентрация пара у стенки есть концентрация насыщенного пара $n_{\text{нас}}(T_{\text{ст}})$ при температуре стенки $T_{\text{ст}}(Z)$. Строго говоря, эта концентрация не является постоянной величиной как в задаче Гретца–Нуссельта. Однако в нашем случае это не может привести к значительной ошибке. Действительно, в точке $Z = Z_k$ начинается осаждение

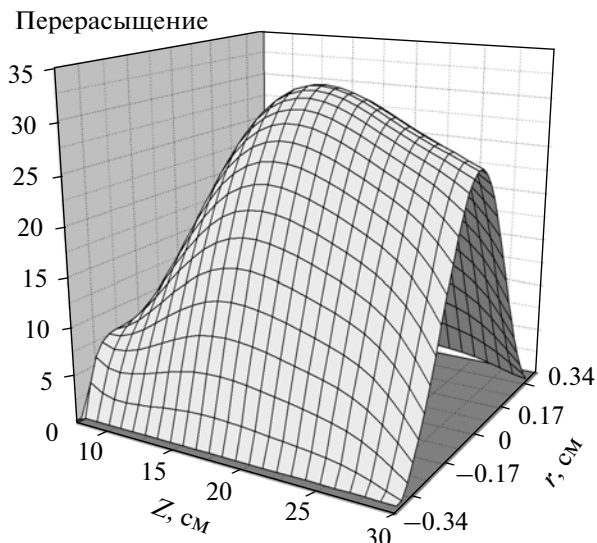


Рис. 11. Рассчитанное поле пересыщения для $T_{исп} = 375$ К.

пара на стенку, это означает, что при $Z = Z_k$ концентрация пара $n(r, Z)$ становится равной насыщенной концентрации. Из рис. 6б видно, что при $Z > Z_k$ температура стенки резко падает, что приводит к резкому экспоненциальному снижению концентрации насыщенного пара вблизи стенки. При этом концентрация $n(r, Z)$ не является резкой экспоненциальной функцией, поэтому должно выполняться неравенство $n(0, Z) \gg n_{ст}(T_{ст})$ практически во всей области, где $Z > Z_k$. В этом случае разность $\Delta n = n(0, Z) - n_{ст}$, которая по порядку величины задает скорость потока на стенку, будет с хорошей точностью равна $n(0, Z)$. Несколько более точно считать, что $\Delta n = n(0, Z) - n_{ст}(T_0)$. Поэтому в дальнейших расчетах примем, что $n_{ст}$ равна постоянной величине, соответствующей концентрации насыщенного пара при комнатной температуре $T_0 = 298$ К, характерной для большей части стенки реактора (см. рис. 6б).

Всю длину трубы, в которой протекает массообмен, можно разделить на два участка [38]. На первом (начальном) происходит формирование радиального профиля концентрации, т.е. закон, описывающий распределение по радиусу, изменяется по длине от первоначального (при $Z = Z_k$) до некоторого предельного $\Psi_0(r)$. На втором участке (стабилизированный массообмен) закон распределения концентрации по радиусу не изменяется по длине, хотя абсолютное значение концентрации изменяется. Длину начального участка l_n с высокой точностью (ошибка не более 1%) можно определить из выражения [38]:

$$\frac{l_n}{d} = 0.055Pe.$$

Из наших экспериментальных условий, $T \approx 320$ К, $D \approx 0.06$ см² с⁻¹, $\bar{u} \approx 24.8$ см с⁻¹, следует, что $l_n \approx 11$ см, тогда на участке $Z \geq 11$ см с хорошей точностью уравнение (9) можно записать в виде

$$n(r, Z) - n_{ст} = (n_{вх} - n_{ст})A_0\Psi_0(r)\exp(-\lambda_0^2 X). \quad (10)$$

Поскольку [38] $\Psi_g(0) = 1$, из выражения (10) легко получить, что

$$n(r, Z) = n(0, Z)\Psi_0(r) + n_{ст}(1 - \Psi_0(r)). \quad (11)$$

В то же время зависимость $n(0, Z)$ можно найти из уравнения

$$\begin{aligned} W(Z) &= \int_0^R u_z(r)n(r, Z) \frac{M}{N_A} \times 2\pi r dr = \\ &= n(0, Z) \frac{M}{N_A} \int_0^R u_z(r)\Psi_0(r) \times 2\pi r dr + \\ &+ n_{ст} \frac{M}{N_A} \int_0^R u_z(r)(1 - \Psi_0(r)) \times 2\pi r dr, \end{aligned} \quad (12)$$

где $W(Z)$ – поток пара серы через сечение трубки (масса, проходящая через сечение трубки за единицу времени). Поток массы серы $W(Z)$ через сечение трубки при $Z \geq 6$ см был рассчитан из разницы масс серы, испарившейся из ложечки (рис. 7), и серы, оседающей за единицу времени на том участке поверхности трубки, который расположен левее сечения, имеющего координату Z (рис. 6а). Интегрирование в формуле (12) проводилось численно. Для этого сечение трубки было разбито на 68 колец с шагом $\Delta r = 50$ мкм. Очевидно, что расчет для участка Z от 6 до 11 см сделан с большей ошибкой, чем для участка $Z \geq 11$ см, однако можно полагать, что эта ошибка находится в рамках 10%.

Далее, считая пар серы идеальным газом, из концентрации пара $n(r, Z)$ и температуры можно рассчитать пересыщение $S(r, Z) = \frac{P_S(r, Z)}{P_{нас}(r, Z)}$, где

$P_S(r, Z) = n(r, Z)kT(r, Z)$ – локальное парциальное давление пара серы, $P_{нас}(T(r, Z))$ – локальное давление насыщенного пара серы. Результат расчета поля пересыщения приведен на рис. 11. Как видно из рисунка, пересыщение в камере начинает резко возрастать при $Z \approx 7$ см и достигает максимума при $Z \approx 17$ см, это согласуется с данными, полученными методом селективной сепарации наночастиц по размерам. Согласно этому методу, зона нуклеации находится в области $10 < Z < 20$ см.

Имея приближенное решение задачи в виде поля концентрации $n(r, Z)$, можно теперь оценить вклад члена $3.5n \frac{\partial T}{\partial r}$ из уравнения (6) в радиальный поток j_r . На рис. 12 приведены отношения

$3.5n \frac{\partial T}{\partial r}$ к $T \frac{\partial n}{\partial r}$ для $Z = 6$ и 12 см; видно, что вклад члена $3.5n \frac{\partial T}{\partial r}$ в общий радиальный поток при $Z = 6$ см составляет менее 3%, а в случае $Z = 12$ см – менее 1%, и им можно здесь пренебречь.

Формула для скорости нуклеации

Выражение для скорости гетерогенной нуклеации, т.е. для числа критических зародышей, образующихся в единице объема за единицу времени, без учета фактора Зельдовича может быть записано в виде [6]:

$$J = K \exp(-\Delta G^*/kT), \quad (13)$$

где K – кинетический множитель, ΔG^* – свободная энергия образования критического зародыша на затравочной частице. Выражение для свободной энергии образования критического зародыша на поверхности затравочной частицы в рамках теории Гиббса [40] впервые было получено в работе [6]:

$$\Delta G^* = \frac{2\pi r^{*2} \sigma_{12}}{3} f(m, x), \quad (14)$$

где r^* – внешний радиус линзы критического размера, $m = \cos \Theta$,

$$f(m, x) = 1 + \left(\frac{1 - mx}{g}\right)^3 + x^3 \left[2 - 3\left(\frac{x - m}{g}\right) + \left(\frac{x - m}{g}\right)^3 \right] + 3mx^2 \left(\frac{x - m}{g} - 1\right),$$

где $g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$, $x = R_p/r^*$. Внешний радиус критической линзы удовлетворяет уравнению Кельвина

$$r^* = \frac{2\sigma_{12}V_L}{kT \ln S}, \quad (15)$$

где V_L – объем молекулы, S – пересыщение.

В качестве кинетического множителя в работе [6] используется следующее выражение:

$$K = 4\pi R_p^2 10^{25} n_\sigma, \quad (16)$$

где R_p – радиус затравочной частицы, n_σ – концентрации затравочных частиц, размером R_p , $4\pi R_p^2$ – площадь поверхности затравочной частицы. Позднее в работах [41, 42] вместо величины 10^{25} в качестве множителя была записана величина $\beta = \frac{SP_\infty}{\sqrt{2\pi m_m k_B T}}$ – число ударов молекул пара о единичную поверхность за единицу времени, где m_m – масса молекулы пара. Тогда выражение для скорости гетерогенной нуклеации приобретает вид

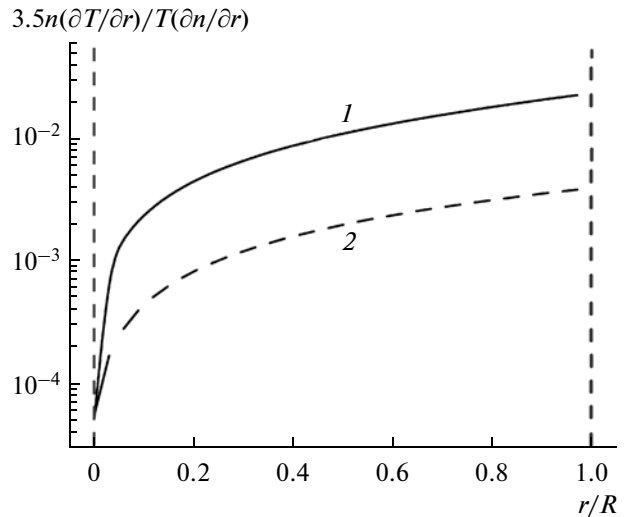


Рис. 12. Изменение отношения членов уравнения (6) $3.5n \frac{\partial T}{\partial r} / T \frac{\partial n}{\partial r}$ в функции расстояния от стенки для $Z = 6$ (1) и 12 см (2). $T_{исп} = 375$ К.

$$J = 4\pi R_p^2 \beta n_\sigma \exp\left\{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right\} = n_\sigma J_p, \quad (17)$$

где величина J_p имеет смысл вероятности образования критической линзы на одной частице за единицу времени.

Так как температура в области нуклеации (рис. 6б) ниже температуры плавления серы, критические зародыши должны образовываться твердыми, но, согласно правилу ступеней Освальда [43], критический зародыш должен иметь аморфную структуру. Поэтому величина σ_{12} и величина Θ , входящие в уравнение (14), соответствуют аморфной сере (переохлажденной жидкости). Это подтверждается и нашими наблюдениями при исследовании гомогенной нуклеации [43]. Сера, конденсируясь на стенке камеры, образует прозрачные капли размером несколько десятков микрон. После остывания реактора капли серы могут оставаться жидкими в течение нескольких суток, однако малейшее прикосновение к ним приводит к мгновенной кристаллизации, и осадок на стенке становится непрозрачным.

Нахождение угла смачивания

Для определения угла смачивания воспользуемся следующим подходом. Из измерений нам известна доля укрупнившихся в ходе нуклеации наночастиц. Аналогичную долю укрупнившихся частиц можно рассчитать, используя данные по распределению температуры и пересыщения и формулу для скорости нуклеации (17). Среди параметров, входящих в уравнение (17), неизвестным является угол смачивания Θ , который мож-

но подобрать так, чтобы расчет совпадал с экспериментом.

Рассмотрим, что происходит при движении физически малого объема вдоль линии тока. Так как радиальный градиент температуры на участке Z от 10 см до выхода из реактора невелик, можно считать, что линии тока параллельны оси на всем протяжении движения [19]. Будем считать, что количество находящихся в нем затравочных частиц не изменяется, т.е. они не покидают данный объем. Единственное, что происходит с затравочными частицами, — это образование на них линзы критического размера (гетерогенная нуклеация) с их последующим конденсационным ростом. По мере перемещения этого объема вдоль линии тока в нем изменяются температура и пересыщение, что приводит к изменению скорости нуклеации внутри него. То есть скорость нуклеации J_p будет функцией координат (r и Z) положения малого объема.

Уменьшение концентрации затравочных частиц некоторого радиуса R_p вследствие образования на них линз критического размера при движении физически малого объема вдоль линии тока, которая находится на расстоянии r от оси трубки, можно записать в виде

$$dn_\sigma = -n_\sigma(r, Z, R_p)J_p(r, Z, R_p)dt = -n_\sigma J_p \frac{dZ}{u_z(r)}, \quad (18)$$

где $n_\sigma(r, Z, R_p)$ — концентрация затравочных частиц внутри физически малого объема, dZ — расстояние, которое проходит малый объем за время dt вместе с потоком парогазовой смеси. Разделив выражение (18) на начальную концентрацию затравочных частиц $n_{\sigma 0}$, получим

$$\frac{dn_\sigma}{n_{\sigma 0}} = -\frac{n_\sigma}{n_{\sigma 0}} J_p \frac{dZ}{u_z(r)}, \quad (19)$$

где $\frac{n_\sigma}{n_{\sigma 0}} = P(r, Z, R_p)$ — доля неукрупнившихся частиц радиуса R_p , откуда

$$\frac{dP}{P} = -J_p \frac{dZ}{u_z(r)}. \quad (20)$$

Проинтегрировав левую часть выражения (20) от 1 до P и правую часть от $Z = Z_k = 0$ до $Z = +\infty$, получим

$$P(r, R_p) = \exp\left(-\int_0^\infty J_p(r, Z, R_p) \frac{dZ}{u_z(r)}\right).$$

Тогда доля укрупнившихся частиц $W(R_p, r)$ радиусом R_p на выходе из реактора составит

$$W(R_p, r) = 1 - P(r, R_p) = 1 - \exp\left(-\int_0^\infty J_p \frac{dZ}{u_z(r)}\right). \quad (21)$$

Концентрацию частиц радиусом от R_p до $R_p + dR_p$ можно найти по формуле

$$dC_p(R_p) = C_0 f(R_p) dR_p,$$

где C_0 — общая счетная концентрация затравочных частиц, $f(R_p)$ — функция распределения исходных частиц по размерам. Число частиц исходного радиуса R_p , проходящих через кольцо площади $dS = 2\pi r dr$ в единицу времени на входе в реактор,

$$dj_0(r, R_p) = u_z(r) dC(R_p) dS.$$

Число укрупнившихся частиц с исходным радиусом R_p , прошедших через площадку dS реактора за единицу времени на выходе из реактора,

$$dj(r, R_p) = W(r, R_p) dj_0(r, R_p) = W(r, R_p) u_z(r) dC(R_p) dS(r).$$

Число укрупнившихся частиц с исходным радиусом R_p , выходящих из реактора за единицу времени,

$$dj(R_p) = dC_p(R_p) \int_0^R W(r, R_p) u_z(r) dS(r). \quad (22)$$

Доля частиц с исходным радиусом в диапазоне от R_p до $R_p + dR_p$, подвергшихся укрупнению в реакторе, т.е. вероятность их укрупнения $dW(R_p)$, прямо пропорциональна этому числу:

$$dW(R_p) = \frac{1}{A} dj(R_p), \quad (23)$$

где A — нормировочный множитель:

$$A = \int_0^\infty dj(R_p) = \int_0^\infty C_0 f(R_p) \left(\int_0^R W(r, R_p) u_z(r) dS \right) dR_p. \quad (24)$$

Отметим, что A имеет смысл полного числа укрупнившихся частиц, выходящих из реактора за единицу времени, т.е. должно выполняться условие

$$A = \gamma C_0 U. \quad (25)$$

Наша задача заключается в том, чтобы найти такой угол смачивания Θ , при котором в данном эксперименте выполняется условие (25). Из формул (22), (23), (25) следует, что вероятность того, что укрупнившаяся частица имела радиус в интервале от R_p до $R_p + dR_p$, есть

$$dW(R_p) = \frac{C_0 f(R_p) \int_0^R W(r, R_p) u_z(r) dS}{C_0 U \gamma} dR_p = \rho(R_p) dR_p. \quad (26)$$

Выражение (26) имеет смысл функции распределения укрупнившихся частиц по их исходным размерам. С помощью этой функции могут быть

найлены средний исходный размер укрупняющихся частиц $\langle R_p \rangle$ и среднее значение квадрата этого размера $\langle R_p^2 \rangle$,

$$\langle R_p \rangle = \int_0^{\infty} R_p dW(R_p), \quad (27)$$

$$\langle R_p^2 \rangle = \int_0^{\infty} R_p^2 dW(R_p), \quad (28)$$

и ширина функции распределения (дисперсия) укрупняющихся частиц σ : $\sigma = \sqrt{\langle R_p^2 \rangle - \langle R_p \rangle^2}$.

Расчет интегралов в выражениях (21), (24), (26)–(28) выполнялся численно. Для этого сечение трубки было разбито на 68 колец с шагом $\Delta r = 50$ мкм, шаг ΔZ составлял 1 мм, шаг по R_p составлял 0.1 нм. Было обнаружено, что уменьшение этих параметров уже не приводит к изменению результатов расчета. Интегрирование по Z выполнялось на участке от 11 до 30 см.

В расчетах в качестве $f(R_p)$ использовалась функция логарифмически нормального распределения частиц по размерам со средним геометрическим размером d_g , равным 7.9 и 7.3 нм для наночастиц оксида вольфрама и хлорида натрия соответственно и со стандартным геометрическим отклонением $\sigma_g = 1.40$ в обоих случаях. Средние геометрические размеры были измерены с помощью ДСА.

По такой процедуре для каждого значения γ был найден угол смачивания Θ , результаты расчета приведены в таблице. Там же приведены средние размеры $\langle R_p \rangle$ тех частиц, на которых произошла нуклеация, рассчитанные по функции распределения $\rho(R_p)$, и ширина этой функции распределения σ . Как видно из таблицы, величина σ в 4–5 раз меньше $\langle R_p \rangle$, т.е. функция распределения достаточно узкая. Как и следовало ожидать, рассчитанные значения $\langle R_p \rangle$ больше, чем средние радиусы исходных затравочных частиц.

Радиусы линз критического размера r^* были рассчитаны по уравнению Кельвина (15). Для расчета использовали максимальное значение пересыщения, S_{\max} , которое достигается в камере, и температуру, T_{\max} , соответствующую координате максимума пересыщения в камере. Параметры S_{\max} и T_{\max} приведены в таблице, там же представлены результаты расчета r^* . Отметим, что наблюдается корреляция между значениями радиусов затравочных частиц $\langle R_p \rangle$ и критических зародышей r^* ($\langle R_p \rangle / r^* \approx 2.24$ для частиц оксида вольфрама и 1.97 для частиц NaCl), то есть имеет место геометрическое подобие.

Проведем оценку точности измерений величины Θ . Очевидно, что она зависит от точности

определения подынтегральной функции J_p в уравнении (21). Подынтегральная функция зависит от температуры и пересыщения (см. уравнение (17)), которые являются функциями от r и Z . Погрешность измерения температуры термопарой составляет примерно 1 град. При этом изменяется давление насыщенного пара $P_{\text{нас}}$ на 9%, что приводит к изменению угла смачивания Θ на 5%. Другим источником ошибки может служить разброс в величине доли укрупнившихся частиц в наших экспериментах для одних и тех же условий; этот разброс составлял величину 5%. Проведя расчеты Θ , изменяя величину γ на $\pm 5\%$, получили, что Θ также изменяется на $\pm 5\%$. Еще одним источником ошибок может являться ошибка определения концентрации пара внутри камеры. Расчеты показали, что при неточности определения концентрации в 10% ошибка Θ составляет 5%. Может вызвать удивление, что изменение концентрации, т.е. пересыщения, на 10% приводит к ошибке определения Θ всего 5%, хотя, как видно из уравнения (17), скорость гетерогенной нуклеации J является экспоненциальной функцией от пересыщения. Однако, как видно из того же уравнения, величина m ($m = \cos\Theta$) также входит в показатель экспоненты, т.е. небольшое изменение одной величины может компенсироваться небольшим изменением другой, так что показатель экспоненты не изменяется. Таким образом, можно полагать, что наша ошибка в определении угла смачивания составляет около 15% (таблица).

Как видно из таблицы, при увеличении пересыщения в камере значение $\langle R_p \rangle$ уменьшается, т.е. нуклеация затрагивает все более мелкие частицы, что наблюдается для обоих типов затравочных частиц и находится в согласии с [6]. Отметим, что угол смачивания с уменьшением $\langle R_p \rangle$ так же уменьшается. При этом, если для случая частиц оксида вольфрама это изменение угла смачивания лежит в пределах ошибки его определения, то в случае частиц NaCl изменение Θ более заметно. Заметим, что изменение угла смачивания с изменением радиуса затравочной частицы было обнаружено в работах [13, 15], посвященных исследованию гетерогенной нуклеации паров *n*-нонана и *n*-пропанола на затравочных наночастицах серебра, оксида вольфрама и сульфата аммония. Авторы данных работ объясняют данное изменение Θ влиянием линейного натяжения, как и авторы работ [8, 10], обнаружившие данное явление на линзах микронного размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была разработана методика определения угла смачивания критического зародыша, образующегося на затравочных частицах при гетерогенной нуклеации пересыщенного пара в проточной камере. С ее помощью исследован про-

цесс гетерогенной нуклеации пересыщенного пара серы на наночастицах оксида вольфрама и NaCl.

Проведен расчет функции распределения по размерам тех затравочных частиц, на которых произошла нуклеация. Показано, что в случае частиц оксида вольфрама при $T = 299$ К средний радиус участвовавших в нуклеации частиц $\langle R_p \rangle$ находится в интервале от 5.8 до 4.4 нм, а угол смачивания образующегося на них критического зародыша – в интервале $21.2^\circ - 20.5^\circ$. В случае частиц NaCl при той же температуре величина $\langle R_p \rangle$ частиц, участвовавших в нуклеации, находится в интервале от 6.0 до 4.4 нм, а угол смачивания – в интервале $20.4^\circ - 17.4^\circ$. Обнаружено, что наблюдается корреляция между значениями радиусов затравочных частиц $\langle R_p \rangle$ и критических зародышей r^* ($\langle R_p \rangle / r^* \approx 2.24$ для частиц оксида вольфрама и 1.97 для частиц NaCl).

Работа выполнена при финансовой поддержке: междисциплинарного интеграционного проекта № 3 Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН); проекта сотрудничества № 7 СО РАН–Тайвань; проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-01204-а и соглашения о сотрудничестве между CNR (Итальянский Национальный Исследовательский Совет) и РАН (Российская Академия наук) в 2011–2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972.
2. Zhang R., Khalizov A.F., Wang L., Hu M., Wen X. // J. Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1957.
3. Aalto P., Kulmala M. // Boreal Environ. Res. 2000. V. 5. P. 349.
4. Ankilov A., Baklanov A., Mavliev R., Eremenko S. // J. Aerosol Sci. 1991. V. 22. P. S325.
5. Kim C.S., Okuyama K., Fernandez de la Mora J. // Aerosol Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 791.
6. Fletcher N.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 572.
7. Tadmor R., Yadav P.S. // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 317. P. 241.
8. Gu Y. // Colloids Surf. A. 2001. V. 181. P. 215.
9. Letellier P., Mayaffre A., Turmine M. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 314. P. 604.
10. Веселовский В.С., Перцев В.Н. // Журн. физ. химии. 1936. Т. 8. С. 245.
11. Viswanadam G., Chase G.G. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 367. P. 472.
12. Бабак В.Г. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1777.
13. Winkler P.M., Hienola A., Steiner G., Hill G., Vrtala A., Reischl G.P., Kulmala M., Wagner P.E. // Atmos. Res. 2008. V. 90. P. 187.
14. Wagner P.E., Kaller D., Vrtala A., Lauri A., Kulmala M., Laaksonen A. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. P. 021605.
15. Hienola A.I., Winkler P.M., Wagner P.E., Vehkamäki H., Lauri A., Napari I., Kulmala M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 094705.
16. Reischl G.P., Makela J.M., Nécid J. // Aerosol Sci. Technol. 1997. V. 27. P. 651.
17. Scheibel H., Postendöner J. // J. Aerosol. Sci. 1983. V. 14. P. 113.
18. Валиулин С.В., Карасев В.В., Восель С.В., Онищук А.А. // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. С. 14.
19. Onischuk A.A., Vosel S.V., Borovkova O.V., Baklanov A.M., Karasev V.V., di Stasio S. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 224506.
20. Onischuk A.A., Purtov P.A., Baklanov A.M., Karasev V.V., Vosel S.V. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 014506.
21. Валиулин С.В., Карасев В.В., Онищук А.А., Восель С.В., Комаровских А.Ю., Бакланов А.М., Пуртов П.А., Болдырев В.В., Фомин В.М. // Докл. АН. 2011. Т. 437. С. 60.
22. Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 1136.
23. Мавлиев Р.А., Анкилов А.Н. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 523.
24. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
25. Cheng Y.S., Yeh H.C., Brinsko K.J. // Aerosol Sci. Technol. 1985. V. 4. P. 165.
26. Валиулин С.В., Карасев В.В., Восель С.В., Онищук А.А., Бакланов А.М., Фомин В.М. // Докл. АН. 2012. Т. 446. С. 530.
27. Лазарев В.И., Костриков В.И. // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. С. 553.
28. Gonzalez D., Nasibulin A.G., Baklanov A.M., Shandakov S.D., Brown D.P., Queiro P., Kauppinen E.I. // Aerosol Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 1064.
29. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997.
30. Физические величины / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоиздат, 1991.
31. Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G. Aerosols Handbook: Measurement, Dosimetry, and Health Effects / Ed. by Ruser L.S., Harley N.H. London–New York: CRC Press, 2012. Chapter 19.
32. Kusaka I. // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. P. 031607.
33. Reiss H., Kegel W.K., Katz J.L. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 8548.
34. Uchtmann H., Kazitsyna S.Yu., Hensel F., Zdimal V., Triska B., Smolík J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11754.
35. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
36. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
37. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
38. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах. М.: Энергия, 1967.
39. Brown G.M. // AIChE J. 1960. V. 6. P. 179.
40. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
41. Hamill P., Kiang C.S., Cadle R.D. // J. Atmos. Sci. 1977. V. 34. P. 170.
42. Kulmala M., Lauri A., Vehkamäki H., Laaksonen A., Peterson D., Wagner P.E. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11800.
43. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.