

УДК 533.27:539.19

© 1991 г.

А. В. БОГДАНОВ, А. Л. ИТКИН, Е. Г. КОЛЕСНИЧЕНКО

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В ТЕРМОДИФФУЗИОННОЙ КАМЕРЕ ПРИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Конденсация пересыщенного пара, стимулированная внешним ультрафиолетовым излучением (фотонуклеация), впервые наблюдалась более 100 лет назад, однако интенсивные исследования механизма этого процесса стали проводиться лишь в последнее десятилетие. На сегодняшний день уже имеется обширная литература [1–12], в которой представлены экспериментальные данные по фотонуклеации ряда веществ. Что касается теоретического изучения причин влияния интенсивного облучения на скорость конденсации, то здесь единый взгляд еще не выработан. Между тем эти процессы важны помимо разработки эффективных методов воздействия на размер и свойства образующихся кластеров (слабо связанных комплексов молекул) для задач исследования атмосферных аэрозолей и ряда областей микроэлектроники.

Наиболее употребительным инструментом для изучения фотонуклеации в настоящее время является термодиффузионная камера, подробное описание устройства которой приведено в [1, 2]. Такая установка неоднократно применялась для исследования гомогенной нуклеации паров различных веществ. Особенности фотонуклеации начинают проявляться, если в область точки максимального пересыщения направить монохроматический ультрафиолетовый пучок света. Оказалось, что с ростом интенсивности пучка I резко возрастает скорость нуклеации, причем критические пересыщения характеризуются небывало низкими значениями. Исследования, проведенные для ряда веществ [3–12], позволили установить несколько общих закономерностей. Выяснилось, что при фиксированных значениях пересыщения S и интенсивности I зависимость скорости нуклеации J от длины волны излучения λ совпадает со спектром поглощения в области электронных переходов мономеров; при $S = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ $J \approx I^n$, где значения n лежат в пределах 1–10 [2, 3, 5, 10]; с ростом λ для выполнения условия $S = \text{const}$ приходилось увеличивать I по линейному закону. Однако наблюдались и отклонения в указанных зависимостях. Так, для воды обнаружено сильное влияние излучения на скорость конденсации и для длины волны $\lambda = 280\text{--}340$ нм, лежащей за границей электронного спектра (≈ 180 нм) [4]. При большем увеличении λ происходит предиссоциация кластеров и скорость конденсации падает [13, 14].

В данной работе проводится анализ процессов переноса в термодиффузионной камере, сопровождаемых фотонуклеацией. Мономолекулярная теория конденсации [15] использована для обоснования одного из возможных механизмов, приводящих к фотонуклеации «физическим», а не «химическим» путем. Чтобы исключить трудности, связанные с рассмотрением бинарной нуклеации (образованием комплексов из молекул различных веществ), рассмотрены простые системы типа $\text{CS}_2 - \text{He}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Ar}$, для которых доказано отсутствие радикалов и гетерогенных комплексов в процессе фотонуклеации [9, 10].

1. Постановка задачи. В силу конструктивных особенностей термодиффузионной камеры [1–12] зона взаимодействия ультрафиолетового излучения с заполняющей камеру парогазовой смесью имеет малую высоту δ_{uv} ($\delta_{uv}/H \ll 1$, H — высота камеры). Условия эксперимента обычно подбираются так, что вне этой зоны пересыщение S практически равно единице и конденсация там не наблюдается. При этом в отсутствие излучения при выбранных условиях конденсация не наблюдается во всей камере.

Поскольку концентрация пара в камере невелика по сравнению с концентрацией буферного газа n_0 , процессы конденсации или фотонуклеации практически не влияют на распределение температуры и давления по высоте камеры, которые определяются лишь граничными условиями на стен-

ках и концентраций n_0 . Распределение этих параметров по высоте камеры x (обычно отсчитываемой от нижней пластины) в стационарном случае находится из решения стационарных уравнений диффузии и теплопроводности и считается известным. Более того, можно показать, что обычно реализуемые в камере градиенты температуры ($d \ln T/dx \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) и давления малы по сравнению с градиентами концентраций кластеров и в первом приближении ими можно пренебречь.

При формулировке системы уравнений, описывающих процессы в термодиффузионной камере, предположим, что все газы мономеров (кластеров, состоящих из одной молекулы) и кластеров имеют единую поступательно-вращательную температуру T . Состояние смеси будем задавать наборами $\alpha_j(k)$ и $\alpha_j^*(k)$, определяющими массовые доли кластеров из j молекул с внутренней колебательной энергией $E_j(k)$, находящихся в основном или возбужденном электронном состоянии соответственно.

Итак, рассмотрим смесь идеальных газов, каждый из которых характеризуется размером входящих в его состав одинаковых кластеров. Выведем систему уравнений, описывающую изменение $\alpha_j(k)$ вследствие процессов диффузии, конденсации, релаксации, фото- и электронного возбуждения. Для этого воспользуемся уравнениями неразрывности и диффузии для компонент смеси, полученными в навье-стоксовом приближении [16]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_i(k)}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \alpha_i(k) &= \rho^{-1} [W_{ik} - \nabla (\rho \alpha_i(k) \mathbf{V}_{ik})] \\ \nabla X_{ik} &= \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} \left(\frac{X_{ik} X_{jl}}{D_{ikhjl}} \right) (\mathbf{V}_{jl} - \mathbf{V}_{ik}) + [\alpha_i(k) - X_{ik}] \frac{\nabla p}{p} + \\ &+ \frac{\rho}{p} \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} Y_{ik} Y_{jl} (\mathbf{f}_{ik} - \mathbf{f}_{jl}) + \frac{\nabla T}{T} \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} \left(\frac{X_{ik} X_{jl}}{\rho D_{ikhjl}} \right) \left(\frac{D_{T,jl}}{Y_{jl}} - \frac{D_{T,ik}}{Y_{ik}} \right), \\ i &= 0, \dots, N, \quad k = 0, \dots, M_i \\ \alpha_i(k) &= \xi_i(k) i m_i / \rho \equiv Y_{ik} / \rho \end{aligned} \quad (4.1)$$

Здесь ρ , P , T — массовая плотность, давление и температура смеси, t — время, \mathbf{V} — вектор среднемассовой скорости, $\alpha_i(k)$ и \mathbf{V}_{ik} — массовая доля и вектор диффузионной скорости кластеров из i молекул с внутренней колебательной энергией $E_i(k)$ (для простоты пока не учитывается разница между обычными и электронно-возбужденными кластерами), X_{ik} — их мольная доля, \mathbf{f}_{ik} — массовая сила, действующая на такие кластеры, D_{ikhjl} — коэффициент бинарной диффузии газа кластеров из i молекул в колебательном состоянии k через газ кластеров из j молекул в колебательном состоянии l , $D_{T,ik}$ — коэффициент термодиффузии, $\xi_i(k)$ — соответствующие заселенности колебательных состояний, W_{ik} — источниковый кинетический член, связанный с процессами конденсации, релаксации, фото- и электронным возбуждением, m_i — масса мономера. Индекс $i = 1, \dots, N$ нумерует кластерные газы, а $i = 0$ — нейтральный газ.

Явное представление для W_{ik} можно выписать по аналогии с [17]. Разобьем процессы, происходящие в рассматриваемой системе, на следующие группы. Группа 1 описывает образование кластеров из мономеров, находящихся в основном электронном состоянии (A_1), и их распад. При этом колебательная энергия кластера $E_j(k)$ может изменяться вплоть до $E_j(M_j)$ (M_j — номер последнего уровня, позволяющего еще рассматривать связанное состояние всех j мономеров кластера A_j). Группу 2 составляют процессы обмена колебательной, вращательной и поступательной энерги-

ей (VRT-обмен) при столкновении высокоэнергетических мономеров в основном электронном состоянии («горячих») с кластерами и остальными мономерами (группа 3) или под действием внешнего излучения (группа 5). Это же излучение может возбудить и один из мономеров, входящих в состав кластера, приводя к образованию возбужденного кластера A_j^* (группа 5). Однократным возбуждением нескольких мономеров в кластере или многократным возбуждением мономеров пренебрегаем. Группу 4 составляют реакции образования возбужденного кластера при столкновении A_j с «горячими» мономерами.

Группы 6 и 7 аналогичны по смыслу группам 1 и 2 и описывают конденсацию и VRT-релаксацию возбужденных кластеров. При этом вероятностью столкновения двух кластеров или любых двух возбужденных частиц пренебрегаем, считая их концентрации малыми.

2. Упрощение уравнений переноса. В термодиффузионных камерах обычно изучаются стационарные процессы ($\partial\alpha_i(k)/\partial t=0$), а среднemasсовая скорость газа $V=0$. Кроме того, практический интерес представляют лишь распределения концентраций различных кластеров по высоте камеры. Для этих целей вполне допустимо воспользоваться одномерным приближением, выбрав за ось x перпендикуляр, проведенный от нижней пластины к верхней. Наконец, в силу приведенных в начале этого пункта рассуждений будем пренебрегать членами, содержащими ∇p и ∇T , а также массовыми силами и термодиффузией. Тогда из первого уравнения (1.1) имеем

$$W_{ik} = \frac{d}{dx} [\rho\alpha_i(k) V_{ik}] \quad (2.1)$$

а вместо второго получается известное соотношение Стефана — Максвелла

$$\frac{dX_{ik}}{dx} = \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} \left(\frac{X_{ik}X_{jl}}{D_{ikhjl}} \right) (V_{jl} - V_{ik}) \quad (2.2)$$

Система уравнений (2.1), (2.2) замыкается очевидным соотношением

$$X_{ik} = \frac{\alpha_{ik}}{\mu_i} \left(\sum_{j=0}^N \frac{\alpha_{jh}}{\mu_j} \right)^{-1}, \quad i=0, \dots, N$$

где для нейтральной компоненты $x_{0k} \equiv x_0$, $\alpha_0(k) \equiv \alpha_0$ для всех k .

Обычно в силу конструктивных особенностей камеры $\alpha_0 \gg \alpha_i(k)$, $i=1, \dots, N$, а $\mu_0 \ll \mu_i$ (в качестве буферного газа в камере используется He или H_2), поэтому из предыдущего равенства находим

$$X_{ik} \cong \frac{\alpha_i(k)\mu_0}{\alpha_0\mu_i} \quad (2.3)$$

Итак, система уравнений (2.1)–(2.3) замкнута относительно переменных $\alpha_i(k)$, V_{ik} , X_{ik} , поскольку $W_{ik} = W_{ik}(\alpha_j(l), T)$, $j=1, \dots, N$, $l=0, \dots, M_j$, а $T=T(x)$ считается известной функцией (см. выше). Однако эта система достаточно сложна для непосредственного анализа и метод нахождения квазистационарных состояний, развитый в [15, 17], к ней впрямую применить не удастся. Поэтому упростим уравнения (2.1)–(2.3). С этой целью выразим из (2.1) диффузионную скорость

V_{ik} , интегрируя (2.1) от координаты верхней стенки h до текущей координаты x

$$V_{ik} = \frac{1}{\rho\alpha_i(k)} \left(\int_h^x W_{ik} dx + C \right)$$

Константа C определяется начальным условием: при $x=h$ $V_{ik}=0$. Таким образом, $C=0$. Теперь подставим это соотношение в (2.2)

$$\begin{aligned} \frac{d \ln X_{ik}}{dx} = & \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} \left(\frac{1}{D_{ikhjl}} \right) \frac{X_{jl}}{\rho\alpha_j(l)} \int_h^x W_{jl} dx - \\ & - \frac{1}{\rho\alpha_i(k)} \int_h^x W_{ik} dx \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^{M_j} \left(\frac{X_{jl}}{D_{ikhjl}} \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Исходя из условия $X_0 \gg X_{jl}$, $j=1, \dots, N$, и полагая $D_{ikhjl} \approx D_{ij}$, где $D_{ij} \sim (i+j)/ij(i^{1/2}+j^{1/2})$ [18], во второй сумме в правой части (2.4) можно пренебречь всеми членами по сравнению с членом X_0/D_{ikh0} . Первым членом в правой части (2.4) можно также пренебречь в силу условия $\mu_0/\mu_j \ll 1$. Тогда из (2.4) имеем

$$\frac{d \ln X_{ik}}{dx} = - \frac{X_0}{\rho\alpha_i(k)D_{ikh0}} \int_h^x W_{ik} dx \quad (2.5)$$

Дифференцируя (2.5) и учитывая, что из (2.3) следует

$$\frac{d \ln X_{ik}}{dx} = \frac{d \ln [\alpha_i(k)/\alpha_0]}{dx}$$

получаем

$$\frac{d}{dx} \left[\rho D_{ikh0} \frac{d}{dx} \left(\frac{\alpha_i(k)}{\alpha_0} \right) \right] = -W_{ik}$$

Поскольку $\alpha_0 \approx 1$, а $d\alpha_0/dx$ и $d\rho/dx$ — величины того же порядка малости, что и dT/dx или dp/dx , которыми, по предположению, пренебрегаем, то окончательно находим

$$\frac{d}{dx} \left[D_{ikh0} \frac{d\alpha_i(k)}{dx} \right] = - \frac{W_{ik}}{\rho}, \quad i=1 \dots N \quad (2.6)$$

Граничные условия к (2.6) можно выставить, исходя из физических соображений. Поскольку камера сконструирована так, что на нижней и верхней пластинах реализуются равновесные распределения кластеров при заданной температуре, то

$$\begin{aligned} \alpha_i(k) |_{x=0} &= \mu_i n_{ie}(T_0) z_i(k, T_0) s_i(k) / \mu_0 n_0(T_0) \\ \alpha_i(k) |_{x=h} &= \mu_i n_{ie}(T_h) z_i(k, T_h) s_i(k) / \mu_0 n_0(T_h) \\ n_{je} &= A_j(T) \exp(-bj^{3/2}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь T_0 и T_h — температура на нижней и верхней пластинах, $z_j(k, T)$ — больцмановский фактор, $s_j(k)$ — статистический вес k -го состояния, n_{je} — равновесные числовые плотности [19], $bj^{3/2}$ — безразмерная поверхностная энергия кластера размера j .

Таким образом удается расцепить систему (2.1) — (2.3) на независимые уравнения, описывающие диффузию кластеров из i молекул в ко-

лебательном состоянии k через нейтральный газ с учетом одновременно протекающих процессов конденсации, релаксации, электронного и фото-возбуждения.

Очевидно, что уравнения для массовых долей электронно-возбужденных кластеров выводятся аналогично и имеют вид

$$\frac{d}{dx} \left[D_{ik0}^* \frac{d\alpha_i^*(k)}{dx} \right] = - \frac{W_{ih}^*}{\rho}, \quad i=1 \dots N \quad (2.8)$$

с граничными условиями

$$\alpha_i^*(k) |_{x=0} = \mu_i n_{ie}(T_0) z_i^*(k, T_0) s_i^*(k) / \mu_0 n_0(T_0) \quad (2.9)$$

$$\alpha_i^*(k) |_{x=h} = \mu_i n_{ie}(T_h) z_i^*(k, T_h) s_i^*(k) / \mu_0 n_0(T_h)$$

Уравнения (2.6) и (2.8) удовлетворяют дополнительному условию

$$\sum_{j=1}^N \sum_{h=0}^M \left[D_{jh0} \frac{d\alpha_j(k)}{dx} + D_{jh0}^* \frac{d\alpha_j^*(k)}{dx} \right] = \text{const} \quad (2.10)$$

выражающему сохранение полной массы газовой смеси.

3. Анализ экспериментальных данных. Развитые в [20] аналитические методы нахождения решений уравнений фотонуклеации позволяют качественно исследовать особенности этих процессов. Рассмотрим методику измерения скорости фотонуклеации J в экспериментах в термодиффузионной камере. Обычно под этой величиной понимается количество кластеров, на которых происходит рассеяние светового пучка, создаваемого детектирующим лазером, отнесенное к ширине камеры d , толщине пучка δ и времени измерения Δt [1–12]. Элементарное рассмотрение показывает, что

$$J = \sum_{j>j_0} \sum_h \xi_j(k) |V_{jh}| \delta^{-1} \quad (3.1)$$

где номер j_0 определяется длиной волны используемого в регистрирующей установке излучения и дается формулой

$$j_0 = (\lambda/2)^2 4\pi\rho_l/3m_l$$

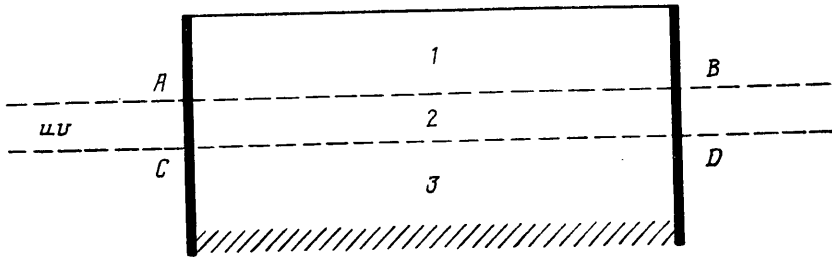
Для видимого света [1–12] $j_0 \approx 10^{12}$, т. е. в эксперименте детектируются только очень большие кластеры.

Чтобы выразить скорость нуклеации J через фигурирующие в исходных уравнениях переменные, воспользуемся для V_{jh} представлением, полученным перед (2.4). С учетом граничного условия $V_{jh}|_{x=h}=0$ имеем

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{\delta} \sum_{j>j_0} \sum_{h=0}^{M_j} \frac{x_j(k)}{\rho\alpha_j(k)} \left| \int_h^x W_{jh} dx \right| = \frac{1}{m_l\delta} \sum_{j>j_0} \sum_{h=0}^{M_j} \frac{1}{j} \left| \int_h^x W_{jh} dx \right| \equiv \\ &\equiv \frac{1}{m_l\delta} \sum_{j>j_0} \frac{1}{j} \left| \int_h^x W_j dx \right| \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь x — координата нижней границы регистрирующего светового пучка, h — координата верхней стенки.

Обратимся к фиг. 1. В зонах 1 и 3 ультрафиолетовое излучение отсутствует, а $S \approx 1$. В силу этого конденсация здесь практически не идет, т. е. $W_j=0$. Это утверждение следует из теории, развитой в [15]. Только



Фиг. 1

в зоне 2, где $I \neq 0$, $W_j \neq 0$ [20], поэтому (2.1) можно записать так

$$J = \frac{1}{m_1 \delta} \sum_{j > j_0} \frac{1}{j} \left| \int_{x_1}^{x_2} W_j dx \right|$$

где x_2 и x_1 — координаты верхней и нижней границы ультрафиолетового пучка. Поскольку этот пучок тонкий, то можно пренебречь изменением W_j по высоте пучка, что дает

$$J = \frac{\delta_{UV}}{m_1 \delta} \sum_{j > j_0} \frac{1}{j} W_j$$

где δ_{UV} — ширина ультрафиолетового пучка. Предполагая, что скорость колебательно-вращательной релаксации электронно-возбужденных и невозбужденных кластеров существенно больше, чем скорость остальных перечисленных выше процессов, и используя метод асимптотического решения уравнений для заселенностей, развитый в [15], можно свести кинетические уравнения для заселенностей к уравнениям для концентраций α_j

$$\frac{d}{dx} \left(D_{j00} \frac{d\alpha_j}{dx} \right) = - \frac{W_j}{\rho}, \quad \sum_{k=0}^{M_j} s_j(k) \alpha_j(k) = \alpha_j \quad (3.3)$$

где $s_j(k)$ — степень вырождения уровня k . Отсюда находим

$$J = \frac{\delta_{UV} \rho}{m_1 \delta} \sum_{j > j_0} \frac{1}{j} \frac{d}{dx} \left[D_j \frac{d\alpha_j}{dx} \right] = \frac{\delta_{UV}}{\delta} \sum_{j > j_0} \frac{d}{dx} \left[D_j \frac{dn_j}{dx} \right], \quad D_{j00} \equiv D_j \quad (3.4)$$

где n_j и D_j вычисляются не в зоне регистрации капель, а в области 2, пересеканной ультрафиолетовым светом.

Как следует из теории, кратко описанной в [20], квазистационарные решения для α в зоне 2 имеют вид

$$\alpha_j = \alpha_{x+1,e}(T) S^{Y+1} \omega_j \prod_{i=1}^{j-1} \theta_i, \quad n_j = \frac{Y+1}{j} n_{x+1,e}(T) S^{Y+1} \omega_j \prod_{i=1}^{j-1} \theta_i$$

$$\omega_j = \prod_{i=1}^{j-1} \left(1 - \frac{b}{3i^{1/3}} \right), \quad Y^{1/3} = \frac{b}{3 \ln(S\theta)}, \quad b = \frac{4\pi\sigma}{k_B T} \left(\frac{3m_1}{4\pi\rho_l} \right)^{2/3}$$

$$\theta_j = \frac{K_1 I}{L_{1n}(0|*) n_n} \equiv \theta \gg 1$$

S	T, K	α	Y	$b/3Y^{1/2}$
3,134	295,06	2,05±0,07	0,025±0,035	8,67
2,756	297,53	2,51±0,07	0,255±0,035	4,01
2,498	300,29	3,63±0,09	0,815±0,045	2,72
2,257	302,29	3,91±0,14	0,955±0,07	2,57
2,016	306,07	6,07±0,12	2,035±0,06	1,99
1,797	309,42	7,94±0,15	2,970±0,075	1,76

Здесь $L_{1n}(*|0)$ — константа тушения на молекулах буферного газа, $L_{1n}(0|*)$ — константа обратного процесса, K_1 — константа фотовозбуждения мономера, n_n — концентрация буферного газа, σ — поверхностное натяжение. Легко показать, что с ростом j быстро убывают ω_j , поэтому в (3.4) можно вместо суммы ограничиться только ведущим членом с $j=j_0$

$$J = \frac{\delta_{uv}}{\delta} \frac{d}{dx} \left[Q(Y+1)S^Y \frac{dS}{dx} \right] = \frac{\delta_{uv}}{\delta} Q(Y+1)S^{Y-1} \left[Y \left(\frac{dS}{dx} \right)^2 + S \frac{d^2S}{dx^2} \right]$$

$$Q = D_j \frac{Y+1}{j} n_{Y+1,0} \omega_j \prod_{i=1}^{j-1} \theta_i |_{j=j_0}$$

где по-прежнему считается, что градиенты температуры малы по сравнению с градиентами концентраций. Можно показать, что $(dS/dx)^2 \ll d^2S/dx^2$. В итоге получаем окончательный результат

$$J = \Omega n_{Y+1,0}^2 \omega_{j_0} S^{2Y+2} I^{2Y+2} F_{Y+1} \cdot \frac{b}{9Y^{1/2}} \left[\prod_{i=1}^Y \Phi_k \right]^2 \quad (3.5)$$

$$\Omega = \frac{\delta_{uv}(Y+1)YD_{j_0}\rho}{\delta(Y+2)j_0D_1m_1n_{1e}}, \quad \Phi_k = \Phi_k(T) = \frac{\theta_k}{I}$$

$$F_k = F_k(T) = \frac{C_k}{I}$$

где C_k — константа прилипания мономеров к кластеру из k молекул, усредненная по квазистационарному распределению в поле излучения.

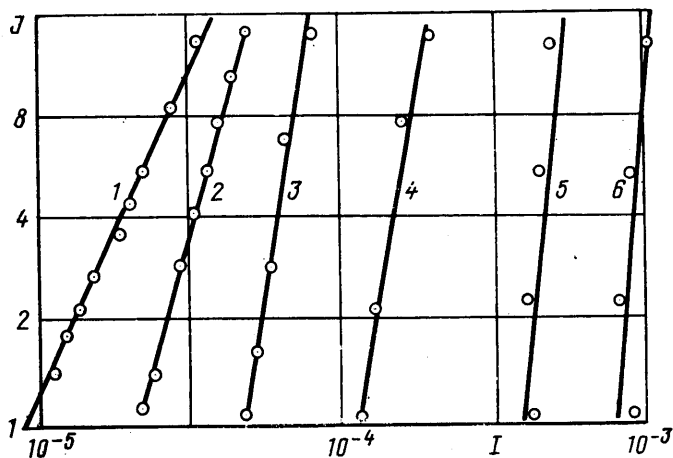
Отметим, что в отсутствие излучения при $I=0$ имеем $\theta=1$, так что при $S \approx 1$ $Y \rightarrow \infty$ и конденсация отсутствует ($J \rightarrow 0$ при $Y \rightarrow \infty$, поскольку $S^Y n_{Ye} \rightarrow 0$). При $\theta \gg 1$ Y — конечная величина даже при $S=1$, вследствие чего правая часть (3.5) отлична от нуля при весьма малых S (в типичном эксперименте $S \approx 1,1$).

Из (3.5) следует, что

$$\ln J|_{S, T=\text{const}} \approx \text{const} + (2Y+2) \ln I \quad (3.6)$$

Покажем теперь, что (3.6) воспроизводит экспериментально найденную в работе [4] зависимость $\ln J = \gamma(S, T) + \alpha(S, T) \ln I$, где значения α для различных S и T приведены в таблице. Для этого нужно показать, что $2Y+2 \approx \alpha(S, T)$. Поскольку Y зависит от I , а α нет, это равенство может иметь место в том случае, когда величина $\partial Y / \partial I$ мала в условиях конкретного эксперимента. Заметим, что способ определения α (в [4] используются два разных способа) сильно влияет на результат. Значения Y , приведенные в таблице получены приравнением показателя α из [4] коэффициенту $2Y+2$ в (3.6). Значение $\nu = b/3Y^{1/2}$ в последнем столбце в соответствии с приведенным ранее представлением Y равно

$$\nu = \ln [SK_1 I / L_{1n}(*|0)n_n]$$



Фиг. 2

Чтобы определить, насколько сильно ν или Y зависят от I , рассмотрим графики из работы [4], приведенные на фиг. 2. На ней изображены зависимости скорости нуклеации паров воды J (капель/см²·с) от интенсивности I (Вт/м²) ультрафиолетового света $\lambda=200$ нм при различных S и T . Номера на фиг. 2 соответствуют: 1 — $S=3,134$, $T=295$ К, 2 — $S=2,756$, $T=297,5$ К, 3 — $S=2,498$, $T=300,3$ К, 4 — $S=2,257$, $T=302,3$ К, 5 — $S=2,016$, $T=306,1$ К, 6 — $S=1,797$, $T=309,4$ К. Анализ экспериментальных результатов на фиг. 2 и данных таблицы показывает, что при $S=3,134$ I меняется в эксперименте в 5 раз, что приводит к изменению ν на 19%, а расчетное значение $\alpha=2(b/3\nu)^3+2$ практически не меняется. При $S=1,797$ изменение в эксперименте I в 1,5 раза приводит к изменению ν на 23%, а соответствующее значение α меняется с 7,94 до 5,4, т. е. на 30%. При этом угол наклона кривой 6 к оси абсцисс на фиг. 2 должен меняться с 82 до 80°, что несущественно. Следовательно, с неплохой точностью можно считать, что зависимость ν и Y от I в диапазоне изменения I в экспериментах [4] слабая.

Таким образом, для регистрируемых в эксперименте кластеров логарифм скорости конденсации линейно возрастает с ростом логарифма интенсивности излучения при умеренных I и $S=\text{const}$, $T=\text{const}$. Аналогично логарифм скорости изменения пересыщения линейно возрастает с ростом $\ln I$ при $S=\text{const}$ и $T=\text{const}$.

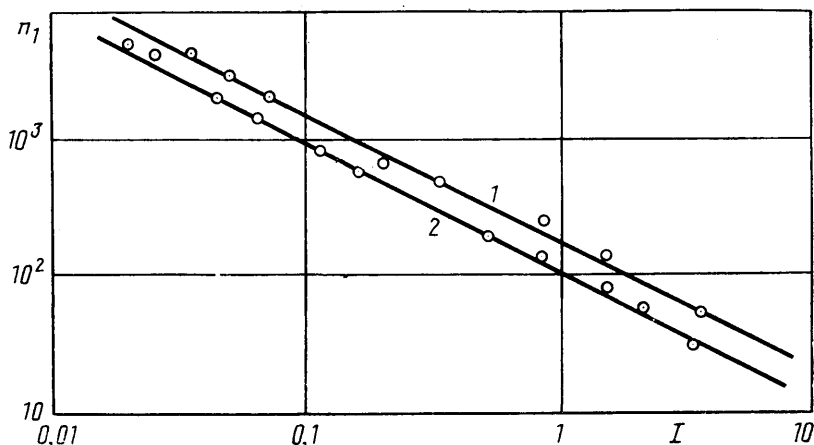
С ростом S и T наклон этой прямой уменьшается. В самом деле, из определения Y следует, что $\partial Y/\partial S|_T < 0$. Для того чтобы определить знак $\partial Y/\partial T|_S$, будем коэффициент поверхностного натяжения σ в выражении для b аппроксимировать линейной функцией температуры $\sigma=\sigma_0(1-T/T_c)$, где T_c — температура в критической точке, $\sigma_0 = \text{const}$. Далее для аппроксимации константы $L_{1n}(0|*)$ можно использовать аррениусову зависимость, так как процесс возбуждения электронных состояний молекулы носит пороговый характер. В силу этого положим $L_{1n}(0|*)=L_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$, $L_0 = \text{const}$.

Подставляя эти соотношения в определение Y , имеем

$$Y^{1/2} = \frac{4\pi\sigma_0}{3k_B} \left(\frac{3m_1}{4\pi\rho_l} \right)^{3/2} \frac{1-T/T_c}{T \ln(SIK_1/n_n L_0) + \Delta E/k_B}$$

Таким образом, $\partial Y/\partial T|_S < 0$, что и требовалось доказать.

При больших изменениях I , наоборот, $\ln I \gg -\ln(SK_1/L_1(0|*)n_n)$. Тогда $Y \approx 1/(\ln I)^3$ и с ростом $\ln I$ логарифм скорости нуклеации падает.



Фиг. 3

Такая ситуация имеет место при $Y > 1$. Если же $Y < 1$, то $\alpha = 2$ и сохраняется линейная зависимость $\ln J$ от $\ln I$.

На фиг. 3 приведена интенсивность излучения I ($\text{Вт}/\text{м}^2$), необходимая для достижения постоянной скорости нуклеации, как функция концентрации n_1 (ppm) молекул CS_2 [9]. Как видно из фиг. 3, обнаружена линейная зависимость $\ln n_1 = \text{const} - \ln I$ при $T = \text{const}$, что следует и из (3.6). Прямая 1 на фиг. 3 соответствует значению пересыщения $S = 1,80$, прямая 2 — $S = 2,08$.

Линейная зависимость логарифма скорости конденсации от $\ln I$ (3.6), а также уменьшение ее наклона с ростом T и S качественно подтверждаются экспериментальными данными по фотонуклеации паров воды [4].

В заключение сформулируем выводы работы.

1. Предложенный метод сокращенного описания уравнений переноса для смеси газов кластеров и буферного газа позволяет расщепить полную систему уравнений Стефана — Максвелла на отдельные независимые уравнения, описывающие диффузию кластеров данного размера в нейтральном газе (в случае отсутствия нейтрального газа его роль исполняет газ мономеров).

2. С помощью этих уравнений удастся построить теорию процессов в термодиффузионной камере и выразить в явном виде скорость нуклеации в зоне максимального пересыщения через регистрируемый в эксперименте поток капель.

3. Развита теория позволяет объяснить зависимости, наблюдаемые в экспериментах по фотостимулированной конденсации, при выполнении ряда предположений о характере физических процессов в таких системах [20]. Попытки авторов добиться такого же согласия теории с экспериментом при других физических допущениях успеха не имели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cordier B., Papon P., Leblond J. Photonucleation in supersaturated CCl_4 vapor investigated in a diffusion chamber // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 6. P. 3353–3361.
2. Gertler A. W., Berg J. O., El-Sayed M. A. On the mechanism of photoinduced nucleation in a diffusion cloud chamber // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 57. № 3. P. 343–347.
3. Katz J. L., Wen F. C., McLaughlin T. et al. Nucleation on photoexcited molecules // Science. 1977. V. 196. № 4295. P. 1203–1205.
4. Wen F. G., McLaughlin T., Katz J. L. Photoinduced nucleation of water vapor // Science. 1978. V. 200. № 4343. P. 769–771.

5. *Cordier B., Papon P.* Photonucleation in a supersaturated vapor // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 59. № 1. P. 113–116.
6. *Chen C.-C., Katz J. L.* Condensation of supersaturated vapor. VII. The photoinduced nucleation of o-tolualdehyde and its underlying reaction mechanism // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 8. P. 5007–5013.
7. *Katz J. L., McLaughlin T., Wen F. C.* Condensation of a supersaturated vapor. V. Nucleating effects of ultraviolet-light on vapors containing very low concentrations of o-tolualdehyde // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. № 3. P. 1459–1474.
8. *Gertler A. W., Almeida B., El-Sayed M. A., Reiss H.* On the radical mechanism for photoinduced nucleation of alkane vapors // *Chem. Phys.* 1979. V. 42. № 3. P. 429–439.
9. *Wen F. C., McLaughlin T., Katz J. L.* Photoinduced nucleation of supersaturated vapors in the presence of carbon disulfide // *Phys. Rev. A.* 1982. V. A26. № 4. P. 2235–2242.
10. *Chen C.-C., Wen F. G., Katz J. L.* Condensation of a supersaturated vapor. VI. The diffusivity and the size of photonucleating clusters in vapors containing CS₂ // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 7. P. 3843–3856.
11. *Mirabel P., Clavelin J.* Application of nucleation to the study of the gas-phase photo-oxidation of sulfur-dioxide // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 12. P. 5767–5772.
12. *Mirabel P., Clavelin J.* Comments on the cloud chamber study of gas-phase photooxidation of sulfur-dioxide // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 4. P. 2048–2049.
13. *Бегеров И. М., Гайский Н. В., Бржазовский Ю. В. и др.* Взаимодействие излучения CO₂-лазера SF₆ в сверхзвуковой струе, расширяющейся в вакуум // *Письма в ЖТФ.* 1978. Т. 4. № 23. С. 1446–1449.
14. *Бегеров И. М., Бржазовский Ю. В., Востриков А. А. и др.* Исследование конденсации SF₆ в свободной струе в присутствии лазерного излучения // *Квант. электроника.* 1980. Т. 7. № 11. С. 2443–2452.
15. *Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г.* О роли неравновесности в кинетике конденсации // *Докл. АН СССР.* 1990. Т. 311. № 3. С. 509–571.
16. *Вильямс Ф. А.* Теория горения. М.: Наука, 1971. 615 с.
17. *Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г.* Расчет течений конденсирующегося пара на основе мономолекулярной модели конденсации // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1990. № 5. С. 138–148.
18. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
19. *Богданов А. В., Горбачев Ю. Е., Дубровский Г. В. и др.* Аналитическое исследование равновесных и квазистационарных решений квазихимической модели конденсации // *Хим. физика.* 1989. Т. 8. № 5. С. 677–686.
20. *Богданов А. В., Иткин А. Л., Колесниченко Е. Г.* О модели фотонуклеации в термодиффузионной камере // *Письма в ЖТФ.* 1990. Вып. 16. № 24. С. 43–46.

Ленинград
Москва

Поступила в редакцию
11.XII.1990