

УДК 532.529.5:536.423

© 1995 г. В. А. ВОЛКОВ, А. В. МУСЛАЕВ, У. Г. ПИРУМОВ,  
П. В. РОЗОВСКИЙ

## НЕРАВНОВЕСНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ МЕТАЛЛА В СМЕСИ С ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ ПРИ РАСШИРЕНИИ В СОПЛАХ УСТАНОВОК ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ КЛАСТЕРНЫХ ПУЧКОВ

Описана замкнутая математическая модель течений смеси гомогенно конденсирующегося пара и инертного газа. Последняя является дальнейшим развитием модели конденсации чистых паров металлов [1—4] и в отличие от нее позволяет учитывать влияние молекул инертного газа не только на термодинамику смеси, но и на детальную кинетику процессов образования и распада кластеров. Представлены результаты численных расчетов образования кластеров железа и серебра в экспериментальных установках.

1. Макрокинетическая модель процесса неравновесной гомогенной конденсации. Рассматривается процесс неравновесной гомогенной конденсации паров металла в смеси с инертным газом при расширении в сверхзвуковом сопле. Конденсирующиеся пары металла полагаются смесью совершенных газов, т. е. газа мономеров, газа димеров и газов прочих  $i$ -меров, где под  $i$ -мером понимается кластер, состоящий из  $i$  молекул или атомов.

Неравновесное состояние рассматриваемой смеси описывается давлением, температурой и концентрациями молекул инертного газа и всех  $i$ -меров. В качестве концентраций используются удельные концентрации  $\gamma_i$ , выраженные в молях

$$\gamma_i = n_i \left( m_A N^\circ n_A + m_1 N^\circ \sum_{j=1}^{\infty} j n_j \right)^{-1} \quad (1.1)$$

$$\gamma_A = n_A \left( m_A N^\circ n_A + m_1 N^\circ \sum_{j=1}^{\infty} j n_j \right)^{-1}$$

где  $n_i$  — количество  $i$ -меров в единице объема,  $n_A$  — количество молекул инертного газа в единице объема,  $N^\circ$  — число Авогадро,  $m_1$  — масса мономера,  $m_A$  — масса молекулы инертного газа.

Термодинамические свойства рассматриваемой смеси описываются в рамках модели совершенных газов удельным потенциалом Гиббса  $G$  вида

$$G(p, T, \nu) = \gamma_A G_A(p, T) + \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i G_i(p, T) + TS_\Sigma(\nu) \quad (1.2)$$

$$S_\Sigma(\nu) = R \left( \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i \ln x_i + \gamma_A \ln x_A \right)$$

$$x_i = \gamma_i m_\Sigma, \quad x_A = \gamma_A m_\Sigma, \quad m_\Sigma = \left( \gamma_A + \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i \right)^{-1}$$

Здесь  $p$  — давление смеси,  $T$  — температура,  $\nu$  — вектор концентраций  $\gamma_i$ ,  $x_j$  — мольные доли ( $j = A, 1, 2, \dots$ ),  $S_\Sigma$  — энтропия смешения,  $m_\Sigma$  — средняя молярная масса смеси,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Молярные потенциалы Гиббса  $i$ -меров  $G_i(p, T)$  ( $i=1, 2, 3 \dots$ ) и инертных молекул  $G_A(p, T)$  определяются по формулам

$$G_j(p, T) = RT \ln(p/p^\circ) + G_j^\circ(T), \quad j = A, 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

где  $p^\circ$  — стандартное давление ( $p^\circ = 101325$  Па),  $G_j^\circ(T)$  — стандартные молярные потенциалы Гиббса, заданные в стандартной системе начал отсчета термодинамических величин [5]. Последние выражаются через так называемые приведенные стандартные потенциалы  $\Phi_j^\circ(T)$  [5]

$$G_j^\circ(T) = H_j^\circ(0) - T\Phi_j^\circ(T) \quad (1.4)$$

где  $H_j^\circ(0)$  — стандартная термодинамическая энтальпия  $H_j^\circ(T)$ , вычисленная при абсолютном нуле.

При наличии спектральных данных, относящихся к рассматриваемым молекулам и кластерам,  $\Phi_j^\circ(T)$  можно в принципе вычислять по формулам статистической физики [5]. Однако непосредственное вычисление соответствующих статусумм для конкретных веществ является достаточно сложной задачей. В настоящей работе используются предложенные в [5] полиномы, которые аппроксимируют приведенные стандартные потенциалы многих газообразных и конденсированных веществ, а также некоторых кластеров в диапазоне температур  $500 < T < 6000$  К.

Вычисление статусумм для молекул многих веществ, а также всех кластеров большинства веществ даже в принципе невозможно из-за отсутствия необходимых спектральных данных [5]. Приведенные потенциалы  $\Phi_j^\circ(T)$  для соответствующих молекул и кластеров, очевидно, также отсутствуют. В этих случаях можно воспользоваться другими приведенными потенциалами  $\Phi_j''(T)$ , которые связаны с  $G_j^\circ(T)$  соотношением

$$G_j^\circ(T) = H_j^\circ(T^\circ) - T\Phi_j''(T) \quad (1.5)$$

где  $T^\circ$  — стандартная температура ( $T^\circ = 298,15$  К). Потенциалы  $\Phi_j''(T)$  выражаются через изобарную теплоемкость  $c_{p_j}^\circ(T)$  и стандартную энтропию образования  $S_j^\circ(T^\circ)$

$$\Phi_j''(T) = -S_j^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right) c_{p_j}^\circ(\theta) d\theta \quad (1.6)$$

Как видно из этой формулы, для восстановления зависимости приведенных потенциалов  $\Phi_j''$  от температуры не требуется вычисления статусумм и достаточно наличия соответствующих данных по теплоемкости. По этой причине аппроксимирующие полиномы для  $\Phi_j''(T)$  построены для более широкого набора веществ и именно они приводятся в большинстве справочников [6, 7]. Отметим, что в тех случаях, когда термодинамические данные берутся из разных справочников, необходимо тщательно отслеживать, чтобы они были заданы в одной и той же системе начал отсчета термодинамических величин. В противном случае будут искажены тепловые эффекты конденсации и константы фазового равновесия.

В данной работе рассматривается конденсация паров железа и серебра. К сожалению какие-либо термодинамические данные, фигурирующие в формулах (1.4)—(1.6) и относящиеся к кластерам соответствующих веществ, отсутствуют в справочниках. Поэтому термодинамические свойства этих кластеров аппроксимировались в рамках жидкокапельной модели, в ее стандартной форме. В частности, для того чтобы записать  $G_i^\circ(T)$  для кластеров, т. е. при  $i=2, 3, \dots$  в стандартной системе начал отсчета, использовались выражения

$$G_i^\circ(T) = iG_1^\circ(T) + \Delta G_i^\circ(T) \quad (1.7)$$

где  $\Delta G_i^\circ(T)$  — работа образования кластеров из мономеров при температуре  $T$ . Последняя в рамках стандартной жидкокапельной модели записывается без учета вклада поступательного и вращательного движения кластера как целого в виде

$$\Delta G_i^\circ(T) = i(G_L^\circ(T) - G_1^\circ(T)) + B_i(T) i^{2/3} \quad (1.8)$$

$$B_i(T) = \sigma_i(T) \cdot (36\pi)^{1/3} N^\circ (m_i/\rho_L(T))^{2/3}, \quad i = 2, 3, \dots$$

где  $G_L^\circ(T)$  — стандартный молярный потенциал жидкой фазы,  $\sigma_i(T)$  — поверхностное натяжение  $i$ -мера,  $\rho_L(T)$  — плотность жидкости. Причем  $G_L^\circ(T)$ ,  $G_1^\circ(T)$ ,  $G_A^\circ(T)$  во всех последующих расчетах рассчитывались по формулам (1.4), (1.5), а энтальпии образования и приведенные потенциалы брались из справочников, в которых используется одна и та же система начал отсчета термодинамических величин.

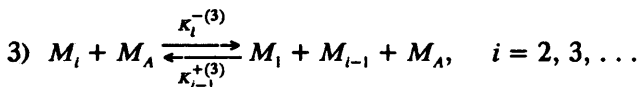
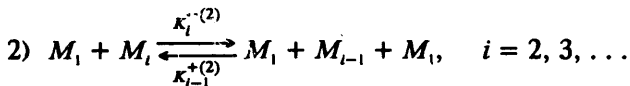
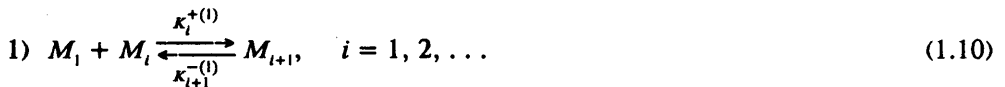
По известному потенциалу Гиббса смеси  $G(p, T, \gamma)$  легко определяются все остальные термодинамические параметры: энтальпия, плотность и энтропия смеси

$$h = G - T \frac{\partial G}{\partial T}, \quad \rho = \left[ \frac{\partial G}{\partial p} \right]^{-1}, \quad S = - \frac{\partial G}{\partial T} \quad (1.9)$$

В рамках допущений, принятых в данной работе, конденсация рассматривается как процесс, в ходе которого удельная концентрация мономеров уменьшается и, следовательно, суммарная массовая доля всех кластеров увеличивается. Данный процесс сопровождается выделением тепла фазового перехода. Выражение для скорости удельного тепловыделения имеет вид

$$\dot{q} = \sum_{i=1}^{\infty} \dot{\gamma}_i H_i^\circ(T), \quad H_i^\circ(T) = G_i^\circ(T) - T \frac{\partial G_i^\circ(T)}{\partial T}$$

Скорость процесса конденсации описывается следующей кинетической моделью. Предполагается, что концентрация мономеров много больше, чем димеров, тримеров и т. д. При выполнении данного условия в кинетическом механизме, определяющем ход всего процесса конденсации, преобладают реакции следующего вида:



где  $M_1$ ,  $M_i$  и  $M_A$  — символическое обозначение мономера,  $i$ -мера и молекулы инертного газа,  $K_i^{+(r)}$ ,  $K_i^{-(r)}$  ( $r = 1, 2, 3$ ) — константы скоростей соответствующих реакций. Маркеры плюс и минус соответствуют актам присоединения и отрыва мономера.

В соответствии с кинетическим механизмом (1.10) изменение концентраций  $\gamma_i$  во времени описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = I_{i-1} - I_i, \quad i = 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

и уравнением материального баланса

$$\sum_{i=1}^{\infty} i\gamma_i = \text{const} = \gamma_0 \quad (1.12)$$

Выражения для удельных потоков  $I_i$  получены следующим образом. Для скоростей всех реакций (1.10) использовался закон действующих масс. Константы скоростей каждой пары прямых и обратных реакций (1.10) связывались соотношением

$$K_{i+1}^{-}(T) = K_i^{+}(T) \left( \frac{p^{\circ}}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta G_{i+1}^{\circ}(T) - \Delta G_i^{\circ}(T)}{RT} \right) \quad (1.13)$$

которое гарантирует положительность вклада каждой пары взаимно обратимых реакций вида (1.10) в производство энтропии, обусловленное протеканием конденсации. Использование соотношений (1.13) снижает степень произвола в задании констант реакций (1.10): из каждой пары констант только одну можно задавать произвольно.

Экспериментальные и справочные данные о кинетических свойствах кластеров отсутствуют. В связи с этим в данной работе константы скоростей бинарных реакций  $K_i^{+(1)}$ ,  $K_i^{-(2)}$ ,  $K_i^{-(3)}$  полагались пропорциональными с коэффициентами  $\alpha_i^{(r)}$  ( $r=1, 2, 3$ ) константам газокинетических бинарных столкновений того же типа, рассчитанным в приближении потенциала жестких сфер и с использованием максвелловских функций распределения по скоростям. Радиус соответствующей сферы для молекул инертного газа полагался равным аналогичному параметру их потенциала Леннарда — Джонса, а для мономеров и кластеров определялся как радиус эквивалентного шара той же массы и с плотностью вещества  $\rho_L(T)$ .

Окончательные выражения для удельных потоков  $I_i$  имеют вид

$$I_i = v_{\Sigma} \varepsilon_i \left( \frac{\gamma_i}{\varepsilon_i} - \frac{\gamma_{i+1}}{\varepsilon_{i+1}} \right) \quad (1.14)$$

$$\varepsilon_i = \exp \left( i \ln x_i - \left[ \frac{G_i(p, T) - iG_1(p, T)}{RT} \right] \right) \quad (1.15)$$

$$v_{\Sigma} = \sum_{i=1}^3 v_i^{(r)}$$

Здесь  $v_i^{(r)}$  — частоты присоединения мономеров к  $i$ -меру в соответствующих реакциях. Выражения для них имеют вид

$$v_i^{(1)} = 4\pi\rho\gamma_1 \left( \frac{3m_1}{4\pi\rho_L} \right)^{23} i^{23} (1 + i^{-13})^2 \alpha_i^{(1)} (1 + \delta_{ii})^{-1} \left( \frac{N^{\circ}RT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} (1 + i^{-1})^{1/2} \quad (1.16)$$

$$v_i^{(2)} = 4\pi\rho^2\gamma_1^2 \left( \frac{3m_1}{4\pi\rho_L} \right)^{23} (i+1)^{23} (1 + (i+1)^{-13})^2 \times$$

$$\times \alpha_i^{(2)} \left( \frac{N^{\circ}RT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} (1 + (i+1)^{-1})^{1/2} \frac{Q_i RT}{p^{\circ}}$$

$$v_i^{(3)} = 4\pi\rho^2\gamma_1\gamma_A \left[ \left( \frac{3m_1(i+1)}{4\pi\rho_L} \right)^{13} + r_A \right]^2 \times$$

$$\times \left( \frac{N^{\circ}RT}{2\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_1(i+1)} \right)^{1/2} \alpha_i^{(3)} \frac{Q_i RT}{p^{\circ}}$$

$$Q_i = \exp \left[ \frac{\Delta G_i^{\circ}(T) - \Delta G_{i+1}^{\circ}(T)}{RT} \right], \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

где  $\Delta G_i^\circ(T) \equiv 0$  по определению,  $\delta_{ii}$  — символ Кронеккера,  $r_A$  — радиус молекулы инертного газа.

Вопрос о выборе коэффициентов  $\alpha_i^{(r)}$  остается открытым. В большинстве работ по конденсации, в том числе в присутствии инертного газа, реакциями 2) и 3) в механизме (1.10) обычно пренебрегают и дополнительно полагают  $\alpha_i^{(1)} = 1$ . Соответствующая модель является частным случаем описанной выше при  $\alpha_i^{(1)} = 1$ ,  $\alpha_i^{(2)} = 0$ ,  $\alpha_i^{(3)} = 0$ .

Система кинетических уравнений, аналогичных (1.11), обычно использовалась для описания только процесса образования докритических кластеров, т. е. стадии нуклеации. При этом эволюция функции распределения сверхкритических зародышей описывалась другим кинетическим уравнением [8]. В данной работе используется единое описание всего процесса конденсации, основанное на результатах теоретического исследования свойств систем уравнений вида (1.11) — (1.12) [1].

Уравнения вида (1.11) — (1.16) с термодинамическим замыканием вида (1.2) — (1.9) являются частным случаем уравнений, рассмотренных в [1]. В случае бесконечной размерности решение соответствующей системы при фиксированных давлении и температуре всегда стремится при  $t \rightarrow \infty$  к некоторому стационарному решению. Конкретный вид стационарной функции распределения зависит от положения соответствующей точки на  $(p, T)$ -плоскости относительно кривой равновесия. Уравнение последней в случае термодинамического замыкания (1.2), (1.3) имеет вид

$$p^{eq}(T) = p^\circ \sum_{i=1}^{\infty} \left( 1 + i \frac{\gamma_A}{\gamma_0} \right) E_i, \quad E_i = \exp \left( - \frac{G_i^\circ(T) - iG_L^\circ(T)}{RT} \right) \quad (1.17)$$

Множество точек  $(p, T)$ -плоскости, в которых выполняется условие  $p < p^{eq}(T)$ , соответствует равновесным состояниям перегретого (ненасыщенного) пара. Соответствующая равновесная стационарная функция распределения имеет вид

$$\gamma_i^{eq} = \gamma_0 E_i \exp(iz) \left( \sum_{i=1}^{\infty} i E_i \exp(iz) \right)^{-1} \quad (1.18)$$

где  $z < 0$  и является единственным корнем уравнения

$$p = p^\circ \sum_{i=1}^{\infty} \left( 1 + i \frac{\gamma_A}{\gamma_0} \right) E_i \exp(iz)$$

Множество точек  $(p, T)$ -плоскости, в которых выполняется условие  $p \geq p^{eq}(T)$ , соответствует равновесным состояниям насыщенного пара, находящегося в равновесии с образовавшейся жидкой макрофазой. Появление последней объясняется в строгой теории [1, 9] тем, что в этой области точное решение системы (1.11), (1.12) обладает следующим асимптотическим свойством:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \gamma_i(t) = \gamma_i^{eq} \sum_{i=1}^{\infty} i \gamma_i^{eq} = \gamma_0 - \gamma_\infty$$

причем в каждый момент времени концентрации  $\gamma_i(t)$  строго удовлетворяют уравнению материального баланса (1.11). Величина  $\gamma_\infty$  имеет следующий физический смысл: это выраженное в молях количество молекул, входящих в жидкую макрофазу. Выражения для  $\gamma_\infty$  и  $\gamma_i^{eq}$  имеют вид [1]

$$\gamma_\infty = \gamma_0 - \gamma_A \sum_{i=1}^{\infty} i E_i \left( \frac{p}{p^\circ} - \sum_{i=1}^{\infty} E_i \right)^{-1}, \quad \gamma_i^{eq} = (\gamma_0 - \gamma_\infty) E_i \left( \sum_{i=1}^{\infty} i E_i \right)^{-1} \quad (1.19)$$

Стационарные функции распределения  $\gamma_i^s$  (1.12), (1.19) являются устойчивыми точками равновесия системы (1.11)—(1.16). Их устойчивость следует из того, что в системах вида (1.11)—(1.16) с термодинамическим замыканием (1.2)—(1.9) заведомо гарантируется возрастание энтропии в ходе неравновесной конденсации. Таким образом, в случае бесконечной размерности указанные системы позволяют описывать весь процесс гомогенной конденсации целиком, включая обе его стадии, т. е. нуклеацию и рост сверхкритических зародышей.

Использование уравнений вида (1.11), (1.12) бесконечной размерности в практических вычислениях невозможно. Поэтому в ряде работ [2, 10] используются системы конечной размерности  $N$ , полученные из системы (1.11), (1.12) путем ее усечения. При этом в системе (1.11) отбрасываются уравнения для  $\gamma_i$  с  $i > N$ , а в сумме (1.12) — соответствующие слагаемые, и дополнительно предполагается, что  $I_N = 0$ . Однако усечение, как показано в [2], иногда приводит к некоторым аномалиям в поведении функции распределения. Альтернативным подходом является использование аппроксимации системы (1.11), (1.12) подходящей конечномерной системой аналогичного вида с эффективными значениями ее коэффициентов [1, 3]. Последние находятся с помощью некоторого преобразования  $i = \varphi(j)$ , переводящего бесконечный интервал  $i = 1, 2, \dots$  в конечный  $j = 1, 2, \dots, J - 1, J$ .

Соответствующая аппроксимирующая система имеет вид

$$\sum_{j=1}^J \varphi_j \varphi_j' \gamma_j = \gamma_0 = \text{const} \quad (1.20)$$

$$\frac{d\gamma_j}{dt} = \frac{I_{j-1}' - I_j'}{\varphi_j'}, \quad j = 2, 3, \dots, J$$

$$I_j' = v_{\Sigma} \varepsilon_j \left( \frac{\gamma_j}{\varepsilon_j} - \frac{\gamma_{j+1}}{\varepsilon_{j+1}} \right) \varphi_j'^{-1}, \quad \varphi_j' = \frac{d\varphi(j)}{dj}$$

где  $J$  — размерность аппроксимирующей системы. При использовании аппроксимирующей системы (1.20) термодинамические параметры смеси находятся по формулам (1.9), в которых предполагается, что бесконечные суммы в формулах (1.2) аппроксимируются следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i A_i \cong \sum_{j=1}^J \varphi_j' \gamma_j A_j$$

Все параметры, зависящие от индекса  $j$ , вычисляются по соответствующим формулам при  $i = \varphi(j)$ .

Строгое теоретическое обоснование аппроксимации (1.20) отсутствует. Это обстоятельство делает актуальным вопрос о выборе такого отображения  $\varphi$ , которое даже при небольших значениях  $J = 200$ — $300$  позволяло бы описывать эволюцию функции распределения как докритических кластеров, так и достаточно больших сверхкритических и тем самым моделировать процесс неравновесной гомогенной конденсации с приемлемой точностью. Как показали результаты методических расчетов, в качестве функции  $\varphi(j)$  можно использовать зависимость

$$\varphi(j) = j + \psi(j)$$

где функция  $\psi(j)$  удовлетворяет условиям:  $\psi(1) = 0$ ,  $\psi(j) < \varepsilon$  при  $j \leq j_0$ ,  $\varepsilon$  — наперед заданное малое число и  $\lim_{j \rightarrow J} \psi(j) = \infty$ . Очевидно, что  $j_0 < J$  — верхняя

граница интервала, в котором преобразование  $i = \varphi(j)$  является почти тождественным (обычно  $j_0 = 30$ — $100$ ). Конкретный вид функции  $\psi$  может зависеть от параметров решаемой задачи.

Система (1.20) и соотношения (1.2)—(1.9), (1.15), (1.16) образуют замкнутую и термодинамически самосогласованную макрокинетическую модель гомогенной конденсации. Характерной особенностью указанной системы является ее сильная «жесткость». Поэтому при численном моделировании конденсации дифференциальные уравнения в (1.20) аппроксимировались конечно-разностными по неявной двухточечной схеме. По отношению к концентрациям кластеров ( $j > 1$ ) соответствующая система неявных конечно-разностных уравнений, за исключением первого уравнения (1.20), является линейной и трехдиагональной. В то же время коэффициенты этой системы существенно нелинейны по концентрациям мономеров, давлению и температуре. Как правило, при моделировании практических задач одновременно с концентрациями мономеров и кластеров требуется находить давление и температуру. Для этой цели использовался специально организованный итерационный процесс по нелинейностям, в рамках которого на каждой итерации концентрации мономеров и кластеров находились с помощью специальной модификации метода прогонки.

Используемая модель конденсирующегося газа допускает существование равновесной функции распределения кластеров по размерам в области как стабильных, так и метастабильных состояний пара. В области стабильных состояний пара концентрации кластеров, как правило, исчезающе малы и их вклад в термодинамические функции также мал.

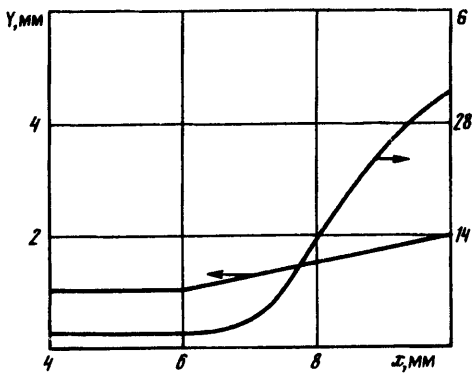
Для проверки свойств аппроксимирующей системы конечной размерности проведена серия расчетов, в которых температура и давление смеси в начальный момент времени соответствовали некоторой точке в области стабильных состояний пара, а начальная функция распределения кластеров по размерам задавалась в виде

$$\gamma_j = \gamma_0, \quad \gamma_j = 0, \quad j = 2, \dots, J$$

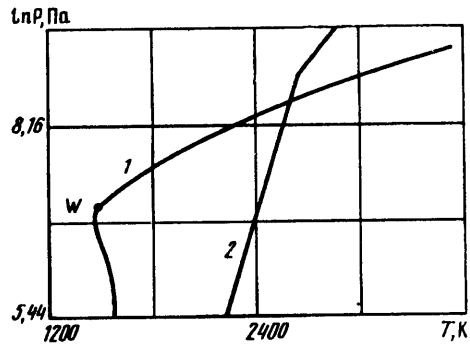
Предполагалось, что температура и давление не изменяются, и рассчитывалась только эволюция функции распределения. В результате оказалось, что за время порядка  $(v_{21})^{-1}$  функция распределения практически полностью релаксирует к равновесной при соответствующих температуре и давлении, которая имеет вид (1.18).

В другой серии расчетов задавалась зависимость температуры от времени, а для определения давления использовалось условие адиабатичности. Во всех вариантах оказалось, что до тех пор, пока текущие температура и давление оставались в области стабильных состояний пара, функция распределения хотя и изменялась, но оставалась равновесной при соответствующих значениях температуры и давления, т. е. ее эволюция хорошо описывалась последовательностью равновесных состояний. Аналогичное поведение функции распределения в области стабильных состояний пара наблюдалось и в других вариантах расчета, если темпы охлаждения оставались меньшими  $10^9$  град/с. При этом из условия адиабатичности всегда следовало выполнение с большой степенью точности условия изоэнтропичности несмотря на то, что эволюция функции распределения описывалась кинетическими уравнениями. Следует отметить также, что тепловые эффекты соответствующей релаксации функции распределения в области стабильных состояний пара оказались пренебрежимо малыми.

**2. Модель течения смеси конденсирующегося пара и инертного газа в сопле.** В общем случае течения в соплах генераторов кластерных пучков являются, как правило, вязкими и теплопроводными. В частности, для большинства установок число Рейнольдса, рассчитанное по параметрам в минимальном сечении и его диаметру, лежит в диапазоне  $10^2 < Re < 10^4$ . При числах  $Re$ , близких к верхнему пределу этого диапазона, как показано в [11], в течении можно выделить тонкие тепловой и динамический пограничные слои и невязкое адиабатическое ядро. Параметры течения в последнем можно рассчитать в «нулевом» приближении без учета трения и теплообмена на стенках сопла. В следующем приближении их можно учесть в рамках модели квазиодномерного течения, дополненной моделью трения и теплообмена в ламинарном сжимаемом пограничном слое. Однако, как показали отдельные расчеты с использованием максимальных оценок для коэффициентов трения и теплообмена, их влиянием на протекание конденсации в ядре потока в соплах генераторов кластерных пучков часто можно



Фиг. 1



Фиг. 2

пренебречь. В этом случае систему уравнений, описывающих одномерное течение, можно привести к виду

$$\rho u F = \Psi_0, \quad h + 0,5u^2 = H_0, \quad dh = \rho^{-1} dp \quad (2.1)$$

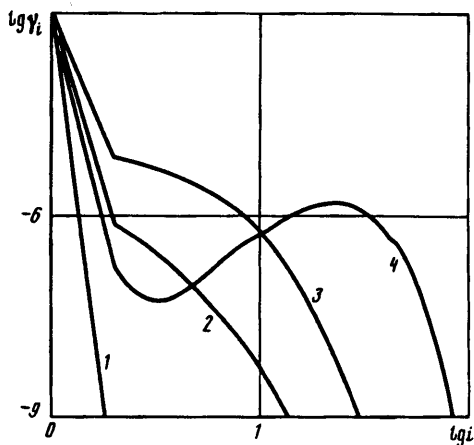
где  $\Psi_0$  — расход смеси через сопло,  $H_0$  — полная энтальпия смеси,  $u$  — скорость смеси,  $F$  — площадь поперечного сечения сопла. Система (2.1), дополненная уравнениями кинетики конденсации (1.13)—(1.16), (1.20) и уравнениями состояния (1.2)—(1.9), образуют замкнутую модель одномерного течения конденсирующейся смеси.

При расчете течения в реальном сопле зависимость  $F(x)$  задана, т. е. требуется решать так называемую прямую задачу [8, 12]. Однако в случае неравновесных течений с переходом через скорость звука при решении прямой задачи возникают известные трудности. Для того чтобы их обойти, использовался приближенный метод решения прямой задачи с помощью обратной [8, 12]. В рамках этого метода по известным параметрам в начальном сечении определялось отношение теплоемкостей  $\kappa_0$ . Затем с помощью стандартных газодинамических функций для совершенного газа с  $\kappa = \text{const} = \kappa_0$  по заданной зависимости  $F(x)$  определялось распределение плотности смеси вдоль оси сопла  $\rho = \rho^*(x)$ , которое использовалось в качестве исходного для обратной задачи. В рамках последней, система уравнений кинетики конденсации (1.2)—(1.9), (1.13)—(1.16), (1.20) решалась совместно с двумя последними уравнениями системы (2.1), а ее первое уравнение использовалось для определения площади искаженного контура  $F^*(x)$ . Точность решения исходной задачи контролировалась путем сравнения  $F(x)$  и  $F^*(x)$ . Во всех рассмотренных ниже примерах максимальное отличие не превышало 0,1%.

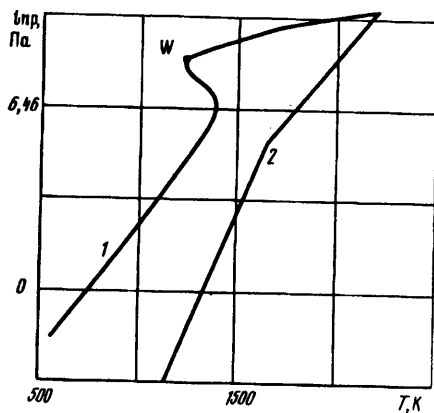
3. Неравновесная конденсация паров железа в смеси с аргоном. Вопросы моделирования конденсации паров железа, протекающей при постоянной температуре, рассматривались ранее в [10, 13, 14]. В этих работах решались только кинетические уравнения, а температура полагалась неизменной. Так как при расширении в сопле генератора кластерного пучка давление и температура смеси изменяются в широких пределах, то при моделировании соответствующего процесса необходимо одновременно решать и уравнения газодинамики, и уравнения кинетики конденсации. Ниже приводятся результаты таких расчетов.

Рассматривалось течение смеси Fe/Ar в сопле экспериментальной установки [15]. Сопло имело коническую сужающуюся часть длиной 4 мм с углом полураствора  $60^\circ$ . Профиль остальной части сопла  $Y(x)$  приведен на фиг. 1. Исходные параметры смеси: температура торможения  $T_0 = 3500$  К, давление торможения  $P_0 = 1$  атм, соотношение паров железа и аргона  $\gamma_0/\gamma_A = 1/9$ . При соответствующих параметрах пары железа находятся в перегретом состоянии. В области перегретых состояний функция распределения эволюционирует практически равномерно. Поэтому течение до некоторого начального сечения в





Фиг. 3



Фиг. 4

сопле можно полагать изобарическим, а температуру и давление в этом сечении находить из условия изобаричности. Соответственно функция распределения в начальном сечении полагалась равновесной и рассчитывалась по найденным значениям  $p$  и  $T$  по формуле (1.18). Начиная с этого сечения уравнения кинетики конденсации решались совместно с уравнениями газовой динамики.

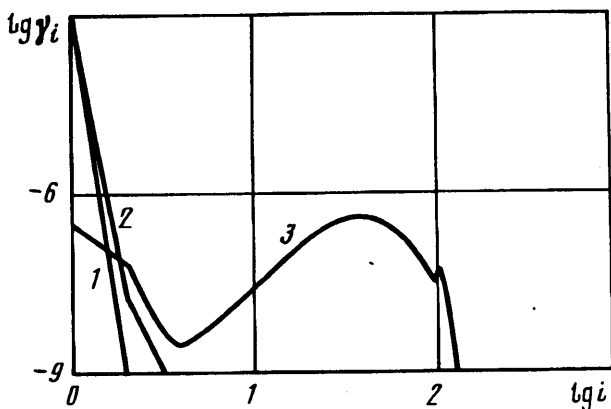
Фигура 1 иллюстрирует изменение по длине сопла среднего размера кластеров  $G$  (под размером кластера понимается число атомов, входящих в него), определяемого по формуле

$$G = \sum_{i=2}^{\infty} i \gamma_i / \sum_{i=2}^{\infty} \gamma_i$$

Видно, что быстрое увеличение среднего размера кластеров начинается в сверхзвуковой части сопла. На выходе из сопла средний размер кластера равен 30,2 (0,2 нм), что соответствует оценкам [15].

На фиг. 2 изображена траектория точки на  $p - T$ -плоскости, отвечающей текущему состоянию смеси в ходе конденсации — кривая 1, и кривая равновесия — кривая 2. Соответствующая траектория до ее пересечения с кривой равновесия практически совпадает с изобарой. После пересечения начинается стадия «скрытой» конденсации, в ходе которой концентрации мономеров и кластеров малых размеров практически не изменяются, однако происходит перестройка функции распределения больших кластеров. При этом давление и температура продолжают изменяться практически по изобаре газа мономеров, что соответствует течению неконденсирующегося газа. Затем начинается качественная перестройка всей функции распределения, которая сопровождается выделением тепла конденсации, что в итоге приводит к уменьшению пересыщения в системе. Вследствие этого поведение давления и температуры тоже качественно изменяется и соответствующая траектория начинает постепенно приближаться к кривой равновесия.

На фиг. 3 приведены графики функции распределения кластеров по размерам в различных точках по длине сопла. Как уже упоминалось выше, функция распределения кластеров по размерам во входном сечении сопла (кривая 1) задавалась равновесной. Кривые 2 и 3 соответствуют функции распределения до точки Вильсона (точка  $W$  на фиг. 2), 4 — после нее. В целом фиг. 3 иллюстрирует характерную перестройку функции распределения, в результате которой она перестает быть монотонной и на ее графике появляется максимум.



Фиг. 5

4. Неравновесная конденсация паров серебра в смеси с аргоном. В исследованиях по образованию металлических кластеров в высокоскоростных газовых потоках одним из наиболее часто используемых рабочих тел являются пары серебра [16—24]. Расчетно-теоретических работ, посвященных исследованию процессов конденсации паров серебра в соплах, существенно меньше, чем экспериментальных. В отдельных попытках предсказания параметров потока конденсирующегося газа с использованием стационарной скорости нуклеации [25] не удалось получить соответствия с экспериментальными данными.

В данной работе рассматривается процесс неравновесной конденсации паров серебра в присутствии инертного газа (аргона) при расширении в сопле установки [17, 18]. Эта установка имела испарительный тигель с каверной, на дне которой находилось расплавленное серебро. Насыщенные пары серебра смешивались с аргоном и истекали через коническое сопло с углом полураствора до  $17^\circ$ .

Параметры течения на участке от тигля до входа в сопло соответствуют области метастабильных состояний и, следовательно, эволюция функции распределения на этом участке может приводить к тому, что она перестает быть равновесной. В связи с этим возникает проблема корректной постановки начальных условий на входе в сопло. В данной работе давление и температура в начальном сечении находились из условия изоэнтропичности для газа мономеров, т. е. предполагалось, что соответствующими вкладками кластеров на этом участке течения можно пренебречь. Начальная функция распределения кластеров полагалась равновесной и соответствующей той, которая реализуется в насыщенном паре (1.19) при температуре тигля. Корректность используемых начальных условий проверялась следующим образом. В качестве начальных выбирались сечения, расположенные все ближе и ближе к тиглю, до тех пор, пока все результаты расчетов не переставали зависеть от положения начального сечения.

В данной серии расчетов пренебрегалось зависимостью поверхностного натяжения  $i$ -мера  $\sigma_i(T)$  от номера  $i$  и принималось, что  $\sigma_i(T) \equiv \sigma_\infty(T)$ , где  $\sigma_\infty(T)$  — поверхностное натяжение для плоской поверхности.

Величины  $\sigma_\infty(T)$ ,  $\rho_L(T)$ ,  $\rho_\infty(T)$  для серебра определялись по справочникам [6, 7, 26].

Рассматривалась смесь Ag/Ar в соотношении 1/9, температура торможения которой  $T_0 = 2200$  К. Диаметр критического сечения сопла 0,35 мм, углы полураствора дозвуковой и сверхзвуковой частей сопла  $40$  и  $5^\circ$  соответственно [17, 18].

На фиг. 4 изображена траектория процесса на  $p - T$ -плоскости для смеси паров серебра с аргоном. Видно, что изменение параметров в этом случае имеет тот же характер, что и в случае паров железа в предыдущих расчетах.

На фиг. 5 приведены графики функции распределения кластеров по размерам в различных точках по длине сопла. Здесь использованы те же обозначения, что и на фиг. 2.

В выходном сечении сопла средний размер кластеров  $G = 51,4$ , что качественно соответствует экспериментально полученному значению  $G = 90$  [18]. Рассогласование между экспериментальными и расчетными данными может быть объяснено ненадежностью данных по константам скоростей реакций присоединения и отрыва и использованием жидкокапельной модели при вычислении работ образования малых кластеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В. А., Муслиев А. Р., Пирумов У. Г., Розовский П. В. Неравновесная конденсация и кристаллизация в высокоскоростных потоках газа//Тр. 9-й Всесоюз. конф. по динамике разрежен. газов. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1988. Т. 2. С. 90—103.
2. Волков В. А., Муслиев А. В., Розовский П. В. Численное моделирование неравновесной конденсации паров металла в сверхзвуковом сопле//Математическое моделирование. 1990. Т. 2. № 11. С. 56—63.
3. Волков В. А., Иванов А. М., Муслиев А. В., Пирумов У. Г., Розовский П. В. Численное моделирование неравновесных гомогенных фазовых переходов//Тр. 10-й Всесоюз. конф. по динамике разрежен. газов. М.: МЭИ, 1991. Т. 3. С. 99—110.
4. Pirumov U. G., Volkov V. A., Ivanov A. M. et al. Numerical simulation of flows with nonequilibrium phase transitions//Rare Gas Dynam. Proc. 17th RGD Simp. VCH. 1991. P. 1227—1231.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник/Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ АН СССР, 1981.
6. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В. и др. Свойства неорганических соединений: Справочник//Л.: Химия. 1983. 389 с.
7. Глазов В. М., Лазарев В. Б., Жаров В. В. Фазовые диаграммы простых веществ. М.: Наука, 1980. 272 с.
8. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. М.: Машиностроение, 1974. 212 с.
9. Ball J. M., Carr J., Penrose O. The Becker-Doring cluster equations: Basic properties and asymptotic behaviour of solutions//Commun. Math. Phys. 1986. V. 104. P. 657—692.
10. Bauer S. H., Frurip D. J. Homogeneous nucleation in metal vapors. 5. A self-consistent kinetic model//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 10. P. 1015—1024.
11. Евсеев Г. А. Экспериментальное исследование течения разреженного газа//Изв. АН СССР. Механика. 1965. № 3. С. 165—172.
12. Пирумов У. Г., Росляков Г. С. Течения газа в соплах//М.: Изд-во МГУ, 1978. 351 с.
13. Крестинин А. В., Смирнов В. Н., Заслонко И. С. Кинетическая модель разложения  $Fe(CO)_5$  и конденсация железа за ударной волной//Хим. физика. 1990. Т. 9. № 3. С. 418—425.
14. Jensen D. E. Condensation modelling for highly supersaturated vapours: Application to iron//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1980. V. 76. № 11. P. 1494—1515.
15. Липанов А. М., Бесогонов А. П. Плазмогазодинамическая установка для получения и сбора кластеров//Кластерные материалы: Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. Ижевск, 1991. С. 44—45.
16. Yamada I., Usui H., Takagi T. The formation and kinetics of ionized cluster beams//J. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1986. V. 3. № 2/3. P. 137—142.
17. Hagena O. F. Silver clusters from nozzle expansions//J. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1990. V. 17. № 3. P. 157—158.
18. Hagena O. F. Formation of silver clusters in nozzle expansions//J. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters. 1991. V. 20. № 1—4. P. 425—428.
19. Kuiper A. E. T., Thomas G. E., Schouten W. J. Ion cluster beam deposition of silver and germanium on silicon//J. Crystal Growth. 1981. V. 51. P. 17—40.
20. De Boer B. G., Stein G. D. Production and electron diffraction studies of silver metal clusters in the gas phase//Surface Sci. 1981. V. 106. P. 84—94.

21. *Nuth J. A., Donnelly K. A., Donn B., Lilleht L. U.* Experimental studies of the vapor phase nucleation of refractory compounds. III. The condensation of silver//*J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. № 2. P. 1116—1121.
22. *Bowles R. S., Park S. B., Otsuka N., Andres R. P.* Generation of supported metal clusters of controlled size//*J. Mol. Catalyses.* 1983. V. 20. № 3. P. 279—287.
23. *Yamada I., Takaoka T., Inokawa H. et al.* Vaporized-metal cluster formation and effect of kinetic energy of ionized clusters on film formation//*Thin Solid Films.* 1982. V. 92. № 1/2. P. 137—146.
24. *Yamada I., Takagi T.* Vaporized-metal cluster formation and ionized-cluster beam deposition and epitaxy//*Thin Solid Films.* 1981. V. 80. № 3. P. 105—115.
25. *Yamada I., Usui H., Takagi T.* Formation mechanism of large clusters from vaporized solid material//*J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. № 10. P. 2463—2468.
26. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы): Справочник//*М.: Металлургия, 1981. 208 с.*

Москва

Поступила в редакцию  
18.III.1994