

УДК 544.344.015.2+544.77+544.015

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА СУРЬМЫ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ КРИТИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША

© 2019 г. О. В. Боровкова^{1,2, *}, С. В. Восель^{1,2}, А. М. Бакланов¹, А. А. Онищук^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: Borovkova.O@gmail.com

Поступила в редакцию 15.01.2019 г.

После доработки 03.03.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Исследована гомогенная нуклеация пересыщенного пара сурьмы в ламинарной проточной камере с использованием просвечивающей электронной микроскопии, диффузионного спектрометра аэрозолей, метода отсечки пересыщения, лазерного светорассеяния и других методов. Для определения поверхностного натяжения критического зародыша σ_s и радиуса его поверхности натяжения R_s проведено численное моделирование протекающих в камере процессов с использованием экспериментально измеренного поля температуры. Результаты расчета хорошо согласуются с измеренным профилем осадка на стенках камеры, средним размером и концентрацией образовавшихся агрегатов, средним размером первичных частиц и их количеством в агрегате. Рассчитаны эквивалентный объем области интенсивной нуклеации $V_{eq} = 0.87 \text{ см}^3$, средняя скорость нуклеации ($I = 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$), пересыщение ($S_4 = 3.2 \times 10^6$) и температура ($T = 421 \text{ К}$) в этой области, радиус ($R_s = 0.63 \text{ нм}$) и поверхностное натяжение ($\sigma_s = 220 \text{ мН/м}$) образующихся в ней критических зародышей. Поверхностное натяжение зародышей сурьмы оказалось на 46% ниже поверхностного натяжения ее плоской поверхности. В предыдущих работах авторов было обнаружено, что поверхностное натяжение критических зародышей висмута, наоборот, значительно превышает поверхностное натяжение плоской поверхности. Разный знак отклонения от поверхностного натяжения плоской поверхности для элементов одной группы наблюдается впервые.

DOI: 10.1134/S0023291219040037

ВВЕДЕНИЕ

Строгая термодинамическая теория межфазной поверхности (теория капиллярности) Гиббса [1] утверждает, что величина поверхностного натяжения, σ_s , должна зависеть от радиуса кривизны поверхности натяжения R_s . В последние годы стало ясно, что для некоторых веществ, например металлов, поверхностное натяжение капли радиусом порядка 1 нм может существенно отличаться от такового для плоской поверхности, σ_∞ [2]. В настоящее время в литературе представлены численные расчеты поверхностного натяжения для простых систем, описываемых потенциалом Леннард-Джонса и его модификациями (благородные газы) [3–6]. Результаты этих расчетов подтверждают, что поверхностное натяжение малых капель действительно отличается от поверхностного натяжения плоской поверхности. Однако прямой расчет поверхностного натяжения для

более сложных систем невозможен из-за сложности потенциала взаимодействия между атомами и молекулами этих систем.

В то же время хорошо известно, что скорость нуклеации критических зародышей новой фазы зависит от их поверхностного натяжения. Зародыши представляют собой частицы нанометрового размера, поэтому можно использовать экспериментально измеренную скорость нуклеации (при известных пересыщении и температуре [7]) для определения поверхностного натяжения наноразмерных частиц. Однако для определения величины σ_s таким способом необходимо иметь правильную формулу, связывающую скорость нуклеации с поверхностным натяжением наночастицы. В классической теории нуклеации (КТН) подобная формула зачастую дает расхождение с экспериментально измеренными скоростями на десятки порядков, как, например, в случае двух-

валентных металлов [2, 7]. Причина в том, что в КТН используется поверхностное натяжение для плоской поверхности [2]. Кроме того, КТН не учитывает броуновское движение критических зародышей. Разработка строгой аналитической формулы, лишенной этих недостатков, велась в течение последних десятилетий несколькими группами исследователей, и недавно такая формула была получена [2] на основе теории Лоте–Паунда [8] и Кусаки [9], теории Рейсса [10], учитывающей флуктуации центра масс капли, теории жидкости Френкеля [11].

Благодаря появлению строгой аналитической формулы стало возможным определение поверхностного натяжения критического зародыша из экспериментально измеренных скорости нуклеации, температуры и пересыщения. Этот подход был применен в работе [2] для определения поверхностного натяжения критических зародышей некоторых металлов. Обнаружилось, что металлы I группы периодической системы элементов (Li, Na, Cs, Ag) обладают общим свойством: поверхностное натяжение их критических зародышей σ_s превышает поверхностное натяжение их плоской поверхности, причем существенно. Металлы II группы (Zn, Hg, Mg) тоже имеют аналогичное общее свойство. У всех этих металлов поверхностное натяжение их критических зародышей оказалось меньше, чем для плоской поверхности.

Поскольку металлы I и II групп разделились на две группы в соответствии с тем, в какую группу периодической системы они входят, представляется интересным, в какую сторону и как сильно будет отличаться σ_s от σ_∞ у простых веществ, находящихся в других группах периодической системы, и будут ли, так же как для элементов I и II групп, наблюдаться общие свойства у поверхностного натяжения различных элементов одной и той же группы.

Недавно с использованием ламинарной проточной нуклеационной камеры были проведены измерения поверхностного натяжения σ_s критических зародышей элемента V группы – висмута [12]. Для висмута отношение σ_s/σ_∞ составило 1.2. Данная работа посвящена изучению гомогенной нуклеации пересыщенного пара сурьмы. Сурьма – тоже элемент главной подгруппы V группы периодической системы. В работе при помощи численного моделирования процессов образования наночастиц сурьмы из пара и массопереноса в ламинарной проточной нуклеационной камере определены поверхностное натяжение и радиус поверхности натяжения критических зародышей сурьмы, образующихся в области интенсивной нуклеации, рассчитаны пересыщение и средняя температура в этой области, ее расположение. С использованием набора эксперимен-

тальных методов проведены экспериментальные оценки этих параметров. Полученные оценки оказались в разумном соответствии с результатами численного моделирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по изучению нуклеации пара сурьмы проводились в горизонтальной проточной ламинарной нуклеационной камере (рис. 1). Камера состоит из горизонтальной кварцевой трубки внутренним диаметром 0.68 см и внешнего трехсекционного нагревателя. На вход трубки подавался поток аргона, предварительно проходящий очистку при помощи аэрозольного фильтра [13]. Объемная скорость аргона составляла $8.3 \text{ см}^3/\text{с}$ при комнатной температуре и атмосферном давлении. Перед началом нагрева в изотермическую зону с высокой температурой внутри камеры помещалась кювета с навеской сурьмы. Перед экспериментами сурьма особой чистоты отжигалась в потоке аргона при температуре $T = 950 \text{ К}$, что немного выше ее температуры плавления $T_m = 903.6 \text{ К}$, до выхода концентрации на выходе из камеры на постоянное значение с целью очистки от присутствующего в ней небольшого количества легко летучих примесей.

В изотермической зоне нуклеационной камеры над поверхностью металла образуется ненасыщенный пар, который увлекается потоком аргона вдоль трубки, охлаждается и становится пересыщенным. При дальнейшем падении температуры пересыщение растет, скорость нуклеации тоже растет и достигает величины, приводящей к образованию большого количества частиц. При наших условиях максимальная температура внутри камеры была ниже температуры плавления сурьмы, поэтому нуклеация приводит к образованию твердых частиц.

Размер и форма агрегатов изучались по снимкам, сделанным в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 100SX. Отбор проб проводился термопреципитатором [14]. Частицы осаждались на сетку для микроскопа, покрытую пленкой поливинилформаль.

Кроме того, распределение частиц по размерам и концентрация на выходе из камеры измерялись при помощи диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) [15]. Это устройство позволяет измерять распределение по размерам в диапазоне 3–200 нм и концентрацию до 10^5 см^{-3} без разбавления и до 10^9 см^{-3} при использовании системы разбавления. По сравнению с трудоемкой процедурой обработки ПЭМ-изображений метод ДСА позволяет определить распределение по размерам гораздо быстрее. Время записи одного спектра равно 4 мин. Для снижения концентрации (при необходимости) поток аэрозоля смешивался

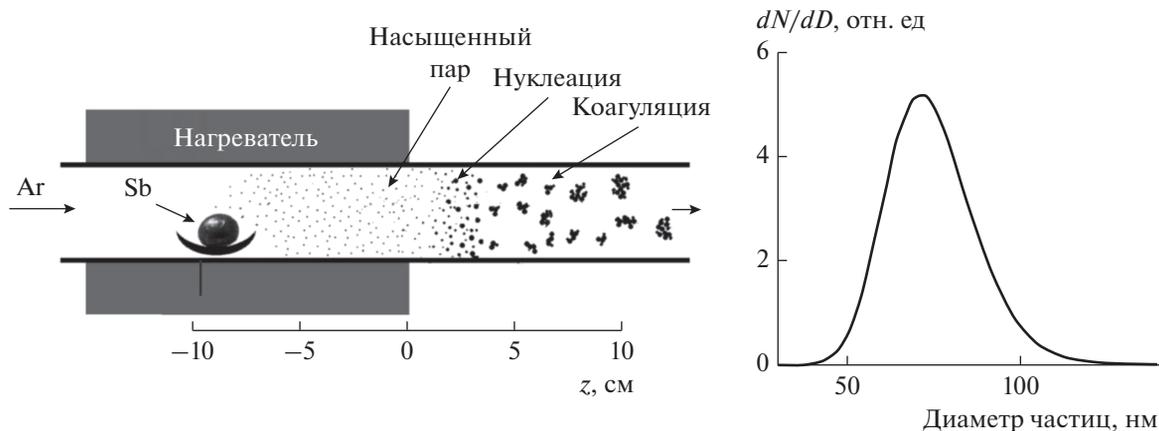


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (слева) и функция распределения аэрозоля сурьмы по размерам по данным ДСА для температуры нагревателя $T_H = 860$ К (справа). Пробоотбор производился при продольной координате $z = 50$ см ($z = 0$ соответствует геометрическому краю нагревателя).

с чистым воздухом, соответствующий коэффициент разбавления составлял от 10 до 100. Для достижения большего коэффициента разбавления использовался принцип разделения потока на две неравные части, одна из которых проходит через фильтр, после чего они снова смешиваются. Таким способом можно было понизить концентрацию аэрозоля еще в 100 раз.

Были проведены исследования поля температуры внутри камеры. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой со спаем диаметром 100 мкм. Процедура измерений подробно описана ранее [12].

Для определения распределения массы осадка на внутренней поверхности камеры был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием пламенной атомизации на приборе Solaar M6, (Thermo Electron). Диапазон концентраций определяемых элементов – от 10^{-5} до 20%; относительная погрешность измерений составляет 5%. Для подготовки набора проб для анализа после окончания эксперимента продолжительностью 3 ч часть трубчатой камеры с осадком на ее внутренней поверхности поочередно помещалась в пробирки со смесью концентрированных азотной и соляной кислот (1 : 3 по объему). Столб растворителя поднимался вверх по трубке при помощи разрежения, создаваемого шприцем, герметично присоединенным к другому концу трубки, с пошаговым увеличением уровня растворителя на 2–6 см при переходе от одной пробирки к следующей. При этом для растворения очередного отрезка осадка требовалось от 10 до 30 с в зависимости от количества в нем вещества. Растворение останавливали, когда соответствующая часть трубки становилась прозрачной. Весь процесс производился настолько быстро, насколько возможно, для предотвращения

излишнего подъема растворителя за счет капиллярных эффектов. Затем методом атомно-абсорбционной спектроскопии измерялась концентрация сурьмы в каждом пробном растворе.

Для приблизительного определения положения зоны нуклеации был использован метод отсечки пересыщения [16], адаптированный для случая высоких температур для изучения гомогенной нуклеации металлов [12]. Идея метода состоит в следующем. В область нуклеации перпендикулярно потоку вводится круглая проволочная сетка из нержавеющей стали (с периодом 0.7 мм и диаметром проволоки 0.2 мм) с диаметром, равным внутреннему диаметру трубки. Осаждение пересыщенного пара на сетку приводит к подавлению нуклеации ниже по потоку, что проявляется как снижение концентрации аэрозоля на выходе из камеры. Таким образом, при передвижении сетки вверх по потоку происходит последовательное отсечение части зоны нуклеации. Результаты эксперимента представляются в виде зависимости концентрации аэрозоля на выходе от продольной координаты сетки. Данная кривая имеет характерный провал в области, соответствующей зоне нуклеации.

Была разработана методика определения распределения концентрации аэрозоля внутри камеры с помощью отбора частиц аэрозоля. Пробоотбор частиц из камеры производился при помощи эжектора, зонд которого помещался в различные точки внутри камеры. Зонд представляет собой присоединенный к каналу эжектора капилляр с внутренним диаметром 0.4 мм и длиной 50 мм. В канал эжектора через фильтр, редуктор и ротаметр поступал поток (300 л/ч) из магистрали сжатого воздуха. Объемный расход подаваемого потока воздуха определяет коэффициент разбавления эжектора. При скорости потока воздуха 300 л/ч

Таблица 1. Физико-химические свойства сурьмы

Давление насыщенного пара над жидкостью, Па [19], 903.6 К < T < 1907 К	$\ln P^0 = -13828T^{-1} + 12.815 + 0.7891\ln T$
Давление насыщенного пара над кристаллом, Па [19], 298 К < T < 903.6 К	$\ln P^0 = -31238T^{-1} + 99.08 - 8.592\ln T - 3.501 \times 10^{-3}T$
Поверхностное натяжение плоской поверхности, мН/м [36], 903.6 К < T < 1150 К	$\sigma_{\infty} = 439.5 - 0.075T$
Плотность сурьмы, г/см ³ [36], 900 К < T < 1080 К	$\rho = 6.981 - 0.538 \times 10^{-3}T$
Температура Дебая [21]	220 К
Температура плавления [19]	903.6 К

зонд эжектора был прокалирован при помощи пленочного расходомера. Полученный при этом коэффициент разбавления эжектора оказался равным примерно 1000, что соответствует времени пребывания аэрозоля в зонде до разбавления 90 мс. При таком разбавлении всасываемый поток разбавляется до концентрации, исключающей дальнейшую агрегацию частиц аэрозоля. Однако концентрация частиц зачастую была выше предела измерения прибора (ДСА). Поэтому после эжектора при необходимости дополнительно устанавливалась система разбавителей концентрации аэрозолей, а также турбулизатор для гомогенизации потока. Затем концентрация частиц измерялась при помощи ДСА. Таким образом, удалось напрямую измерить распределение частиц аэрозоля по объему нуклеационной камеры.

Упомянутые экспериментальные методы имеют различные области применимости. Самые универсальные методы могут быть использованы в широком диапазоне температур (например, ДСА), другие — только при высоких температурах, когда содержание паров металла в потоке газа-носителя становится достаточно большим (осаждение аэрозоля на фильтр для массового анализа, измерение массы осадка на стенках камеры, светорассеяние аэрозолем и другие), а некоторые (например, отсечка пересыщения) — только в диапазоне низких температур (т.к. при большом количестве пара отверстия сетки быстро забиваются и перекрывают поток). Поэтому в качестве основной была выбрана температура нагревателя (максимальная температура в изотермической зоне внутри камеры) $T_H = 860$ К, при которой может быть использовано большинство доступных нам методов, а значит, доступно и перекрестное сопоставление результатов, полученных разными способами, что повышает их достоверность. В дальнейшем, если не указано обратное, все экспериментальные результаты представлены для $T_H = 860$ К. Отметим, что время разогрева от комнатной температуры до $T_H = 860$ К составляло 7 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент

Обсудим некоторые физико-химические свойства сурьмы, которые будут использованы в дальнейшем при обработке результатов экспериментов и их обсуждении. Важным параметром процесса нуклеации является пересыщение пара. Для его расчета необходима информация о давлении насыщенного пара, P^0 над плоской поверхностью вещества. В табл. 1 приведены литературные данные по давлению насыщенного пара над расплавом и над кристаллической сурьмой с указанием диапазонов температуры.

Особенность сурьмы состоит в том, что ее пар сильно ассоциирован и почти полностью состоит из тетрамеров Sb_4 [17]. По данным работы [18] для насыщенного пара доля атомов сурьмы в диапазоне 903–1018 К составляет 0.015–0.020%. При понижении температуры и/или при увеличении пересыщения доля свободных атомов в составе пара должна только уменьшаться [12]. Поэтому при рассмотрении массопереноса в нуклеационной камере будем считать, что пересыщенный пар состоит только из тетрамеров, а давление насыщенного пара сурьмы P^0 в точности совпадает с парциальным давлением тетрамеров P_4^0 . Соответственно под пересыщением пара сурьмы, S , будем понимать пересыщение по тетрамерам $S_4 = P_4/P_4^0$. Литературные данные из различных источников [19–22] для давления насыщенного пара сурьмы над расплавом и над кристаллической сурьмой представлены на рис. 2, температура плавления $T_m = 903.6$ К отмечена вертикальной линией. Можно видеть, что результаты разных исследователей хорошо согласуются друг с другом. В табл. 1 приведены также литературные данные для поверхностного натяжения плоской поверхности жидкой сурьмы σ_{∞} , данные по плотности сурьмы и ее температура Дебая.

Измеренные значения температуры по оси симметрии камеры и по ее стенке в зависимости

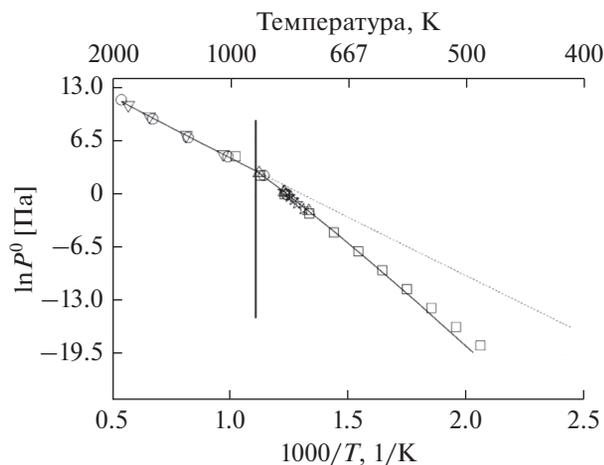


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара сурьмы от температуры согласно литературным данным. Вертикальная линия соответствует температуре плавления. Треугольниками и сплошными линиями (см. табл. 1) показаны данные [19], звездочками – [20], квадратами – [21], кружками – [22]. Пунктиром обозначена экстраполяция давления насыщенного пара над расплавом [19] в область низких температур.

от продольной координаты z показаны на рис. 3. Нулевая координата соответствует геометрическому краю нагревателя. Как показано в [12], диаметральный профиль температуры используемой камеры практически симметричен и хорошо описывается параболической функцией. Поэтому радиальное распределение температуры не измерялось, но для каждого сечения было описано симметричными параболическими функциями, каждая из которых задается однозначно ее значениями на оси и на стенке соответствующего сечения.

На рис. 4 показана температурная зависимость счетной концентрации получаемого на выходе из камеры аэрозоля от температуры нагревателя по данным аэрозольного спектрометра. Можно видеть, что при $T_H \approx 650$ К концентрация аэрозоля достигает коагуляционного предела 2×10^8 см⁻³ и при дальнейшем повышении температуры нагревателя практически не изменяется. Отсюда можно сделать вывод, что при основной рабочей температуре $T_H = 860$ К частицы, наблюдаемые на выходе из камеры, образовались в результате коагуляции.

На рис. 5 представлено характерное ПЭМ-изображение наночастиц сурьмы. Видно, что частицы представляют собой агрегаты, состоящие из более мелких первичных частиц. Аэрозольные частицы, представляющие собой одну первичную частицу, для сохранения общности также будем называть агрегатами.

С использованием нескольких ПЭМ-изображений по обработанному массиву из 400 частиц

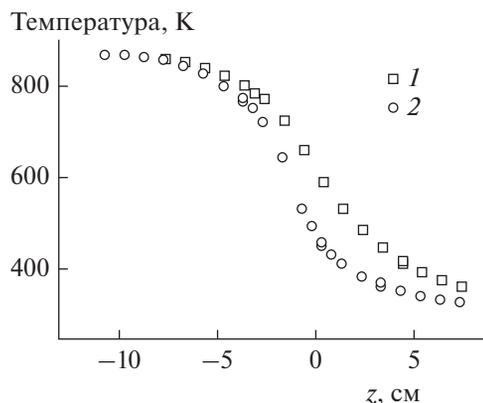


Рис. 3. Температурные профили по оси (1) и по стенке (2) камеры.

было определено распределение по количеству первичных частиц в агрегатах (рис. 6) и среднее значение этой величины γ_{prim} , как общее количество первичных частиц, деленное на количество агрегатов. Оно составило $\gamma_{prim} = 6.9$. На рис. 7 показано также распределение по размеру первичных частиц, полученное по данным ПЭМ. Средний диаметр первичных частиц составляет 30 нм.

Морфология цепочно-разветвленных агрегатов характеризуется фрактальной размерностью D_f . Эта величина понадобится в дальнейшем для численного моделирования. Для определения фрактальной размерности для каждого агрегата на ПЭМ-снимках был вычислен его геометрический радиус R_a как радиус круга, площадь которого равна площади проекции частицы S ,

$$R_a = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

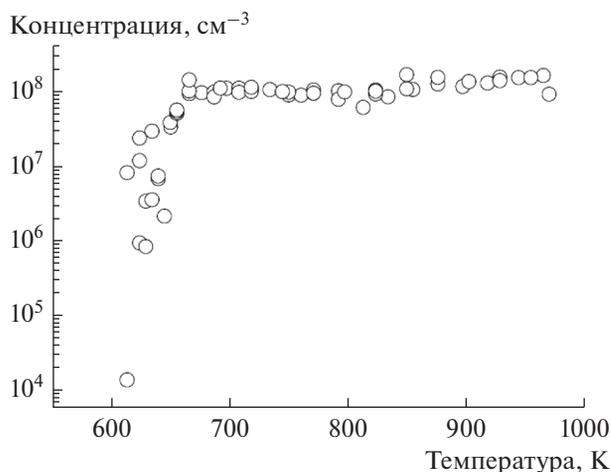


Рис. 4. Счетная концентрация аэрозоля на выходе из камеры в зависимости от температуры нагревателя.

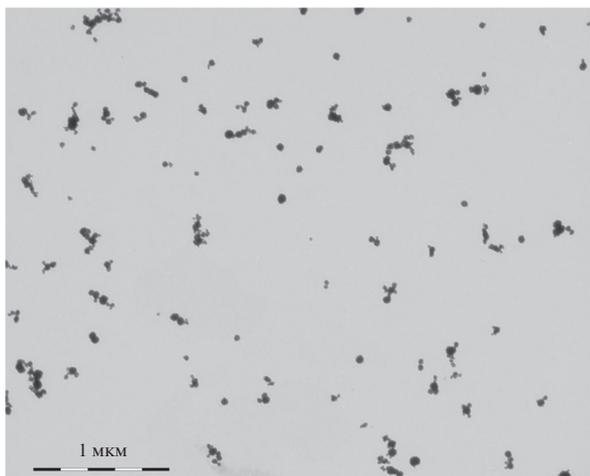


Рис. 5. ПЭМ-изображение наночастиц сурьмы.

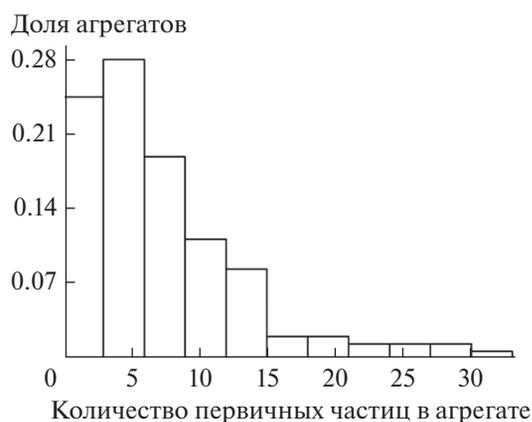


Рис. 6. Распределение агрегатов по количеству первичных частиц в них; среднее количество первичных частиц в агрегате равно 6.9.

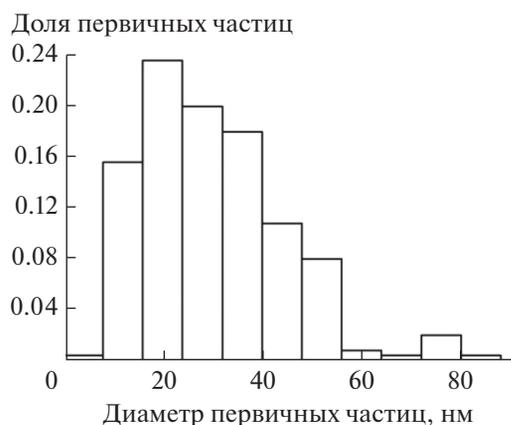


Рис. 7. Распределение первичных частиц в составе агрегатов по размерам по данным ПЭМ; средний размер $d = 30$ нм.

Фрактальная размерность может быть определена из степенного соотношения между массой агрегата M_{aggr} и радиусом R_a , измеренным в ПЭМ [23, 24]:

$$M_{\text{aggr}} = kR_a^{D_f},$$

где k – некоторая константа. Для определения массы агрегата (в условных единицах), аналогично тому, как это делалось в [12], вычислялась общая серость агрегата на ПЭМ-снимке, которая представляет собой сумму градаций серого (от 0 до 255) всех пикселей, составляющих изображение агрегата, за вычетом градации фона. Масса агрегата полагается пропорциональной его “серости”. Такой подход представляется разумным, так как известно, что фрактальная размерность проекции объекта на плоскость приблизительно равна фрактальной размерности самого объекта, если $D_f < 2$ [25, 26]. В результате получено значение $D_f = 1.9$.

Рисунок 8 дает представление о частотном распределении размеров агрегатов по результатам обработки 400 частиц. Средний диаметр круга с площадью, равной площади изображения агрегата, составил 81 нм. По данным ДСА в том же эксперименте средний диффузионный размер составил 79 нм. Таким образом, геометрический размер агрегата, определенный по данным ПЭМ, в пределах погрешности совпадает с диффузионным размером, измеренным экспресс-методом при помощи ДСА. Это согласуется с результатами работ [12, 24, 27]. Таким образом, ДСА позволяет достаточно быстро и точно определять размер частиц аэрозоля. Гистограмма, приведенная на рис. 8, хорошо описывается логнормальным законом со средним геометрическим отклонением $\sigma_g = 1.6$ (эта величина будет далее использована при численном моделировании).

Для определения содержания вещества в потоке была измерена скорость испарения металла из кюветы по убыли ее массы за единицу времени. Кювета с сурьмой взвешивалась до и после ее выдерживания при данной температуре нагревателя. По изменению массы за единицу времени эксперимента была посчитана скорость испарения. Результаты для различных значений температуры нагревателя показаны в координатах Аррениуса на рис. 9, каждая точка – это результат усреднения нескольких экспериментов при данной температуре нагревателя.

В наших экспериментах максимальная температура в зоне нагрева была ниже T_m , и, следовательно, весь процесс нуклеации происходит при температурах ниже температуры плавления. Согласно правилу ступеней Освальда [28] критический зародыш во всех случаях, в том числе и когда процесс нуклеации происходит при температурах ниже температуры плавления, должен иметь

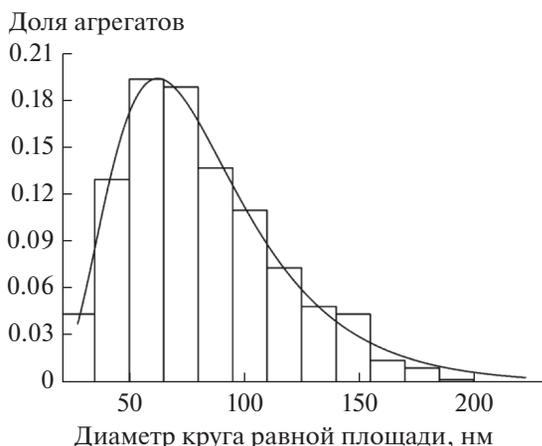


Рис. 8. Распределение частиц по размерам по данным ПЭМ. Линией показана аппроксимация экспериментальных данных логнормальным распределением со средним геометрическим отклонением $\sigma_g = 1.6$.

аморфную структуру, иными словами – структуру переохлажденной жидкости. Поэтому для определения величины пересыщения пара над зародышем в нашем случае необходимо знать давление насыщенного пара P^0 сурьмы над плоской поверхностью ее переохлажденной жидкости (при той температуре, при которой шел процесс нуклеации). Мы экстраполировали имеющуюся функциональную зависимость давления насыщенного пара над плоской поверхностью расплава сурьмы из справочника [19] (см. табл. 1) в область ниже температуры плавления (пунктирная линия на рис. 2). Сплошной линией на рис. 9 в координатах Аррениуса показана скорость испарения, отвечающая такой экстраполяции, рассчитанная при дополнительном предположении, что пар над кюветой с аморфной сурьмой является ее насыщенным паром.

На рис. 10 показан пример профиля скорости осаждения на стенки камеры, полученный с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии, для двух разных экспериментов, проведенных в одинаковых условиях. По результатам можно отметить, что осаждение паров сурьмы начинается при $z = -5$ см, что подтверждается и при визуальном осмотре трубки с осадком, т.е. пар становится насыщенным при этом значении координаты.

Рисунок 11 демонстрирует полный поток сурьмы F через сечение (как в виде пара, так и в виде частиц) в зависимости от продольной координаты. Экспериментальные точки (кружки и квадраты) были определены по результатам двух опытов в одинаковых условиях как разность между измеренной скоростью испарения вещества из кюветы в изотермической зоне и скоростью осаждения на стенки до данной координаты (которую можно

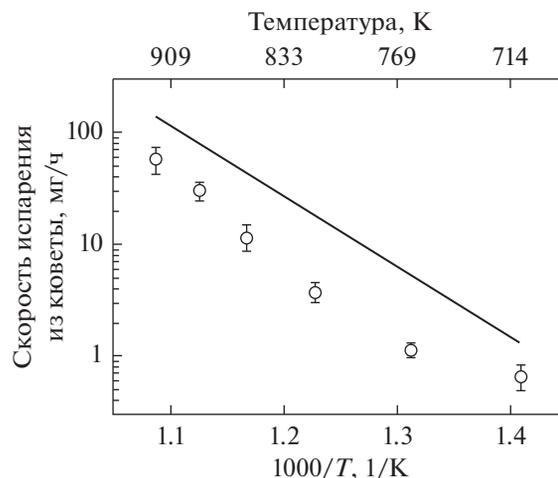


Рис. 9. Средняя скорость испарения сурьмы из кюветы в изотермической зоне (кружки) в зависимости от температуры нагревателя. Усами показано стандартное отклонение по результатам обработки нескольких экспериментов. Прямая линия относится к насыщенному пару над переохлажденной жидкостью.

получить из рис. 10). Можно выделить несколько характерных зон на этом графике. При $z < -5$ см (область АВ) поток сурьмы постоянен и не зависит от z , т.е. нет осаждения паров на стенки, пар еще не насыщен. Далее при $-5 < z < 2$ см (область ВС) происходит резкое уменьшение величины потока. Это падение связано с осаждением пересыщенного пара на стенки. С другой стороны, при $z > 6$ см (область DE) поток медленно уменьшается при увеличении z . Этот факт объясняется тем, что в потоке почти не осталось пара, а осаждение образовавшихся агрегатов на стенки

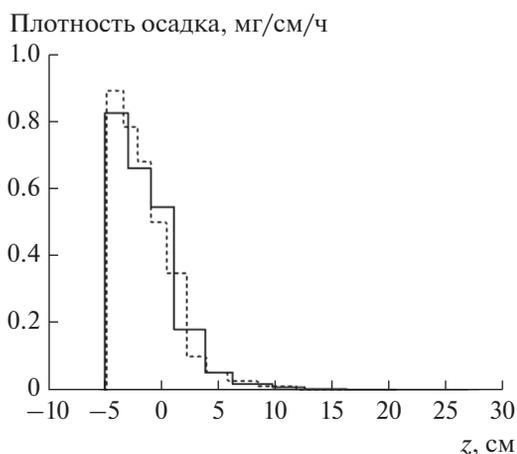


Рис. 10. Скорость осаждения сурьмы на стенки камеры (плотность осадка за единицу времени) в зависимости от продольной координаты z . Разными линиями показаны результаты двух разных экспериментов при одинаковых условиях.

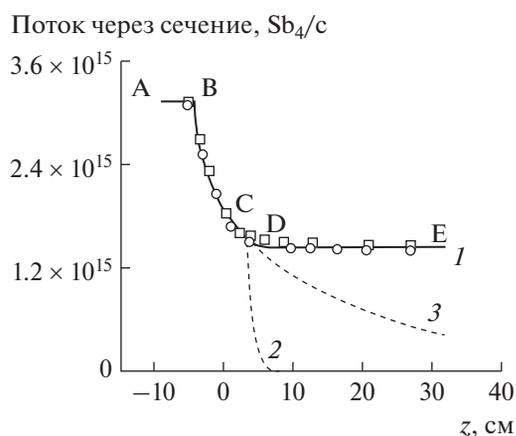


Рис. 11. Поток молекул сурьмы через сечение камеры в зависимости от продольной координаты z . Символами показаны результаты измерений, сплошной линией 1 – полный рассчитанный поток как в виде пара, так и в составе частиц, пунктирной линией 2 – рассчитанный поток пара, пунктирной линией 3 – рассчитанный поток пара в отсутствие нуклеации (в уравнении (1) $\omega_{\text{nucl}} = 0$, $\omega_{\text{cond}} = 0$).

практически не происходит и им можно пренебречь. Область CD является областью, где из пара образуются частицы, или, другими словами, зоной нуклеации. Линии на рис. 11 будут обсуждаться далее, в разделе, посвященном расчетам.

Для подтверждения положения зоны нуклеации, а также оценки ее длины был использован метод отсечки пересыщения. Круглая сетка, изготовленная из стальной проволоки, с диаметром, равным диаметру камеры, вставляется внутрь нуклеационной камеры перпендикулярно потоку и перекрывает сечение трубки. Концентрация аэрозоля на выходе контролируется при помощи аэрозольного спектрометра при перемещении сетки вверх по потоку. Первоначально сетка находится вдали от зоны нуклеации, ниже по потоку и не оказывает никакого влияния на процесс образования частиц. Осаждение сформировавшихся агрегатов на сетку пренебрежимо мало из-за малости их коэффициента диффузии, частицы свободно проходят через сетку. При перемещении сетки в зону нуклеации, осаждение пара на сетку приводит к подавлению нуклеации ниже по потоку после сетки. Таким образом, перемещая сетку вверх по потоку, мы уменьшаем (“отсекаем”) объем, в котором протекает нуклеация. Когда сетка находится в точке начала нуклеации, концентрация аэрозоля на выходе минимальна, т.к. отсекается весь нуклеационный объем. При перемещении сетки еще выше по потоку в область ненасыщенного пара скорость осаждения пара на сетку падает вплоть до 0, что приводит к возрастанию концентрации аэрозоля на выходе до значения, наблюдаемого в отсутствие сетки. Ранее было исследовано влияние сетки на возму-

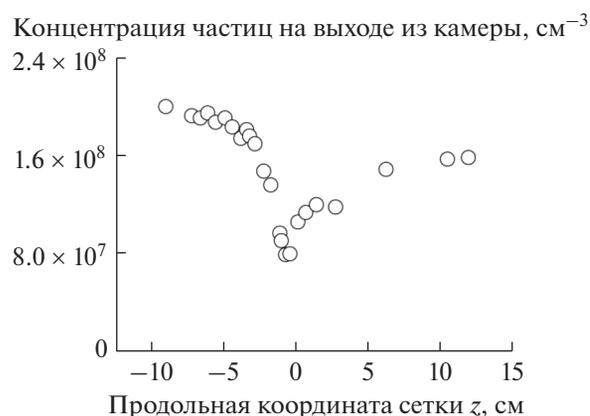


Рис. 12. Результаты эксперимента по отсечке пересыщения: зависимость концентрации аэрозоля на выходе от положения сетки.

шение температурного поля внутри камеры [12]. Было обнаружено, что влияние сетки на поле температуры не превышает точности всего эксперимента по отсечке пересыщения. Пример зависимости концентрации аэрозоля на выходе из камеры от положения сетки показан на рис. 12. Можно сделать вывод, что область нуклеации находится в границах $0 < z < 6$ см, где зависимость более резкая. Положение этой области находится в соответствии с положением области CD на рис. 11, что также свидетельствует, что процесс нуклеации протекает в диапазоне продольных координат $2 < z < 6$ см.

Для более детального изучения зоны нуклеации была разработана методика определения распределения аэрозоля внутри камеры с помощью отбора частиц аэрозоля эжектором, зонд которого помещался в различные точки внутри камеры. Результаты эксперимента по определению распределения концентрации аэрозольных частиц в зоне нуклеации при помощи эжектора представлены на рис. 13 в виде зависимости концентрации частиц от положения пробоотборника относительно оси камеры r/R_0 для различных значений продольной координаты. Эти результаты, как и результаты метода отсечки пересыщения, имеют качественный характер, так как эжектор вносит возмущения в поля температур и скоростей внутри камеры. Однако эти возмущения не приводят к полному размыванию картины распределения частиц в пространстве. Так, на рис. 13 хорошо видно, что нуклеация при $2 < z < 5$ см начинается близко к стенке. Затем процесс нуклеации смещается к оси, где в области $z = 5.7$ см формируется главный максимум количества образовавшихся частиц. При этом важно отметить, что частицы в области главного максимума занимают почти все сечение камеры.

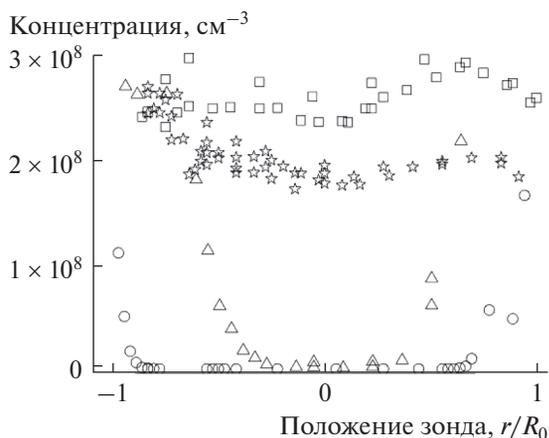


Рис. 13. Распределение концентрации аэрозольных частиц внутри камеры при различных значениях продольной координаты z . Кружки соответствуют продольной координате зонда эжектора $z = 2.4$ см, треугольники – 5.0 см, квадраты – 5.7 см, звездочки – 6.4 см.

В подкрепление к сказанному можно привести фотографию рассеяния лазерного луча на поперечном срезе камеры при $z = 2.5$ см, показанную на рис. 14. Трубка камеры была вдвинута внутрь печи таким образом, что расстояние от края нагревателя до края трубки составило 2.5 см. Перпендикулярно оси камеры направлялся лазерный луч ($\lambda = 405 \pm 1.0$ нм, 10 мВт) шириной 7 мм на срезе камеры, и регистрировалось излучение, рассеянное под углом $\approx 45^\circ$. На фотографии можно видеть излучение, рассеянное на краях самой трубки, а также, в согласии с рис. 13, широкую светлую полосу с черным пятном посередине.

Для оценки поверхностного натяжения критических зародышей и радиуса их поверхности натяжения необходимо иметь информацию о скорости нуклеации (т.е. о числе частиц, образующихся за единицу времени в единице объема), пересыщении и температуре нуклеации. Эту информацию можно получить из анализа приведенных экспериментальных данных. В частности, для экспериментальной оценки средней по объему области интенсивной нуклеации величины скорости нуклеации I_{exp} необходимо иметь только оценку характерной величины объема этой области V_{exp} . Уравнение, связывающее число частиц, образующихся за единицу времени в зоне интенсивной нуклеации, $I_{\text{exp}}V_{\text{exp}}$, и концентрацию первичных частиц ($C_n = C_{\text{aggr}}\gamma_{\text{prim}}$) на выходе из камеры, имеет вид:

$$I_{\text{exp}}V_{\text{exp}} = C_{\text{aggr}}\gamma_{\text{prim}}Q_0,$$

где C_{aggr} – концентрация агрегатов на выходе, измеренная ДСА, γ_{prim} – среднее число первичных частиц в агрегате. В нашем случае имеем $C_{\text{aggr}} =$

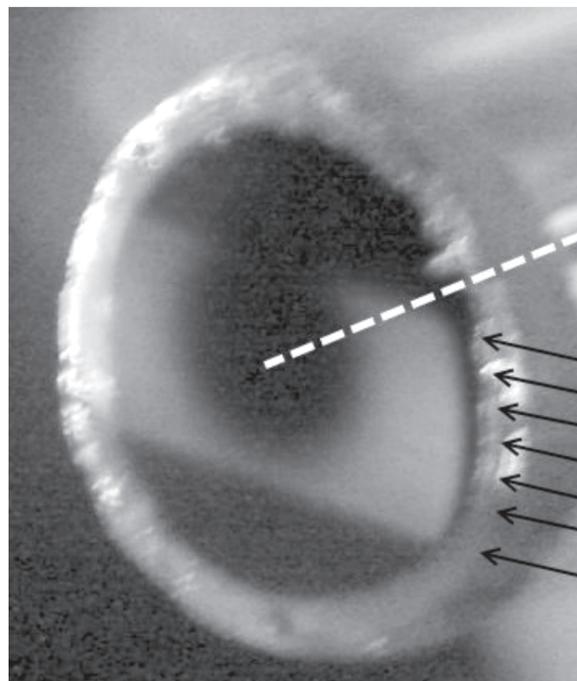


Рис. 14. Рассеяние лазерного света на частицах Sb на срезе камеры при $z = 2.5$ см свидетельствует в пользу того, что нуклеация начинается вблизи стенок камеры. Черными стрелками показано направление падающего луча, белой пунктирной линией – ось камеры.

$= 2 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, $\gamma_{\text{prim}} = 6.9$ и поток аргона на входе в камеру $Q_0 = 8.3 \text{ см}^3/\text{с}$. Для оценки объема области нуклеации V_{exp} по порядку величины, положим длину характерной зоны нуклеации, где согласно рис. 13 в области $z = 5.7$ см формируется главный максимум количества образовавшихся частиц, равной 1 см (оценка снизу). Положим также согласно рис. 13 площадь сечения области интенсивной нуклеации равной площади сечения нуклеационной камеры (оценка сверху). Тогда характерный объем зоны нуклеации составит $V_{\text{exp}} = 0.3 \text{ см}^3$, и мы получаем $I_{\text{exp}} = 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Величина I_{exp} является оценкой скорости нуклеации по порядку величины. Далее будет показано, что такой точности уже достаточно, чтобы оценить поверхностное натяжение критических зародышей и радиус кривизны, поскольку изменение величины скорости нуклеации на порядок приводит к изменению величины поверхностного натяжения σ всего на 1.5%.

Как видно на рис. 11 и 12, продольная координата $z = 4$ см может считаться серединой зоны нуклеации. Так как нуклеация начинается вблизи стенок, а затем область нуклеации смещается к оси камеры (см. рис. 13), для оценки температуры выберем в качестве температуры нуклеации T_{exp} среднее значение между значениями температуры на оси (427 К) и на стенке (357 К) при $z = 4$ см,

Таблица 2. Скорость нуклеации, температура нуклеации, пересыщение, радиус поверхности натяжения и поверхностное натяжение критических зародышей по оценке согласно экспериментальным данным

$I_{\text{exp}}, \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	$T_{\text{exp}}, \text{К}$	$S_{4,\text{exp}}$	$R_{s,\text{exp}}, \text{Å}$	$\sigma_{s,\text{exp}}, \text{мН/м}$	$\sigma_{s,\text{exp}}/\sigma_{\infty}$
4×10^{10}	392	2×10^7	6.0	220.1	0.54

что составляет $T_{\text{exp}} = 392 \text{ К}$. Для того чтобы оценить величину S_4 , рассмотрим рис. 11, на котором приведена зависимость потока F тетрамеров через сечение трубки (как в составе пара, так и в виде аэрозольных частиц) от координаты z . Как обсуждалось выше, зона нуклеации находится в диапазоне $2 < z < 6 \text{ см}$. Это означает, что при $z = 2 \text{ см}$ (когда нуклеация еще не началась) поток F состоит только из молекул пара. С другой стороны, при $z = 6 \text{ см}$ концентрация пара близка к нулю. Поэтому для грубой оценки будем считать, что в середине области нуклеации при $z = 4 \text{ см}$ среднее по сечению давление пара равно половине такового в начале области нуклеации. Тогда пересыщение в середине области нуклеации составит:

$$S_{4,\text{exp}} \approx \frac{1}{2} \frac{P_{\text{av}}(2)}{P_4^0(T_{\text{exp}})} = \frac{1}{2P_4^0(T_{\text{exp}})} \times \frac{F(2)k_B T_{\text{av}}(2)}{Q_0 T_{\text{room}}} = \frac{1}{2} \frac{F(2)k_B T_{\text{room}}}{Q_0 P_4^0(T_{\text{exp}})} \approx 2 \times 10^7,$$

где $P_{\text{av}}(2)$, $T_{\text{av}}(2)$ и $Q_0 T_{\text{av}}(2)/T_{\text{room}}$ – средние по сечению давление пара, температура и объемная скорость потока при $z = 2 \text{ см}$ соответственно, $F(2)$ – поток тетрамеров через сечение трубы при $z = 2 \text{ см}$, T_{room} – комнатная температура. В табл. 2 представлены оценки параметров нуклеации. Как было сказано во введении, этих данных достаточно для определения значений поверхностного натяжения $\sigma_{s,\text{exp}}$ и радиуса поверхности натяжения критических зародышей $R_{s,\text{exp}}$. Подробнее о процедуре их определения будет рассказано далее.

Расчет

Программное обеспечение для численного моделирования перехода пара в частицы было разработано с применением фреймворка Microsoft.NET на языке C#. Для решения системы дифференциальных уравнений в цилиндрических координатах использовался итерационный метод конечных разностей. Вычисления проводились в приближении цилиндрической симметрии с использованием экспериментально измеренного поля температуры внутри камеры $T(z, r)$,

где r соответствует радиальной координате. Для использования в моделировании результат экспериментального определения температуры на оси камеры и вдоль стенки был аппроксимирован сигмоидальными функциями. Радиальное распределение температуры в каждом сечении было описано симметричными параболическими функциями.

Все пространство камеры было разбито равномерной сеткой в диапазоне координат от $z_{\text{in}} = -8 \text{ см}$ до $z_{\text{out}} = 32 \text{ см}$ вдоль продольной оси и от 0 до R_0 вдоль радиальной оси (R_0 – радиус камеры). Сетка содержала 40 узлов по радиальной координате и 1600 узлов по продольной координате. Шаг вдоль радиальной координаты составлял $r_0 = 8.5 \times 10^{-3} \text{ см}$, а вдоль продольной – $z_0 = 0.025 \text{ см}$. Таким образом, пространственная ошибка не превышала 0.05 см, что равно ошибке в позиционировании термопары при определении поля температуры. Внутренний диаметр камеры в моделировании был положен равным 0.68 см. Таким образом, весь объем камеры был поделен на элементарные ячейки объемом $V_{i,j}$, где i и j – последовательные числа от 0 до соответствующего максимального значения $i_f = 1599$ и $j_f = 39$. При этом элементарная ячейка, соответствующая номеру (i, j) , ограничивается поперечными сечениями с координатами от $z_{\text{in}} + z_0(i - 1/2)$ и $z_{\text{in}} + z_0(i + 1/2)$ и двумя цилиндрическими поверхностями с радиусами $r_0(j - 1/2)$ и $r_0(j + 1/2)$ для $0 < j < j_f$, для $j = j_f$ радиусами $r_0(j_f - 1/2)$ и R_0 , а для случая $j = 0$ – одной цилиндрической поверхностью радиуса $r_0/2$.

Формула для продольной скорости потока внутри камеры $w_z(z, r)$, учитывающая температурное расширение газа-носителя, была получена в [12] и имеет вид

$$w_z(z, r) = 2 \langle w_{z,\text{room}} \rangle \left(1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right) \frac{T(z, r)}{T_{\text{room}}},$$

где $\langle w_{z,\text{room}} \rangle$ – средняя по r скорость потока при комнатной температуре.

Так как мы имеем дело с пересыщенным паром, в котором содержание атомов сурьмы пренебрежимо мало, будем считать пар сурьмы состоящим только из молекул Sb_4 . Таким образом, в кинетической схеме рассматриваются следующие объекты: свободные молекулы пара, молекулы пара, которые находятся в составе первичных частиц, первичные частицы и агрегаты, которые состоят из первичных частиц, причем по определению будем считать, что число первичных частиц в агрегате может быть равным 1 или больше, чем 1. Процесс превращения пара в частицы включает в себя: осаждение пара на стенки камеры при координатах больше, чем z_{depos} , гомогенную нуклеацию, осаждение пара на частицы (конденсацию)

и коагуляцию. Как было отмечено выше, осаждение образовавшихся агрегатов на стенки практически не происходит и им можно пренебречь. Координата, с которой начинается осаждение пара на стенки $z_{\text{depos}} = -3.75$ см, была выбрана на основе экспериментальных результатов по распределению массы осадка на стенках и по отсечке пере-сыщения, см. рис. 10 и 12.

Концентрации пара, первичных частиц, а также агрегатов определяются из решения уравнения непрерывности для несжимаемой жидкости. Для молекул пара это уравнение выглядит как

$$-\text{div}\mathbf{F}_v - \omega_{\text{nucl}} - \omega_{\text{cond}} = \frac{\partial n_v}{\partial t}, \quad (1)$$

где \mathbf{F}_v – плотность потока молекул пара, ω_{nucl} и ω_{cond} – скорости расхода пара на нуклеацию и осаждение пара на частицы соответственно. Уравнения непрерывности для первичных частиц и агрегатов выглядят следующим образом:

$$-\text{div}\mathbf{F}_{\text{prim}} + I_{\text{nucl}} = \frac{\partial n_{\text{prim}}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$-\text{div}\mathbf{F}_{\text{aggr}} + I_{\text{nucl}} - \omega_{\text{coag}} = \frac{\partial n_{\text{aggr}}}{\partial t}, \quad (3)$$

где \mathbf{F}_{prim} и \mathbf{F}_{aggr} – плотности потоков первичных частиц и агрегатов соответственно, I_{nucl} – скорость нуклеации, ω_{coag} – скорость уменьшения концентрации агрегатов за счет коагуляции, а n_v , n_{prim} и n_{aggr} – концентрации молекул Sb_4 , первичных частиц и агрегатов соответственно. n_{prim} подсчитывается в каждой элементарной ячейке как деленное на объем ячейки суммарное количество первичных частиц (как одиночных, так и входящих в состав агрегатов, состоящих из нескольких таких частиц). Напомним, что аэрозольные частицы, состоящие из одной первичной частицы, для сохранения общности мы также причисляем к агрегатам (считаем агрегатом из одной частицы). Поэтому в нашем случае имеет место связь: $n_{\text{prim}}(i, j) = n_{\text{aggr}}(i, j)\gamma_{\text{prim}}(i, j)$, где $\gamma_{\text{prim}}(i, j)$ – среднее число первичных частиц в агрегате в данной ячейке.

Граничные условия были выбраны следующим образом: $n_v(0, j) = \frac{F_0 T_{\text{room}}}{Q_0 T(0, j)} = \frac{F_0 T_{\text{room}}}{Q_0 T_H}$, $n_{\text{aggr}}(0, j) = n_{\text{prim}}(0, j) = 0$ для $0 \leq j \leq j_f$ и $n_v(i, j_f) = 0$ при $i \geq i_{\text{depos}}$.

При решении уравнений (1)–(3) начальная концентрация молекул пара, первичных частиц и агрегатов была установлена равной нулю для $i > 0$ и $0 \leq j \leq j_f$, т.е. $n_v(i, j) = n_{\text{prim}}(i, j) = n_{\text{aggr}}(i, j) = 0$. По мере течения времени концентрации пара и аэрозоля стремятся к стационарным значениям. Критерием стационарности χ было выбрано следую-

щее условие для концентрации пара в каждом элементарном объеме:

$$\left| \frac{1}{n_v} \frac{\partial n_v}{\partial t} \right| < \chi = 10^{-11} \text{ с}^{-1}.$$

Проверка чувствительности решения к выбору критерия χ показала, что увеличение χ с 10^{-11} до 10^{-4} с^{-1} приводит к изменениям рассчитываемых концентраций менее чем на $10^{-3}\%$.

Применяя теорему Гаусса к уравнению (1) для ячейки (i, j) , можно получить следующее уравнение непрерывности:

$$\begin{aligned} & [F_{v,z}^{\text{in}}(i, j) - F_{v,z}^{\text{out}}(i, j)] S_z(j) + F_{v,r}^{\text{in}}(i, j) S_r^{\text{in}}(j) - \\ & - F_{v,r}^{\text{out}}(i, j) S_r^{\text{out}}(j) - \omega_{\text{nucl}}(i, j) V_{i,j} - \\ & - \omega_{\text{cond}}(i, j) V_{i,j} = \frac{\partial N_v(i, j)}{\partial t}, \end{aligned}$$

где $F_{v,z}^{\text{in}}(i, j)$ и $F_{v,z}^{\text{out}}(i, j)$ – продольные компоненты потока пара, входящего и выходящего из ячейки (i, j) , $S_z(j)$ – площадь j -го поперечного сечения, $F_{v,r}^{\text{in}}(i, j)$ и $F_{v,r}^{\text{out}}(i, j)$ – радиальные компоненты потока пара, входящего и выходящего из ячейки (i, j) , $S_r^{\text{in}}(j)$ и $S_r^{\text{out}}(j)$ – площади внутренней и внешней цилиндрических поверхностей ячейки, $N_v(i, j)$ – число молекул Sb_4 в ячейке (i, j) , ω_{nucl} и ω_{cond} – потребление молекул пара на нуклеацию и осаждение пара на частицы соответственно. Предполагается, что значения ω_{nucl} , ω_{cond} и $n_v(i, j)$ являются постоянными по объему ячейки. Аналогичные уравнения были записаны для расчета количества агрегатов и первичных частиц в каждой элементарной ячейке. Таким образом, при каждой итерации в каждой элементарной ячейке происходит расчет количества молекул Sb_4 в паре $N_v(i, j)$, количества молекул сурьмы, находящихся

в составе первичных частиц $N_4^{\text{part}}(i, j)$, общего количества молекул Sb_4 в ячейке $N_4(i, j)$, количества первичных частиц $N_{\text{prim}}(i, j)$ и агрегатов $N_{\text{aggr}}(i, j)$, среднего количества первичных частиц в агрегате $\gamma_{\text{prim}}(i, j) = N_{\text{prim}}(i, j)/N_{\text{aggr}}(i, j)$, а также концентрации $n_v(i, j) = N_v(i, j)/V_{i,j}$, $n_4(i, j) = N_4(i, j)/V_{i,j}$, $n_4^{\text{part}}(i, j) = N_4^{\text{part}}(i, j)/V_{i,j}$, $n_{\text{prim}}(i, j) = N_{\text{prim}}(i, j)/V_{i,j}$, $n_{\text{aggr}}(i, j) = N_{\text{aggr}}(i, j)/V_{i,j}$.

Пересыщение по тетрамерам было посчитано как $S_4(i, j) = \frac{n_v(i, j) k_B T(i, j)}{P_4^0(T(i, j))}$, где парциальное давление тетрамеров в насыщенном паре сурьмы $P_4^0(T)$ дано в табл. 1.

Средняя масса агрегатов и первичных частиц была посчитана для каждой ячейки как

$$M_{\text{prim}}(i, j) = \frac{N_4^{\text{part}}(i, j) m_4}{N_{\text{prim}}(i, j)},$$

$$M_{\text{aggr}}(i, j) = M_{\text{prim}}(i, j) \gamma_{\text{prim}}(i, j),$$

где m_4 – масса молекулы Sb_4 .

Так как продольная диффузия молекул газа пренебрежимо мала по сравнению со скоростью потока газа, то продольную компоненту вектора плотности потока можно записать как

$$F_{v,z}(z, r) = n_v(z, r) w_z(z, r). \quad (4)$$

Для радиальной компоненты плотности потока пара имеем [29]

$$F_{v,r}(z, r) = -\frac{D_4}{k_B T} + \left(\frac{\partial P_4}{\partial r} + k_T \frac{P_{\text{total}}}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (5)$$

где D_4 – коэффициент диффузии молекулы Sb_4 , P_{total} – общее давление в камере, $P_{\text{total}} \approx P_{\text{Ar}} = 1$ атм, и k_T – коэффициент термодиффузии.

Коэффициент диффузии тетрамеров сурьмы D_4 мы считали равным [21, 30]

$$D_4(z, r) = 1.5 \times 10^{-6} T(z, r)^{1.75} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (6)$$

Коэффициент термодиффузии k_T может быть оценен следующим образом [29]:

$$k_T = x_4 x_{\text{Ar}} \frac{m_4 - m_{\text{Ar}}}{x_4 m_4 + x_{\text{Ar}} m_{\text{Ar}}} (2 - \zeta), \quad (7)$$

где x_4 и x_{Ar} – мольные доли для пара Sb_4 и Ar соответственно, а $\zeta = 1.75$ – показатель степени в температурной зависимости коэффициента диффузии (6). Так как доля сурьмы в общем потоке мала на фоне аргона ($x_4 < 10^{-4}$, а $x_{\text{Ar}} \approx 1$), то для термодиффузии получаем

$$k_T \approx x_4 \frac{m_4 - m_{\text{Ar}}}{m_{\text{Ar}}} (2 - \zeta) = x_4 \frac{444}{40} \times \frac{1}{4} \approx 2.8 x_4.$$

Стационарное решение уравнения (1) в случае, если ω_{nuc1} и ω_{cond} положить равными нулю, а плотность потока F_v взять в соответствии с уравнениями (4) и (5), дает продольный профиль потока сурьмы через сечение камеры в процессе, в котором учитывается только осаждение пара на стенки камеры (линия 3 на рис. 11). Как видно на рис. 11, линия 3 находится в хорошем соответствии с экспериментальным результатом для потока на участке ВС. На этом основании можно заключить, что уравнения (4)–(7) годятся для описания процесса осаждения молекул сурьмы на стенки камеры. Можно отметить, что вклад термодиффузии в осаждение пара на стенки в наших условиях составляет около 20%.

Величина ω_{nuc1} есть количество молекул Sb_4 , потребляемых при гомогенной нуклеации в единицу времени в единице объема. Для того чтобы определить ω_{nuc1} , необходимо иметь аналитиче-

скую формулу для скорости нуклеации I_{nuc1} , которая есть число частиц, образующихся за единицу времени в единице объема. Теория нуклеации дает для этой скорости следующее выражение [2]:

$$I_{\text{nuc1}} = K n_v \beta Z \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma_s(R_s)}{3k_B T}\right),$$

где R_s – радиус поверхности натяжения критического зародыша, $\sigma_s(R_s)$ – поверхностное натяжение, действующее на этой поверхности, n_v – концентрация пара, K – поправочный множитель, учитывающий вклад вращательного и поступательного движения критического зародыша, β – частота соударений молекул пара с критическим зародышем, Z – множитель Зельдовича, k_B – постоянная Больцмана.

В классической теории нуклеации поверхностное натяжение полагается равным поверхностному натяжению плоской поверхности, что приводит к большим ошибкам. Кроме того, полагается $K = 1$, хотя численные расчеты для лэннард-джонсовских систем [9] показывают, что $K \approx 10^9 - 10^{13}$.

В работах [2, 7, 31] были получены аналитические выражения для множителя Зельдовича и коррекционного множителя, в результате формула для скорости нуклеации имеет вид

$$I_{\text{nuc1}} = K n_v^2 \sqrt{\frac{2m_4 \sigma_s(R_s) \varphi(x)}{\pi \rho}} \exp\left(-\frac{4\pi R_s^2 \sigma_s(R_s)}{3k_B T}\right),$$

где ρ – плотность жидкой макроскопической фазы сравнения, $x = \delta/R_s$, δ – толмановская длина $\delta = R_e - R_s$ для однокомпонентной системы, R_e – эквимолярный радиус, а $\varphi(x)$ – некоторая функция от x , с точностью 20% равная единице [2]. Поправочный множитель K был получен в работе [32] и имеет вид

$$K = \frac{\pi^{\frac{7}{2}}}{n_v \sigma_R^3} \left(\frac{32 R_s^5 \rho k_B T}{15 h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left(\frac{3h\nu_{\text{max}}}{2k_B T}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{max}}}{k_B T}\right) \right\}^3,$$

где h – постоянная Планка,

$$\sigma_R \approx \frac{1}{5(4\pi/3)^{1/6}} \left(\frac{m_{\text{Sb}}}{\rho R_s} \right)^{1/2}$$

– стандартное отклонение центра масс капли по любой из декартовых координат, m_{Sb} – масса атома Sb , ν_{max} – дебаевская частота $\nu_{\text{max}} = \frac{k_B T_D}{h}$, где T_D – температура Дебая для сурьмы. В пределе высоких температур формула для скорости нуклеации сурьмы может быть записана в следующем виде:

$$I_{\text{nucl}} \approx 5 \times 10^3 \pi^2 n_v \frac{V_{\text{max}}^3 \rho^2 R_s^9}{m_4 (k_B T)^2} \sqrt{\sigma_s(R_s)} e^{-\frac{4\pi\sigma_s(R_s)R_s^2}{3 k_B T}}. \quad (8)$$

Кроме того, параметры нуклеации связаны уравнением, которое учитывает зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны [2, 12]:

$$\ln S_4 = \frac{2V_4\sigma_s(R_s)}{k_B T R_s}, \quad (9)$$

где S_4 – пересыщение по тетрамерам, V_4 – объем молекулы. При больших размерах частиц это уравнение превращается в классическое уравнение Кельвина.

Величина ω_{nucl} задается соотношением

$$\omega_{\text{nucl}} = I_{\text{nucl}} \frac{4}{3} \pi R_s^3 \frac{1}{V_4},$$

где V_4 – объем молекулы Sb_4 в жидкой фазе.

Истощение пара в процессе его конденсации на частицы можно оценить в рамках кинетической теории столкновений:

$$\omega_{\text{cond}} = \sigma_{\text{aggr}} \sqrt{\frac{8k_B T (m_4 + M_{\text{aggr}})}{\pi m_4 M_{\text{aggr}}}} n_v n_{\text{aggr}},$$

где величина ω_{cond} есть количество молекул Sb_4 , потребляемых при конденсации в единицу времени в единице объема, σ_{aggr} – сечение столкновения молекул Sb_4 с агрегатами. Для фрактальной размерности $D_f < 2$ экранирование первичных частиц в агрегате невелико [25, 26], и, следовательно, σ_{aggr} можно представить в форме $\sigma_{\text{aggr}} \approx \sigma_{\text{prim}} \gamma_{\text{prim}}$, где σ_{prim} – сечение столкновения молекул Sb_4 с первичными частицами; $\sigma_{\text{prim}} = \pi (r_4 + r_{\text{prim}})^2$, где r_{prim} – средний радиус первичных частиц и r_4 – радиус молекулы Sb_4 , который

можно оценить как $r_{\text{Sb}_4} = \left(\frac{3 m_4}{4 \pi \rho}\right)^{1/3} = 0.31$ нм.

Средний радиус первичных частиц в каждой ячейке рассчитывался как

$$r_{\text{prim}}(i, j) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{M_{\text{prim}}(i, j)}{\rho}\right)^{1/3}.$$

Вероятность прилипания молекулы пара к частице при столкновении была принята равной единице [33].

Так как влияние диффузии частиц вдоль трубки на массоперенос мало, продольная компонента плотности потока F_{aggr} может быть записана как

$$F_{\text{aggr},z}(z, r) = n_{\text{aggr}}(z, r) w_z(z, r).$$

Уменьшение потока вдоль координаты z в области DE на рис. 11 мало, менее 0.05% на 20 см, по-

этому при моделировании поперечная компонента плотности потока $F_{\text{aggr},r}$ была положена равной нулю.

Скорость уменьшения концентрации агрегатов за счет коагуляции рассчитывалась по уравнению $\omega_{\text{coag}} = k_{\text{coag}} n_{\text{aggr}}^2$, где k_{coag} – константа скорости коагуляции. Для описания коагуляции полидисперсного аэрозоля можно использовать эквивалентную константу скорости коагуляции $k_{\text{coag}}(T)$ [2, 34], значение которой определяется стандартным геометрическим отклонением распределения частиц по размерам σ_g и средним радиусом агрегатов r_{aggr} . В расчетах использовалась значение $\sigma_g = 1.6$ (см. рис. 8).

Средний радиус агрегата оценивался как

$$r_{\text{aggr}} \approx r_{\text{prim}} \gamma_{\text{prim}}^{1/D_f}.$$

В расчетах использовалась величина $D_f = 1.9$, полученная по результатам электронной микроскопии (рис. 5).

Скорость нуклеации I_{nucl} и поверхностное натяжение критического зародыша σ_s являются функциями от $T(z, r)$ и $S(z, r)$. Зависимость I_{nucl} является экспоненциальной, а значит, должна иметь достаточно узкий максимум в области интенсивной нуклеации. Поэтому в моделировании будем считать поверхностное натяжение $\sigma_s(z, r)$ постоянной величиной, близкой к истинному значению этой величины в точке максимальной скорости нуклеации. Целью моделирования является подобрать эту константу таким образом, чтобы рассчитанный суммарный поток $F(z)$ соответствовал экспериментально измеренным значениям. Поток молекул сурьмы через поперечное сечение $F(z)$ может быть рассчитан как

$$F(z) = \int_0^{R_0} n_4(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr.$$

Средняя по сечению камеры концентрация агрегатов как функция от z рассчитывалась как

$$n_{\text{aggr}}(z) = \frac{1}{Q_0} \int_0^{R_0} n_{\text{aggr}}(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr.$$

Аналогично определялась концентрация первичных частиц $n_{\text{prim}}(z)$. Средние диаметры первичных частиц и агрегатов представляются в виде

$$d_{\text{prim}}(z) = 2 \left(\frac{\int_0^{R_0} r_{\text{prim}}^3(z, r) n_{\text{prim}}(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr}{\int_0^{R_0} n_{\text{prim}}(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr} \right)^{1/3},$$

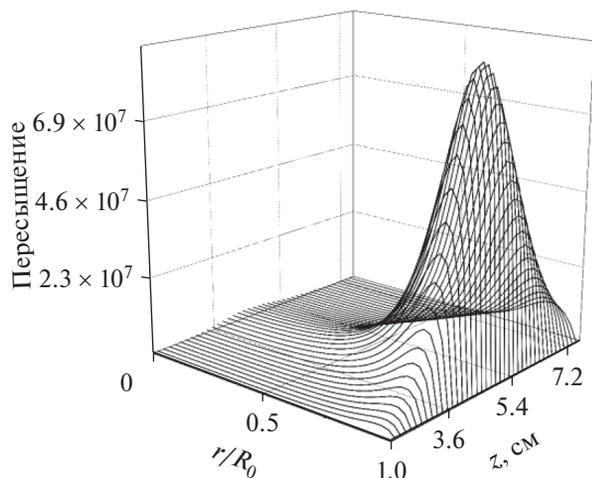


Рис. 15. Результаты моделирования. Зависимость пересыщения по Sb_4 внутри камеры как функция продольной z и радиальной r/R_0 координат.

$$d_{\text{aggr}}(z) = 2 \left(\frac{\int_0^{R_0} r^{D_f} n_{\text{aggr}}(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr}{\int_0^{R_0} n_{\text{aggr}}(z, r) w_z(z, r) 2\pi r dr} \right)^{1/D_f}$$

Среднее количество первичных частиц в агрегате на выходе из камеры при $z = z_f$ рассчитывалось как $\gamma_{\text{prim}}(z_f) = n_{\text{prim}}(z_f)/n_{\text{aggr}}(z_f)$.

Результаты моделирования. Сравнение с экспериментом

Рисунок 11 показывает результат расчета потока молекул сурьмы через поперечное сечение $F(z)$ в сравнении с экспериментальными точками (линия 1). Для сравнения представлен поток молекул пара Sb_4 (линия 2). Можно видеть, что рассчитанная функция $F(z)$ находится в согласии с экспериментальными данными.

Рисунок 15 демонстрирует пересыщение пара Sb_4 как функцию координат r и z . Видно, что главный максимум пересыщения находится близко к стенке камеры, где температура относительно низка, однако существует еще и побочный максимум на оси камеры при $z \approx 4$ см. Интересно, что поведение скорости нуклеации иное (рис. 16). При подходящем масштабе можно увидеть, что при $z \approx 2.5$ см нуклеация начинается у стенки, а затем по ходу движения потока симметричные по диаметру максимумы скорости нуклеации начинают смещаться от стенок камеры к центру. При $z > 3.5$ см максимумы сливаются на оси, и скорость нуклеации при $z = 3.8$ см достигает своего абсолютного максимума. Полученный результат вполне согласуется с результатами измерений

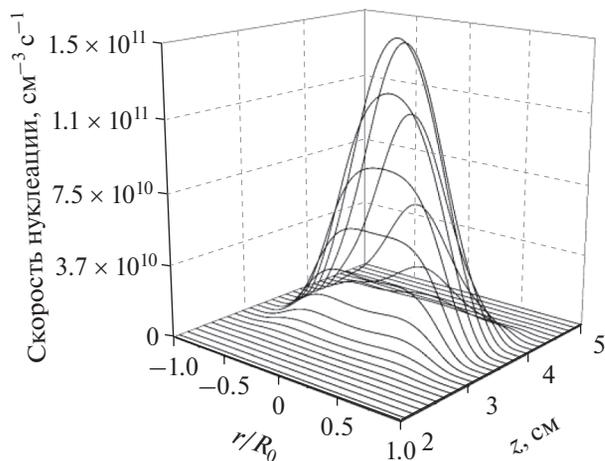


Рис. 16. Результаты моделирования. Скорость гомогенной нуклеации как функция продольной z и радиальной r/R_0 координат.

концентрации частиц сурьмы внутри нуклеационной камеры, полученными с помощью эжектора (рис. 13).

На рис. 17 представлены средняя по сечению камеры концентрация агрегатов и их средний диаметр как функции от z . Можно видеть, что в результате нуклеации концентрация частиц резко возрастает от нуля при $z \approx 2.5$ см до 10^9 см $^{-3}$ при $z \approx 4.3$ см, а затем при увеличении z медленно уменьшается. При этом их средний диаметр резко увеличивается от начальной, отвечающей диаметру первичных критических зародышей, величины около 1.4 нм до примерно 35 нм при $z \approx 4.3$ см, а затем при увеличении z медленно возрастает. Таким образом, мы видим, что характерные времена первоначальных процессов (процесса нуклеации и процесса конденсационного роста образовавшихся критических зародышей до размеров одиночных первичных частиц) и финального процесса коагуляции первичных частиц с образованием многочастичных агрегатов различаются по порядку величины. В этой связи отметим, что в области $z \approx 4.3$ см наблюдается очень резкое уменьшение концентрации пара (линия 2 на рис. 11). Тот факт, что максимум концентрации частиц достигается при $z = 4.3$ см, находится в хорошем соответствии как с экспериментом по отсечке пересыщения, т.к. расположение этого максимума соответствует середине провала (см. рис. 12), так и с результатами измерений концентрации частиц сурьмы внутри нуклеационной камеры, полученными с помощью эжектора. Последний метод показал, что максимум концентрации частиц достигается при $z = 5.7$ см (рис. 13). Таким образом, результаты численного моделирования показывают, что этот метод и метод отсечки пере-

сыщения дают верное представление о положении зоны интенсивной нуклеации.

Полученное в результате численных расчетов значение поверхностного натяжения $\sigma_s = 220.3$ мН/м критических зародышей, образовавшихся в зоне интенсивной нуклеации, представлено в табл. 3. Важно привести в соответствие полученное значение поверхностного натяжения с другими нуклеационными параметрами, а именно средними пересыщением, температурой и радиусом R_s критических зародышей, образовавшихся в зоне интенсивной нуклеации.

Общее количество образующихся за единицу времени в камере критических зародышей J равно:

$$J = \int_V I_{\text{nucl}}(\mathbf{r}) dV,$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор расположения некоторого объема dV . Тогда вероятность того, что критический зародыш образовался в этом элементарном объеме dV , есть

$$d\Omega(\mathbf{r}) = \frac{I_{\text{nucl}}(\mathbf{r})}{J} dV.$$

Средние температура, пересыщение по Sb_4 , скорость нуклеации, радиус поверхности натяжения критических зародышей (используя уравнение (9)) и другие средние величины могут быть найдены с помощью этой функции распределения по объему камеры количества критических зародышей, образующихся в процессе нуклеации:

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{r}) d\Omega(\mathbf{r}) = \frac{1}{J} \int_V A(z, r) I_{\text{nucl}}(z, r) 2\pi r dr dz,$$

где в качестве A стоит интересующая нас величина. Среднюю скорость нуклеации можно связать с общей скоростью образования критических зародышей J соотношением $J = \langle I_{\text{nucl}} \rangle V_{\text{eq}}$, где V_{eq} – некоторый эквивалентный объем, который играет роль объема области нуклеации, где процесс протекает с заметной скоростью.

Полученные средние параметры представлены в табл. 3. В табл. 4 для сравнения приведены значения этих же параметров, соответствующие максимуму I_{max} показанной на рис. 16 функции $I_{\text{nucl}}(r)$, т.е. их значения в той точке в объеме камеры, где расположен максимум плотности вероятности образования критических зародышей. Значения пересыщения, температуры, радиуса поверхности натяжения в максимуме скорости нуклеации оказались близки к их средним значе-

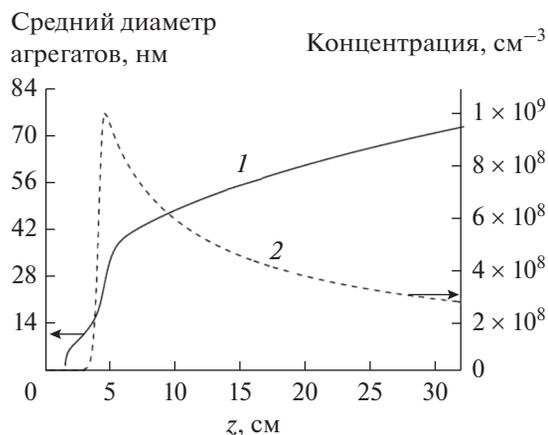


Рис. 17. Рассчитанные зависимости среднего по сечению диаметра агрегатов (1) и средней по сечению концентрации агрегатов (2) от продольной координаты z .

ниям, что указывает на узость функции распределения, т.е. на малость величины объема, в котором нуклеация в камере происходит с заметной скоростью. Этот объем составляет всего лишь 0.87 см^3 (табл. 3).

Величина поверхностного натяжения в численном расчете подбиралась таким образом, чтобы рассчитанный поток через поперечное сечение камеры совпал с потоком, измеренным в эксперименте. Интересно сравнить другие результаты измерений с результатами численного расчета, а именно размер агрегатов на выходе, их концентрацию, размер первичных частиц, среднее количество первичных частиц в агрегате, положение максимума скорости нуклеации, объем области интенсивной нуклеации (табл. 5). Видно, что не только расчетная кривая $F(z)$ соответствует результатам эксперимента, но и другие рассчитанные параметры находятся в разумном соответствии с результатами измерений. Так что можно заключить, что все стадии формирования наночастиц учтены в моделировании должным образом.

Обсуждение результатов

Ранее были проведены приблизительные оценки скорости нуклеации (I_{exp}), характерных температуры (T_{exp}) и пересыщения ($S_{4,\text{exp}}$) напрямую из экспериментальных данных. С использованием формул (8) и (9) из I_{exp} , T_{exp} и $S_{4,\text{exp}}$ можно рассчи-

Таблица 3. Параметры нуклеации, полученные в результате моделирования

$\langle I_{\text{nucl}} \rangle, \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	$\langle T \rangle, \text{ К}$	$\delta T, \text{ К}$	$\langle \lg S_4 \rangle$	$\langle R_s \rangle, \text{ \AA}$	$\delta R_s, \text{ \AA}$	$V_{\text{eq}}, \text{ см}^3$	$\sigma_s, \text{ мН/м}$	σ_s/σ_∞
5×10^{10}	421	14.7	6.5	6.26	0.12	0.87	220.3	0.54

Таблица 4. Прочие параметры, полученные в результате моделирования

I_{\max} , $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	$T(I_{\max})$, К	$S(I_{\max})$	$R_s(I_{\max})$, Å	$\sigma_{s,\max}/\sigma_\infty$	N_{crit} , молекул	$4N_{\text{crit}}$, атомов
1.6×10^{11}	436	1.6×10^6	6.33	0.55	25	99

Таблица 5. Сравнение параметров нуклеации согласно численному расчету и экспериментальным оценкам и измерениям

Параметр	Расчет	Эксперимент
Средний размер агрегата, нм	72.7	79
Концентрация агрегатов, см^{-3}	2.6×10^8	2×10^8
Средний размер первичных частиц, нм	33.7	30
Среднее количество первичных частиц	4.3	6.9
Положение максимума скорости нуклеации z , см	3.8	3–4
Средняя скорость нуклеации, $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	5×10^{10}	4×10^{10}
Среднее пересыщение	3.2×10^6	2×10^7
Температура нуклеации, К	421	392
Объем области интенсивной нуклеации, см^3	0.87	0.3
Поверхностное натяжение, мН/м	220.3	220.1

тать поверхностное натяжение $\sigma_{s,\text{exp}}$ и радиус критического зародыша $R_{s,\text{exp}}$ (см. табл. 2). Сравним полученные значения с результатами расчетов (табл. 3). Как видно из сравнения, значения скорости нуклеации находятся в разумном соответствии. С другой стороны, экспериментальные и расчетные значения для пересыщения и температуры нуклеации значительно различаются. Причина этого несоответствия заключается в очень приблизительном выборе температуры нуклеации T_{exp} . Несмотря на это, экспериментальные и расчетные значения для поверхностного натяжения и для радиуса поверхности натяжения прекрасно соответствуют друг другу. Это можно объяснить тем, что, переоценивая температуру нуклеации, мы автоматически переоцениваем давление насыщенного пара и соответственно недооцениваем пересыщение, и наоборот. Чтобы высветить связь скорости нуклеации с температурой и пересыщением, необходимо выразить радиус поверхности натяжения из уравнения (9) и подставить его в показатель экспоненты в (8). При этом получим в показателе экспоненты произведение $T^3 \ln^2 S_4$, которое уже не так чувствительно к неточностям из-за отклонения оценочных температуры и пересыщения в разные стороны от их истинных значений.

Как обсуждалось выше, величина I_{exp} была определена с точностью до порядка. Из формул (8) и (9) можно получить, что ошибка на порядок в определении I_{exp} даст ошибку в $\sigma_{s,\text{exp}}$ на уровне 1.5%, что достаточно хорошо для приблизитель-

ной оценки. Тот факт, что полученное при оценке значение $\sigma_{s,\text{exp}}$ соответствует рассчитанному поверхностному натяжению, говорит о том, что простые оценки по результатам экспериментов в нашем случае дают верное представление о величине $\sigma_s(R_s)$. Очевидно, что это есть следствие того, что в нашем случае нуклеация происходит в достаточно малом объеме камеры.

Интересно оценить количество атомов сурьмы в критическом зародыше. Для этого необходимо использовать эквимолярный радиус R_e , который отличается от радиуса поверхности натяжения R_s . Для приблизительной оценки эквимолярного радиуса R_e воспользуемся уравнением Толмена [35]

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{1}{1 + 2\delta/R_s},$$

где $\delta = R_e - R_s$. Подставляя значения σ_s/σ_∞ и R_s из табл. 3, можно получить $R_e \approx 0.9$ нм. Число молекул Sb_4 в критическом зародыше примерно равно количеству молекул внутри сферической поверхности радиуса R_e , заполненной макроскопической жидкой фазой сравнения. Принимая, что плотность сурьмы при $T = 421$ К равна 6.8 г/см^3 (табл. 1), получаем, что количество молекул Sb_4 в критическом зародыше $N_{\text{crit}} = 25$ (табл. 4). Полученная оценка является весьма приблизительной. В основном это связано с приблизительностью уравнения Толмена, которое нуждается в существенном уточнении. Этот вопрос подробно рассматривается в нашей предыдущей работе [7]. Однако в данном случае такая точность нас устра-

ивает, поскольку рассчитанная величина не используется для получения значения поверхностного натяжения, что является целью нашей работы. В то же время проведенная оценка позволяет получить определенное представление о массе критического зародыша.

Обсудим корректность нашего подхода к вычислению поверхностного натяжения, полагающего при численном моделировании величину σ_s постоянной. В табл. 3 представлены среднеквадратичные отклонения $\delta T = \sqrt{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}$ и $\delta R_s = \sqrt{\langle R_s^2 \rangle - \langle R_s \rangle^2}$ для температуры и радиуса R_s от их средних значений в зоне нуклеации. Величина δT не превышает 15 К. Принимая во внимание температурную зависимость σ_∞ , представленную в табл. 1, легко оценить, что такая величина δT приводит к изменению σ_∞ не более чем на 1%. Предполагая, что температурная зависимость σ_s не сильно отличается от таковой для σ_∞ , можно сделать вывод, что вариация температуры в зоне нуклеации не приводит к заметным изменениям σ_s . С другой стороны, δR_s составило только 2% от $\langle R_s \rangle$. Ввиду малости этой величины можно для проведения оценки воспользоваться уравнением Толмена и получить, что такое изменение радиуса приводит к изменению величины σ_s лишь на 0.9%. Таким образом, приходим к выводу, что зависимость поверхностного натяжения от радиуса и температуры не приводит к заметному вкладу в изменение σ_s . Следовательно, выбранное приближение, предполагающее при численном моделировании величину σ_s постоянной по нуклеационному объему, является достаточно хорошим. Все это есть следствие того, что нуклеация происходит в достаточно малом объеме камеры.

Полученное значение поверхностного натяжения критических зародышей сурьмы оказалось значительно ниже поверхностного натяжения ее плоской поверхности, примерно на 46%. Как видно в табл. 3, значение $\sigma_s/\sigma_\infty = 0.54$. В предыдущих работах авторов было обнаружено, что поверхностное натяжение критических зародышей висмута, который, как и сурьма, — элемент V группы периодической системы, на $\approx 20\%$ превышает поверхностное натяжение его плоской поверхности. Разный знак отклонения поверхностного натяжения критических зародышей от поверхностного натяжения плоской поверхности для элементов одной группы является неожиданным результатом, поскольку имеющиеся данные указывали на одинаковое поведение поверхностного натяжения для элементов из одной группы. Можно сразу же предположить, что разный знак отклонения поверхностного натяжения критических зародышей от поверхностного натяжения их плоской поверхности связан с использованием в

данной работе процедур экстраполяции. Например, для расчета пересыщения пара нами было использовано давление насыщенного пара над плоской поверхностью аморфной сурьмы, полученное с помощью экстраполяции имеющихся данных для температур выше T_m в значительном температурном диапазоне, порядка 500 К, вплоть до температуры нуклеации. Это могло привести к заметной ошибке при определении поверхностного натяжения критического зародыша σ_s . Для оценки влияния этого фактора численное моделирование было повторено с использованием (вместо экстраполяции давления над расплавом в область низких температур) литературных данных по давлению насыщенного пара над кристаллической сурьмой (табл. 1). В результате было получено значение $\sigma_s/\sigma_\infty = 0.74$, что значительно отличается от предыдущего значения $\sigma_s/\sigma_\infty = 0.54$, но не принципиально, в том смысле, что поверхностное натяжение критических зародышей сурьмы по-прежнему оказывается значительно ниже поверхностного натяжения ее плоской поверхности. В этой связи можно заметить, что в общем случае истинное давление насыщенного пара над твердым веществом должно лежать где-то между экстраполированными в область низких температур значениями давления над аморфным твердым веществом и над кристаллическим.

При нахождении отношения σ_s/σ_∞ в качестве значения поверхностного натяжения плоской поверхности σ_∞ при температуре нуклеации также был использован результат линейной экстраполяции поверхностного натяжения жидкой сурьмы в область более низких температур, вплоть до температуры нуклеации $T = 421$ К. По поводу этой экстраполяции можно отметить следующее. Во-первых, если экстраполировать данные для поверхностного натяжения плоской поверхности сурьмы из различных литературных источников [36–38], то значения σ_∞ при $T = 421$ К попадают в довольно узкий диапазон, разброс не превышает 2.5%. Во-вторых, заметим, что температурная зависимость поверхностного натяжения является слабой (см. табл. 1), поэтому можно предполагать, что экстраполяция даже в большом температурном интервале не приведет к значительной ошибке в поверхностном натяжении плоской поверхности. Так, согласно табл. 1 при понижении температуры с 903.6 до 400 К, поверхностное натяжение вырастает всего лишь на $\approx 10\%$ (от 372 до 410 мН/м). Таким образом некоторая неточность при вычислении величины σ_∞ тоже не может объяснить наблюдаемого значительно уменьшения поверхностного натяжения критических зародышей относительно поверхностного натяжения σ_∞ плоской поверхности сурьмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для определения поверхностного натяжения и радиуса поверхности натяжения критических зародышей сурьмы экспериментально исследован процесс образования наночастиц сурьмы в ламинарной проточной камере с использованием просвечивающей электронной микроскопии, диффузионного спектрометра аэрозоль, лазерного светорассеяния и других методов. Для приблизительного определения положения и границ зоны нуклеации использованы метод отсечки пересыщения и данные по распределению массы осадка на внутренней поверхности камеры, полученные с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Для более детального изучения зоны нуклеации была разработана методика определения распределения аэрозоля в камере с помощью отбора его частиц эжектором, зонд которого помещался в различные точки внутри камеры. С ее помощью было выяснено, что нуклеация начинается у стенок камеры, а затем ниже по потоку смещается к ее оси, где и образуется основное количество зародышевых частиц.

На основании проведенных измерений сделаны приблизительные оценки объема и расположения области интенсивной нуклеации пара сурьмы, скорости нуклеации ($I_{\text{exp}} = 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$) и соответствующих этой скорости пересыщения ($S_{4,\text{exp}} = 2 \times 10^7$) и температуры нуклеации ($T_{\text{exp}} = 392 \text{ К}$). С использованием этих оценок рассчитаны поверхностное натяжение $\sigma_{s,\text{exp}} = 220.1 \text{ мН/м}$ и радиус поверхности натяжения критического зародыша $R_{s,\text{exp}} = 0.6 \text{ нм}$.

Для более корректного определения поверхностного натяжения критического зародыша σ_s и его радиуса R_s проведено численное моделирование протекающих в камере процессов с использованием экспериментально измеренного поля температуры. Схема расчета включает в себя диффузионное осаждение пара на стенки камеры, нуклеацию, осаждение пара на частицы, их коагуляцию. Результаты расчета хорошо согласуются с измеренным профилем осадка на стенках камеры, средним размером и концентрацией образовавшихся агрегатов, средним размером первичных частиц и их количеством в агрегате. Расчет также показывает, что нуклеация начинается у стенок камеры, а затем ниже по потоку смещается к ее оси, где располагается абсолютный максимум скорости нуклеации, что также согласуется с экспериментом. Рассчитаны эквивалентный объем области интенсивной нуклеации ($V_{\text{eq}} = 0.87 \text{ см}^3$), средняя скорость нуклеации ($I = 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$), пересыщение ($S_4 = 3.2 \times 10^6$) и температура ($T = 421 \text{ К}$) в этой области, радиус поверхности натяжения ($R_s = 0.626 \text{ нм}$) и поверхностное натяжение ($\sigma_s = 220.3 \text{ мН/м}$) критиче-

ских зародышей, образующихся в этой области. Можно отметить, что приближенные экспериментальные оценки скорости нуклеации, радиуса поверхности натяжения и поверхностного натяжения критических зародышей сурьмы хорошо согласуются с результатами строгого расчета. При этом оценки пересыщения пара и характерной температуры в зоне нуклеации с расчетом значительно расходятся.

Полученное значение σ_s критических зародышей сурьмы оказалось значительно ниже поверхностного натяжения ее плоской поверхности, примерно на 46%. В предыдущих работах авторов было обнаружено, что поверхностное натяжение критических зародышей висмута, который, как и сурьма, – элемент V группы периодической системы, на $\approx 20\%$ превышает поверхностное натяжение плоской поверхности висмута. Разный знак отклонения поверхностного натяжения критических зародышей от поверхностного натяжения их плоской поверхности для элементов одной группы является неожиданным результатом и наблюдается впервые. Все имевшиеся до этого данные указывали на одинаковое поведение поверхностного натяжения для элементов из одной группы периодической системы. Для дальнейшего исследования этого явления необходимо провести аналогичные эксперименты и расчеты для более высокой температуры нагревателя и, как следствие, другой температуры нуклеации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения методом атомно-абсорбционной спектроскопии проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Новосибирской области в рамках научного проекта № 17-43-540767р_а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика; статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A., Tolstikova T.G. // In: Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry and Health Effects / Ed. by Ruzer L.S., Harley N.H. Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 503.
3. Bahadur R., Russell L.M. // Aerosol Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 369.

4. *Vrabec J., Kedia G.K., Fuchs G., Hasse H.* // Mol. Phys. 2006. V. 104. № 9. P. 1509–1527.
5. *Ayuba S., Suh D., Nomura K., Ebisuzaki T., Yasuoka K.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. P. 044504.
6. *Horsch M., Vrabec J., Hasse H.* // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. 011603.
7. *Onischuk A.A., Purtov P.A., Baklanov A.M., Karasev V.V., Vosel S.V.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 14506.
8. *Lothe J., Pound G.M.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2080.
9. *Kusaka I.* // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. 031607.
10. *Reiss H.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 5553.
11. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
12. *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.
13. *Kirsh A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A.* // J. Aerosol Sci. 1975. V. 6. P. 119.
14. *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.
15. *Dubtsov S., Ovchinnikova T., Valiulin S., Chen X., Manninen H.E., Aalto P.P., Petäjä T.* // J. Aerosol Sci. 2017. V. 105. P. 10.
16. *Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 769.
17. *Rosenblatt G.M., Pang-Kai L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 1454.
18. *Мурадов В.Г., Мурадова О.Н., Трузин Г.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 24. С. 5.
19. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
20. *Aldred A.T., Pratt J.N.* // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 429.
21. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
22. *Cohen E.R., Lide D.R., Trigg G.L.* AIP Physics Desk Reference. Melville: AIP Press, 2003.
23. *Onischuk A.A., Di Stasio S., Karasev V.V., Baklanov A.M., Makhov G.A., Vlasenko A.L., Sadykova A.R., Shipovalov A.V., Panfilov V.N.* // J. Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383.
24. *Onischuk A.A., Strunin V.P., Karasev V.V., Panfilov V.N.* // J. Aerosol Sci. 2001. V. 32. P. 87.
25. *Friedlander S.K.* Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics. OUP USA, 2000.
26. *Samson R.J., Mulholland G.W., Gentry J.W.* // Langmuir. 1987. V. 3. P. 272.
27. *Rogak S.N., Flagan R.C., Nguyen H. V.* // Aerosol Sci. Technol. 2007. V. 18. P. 25.
28. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
29. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
30. *Львов Б.В., Николаев В.Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. С. 7.
31. *Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 047102.
32. *Vosel S.V., Onischuk A.A., Purtov P.A.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 204508.
33. *Bennett R.J., Parish C.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1976. V. 9. P. 2555.
34. *Reist P.C.* Aerosol Science and Technology. N.Y.: McGraw-Hil, 1993.
35. *Tolman R.C.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
36. *Gancarz T., Gąsior W., Henein H.* // Int. J. Thermophys. 2013. V. 34. P. 250.
37. *Keene B.J.* // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. P. 157.
38. *Gąsior W., Moser Z., Pstruś J.* // J. Phase Equilibria. 2003. V. 24. P. 504.