

Краткие сообщения

01;03

Колебательные режимы конденсации пара

© В.А. Швейгерт, А.Л. Александров

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: schweig@site.itam.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 17 июля 2000 г.)

Рассмотрена задача о конденсации пересыщенного пара в открытой системе с постоянной скоростью генерации мономера и непрерывным потоком несущего газа, выносящего из системы продукты конденсации. Показано как аналитически, так и численным экспериментом, что при уменьшении скорости выносящего потока ниже критической величины режим конденсации становится колебательным, а именно устанавливаются колебания по времени функции распределения по размеру растущих кластеров конденсата. Причина этого состоит в подавлении скорости нуклеации в присутствии больших кластеров.

Введение

Нуклеация и рост кластеров в пересыщенном паре являются одним из наиболее распространенных явлений в природе и технике. В простейшем случае кинетика конденсации описывается присоединением и испарением мономеров — $A_m + A \leftrightarrow A_{m+1}$.

Энергия присоединения мономера $\varepsilon_m = E_m - E_{m-1}$, где E_m — полная энергия связи кластера, возрастает с размером кластера до предела ε_0 для макроскопического образца вещества. Существует критическая величина зародыша m_* , так что для кластеров размера $m < m_*$ преобладает испарение, а кластеры $m > m_*$ устойчиво растут. Согласно классической теории конденсации Зельдовича, применимой для случая $m_* \gg 1$, скорость конденсации определяется вероятностью появления кластеров критического размера.

Для фиксированного количества конденсирующегося вещества возникновение достаточного количества кластеров больше критического размера является ключевым моментом в процессе конденсации. Благодаря падению концентрации мономера критический размер увеличивается и появление новых центров конденсации прекращается. Происходит перераспределение вещества от кластеров $m < m_*$ к кластерам $m > m_*$ [1]. Такова картина конденсации в замкнутой системе с начальными условиями в виде однажды появившегося пересыщенного мономера.

Мы рассматриваем открытую систему, где мономеры непрерывно появляются во всем объеме за счет некоторого внешнего источника, а продукты конденсации уносятся из системы постоянным потоком несущего газа, также равномерно из всего объема. Можно показать аналитически, что равновесное распределение кластеров по размеру в такой системе становится неустойчивым при уменьшении скорости потока. Результаты численного эксперимента показывают, что эта неустойчивость

приводит к появлению осцилляций функции распределения кластеров по размеру.

Теория колебательных режимов конденсации

Кинетику мономерного роста кластеров в открытом реакторе с пространственно однородной концентрацией кластеров n_m ($m = 2, \dots, \infty$) можно описать следующими уравнениями:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = j_{m-1,m} - j_{m,m+1} - \frac{n_m}{\tau}, \quad (1)$$

где $j_{m-1,m} = v_{m-1}n_1n_{m-1} - \eta_m n_m$ есть скорость перехода кластеров от размера $m-1$ к размеру m ; τ — время пролета газа через реактор: $v_m = v_0 v'_m$, $\eta_m = v_{m-1}n_s(-\beta(\varepsilon_m - \varepsilon_0))$ — соответственно константы скорости реакций мономерной конденсации и испарения; $\beta = 1/kT$, T — температура газа; n_s — плотность насыщенного пара.

Кластеры для простоты рассматриваются как сферические бесструктурные частицы и $v'_m = (m^{1/3} + 1)^{2/3} \times (1 + 1/m)^{-1/2}$, v_0 — постоянный геометрический фактор, описывающий сечения реакций конденсации. Так как скорость выноса из системы одинакова для всех кластеров, концентрация мономера n_1 задается условием постоянного полного количества вещества

$$\sum_{m=1}^{\infty} mn_m = \text{const}. \quad (2)$$

Для больших кластеров ($m \gg 1$) возможно использовать следующее приближение для энергии связи $E_m = m\varepsilon_0 - Cm^{2/3}$, где второй член описывает влияние поверхности (константа C характеризует поверхностное натяжение конденсирующегося вещества). Тогда

$\varepsilon_m \approx dE_m/dm = \varepsilon_0 - 2C/3m^{1/3}$ и критический размер зародыша $m_* = (2\beta C/3 \ln(n_1/n_s))^3$ находится из условия равновесия между конденсацией и испарением $j_{m_*, m_*-1} = 0$. Мы рассматриваем случай $m_* \gg 1$, однако критический размер предполагается достаточно малым, так что характерное время нуклеации мало как по сравнению с временем выноса продуктов конденсации τ , так и с периодом осцилляций.

Тогда равновесное распределение кластеров по размеру для $m < m_*$ находится из условия квазиравновесности ($\eta_m n_m \gg j_{m, m-1} \approx 0$)

$$n_{m \leq m_*} \approx n_1 \exp(m \ln(n_1/n_s) + \beta(E_m - m\varepsilon_0)). \quad (3)$$

Для кластеров размера $m < m_*$ применимо обычное приближение теории конденсации — пренебрежение процессом испарения и описание размера кластера непрерывной переменной вместо дискретной

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} + v_0 n_1 \frac{\partial}{\partial m} m^{2/3} n_m = -\frac{n_m}{\tau} \quad (4)$$

с граничным условием $n_{m=m_*} = \psi(n_1) \equiv n_1 \times \exp(-4\beta^3 C^3/27 \ln(n_1/n_s)^2)$, которое следует из (3) и приведенного выше выражения для m_* . Рассмотрим устойчивость равновесного решения

$$n_1, n_m = \psi(n_1)(m_*/m)^{2/3} \exp(-\gamma),$$

$$\gamma = 3(m^{1/3} - m_*^{1/3})/v_0 \tau$$

по отношению к малым возмущениям $\delta n_1, \delta n_m \propto \exp(\lambda t)$. Решение линеаризованного уравнения (4) имеет следующий вид:

$$\delta n_m = \delta n_1 \left(\frac{m_*}{m}\right)^{2/3} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_1} e^{-\gamma(1+\lambda\tau)} + \frac{\psi}{\lambda\tau n_1} e^{-\gamma} \right).$$

Подставив последнее выражение в условие нормировки (2) и пренебрегая вкладом кластеров $1 < m \leq m_*$, мы получим следующее дисперсионное соотношение $1 - 2m_*^{2/3} \psi(v_0 n_1 \tau)^4 \Omega/9n_1 = 0$, которое верно при $3m_*^{1/3} \ll v_0 n_1 \tau$, когда распределение по размеру для малых кластеров $m \leq m_*$ является равновесным. Здесь $\Omega = -(1/\lambda\tau + m_*/(1 + \lambda\tau)^4)$, в производной $\partial\psi/\partial n_1 \approx m_*\psi/n_1$ учтены только экспоненциально быстрые изменения ψ . На границе области устойчивости вещественная часть собственного значения λ равна нулю и $\lambda = i\omega$, что соответствует незатухающим осцилляциям решения по времени. Тогда частота осцилляций ω находится из условия $\text{Im}(\Omega(i\omega)) = 0$

$$m_* = \frac{(1 + \omega^2 \tau^2)^4}{\omega^2 \tau^2 (\omega^2 \tau^2 - 1)}.$$

Последнее уравнение имеет два положительных корня $\omega\tau > k = \sqrt{5 + \sqrt{17}}/2 \approx 1.510$ и $\omega\tau < k$, причем выбирается наименьший из них. Таким образом, безразмерные частоты осцилляций лежат в узком интервале

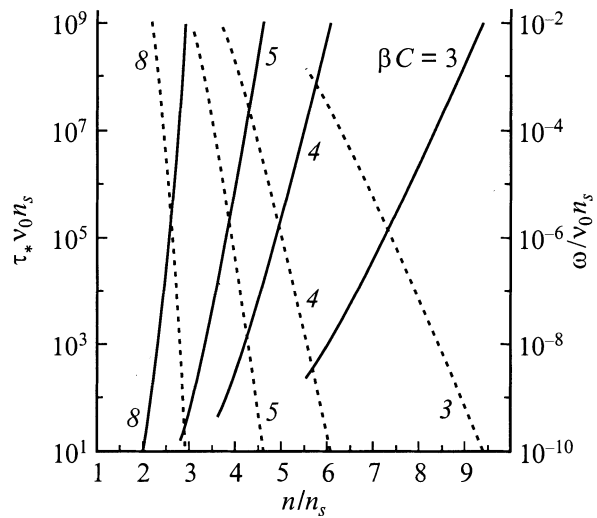


Рис. 1. Безразмерное критическое характерное время τ_* пролета несущего газа через реактор (сплошные кривые) и соответствующая ему частота колебаний решения (штриховые кривые) для различных значений параметра βC (3–8).

$1 < \omega\tau \leq k$ и период осцилляций определяется временем пролета газа через реактор τ . Минимальный критический размер $m_* \approx 39.66$, для которого возможно развитие неустойчивости, соответствует $\omega\tau = k$. Равновесное распределение кластеров становится неустойчиво при времени пролета, большем, чем критическая величина,

$$\tau_* = \frac{m_*^{-5/12}}{v_0 n_s} \left(\frac{9}{2 \text{Re}(\Omega)} \right)^{1/4} \left(\frac{n_1}{n_s} \right)^{m_*/8-1},$$

где $\text{Re}(\Omega) = m_*(6\omega^2 \tau^2 - 1 - \omega^4 \tau^4)/(1 + \omega^2 \tau^2)^4$.

Численное решение уравнений (1), (2) показывает, что развитие неустойчивости вызывает самоподдерживающиеся колебания функции распределения кластеров по размеру при $\tau > \tau_*$. Чтобы наблюдать эти колебания в эксперименте, требуется создать плотность мономеров $n_1 = 2 - 10n_s$ при не слишком высоких температурах газа $\beta C = 3-8$ (рис. 1).

Численный эксперимент

Поскольку выше конденсация была рассмотрена в приближении мономерного роста, то для проверки справедливости полученных выводов было проведено более точное численное моделирование процесса конденсации в открытой системе с постоянной генерацией мономера и учетом всех реакций коагуляции растущих кластеров $A_m + A_k \rightarrow A_{m+k}$, включающее присоединение димеров, тримеров, а также всех больших кластеров. В условиях высокого пересыщения и концентраций кластеров, намного больших, чем в равновесном паре, обратные реакции распада $A_{m+k} \rightarrow A_m + A_k$ относительно медленны и могут быть опущены. Хотя это приближение и не обосновано строго, оно тем не менее допустимо

для проявления роли реакций коагуляции в развитии колебательного режима, так как только усиливает их влияние на процесс конденсации. Таким образом, для численного описания конденсации в открытой системе решались следующие уравнения:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = \sum_{1 \leq k \leq \frac{m}{2}} v_{m-k,k} n_{m-k} n_k - n_m \sum_{k \neq m} v_{m,k} n_k - 2v_{mm} n_m^2 - \eta_m n_m + \eta_{m+1} n_{m+1} - \frac{n_m}{\tau}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = N_0 - n_1 \sum_{k>1} v_{1,k} n_k - 2v_{11} n_1^2 + \sum_{k>1} \eta_k n_k - \frac{n_1}{\tau}.$$

Здесь $v_{i,k} = v_0(i^{1/3} + k^{1/3})^{2/3}(1/i + 1/k)^{-1/2}$ — константа скорости коагуляции двух кластеров размеров i и k ; N_0 — скорость генерации мономера. Все значения концентраций n_m нормированы на n_s . Численный эксперимент проводился в широком диапазоне значений параметров N_0 и τ . Наблюдалось поведение во времени распределения кластеров по размеру, точнее, зависимость концентрации кластеров от размера n_m . Возможности используемой вычислительной техники позволяли отслеживать значения m до 10^{11} , что было достаточным для отслеживания полной массы вещества в реакторе, при этом для $m > 100$ размер рассматривался как вещественная переменная с шагом порядка $0.05m$. Начальное значение n_m не влияет на результат, так как через некоторое время всегда устанавливается конечный режим конденсации, стационарный или колебательный в зависимости от значения τ . Каждое наблюдение повторялось с отключением режима коагуляции, заданием в (5) нулевых констант скорости коагуляции, разрешая только мономерный рост (уравнения (5) становились эквивалентными (1)). Для тех значений τ , когда наблюдались осцилляции n_m , результаты моделирования мономерного и коагуляционного роста оказывались очень близкими. Период колебаний функции распределения практически не менялся и соответствовал τ , наблюдаемые значения n_m различались в пределах нескольких процентов.

Результат моделирования поведения функции распределения кластеров по размеру в колебательном режиме конденсации приведен на рис. 2. Для большей наглядности в этом примере выбраны достаточно большое значение параметра $\beta C = 20$ (характеризующее температуру системы и поверхностное натяжение вещества), а также скорость генерации мономеров N_0 , дающая результирующее пересыщение n/n_s меняющимся в пределах 40–60 в течение одного периода колебаний. На функции распределения видны волнообразные возмущения, распространяющиеся от малых размеров к большим и затухающие на больших размерах. Качественно природу колебаний можно объяснить тем, что накопление больших кластеров подавляет процесс нуклеации — мономер расходуется на их поверхности и образование

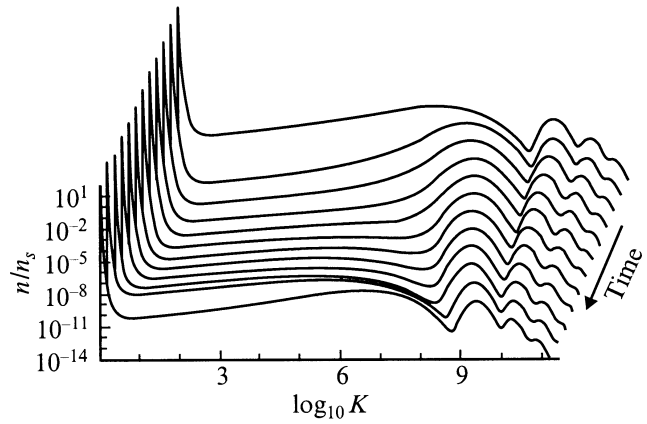


Рис. 2. Один период колебаний функции зависимости концентрации кластеров от размера, построенный в зависимости от логарифма размера и нормированной на плотность насыщенного пара n_s . Первая и последняя кривые плотностью идентичны.

новых частиц приостанавливается. Однако по мере выноса продуктов конденсации из реактора с характерным временем τ происходит выход больших кластеров из системы и процесс нуклеации восстанавливается. Если при большой скорости выноса картина конденсации равновесна, то при τ , превышающем критическую величину, накопление в системе больших кластеров становится периодическим. На рис. 2 концентрации кластеров в диапазоне размеров от 10^2 до 10^{10} атомов меняются в течение периода примерно на 4 порядка величины. Полученные результаты показывают, что, если в реальном эксперименте удастся получить такие величины пересыщений, колебания плотности кластеров могут легко наблюдаться, например, с помощью рассеяния лазерного луча в конденсирующемся паре.

До сих пор нам неизвестны экспериментальные работы, позволяющие провести какое-либо сопоставление с полученными численными результатами. На наш взгляд, экспериментальное наблюдение колебательных режимов конденсации, требующее получение пара с высоким пересыщением ($n/n_s \simeq 50$), возможно, например, при лазерном испарении жидкости в реакторе с протекающим холодным газом. Также можно достичь высоких пересыщений генерацией мономера путем химической реакции. Необходимо предусмотреть хорошее перемешивание мономера в объеме реактора с протекающим газом для обеспечения пространственной однородности и постоянной скорости выноса продуктов конденсации.

Низкочастотные колебания плотности кластеров наблюдались в экспериментах по плазме с микрочастицами [2,3]. Высокие пересыщения пара достигались в плазме распадом молекул силана. Однако кинетика роста и переноса кластеров в плазменном реакторе намного сложнее, чем в случае конденсации пара. Тем не менее мы можем предположить, что наблюдаемые колебания имеют аналогичную причину, а именно периодическое

подавление процесса нуклеации, когда накопление больших кластеров в открытой системе первоначально происходит быстрее, чем процесс их выноса.

Заключение

Рассмотрен процесс конденсации пара в открытой системе с внешним источником мономера и постоянной скоростью выноса продуктов конденсации. Теоретический анализ и численный эксперимент показали существование колебательных режимов конденсации, другими словами, появление самоподдерживающихся колебаний по времени функции распределения растущих кластеров по размеру при уменьшении скорости выноса ниже некоторой критической величины. Причина обнаруженных колебаний состоит в том, что возникновение и дальнейший рост кластеров с размером больше, чем критический зародыш, подавляют процесс нуклеации до тех пор, пока растущие кластеры не будут вынесены из системы, после чего начинается новый период колебаний. Предложены пути экспериментального наблюдения предсказанного в работе явления.

Работе выполнена при поддержке INTAS (грант № 96-0235) и INTAS-РФФИ (грант № IR-97-775).

Список литературы

- [1] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- [2] *Yeon C.K., Whang K.* // J. Vac. Sci. Technol. Vol. A13. P. 2044.
- [3] *Praburam G., Goree J.* // Phys. Plasmas. 1996. Vol. 3. P. 1212.