

03

Моделирование нуклеации пересыщенного пара на молекулярных ядрах конденсации

© Е.Н. Рыбин, В.П. Валухов, В.Д. Купцов

ОАО «ЭНПО „Неорганика“»,
144001 Электросталь Московской области, Россия
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kuptsov@radio.rphf.spbstu.ru, neorg.el@mail.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2011 г.)

Представлены модельные расчеты нуклеации пересыщенного пара ди(2-этилгексил)себагината (ДЭГСа) на молекулах FeO, выполненные с использованием простейших структурных моделей кластеров. Подтвержден сделанный ранее теоретический вывод о том, что учет возможности вылета молекулярного ядра конденсации (МояК) из кластера слабо влияет на результаты расчета нуклеации на МояК. Установлено, что большую роль в нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO играет взаимодействие электрических зарядов молекулы FeO и эфирных групп молекулы ДЭГСа. Выявлено важное значение прочности контакта МояК с первой молекулой конденсата. Прочность этого контакта оказывает значительное влияние как на коэффициент превращения МояК в аэрозольные частицы, так и на характер зависимости этой величины от фона спонтанной конденсации.

Нуклеация пересыщенного пара, в которой роль ядер конденсации играют отдельные молекулы или атомы газовой примеси (молекулярные ядра конденсации (МояК)), лежит в основе работы детекторов МояК, входящих в состав высокочувствительных газоанализаторов [1,2]. Однако нуклеация на МояК пока еще слабо изучена, и это препятствует более глубокому пониманию существа процессов, протекающих в детекторах МояК. Большую пользу в изучении данного явления могли бы принести модельные расчеты нуклеации, но они не проводились из-за отсутствия необходимой теоретической базы. Первые основы такой базы были заложены в [3,4]. В [3,4] приводятся аналитические решения кинетических уравнений нуклеации на МояК (в [3] — без учета, а в [4] — с учетом возможности вылета МояК из кластера), а в [5] — формулы, необходимые для расчета работ образования и равновесных концентраций кластеров. В настоящей работе результаты работ [3–5] используются для проведения модельных расчетов нуклеации на МояК. Все основные расчетные формулы содержатся в [5], и мы будем часто ссылаться на эту работу.

Обширный экспериментальный материал, накопленный со времени первого наблюдения МояК, говорит о том, что нуклеации на МояК сильно зависят от физико-химической природы конденсирующегося („проявляющего“) вещества и МояК. Поэтому моделирование нуклеации на МояК следует проводить, имея в виду конкретную физико-химическую систему: „проявляющее вещество + МояК“. В качестве конкретного объекта исследования в настоящей работе взята система: проявляющее вещество — диоктилсебагинат (точнее, ди(2-этилгексил)себагинат (ДЭГСа)), ядра конденсации — молекулы FeO. Диоктилсебагинат является наиболее полно изученным проявляющим веществом, а

молекулы FeO — вполне вероятными ядрами конденсации, образующимися при ультрафиолетовом облучении воздушного потока, содержащего примесь паров пентакарбонила железа. На данный момент эта система лучше всего подходит для теоретического анализа нуклеации на МояК.

Для проведения модельных расчетов нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO нужны структурные модели гомогенных кластеров ДЭГСа и гетерокластеров, состоящих из молекулы FeO и молекул ДЭГСа.

Задача подбора структурной модели для гомогенных кластеров себагинатов была решена в [6]. В число взятых для исследования веществ входил и ДЭГС. Проведенный в [6] анализ экспериментальных данных по спонтанной нуклеации паров себагинатов, выполненный с использованием простейших структурных моделей кластеров, показал, что для кластеров, содержащих от 2 до 25 молекул, хорошо подходит структурная модель, представляющая их как агрегаты одинаково ориентированных цилиндров, координационная оболочка которых состоит из 6 боковых соседей. Эта модель гомогенных кластеров принимается и в настоящей работе. В добавление к ней необходимо построить структурную модель гетерокластеров.

Для моделирования гетерокластеров нам понадобятся объемные модели молекул FeO и ДЭГСа.

Рассмотрим молекулу FeO. Ввиду значительной разницы электроотрицательностей Fe и O, равной примерно 1,7, химическая связь в молекуле FeO должна иметь преимущественно ионный характер. По Полингу [7], при такой разности электроотрицательностей одинарная химическая связь имеет 50% ионного характера, а двойная — значительно больше 50%. Следовательно, для моделирования молекулы FeO можно воспользоваться ионными радиусами Fe^{2+} и O^{2-} . Они равны соответственно 0,75 и 1,4 Å [7]. Взяв эти значения ионных

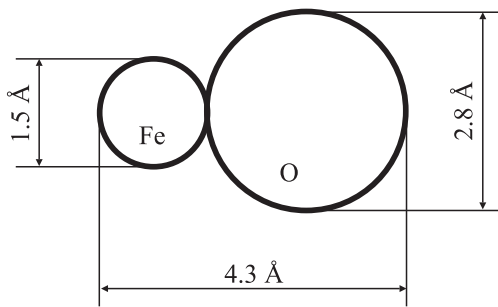


Рис. 1. Объемная модель молекулы FeO.

радиусов, получим объемную модель молекулы FeO, изображенную на рис. 1.

Теперь возьмем молекулу ДЭГСа. Для моделирования этой молекулы хорошо подходят ван-дер-ваальсовы радиусы атомов в сочетании с имеющимися данными о длинах химических связей и валентных углах. Но здесь мы имеем дело с более сложным случаем. Вследствие вращений вокруг связей С–С и С–О довольно длинная молекула ДЭГСа может иметь множество конформаций, т.е. состояний, отличающихся одно от другого геометрической формой молекулы (конформационная изометрия). Очевидно, что каждому конформационному изомеру будет соответствовать своя объемная модель молекулы. Не вдаваясь в конформационный анализ молекулы ДЭГСа, рассмотрим лишь те вопросы геометрии этой молекулы, которые имеют существенное значение для моделирования кластеров. Первым из них является вопрос о преобладающей геометрической форме молекул. Примем, что в каждом конкретном случае преобладающей является такая геометрическая форма молекул, которая является энергетически наиболее выгодной. Так, в жидком ДЭГСе энергетически наиболее выгодна линейная конфигурация молекул. Она лучше всего подходит для наиболее плотной упаковки молекул, при которой они располагаются, подобно одинаково ориентированным цилиндрам, и имеют по 6 боковых соседей. Именно на такую упаковку молекул указывают результаты рентгенографического исследования жидких *n*-алканов — веществ, молекулы которых также имеют цепочечное строение [8]. Можно предположить, что такую же структуру имеют гомогенные кластеры ДЭГСа. И действительно, проделанный в [6] анализ экспериментальных данных по спонтанной нуклеации паров себацанатов подтверждает это предположение. Но, например, в газовой фазе значительная часть молекул ДЭГСа может находиться в других изомерных состояниях.

Вторым интересующим нас вопросом, связанным с геометрией молекул ДЭГСа, является вопрос о поперечных размерах вытянутого (линейного) конформационного изомера. Для простоты рассмотрим не всю молекулу, а только ее среднюю часть, расположенную между эфирными группами. Она представляет собой отрезок углеводородной цепочки *n*-алкана. На рис. 2 показана объемная модель этого участка молекулы, построенная

с использованием ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Там же указаны поперечные размеры молекулы. Общая длина молекулы около 33 Å.

Перейдем к гетерокластерам. Прежде всего решим вопрос о координационном числе МоЯК Z' . В нашем случае Z' — это число контактов между молекулой FeO и молекулами ДЭГСа при наличии у молекулы FeO целиком заполненной координационной оболочки, образованной молекулами ДЭГСа. Положим, что расстояние между осями соседних молекул ДЭГСа равно 5.2 Å (как в жидком ДЭГСе). Тогда, вероятнее всего, $Z' = 5$ (рис. 3). При $Z' = 4$ координационная оболочка оказывается очень тесной, а при $Z' = 6$ слишком просторной для молекулы FeO. С учетом изложенного принимаем $Z' = 5$.

Теперь рассмотрим вопрос о пространственном расположении молекул в гетерокластерах. Возможны разные конформации молекул ДЭГСа и разные варианты компо-

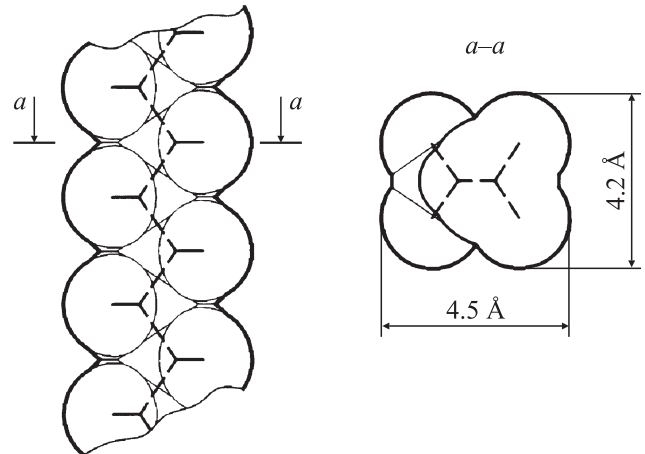


Рис. 2. Ван-дер-ваальсова модель средней части молекулы ДЭГСа.

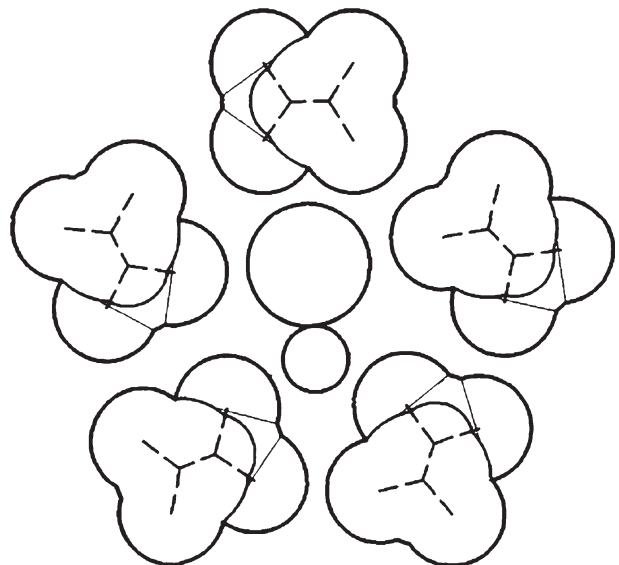


Рис. 3. Координационная оболочка молекулы FeO.

новки молекул в гетерокластерах. Наилучшее приближение к реальной структуре гетерокластера должна давать энергетически наиболее выгодная компоновка. В такой компоновке молекула FeO имеет как можно большее число контактов с молекулами ДЭГСа, а последние — как можно большее число контактов друг с другом. Максимальное число контактов между заданным числом молекул ДЭГСа имеет место в гомогенных кластерах. Следовательно, при моделировании гетерокластера, содержащего g молекул ДЭГСа, нужно подбирать такую компоновку, в которой число контактов между молекулами ДЭГСа как можно меньше отличается от числа контактов между молекулами ДЭГСа в гомогенном кластере из g молекул.

На рис. 4, *b* изображена удовлетворяющая этим условиям модель гетерокластера с целиком заполненной координационной оболочкой молекулы FeO. В данном случае в состав гетерокластера входит 5 молекул ДЭГСа. Для сравнения на рис. 4, *a* изображена модель гомогенного кластера из 5 молекул ДЭГСа. Гетерокластер, изображенный на рис. 4, отличается от гомогенного кластера тем, что имеет внутреннюю полость, в которой находится молекула FeO. Для образования этой полости требуется такое изменение конфигурации молекул ДЭГСа в позиции *a*, при котором происходит частичный

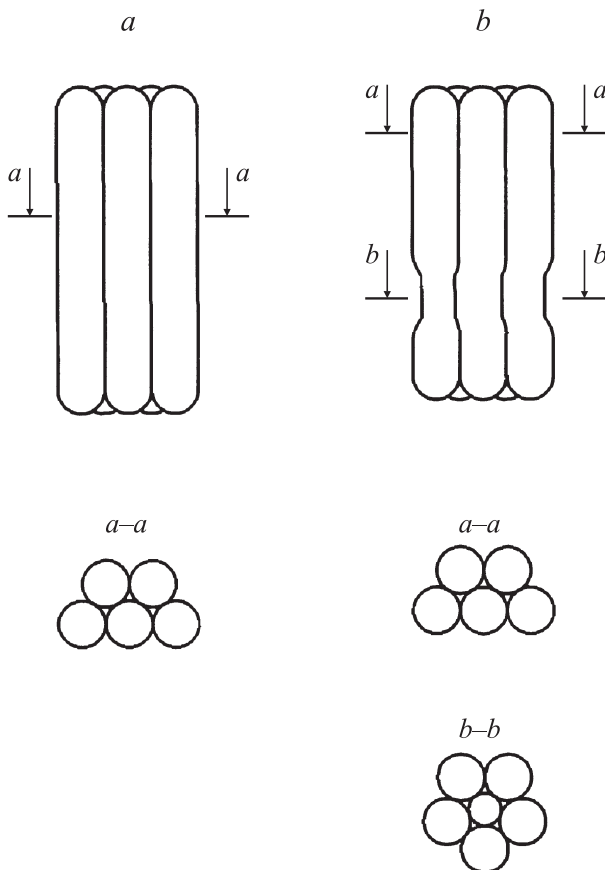


Рис. 4. Модели гомогенного (*a*) и гетерогенного (*b*) кластеров, содержащих по 5 молекул ДЭГСа.

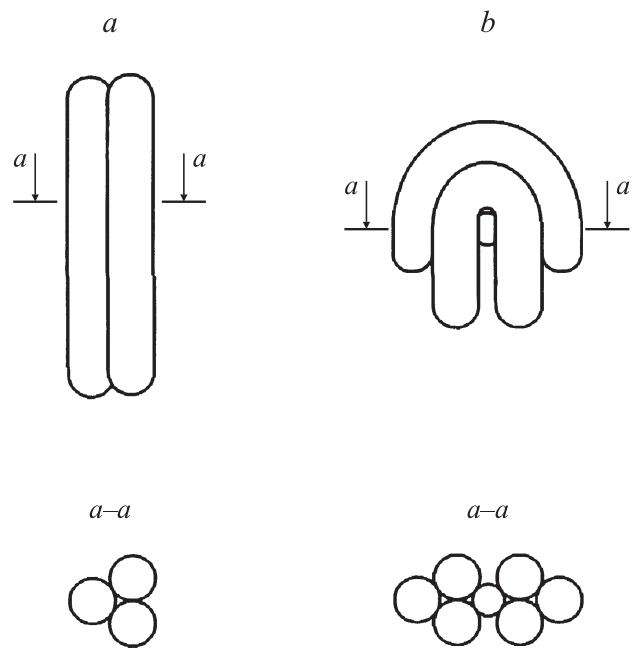


Рис. 5. Модели гомогенного (*a*) и гетерогенного (*b*) кластеров, содержащих по 3 молекулы ДЭГСа.

разрыв контактов между молекулами на небольшом участке их длины. Модель, показанную на рис. 4, *b* мы принимаем для гетерокластера, содержащего 5 молекул ДЭГСа. Такие же модели принимаем для более крупных гетерокластеров.

При меньшем числе молекул в гетерокластере энергетически наиболее выгодным становится другое расположение молекул. Оно показано на рис. 5, *b*, где изображена выбранная нами модель гетерокластера, содержащего 3 молекулы ДЭГСа. Молекула FeO находится в полости, образованной сильно изогнутыми молекулами ДЭГСа. Число контактов молекул ДЭГСа друг с другом здесь такое же, как в гомогенном кластере из 3 молекул. Такие же модели принимаем для гетерокластеров, содержащих 1, 2 и 4 молекулы ДЭГСа.

Перейдем к определению числа контактов между молекулами в гетерокластерах и уточнению способа расчета работы Ψ'_g переноса Моряк из газовой фазы в гомогенный кластер, состоящий из $g - 1$ молекул конденсата.

Рассмотрим контакты между молекулами ДЭГСа. В отличие от сферических частиц, имеющих „точечный“ контакт, плотно упакованные вытянутые молекулы ДЭГСа в гомогенных кластерах контактируют друг с другом по всей своей длине. Но, как видно из рис. 4, *b*, в гетерокластерах, содержащих молекулу FeO с целиком заполненной координационной оболочкой, имеет место частичный разрыв некоторых контактов между молекулами ДЭГСа, окружающими молекулу FeO. Разрыв контакта происходит не по всей длине молекулы, а только на участке, который граничит с молекулой FeO. Назовем такие контакты неполными и положим, что работа разрыва одного неполного контакта меньше работы

разрыва полного контакта в отношении, равном $1 - R_l$, где $R_l = l'_c/l_c$, l_c — длина линии контакта между молекулами ДЭГСа в гомогенном кластере ($l_c \approx 33 \text{ \AA}$), а l'_c — длина линии контакта молекулы ДЭГСа с молекулой FeO.

Числа полных и неполных контактов $\nu_{(g)f}$ и $\nu_{(g)nf}$ равны

$$\nu_{(g)f} = \nu_{(g)b},$$

$$\nu_{(g)nf} = \nu_{(g)a} - \nu_{(g)b},$$

где $\nu_{(g)a}$ и $\nu_{(g)b}$ — числа контактов между молекулами ДЭГСа в сечениях $a-a$ и $b-b$ на рис. 5, b . С учетом изложенного заменим в формуле (18) из [5] слагаемое $w\nu_{(g)}$ на $w[\nu_{(g)f} + (1 - R_l)\nu_{(g)nf}]$, где w — работа разрыва одного полного контакта между молекулами ДЭГСа. Приняв во внимание, что $\nu_{(g)a} = \nu_{(g-1)}$, получим

$$\Psi'_g = wR_l(\nu_{g-1} - \nu_{(g)b}) - w'\nu'_{(g)} - kT \ln g - kT \ln \Delta v_{(1)}. \quad (1)$$

Для приближенной оценки R_l примем

$$l'_c = l_{\text{FeO}} + d_{\text{FeO}},$$

где l_{FeO} и d_{FeO} — длина и наибольший диаметр молекулы FeO. Воспользовавшись изображенной на рис. 1 моделью молекулы FeO, получим: $l'_c = 7.1 \text{ \AA}$. Взяв это значение l'_c , найдем $R_l \approx 0.2$.

Формулу (1) применяли для расчета Ψ'_g при $g \geq 6$.

Значения $\nu_{(g)b}$, необходимые для расчета Ψ'_g , при $g \geq 6$ находили путем прямого подсчета числа контактов между светлыми кругами в сечении $b-b$ на рис. 4, b при плотном расположении кругов. Заметим, что наличие МоЯК приводит к некоторому искажению гексагональной плоской решетки, отвечающей наиболее плотному расположению светлых кругов друг относительно друга, и к появлению небольших просветов между некоторыми кругами при $g \geq 9$. Поэтому под контактом подразумевали не только непосредственное соприкосновение двух кругов, но и такое их близкое соседство, при котором между кругами остается небольшой просвет.

При $g \leq 5$ значения Ψ'_g рассчитывали по формуле (18) из [5], принимая $\nu_{(g)} = \nu_{g-1}$.

Значения величины ν_g , которая также входит в формулы для Ψ'_g , брали такими же, как в [6].

Рассмотрим теперь контакты между молекулой FeO и молекулами ДЭГСа.

В отличие от полного контакта между молекулами ДЭГСа контакт между молекулой ДЭГСа и молекулой FeO в гетерокластере на рис. 4, b происходит не по всей длине молекулы ДЭГСа, а по сравнительно небольшому отрезку ее длины. Каждая молекула ДЭГСа на рис. 4, b имеет один такой контакт с молекулой FeO. Число $\nu'_{(g)}$ этих контактов в (g) -кластерах с $g \geq 6$ у нас равно $\nu'_{(g)} = 5$.

Но на рис. 5, b у каждой из двух молекул ДЭГСа, находящихся в непосредственном соседстве с молекулой FeO, длина контакта с молекулой FeO примерно вдвое больше, чем на рис. 4, b . На первом

этапе модельных расчетов нуклеации принимали, что такие молекулы ДЭГСа имеют по два контакта с молекулой FeO, каждый из которых обладает такой же прочностью, как и контакт на рис. 4, b . В соответствии с этим брали следующие значения $\nu'_{(g)}$ при $g \leq 5$: $\nu'_{(2)} = 2$, $\nu'_{(3)} = \nu'_{(4)} = \nu'_{(5)} = 4$.

Далее излагаются другие детали модельных расчетов нуклеации и приводятся результаты этих расчетов.

Моделировали квазистационарную нуклеацию ДЭГСа на молекулах FeO при температуре 20°C и эффективном времени нуклеации $\tau = 0.1 \text{ s}$. Рассчитывали отношение \tilde{I}' скорости нуклеации на МоЯК Δl к концентрации МоЯК n_B , $\tilde{I}' = \Delta l/n_B$, и долю K_a МоЯК, превращающихся в аэрозольные частицы (коэффициент проявления МоЯК), $K_a = \Delta n/n_{B0}$, где Δn — увеличение концентрации образующихся аэрозольных частиц, которое происходит при добавлении МоЯК в пересыщенный пар проявляющегося вещества, n_{B0} — концентрация добавления МоЯК.

Для расчета скорости нуклеации на МоЯК использовали уравнения (1) или (3) из [5]. Равновесные концентрации гомогенных кластеров рассчитывали по формуле (5) из [5], используя найденные в [6] значения $\overline{\Delta G}_g$, отвечающие описанной выше структурной модели гомогенных кластеров ДЭГСа, а равновесные концентрации гетерокластеров — по формуле (4) из (5), используя указанные выше уравнения для Ψ'_g и значения ν_g , $\nu_{(g)b}$ и $\nu'_{(g)}$. При расчетах Ψ'_g принимали: $w = 8.4 kT$ (это значение w взято из [6]), $\Delta v_1 = 1 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Коэффициент проявления МоЯК рассчитывали по формуле [3]

$$K_a = 1 - \exp(-\tilde{I}'\tau) \quad (2)$$

или по формуле

$$K_a = \tilde{I}'\tau. \quad (3)$$

Формула (2) учитывает постепенную убыль концентрации МоЯК, вызываемую непрерывным превращением МоЯК в аэрозольные частицы (постепенное исчерпание МоЯК) при протекании нуклеации на отрезке времени τ . Эту формулу использовали при $\tilde{I}'\tau \geq 0.01$. При меньших значениях $\tilde{I}'\tau$ использовали более простую формулу (3), которая в этой области чисел дает почти такие же результаты, как и (2).

Из всех величин, необходимых для расчета нуклеации, оставалась неизвестной только работа w' разрыва контакта молекулы FeO с молекулой ДЭГСа. Эту величину принимали за независимый параметр, входящий в уравнения для Ψ'_g , и варьировали в довольно широких пределах, чтобы проследить, как изменяется K_a с изменением w' , и определить значение w' , при котором K_a принимает такое же значение, какое дает эксперимент.

Зависимость K_a от w' рассчитывали для пересыщения $S = 4400$, при котором концентрация аэрозольных частиц, образующихся в пересыщенном паре ДЭГСа в отсутствие посторонних ядер конденсации (фон спонтанной конденсации), близка к $1 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$. Это обычный уровень фона спонтанной конденсации при наблюдении МоЯК.

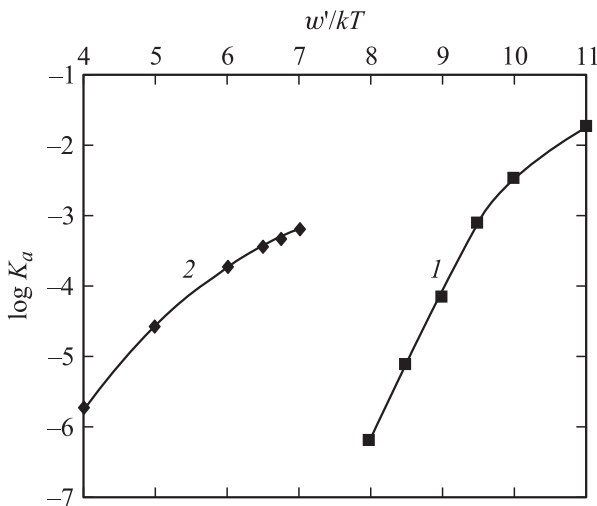


Рис. 6. Зависимости K_a от w'/kT при $S = 4400$: 1 и 2 — первый и второй варианты расчета.

Зависимость K_a от w'/kT (здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), рассчитанная с использованием уравнения (1) из [5], изображена на рис. 6, кривая 1.

Для сравнения были проделаны расчеты K_a с использованием более точного уравнения (3) из [5]. Они проводились для $w'/kT = 8.5$ и 10. Результаты более точных расчетов оказались очень близкими к первоначальным результатам. При $w'/kT = 8.5$ коэффициент проявления увеличился всего на 1%, а при $w'/kT = 10$ — на 5%. Эти результаты подтвердили сделанный в [4] вывод о том, что учет возможности вылета МоЯК из гетерокластера (именно этим отличается более точное уравнение) слабо влияет на результаты расчета скорости нуклеации.

Кривую 1 на рис. 6 можно использовать для определения w'/kT по экспериментальному значению K_a . В нашем случае K_a — порядка $1 \cdot 10^{-5}$. Этому значению K_a на кривой 1 рис. 6 соответствует точка, для которой $w'/kT = 8.55$ или округленно 8.6.

Это значение w'/kT слишком велико. Оно сравнимо со значением w/kT и даже слегка превосходит последнее. Трудно объяснить столь высокую прочность контактов небольшой молекулы FeO с крупными молекулами ДЭГСа. В противоположность линейному контакту двух молекул ДЭГСа контакт молекулы FeO с молекулой ДЭГСа носит локальный характер. В нем участвует не вся молекула ДЭГСа, а лишь небольшая ее часть. Поэтому маловероятно, чтобы контакты молекулы FeO с молекулами ДЭГСа были такими же прочными, как контакты между молекулами ДЭГСа.

Очевидно, что расчет нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO нуждается в корректировке. Наиболее логичный и простой способ исправления расчета заключается в том, чтобы заменить допущение об энергетической эквивалентности всех контактов между молекулой FeO и молекулами ДЭГСа допущением о значительно большей прочности одного контакта, обеспечивающего практически необратимое присоединение к молекуле FeO первой

молекулы ДЭГСа. При справедливости этого допущения все молекулы FeO в пересыщенном паре ДЭГСа будут превращаться в долгоживущие (2)-кластеры, которые и будут играть роль ядер конденсации. В сущности процесс нуклеации теперь будет начинаться не с молекул FeO, а с (2)-кластеров, что приведет к резкому увеличению скорости нуклеации. Чтобы получить прежнюю расчетную скорость нуклеации, придется значительно уменьшить работы разрыва остальных контактов молекулы FeO с молекулами ДЭГСа.

Чрезвычайно высокую прочность одного из контактов молекулы FeO с молекулами ДЭГСа можно объяснить сильным электростатическим (кулоновским) взаимодействием постоянных электрических зарядов эфирной группы и молекулы FeO. Потенциальная энергия кулоновского взаимодействия сильно зависит от того, как расположена молекула FeO по отношению к эфирной группе. Глубина потенциальной ямы, создаваемой этим взаимодействием, достигает максимума, когда молекула FeO приближается к карбонильному атому кислорода на возможно меньшее расстояние. Расчет максимальной энергии кулоновского взаимодействия молекулы FeO с эфирной группой молекулы ДЭГСа, проделанный в предположении, что ионы железа и кислорода в молекуле FeO имеют по два элементарных электрических заряда, показал, что она близка к $40 kT$. В действительности глубина потенциальной ямы будет еще больше, так как наряду с кулоновскими силами свой вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносят индукционные и дисперсные силы.

Заметим, что только одна эфирная группа может находиться в таком энергетически наиболее выгодном положении по отношению к молекуле FeO. Другие эфирные группы в координационной оболочке молекулы FeO находятся в менее выгодных положениях. Как показывает расчет, энергия их кулоновского взаимодействия с молекулой FeO составляет только 4–5 kT .

Для расчета нуклеации, начинающейся с (2)-кластеров, можно использовать уравнения типа (1), (2) из [5]. Нужно лишь внести в них некоторые изменения, связанные с необходимостью замены нижнего предела суммирования с 1 на 2. В дополнение к этому потребуется заменить уравнение (4) из [5] уравнением, связывающим n_g с $n_{(2)}$. Таким образом, вместо уравнений (1), (2), (4) из [5] появятся уравнения

$$\Delta I = b_{(2)} n_B \left(\sum_{g=2}^G \frac{b_{(2)} n_{(2)}}{b_{(g)} n_{(g)}} \right)^{-1} \left(\sum_{g=2}^G \frac{n_{(g)} x_{(g)}}{n_{(2)}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

$$x_{(g)} = \sum_{i=g}^G \frac{b_{(2)} n_{(2)}}{b_{(i)} n_{(i)}} / \sum_{i=2}^G \frac{b_{(2)} n_{(2)}}{b_{(i)} n_{(i)}}, \quad (5)$$

$$\frac{n_{(g)}}{n_{(2)}} = \frac{n_{g-1}}{n_1} \exp \left(-\frac{\Psi'_g - \Psi'_2}{kT} \right). \quad (6)$$

Весь остальной расчетный аппарат останется неизменным.

Зависимость K_a от w'/kT , рассчитанная по уравнениям (4)–(6), изображена кривой 2 на рис. 6. Экспериментальному значению $K \approx 1 \cdot 10^{-5}$ на этой кривой соответствует точка, для которой $w'/kT = 4.6$. Эта оценка w'/kT гораздо реалистичнее первой и не вызывает особых возражений.

Определив w' , можно рассчитать значения коэффициента проявления K_a при разных пересыщениях ДЭГСа и построить зависимость K_a от фона спонтанной конденсации n . Две такие зависимости изображены на рис. 7. Зависимость 1 отвечает первому варианту расчета нуклеации, зависимость 2 — второму. При $n < 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-3}$ зависимости 1 и 2 очень близки друг к другу. Расхождение между ними можно заметить лишь в области $n > 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-3}$, где происходит замедление роста K_a с ростом n . В этой области n зависимость 1 замедляет свой рост быстрее зависимости 2.

Такой ход зависимости 1 обусловлен тем, что при пересыщениях, превышающих 8300 (при этих пересыщениях $n > 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-3}$), максимум работы образования гетерокластеров, которым соответствует зависимость 1, смещается к $g = 2$, вследствие чего лимитирующим звеном в цепочке последовательных превращений (g)-кластера в ($g + 1$)-кластер становится образование (2)-кластера. Этот сдвиг максимума можно увидеть, сравнив рис. 8 и 9. На рис. 8 показаны зависимости работы образования кластеров w от числа молекул в кластере g при пересыщении $S = 4400$, когда $n = 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$, а на рис. 9 — при пересыщении $S = 10\,300$, когда $n = 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Ломаная линия 1 на этих рисунках относится к гомогенным кластерам, а линии 2 и 3 — к гетерокластерам, которым соответствуют зависимости 1 и 2 на рис. 7 (к гетерокластерам первого и второго типа). Значения w для зависимостей 1–3 на рис. 8,9 приняты равными $\overline{\Delta G}_g, -kT \ln(n_{(g)}/n_{(1)})$, $-kT \ln(n_{(g)}/n_{(2)})$ соответственно.

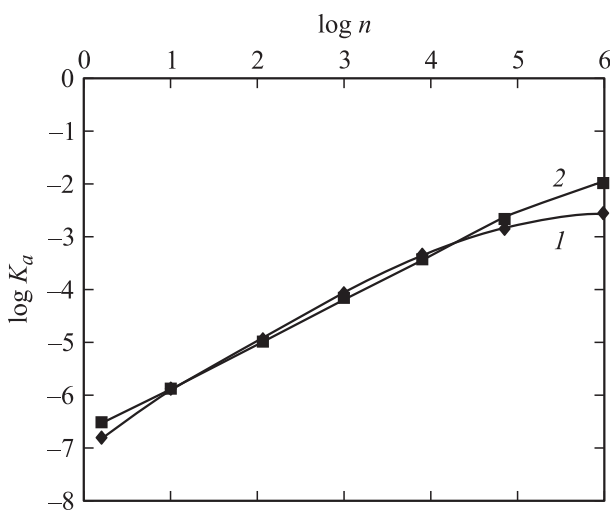


Рис. 7. Зависимости коэффициента проявления K_a от фона спонтанной конденсации n : 1 и 2 — первый и второй варианты расчета.

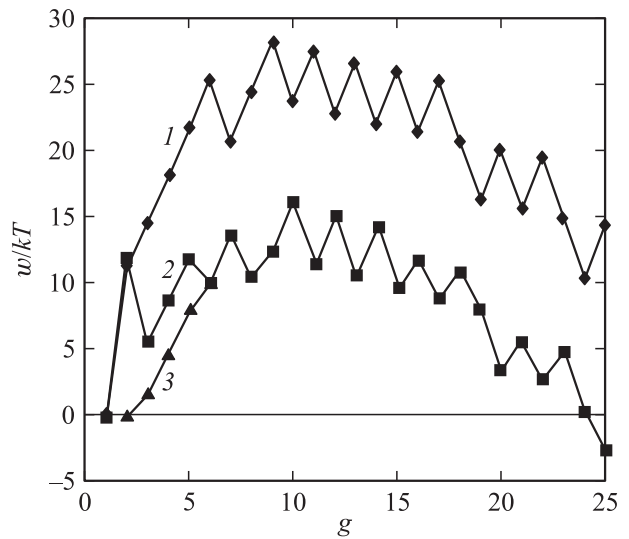


Рис. 8. Зависимости w/kT от g при $S = 4400$ (фон спонтанной конденсации $n = 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3}$): 1 — гомогенные кластеры, 2 и 3 — гетерокластеры первого и второго типов.

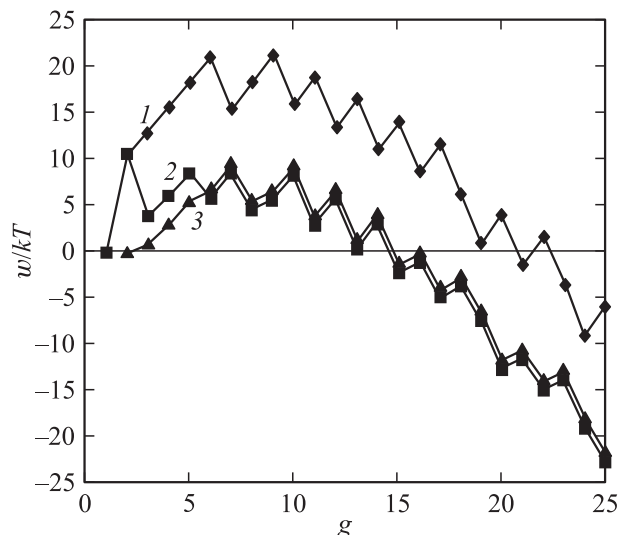


Рис. 9. Зависимости w/kT от g при $S = 10\,300$ (фон спонтанной конденсации $n = 1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$): 1 — гомогенные кластеры, 2 и 3 — гетерокластеры первого и второго типов.

Зависимости K_a от n , представленные на рис. 7, завершают теоретический расчет нуклеации. Зависимости такого типа могут стать важным инструментом исследования МoЯК, так как сравнение расчетной и экспериментальной зависимостей K_a от n может показать, насколько удачна принятая модель МoЯК и в случае отрицательного результата такого сравнения подсказать направление поиска новой модели.

Заметим, что до настоящего времени экспериментальное определение зависимостей K_a от n проводилось очень редко и недостаточно строго. Поэтому экспериментальные зависимости K_a от n , пригодные для сопоставления теории с экспериментом, практически

отсутствуют. Определение этих зависимостей должно стать предметом самостоятельных экспериментальных исследований.

Основные результаты настоящей работы сводятся к следующему.

1. Проведено численное моделирование нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO с использованием простейших структурных моделей кластеров.

2. Подтвержден сделанный в [2] теоретический вывод о том, что учет возможности вылета МоЯК из гетерокластера слабо влияет на результаты расчета нуклеации на МоЯК. Иначе говоря, подтверждено, что при расчетах нуклеации на МоЯК можно пренебречь возможностью вылета МоЯК из гетерокластера, а это сильно упрощает расчет нуклеации.

3. Установлено, что большую роль в нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO играет кулоновское взаимодействие электрических зарядов полярной молекулы FeO и эфирных групп молекулы ДЭГСа. Благодаря этому взаимодействию контакт молекулы FeO с первой молекулой ДЭГСа становится настолько прочным, что при расчетах нуклеации можно пренебречь возможностью распада димера, состоящего из молекулы FeO и молекулы ДЭГСа.

4. Выявлено важное значение прочности контакта МоЯК с первой молекулой конденсата. Прочность этого контакта оказывает значительное влияние как на коэффициент проявления K_a , так и на характер зависимости K_a от фона спонтанной конденсации n .

Список литературы

- [1] Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валюхов В.П. и др. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. № 6. С. 20.
- [2] Кателевский В.Я., Кянджециан Р.А., Коньжесев Д.А. и др. // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 3. С. 107.
- [3] Рыбин Е.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1403.
- [4] Рыбин Е.Н. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 101.
- [5] Рыбин Е.Н., Валюхов В.П., Купцов В.Д. ЖТФ. 2012. Т. 72. Вып. 8. С. 22–27.
- [6] Рыбин Е.Н. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 508.
- [7] Паулинг Л. Природа химической связи. М.–Л.: Госхимиздат, 1947. С. 438.
- [8] Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. С. 256.