

О МЕХАНИЗМАХ КОАГУЛЯЦИИ ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ГОРЕНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ТОПЛИВ

*А. М. Савельев, А. М. Старик**

*Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова
111116, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 апреля 2008 г.

Как для свободно-молекулярного, так и для континуального режимов рассмотрено влияние различных типов взаимодействия между частицами нанометрового размера — ван-дер-ваальсовского, кулоновского и поляризационного — на скорость их коагуляции в зависимости от величины и знака заряда на частицах. Получены аналитические соотношения для определения константы скорости коагуляции взаимодействующих частиц с сингулярным потенциалом в свободно-молекулярном режиме. Показано, что действие ван-дер-ваальсовских и поляризационных сил существенно (до 10 раз) увеличивает скорость коагуляции нейтральной и заряженной частиц и для частиц существенно разного размера может даже подавлять кулоновское отталкивание одноименно заряженных частиц.

PACS: 36.40.Wa, 52.20.Nv, 79.40.+z

1. ВВЕДЕНИЕ

Коагуляция является основным процессом роста наночастиц из первичных кластеров в различных явлениях и системах. Исследования этого процесса начались еще в начале прошлого столетия [1] и продолжают входить до настоящего времени [2–6]. Особый интерес в последнее время проявляется к исследованию механизмов кластеризации частиц в газодисперсных системах, содержащих ионы и электроны. Такие системы образуются при получении наночастиц в электрическом разряде [6, 7], при лазерной абляции [8, 9], при горении углеводородных и металлизированных топлив [10–12]. Такой же системой является ионосферная плазма и верхние слои атмосферы различных планет [13, 14]. Кроме того, подобная система образуется за фронтом отошедшей ударной волны при движении аэродинамических тел с большими скоростями в атмосфере [15], в выхлопной струе реактивного двигателя [16, 17] и в термоядерных установках из-за абляции стенок реактора [18].

Несмотря на существование значительных различий в параметрах (температура, концентрация ионов (электронов) и кластеров, время пребывания

и др.), все эти газодисперсные системы имеют много общего и эволюция этих систем определяется общими процессами. Это образование ионов и электронов либо в результате воздействия внешнего источника (ионизирующее излучение, электрический разряд), либо вследствие протекания хемоионизационных реакций, формирование зародышей дисперсной фазы и их поверхностный рост в результате конденсации или химического осаждения молекул из газовой фазы, зарядка кластеров и частиц вследствие прилипания ионов и электронов и (при высоких температурах) термоэлектронной эмиссии, а также формирование полидисперсного ансамбля нейтральных и заряженных частиц вследствие коагуляции кластеров и частиц. В таких системах наряду с нейтральными существуют также положительно и отрицательно заряженные частицы с зарядом, который может значительно превышать заряд электрона.

Для объяснения роста размеров частиц в пылевой плазме привлекались различные механизмы. Во-первых, это кулоновское взаимодействие между заряженными частицами [19], которое приводит к значительному увеличению скорости коагуляции частиц с противоположными зарядами и, наоборот, уменьшает скорость коагуляции одноименно заря-

*E-mail: star@ciam.ru

женных частиц. В работе [20] наряду с кулоновским в электростатический потенциал было введено поляризационное взаимодействие, обусловленное возникновением заряда изображения на нейтральной и даже на одноименно заряженной частице в поле заряда, аккумулированного другой частицей. Такое взаимодействие значительно ускоряет коагуляцию нейтральной и заряженной частиц и может даже привести к притяжению одноименно заряженных частиц с существенно различающимися размерами. Для частиц небольшого размера (1–5 нм) как нейтральных, так и заряженных, существенным фактором, увеличивающим скорость коагуляции, может являться действие ван-дер-ваальсовских сил [21, 22]. В последние годы были рассмотрены и другие механизмы, приводящие к дополнительному притяжению даже одноименно заряженных частиц в пылевой плазме, обусловленные «затенением» одной частицы другой и действием дополнительной газокинетической силы на «незатененную» поверхность частиц [23, 24]. Однако эти механизмы проявляются для достаточно крупных частиц, размер которых больше дебаевского радиуса.

Данная работа посвящена анализу особенностей коагуляции частиц в плазме, образующейся при горении углеводородных или металлизированных топлив в воздухе. Такая плазма обладает рядом существенных особенностей: достаточно высокая температура газа ($T = 1500\text{--}3000$ К), большая скорость хемоионизационных реакций, отсутствие внешнего электрического поля и внешних источников ионизации газа, формирование кластеров непосредственно из газовой фазы и, как следствие, высокая концентрация первичных зародышей дисперсной фазы ($10^{11}\text{--}10^{12}$ см⁻³), и, наконец, относительно небольшой размер формирующихся частиц (диаметром $d = 5\text{--}100$ нм).

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ

В плазме, образующейся при горении как углеводородных, так и металлизированных топлив, существуют первичные кластеры диаметром $d = 1\text{--}2$ нм и более крупные частицы, которые могут быть как заряжены (положительно и отрицательно), так и нейтральны, поэтому энергия $\Phi(r)$ взаимодействия двух частиц, расположенных на расстоянии r , должна включать в себя как потенциал молекулярных сил Ван дер Ваальса $\Phi_m(r)$, так и потенциал электростатических сил $\Phi_e(r)$, т. е.

$$\Phi(r) = \Phi_m(r) + \Phi_e(r). \quad (1)$$

Будем рассматривать взаимодействие двух сферических частиц радиусами R_1 и R_2 , массами m_1 и m_2 , с зарядами z_1 и z_2 и с диэлектрической проницаемостью материала частиц ϵ . Следуя [20], введем безразмерные переменные $x = (R_1 + R_2)/r$, $s = R_1/(R_1 + R_2)$, тогда безразмерный потенциал сил Ван дер Ваальса

$$\hat{\Phi}_m(x) = \frac{1}{kT} \Phi_m \left(\frac{R_1 + R_2}{x} \right),$$

где k — постоянная Больцмана, T — газовая температура, можно представить в виде

$$\hat{\Phi}_m(x) = -\frac{\hat{H}}{6} \left(\frac{2s(1-s)x^2}{1-x^2} + \frac{2s(1-s)x^2}{1-(2s-1)^2x^2} + \ln \frac{1-x^2}{1-(2s-1)^2x^2} \right), \quad (2)$$

где \hat{H} — безразмерная константа Гамахера (константа Гамахера, отнесенная к kT). Из формулы (2) следует, что безразмерный потенциал $\hat{\Phi}_m$ при прочих равных условиях зависит только от соотношения размеров коагулирующих частиц.

Выражение для безразмерного потенциала электростатических сил (как кулоновских, так и поляризационных)

$$\hat{\Phi}_e(x) = \frac{1}{kT} \Phi_e \left(\frac{R_1 + R_2}{x} \right)$$

на основе известного решения задачи о взаимодействии двух заряженных диэлектрических частиц сферической формы [25] было получено в работе [4]:

$$\hat{\Phi}_e(x) = M z_1 z_2 x - \frac{M p x}{2} \left(\frac{z_1^2 s^3 x^3}{1-s^2 x^2} + \frac{z_2^2 (1-s)^3 x^3}{1-(1-s)^2 x^2} \right), \quad (3)$$

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}, \quad M = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(R_1 + R_2)kT},$$

где e — элементарный заряд, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Член $M z_1 z_2 x$ в выражении (3) отвечает чисто кулоновскому взаимодействию, а член

$$\frac{M p x}{2} \left(\frac{z_1^2 s^3 x^3}{1-s^2 x^2} + \frac{z_2^2 (1-s)^3 x^3}{1-(1-s)^2 x^2} \right)$$

— электростатическим силам, обусловленным фиктивными зарядами-«изображениями», суперпозиция полей которых дает электрическое поле, создаваемое взаимодействующими частицами.

Для случая взаимодействия заряженной и нейтральной частиц электростатический потенциал обусловлен действием сил с участием заряда изображе-

ния, индуцируемого на нейтральной частице. В соответствии с работой [20] его можно представить в виде

$$\hat{\Phi}_e = \sum_{j=1}^4 \hat{\Phi}_{e,j}, \quad \hat{\Phi}_{e,1}(x) = \frac{aMx^2}{2(1-hx^2)}, \quad (4)$$

$$\hat{\Phi}_{e,2}(x) = \begin{cases} -\frac{aM}{2(h-c)^2} \left[\frac{h^2x^2}{1-hx^2} + \frac{c^2x^2}{1-cx^2} \right] + \frac{ahcM}{(h-c)^3} \ln \frac{1-cx^2}{1-hx^2}, & h \neq c, \\ \frac{aM}{6h} \left[1 - \frac{1}{(1-hx^2)^3} \right], & h = c, \end{cases}$$

$$\hat{\Phi}_{e,3}(x) = \begin{cases} -\frac{aM}{2(h-\alpha_3)^2} \left[\frac{h^2x^2}{1-hx^2} + \frac{hx^2\alpha_3}{1-\alpha_3x^2} \right] + M \frac{ah^2 + ah\alpha_3}{2(h-\alpha_3)^3} \ln \frac{1-\alpha_3x^2}{1-hx^2}, & h \neq \alpha_3, \\ \frac{aM}{12h} \left[\frac{3hx^2 - 1}{(hx^2 - 1)^3} - 1 \right], & h = \alpha_3, \end{cases}$$

$$\hat{\Phi}_{e,4}(x) = \begin{cases} \frac{aM}{2(h-\alpha_4)^2} \left[\frac{h^2x^2}{1-hx^2} + \frac{hx^2\alpha_4}{1-\alpha_4x^2} \right] + M \frac{ah^2 + ah\alpha_4}{2(h-\alpha_4)^3} \ln \frac{1-\alpha_4x^2}{1-hx^2}, & h \neq \alpha_4, \\ \frac{aM}{12h} \left[1 - \frac{3hx^2 - 1}{(hx^2 - 1)^3} \right], & h = \alpha_4, \end{cases}$$

где $a = pz_1^2(1-s)$, $\alpha_3 = s^2$, $h = p^2s(1-s)$, $\alpha_4 = s^2 + (1-s)^2$, $c = (1-s)^2$, z_1 — число элементарных зарядов на заряженной частице.

В большинстве работ по анализу процессов коагуляции в пылевой плазме рассматривается только кулоновское взаимодействие частиц. Для такого типа взаимодействия из решения задачи о движении двух тел, между которыми действуют центральные силы, следует, что сечение взаимодействия определяется формулой [19]

$$\sigma(V) = \pi(R_1 + R_2)^2 \left\{ 1 - \frac{2\Phi_c(r = R_1 + R_2)}{\mu V^2} \right\}, \quad (5)$$

где

$$\Phi_c(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

V — относительная скорость частиц.

3. СВОБОДНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ РЕЖИМ

Рассмотрим кинетический (свободно-молекулярный) режим взаимодействия частиц, который реализуется, если аэрозольное число Кнудсена $Kn_p \gg 1$ ($Kn_p = \lambda_p/R$, где λ_p — средняя кажущаяся длина свободного пробега частицы, R — ее радиус). В этом

случае константа скорости коагуляции связана с сечением взаимодействия известным соотношением

$$\beta = \int_0^\infty \sigma(V) V f(V) dV. \quad (6)$$

Подставляя (5) в (6) и проводя интегрирование, нетрудно получить, что для частиц различной полярности с кулоновским потенциалом взаимодействия

$$\beta = \sigma_T \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \left[1 - \frac{\Phi_c(r = R_1 + R_2)}{kT} \right], \quad (7)$$

а для частиц одинаковой полярности

$$\beta = \sigma_T \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{\Phi_c(r = R_1 + R_2)}{kT}\right), \quad (8)$$

$$\sigma_T = \pi(R_1 + R_2)^2.$$

Из соотношений (7) и (8) видно, что кулоновское взаимодействие приводит к уменьшению газокинетической константы скорости коагуляции ($\beta_T = \sigma_T \sqrt{8kT/\pi\mu}$) для одноименно заряженных частиц и, наоборот, к ее увеличению для разноименно заряженных частиц. Как будет показано ниже, при учете ван-дер-ваальсовского и поляризационного взаимодействий ситуация может кардинально измениться.

Рассмотрим теперь взаимодействие частиц с потенциалом (1). При этом удобно ввести центробежную энергию $\Phi_L(r) = L^2/2\mu r^2$ и рассматривать радиальную часть относительного движения с эффективным потенциалом $\Phi + \Phi_L$. Из-за сингулярности потенциала сил Ван дер Ваальса в точке $r = R_1 + R_2$ ($\lim_{r \rightarrow R_1 + R_2} \Phi_m(r) \rightarrow -\infty$) эффективный потенциал при не слишком малых значениях момента импульса $L = \mu V r$ частицы 1 относительно частицы 2 имеет максимум (рис. 1). Для эффективного потенциала $\Phi(r)$ в этом случае характерно наличие бесконечно глубокой потенциальной ямы при $r = R_1 + R_2$ и энергетического барьера, который называют ротационным. При неизменной относительной скорости V частиц высота ротационного барьера возрастает с увеличением значения прицельного параметра b (рис. 2). Поэтому при заданном V максимально возможное значение прицельного параметра b_m , при котором частица 1 «упадет» в центр потенциальной ямы, т. е. будет захвачена частицей 2, определяется условием

$$\Phi(\delta) + \frac{L^2}{2\mu\delta^2} = \frac{\mu V^2}{2}, \quad (9)$$

где δ — координата максимума эффективного потенциала. Радиус $r = \delta$, обычно называемый радиусом сферы захвата, определяется из уравнения

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\Phi(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2} \right]_{r=\delta} = 0. \quad (10)$$

Поскольку $L = \mu V b_m$, из формулы (9) следует, что

$$b_m^2 = \delta^2 \left\{ 1 - \frac{2\Phi(\delta)}{\mu V^2} \right\}. \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), получим

$$\delta \frac{\partial \Phi(r)}{\partial r} \Big|_{r=\delta} = \left\{ 1 - \frac{2\Phi(\delta)}{\mu V^2} \right\} \mu V^2. \quad (12)$$

Эффективное сечение, соответствующее некоторой скорости V , в этом случае зависит от величины потенциала взаимодействия при $r = \delta$:

$$\sigma = \pi b_m^2.$$

Таким образом, для константы скорости коагуляции с потенциалом взаимодействия (1) будем иметь

$$\beta = \pi \int_0^\infty V f(V) \delta^2(V) \left\{ 1 - \frac{2\Phi(\delta(V))}{\mu V^2} \right\} dV, \quad (13)$$

где величина $\delta(V)$ определяется из решения уравнения (12).

Принципиальным отличием константы скорости коагуляции в случае взаимодействия частиц с эффективным потенциалом (1) от константы при чисто кулоновском взаимодействии является то, что радиус сферы захвата зависит от относительной скорости частиц и определяется из решения нелинейного уравнения. Для получения константы скорости коагуляции в этом случае необходимо решать систему интегро-дифференциальных уравнений.

Отсутствие аналитического решения уравнения (12) делает затруднительным использование формулы (13) для численного моделирования фракционного состава аэродисперсных систем, содержащих заряженные частицы, потенциал взаимодействия которых определяется формулой (1) и имеет сингулярность в точке $r = R_1 + R_2$. Ситуация здесь получается намного сложнее, чем при учете кулоновского взаимодействия даже с экранированным потенциалом, что ранее рассматривалось в работе [26]. В работе [22] был предложен более удобный в этом смысле способ определения константы скорости коагуляции с сингулярным межчастичным потенциалом. Однако полученные в работе [22] формулы справедливы лишь в том случае, если межчастичный потенциал помимо условия сингулярности удовлетворяет еще одному специальному условию, которое будет рассмотрено ниже.

Взяв за основу метод, изложенный в статье [22], получим выражение для константы скорости коагуляции, свободное от каких-либо ограничений, накладываемых на межчастичный потенциал за исключением его сингулярности в точке $r = R_1 + R_2$. При $\text{Kn}_p \rightarrow \infty$ скорость коагуляции равна частоте столкновений между частицами в единице объема [27]. Найдем частоту столкновений произвольной частицы радиуса R_1 с частицами радиуса R_2 . С целью определения искомой частоты свяжем с частицей 1 поглощающую сферу радиуса $R_1 + R_2$, а частицы 2 заменим материальными точками и найдем их поток на поглощающую сферу. Следуя работе [4], представим данный поток в виде

$$F = \int_0^\infty dF(L), \quad (14)$$

где $dF(L)$ — поток частиц 2, у которых значение момента импульса принадлежит интервалу $[L, L + dL]$.

Для определения $dF(L)$ нам потребуется распределение частиц 2 в окрестности частицы 1 по трем параметрам — r , V_r и L , где V_r — радиальная компонента относительной скорости в сферической системе координат. Пусть $f(r, V_r, L)$ — функция рас-

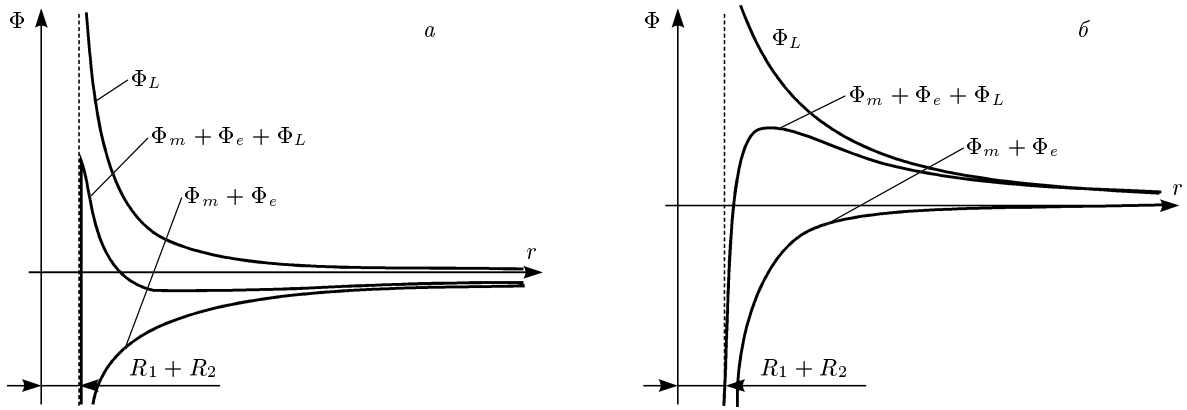


Рис. 1. Зависимости эффективного потенциала взаимодействия $\Phi = \Phi_m + \Phi_e + \Phi_L$ для двух заряженных частиц (а) и для заряженной и нейтральной частиц (б) и потенциала центробежных сил Φ_L от расстояния между частицами

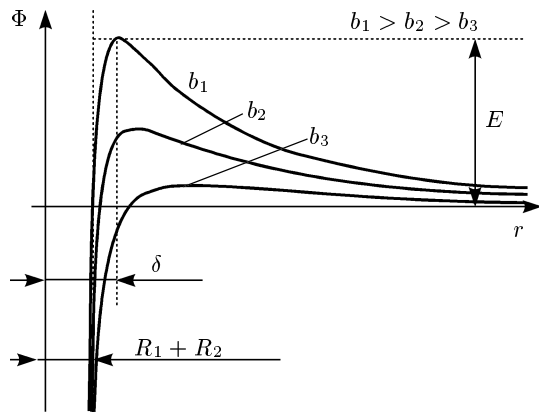


Рис. 2. Зависимости эффективного потенциала взаимодействия $\Phi = \Phi_m + \Phi_e + \Phi_L$ заряженной и нейтральной частиц от расстояния между ними для различных значений прицельного параметра b

пределения частиц 2 по r, V_r, L , такая что среднее число частиц в бесконечно малом объеме фазового пространства $dr dV_r dL$ равно

$$dN_{r,V_r,L} = f(r, V_r, L) dr dV_r dL. \quad (15)$$

При $\text{Kn}_p \rightarrow \infty$ распределение взвешенных в газовой среде частиц является максвелл-больцмановским. Основываясь на этом, найдем $f(r, V_r, L)$. В системе случайных величин r, V_r, L независимыми являются только r и V_r . Момент L зависит от межцентрового расстояния r , поэтому распределение $f(r, V_r, L)$ можно представить в виде

$$f(r, V_r, L) = \zeta(r) \psi(V_r) \chi(L|r), \quad (16)$$

где $\zeta(r)$ — распределение частиц 2 по r , $\chi(L|r)$ — условное распределение частиц 2 по L на расстоя-

нии r от частицы 1. Распределение $\psi(V_r)$ является максвелловским:

$$\psi(V_r) = \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \exp \frac{\mu V_r^2}{2kT}.$$

Проинтегрировав (15) по всем возможным значениям L и V_r , получим среднее число частиц $dN(r)$ в шаровом слое радиуса r и толщины dr :

$$dN(r) = \zeta(r) dr \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \psi(V_r) \chi(L|r) dV_r dL = \zeta(r) dr.$$

Нетрудно показать, что

$$dN(r) = 4\pi r^2 A \exp(-\Phi(r)/kT) dr, \quad (17)$$

где A — некоторая постоянная, определяемая из условия

$$\left[\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN(r)}{dr} \right]_{r=\infty} = n_{\infty},$$

где n_{∞} — средняя концентрация частиц при $r \rightarrow \infty$. Принимая во внимание, что при $r \rightarrow \infty$ $\exp(-\Phi(r)/kT) \rightarrow 1$, из (16) и (17) нетрудно получить

$$\zeta(r) = 4\pi r^2 n_{\infty} \exp(-\Phi(r)/kT). \quad (18)$$

Определим теперь условное распределение $\chi(L|r)$. Учтем, что $L = \omega r$, где ω — угловая скорость частицы 2, которая определяется через азимутальную V_{φ} и полярную V_{φ} компоненты скорости $\omega = \sqrt{V_{\varphi}^2 + V_v^2}$, а также то, что вероятность

для частиц 2 иметь угловую скорость ω и радиальную компоненту скорости V_r , принадлежащие интервалам $[\omega, \omega + d\omega]$ и $[V_r, V_r + dV_r]$, равна

$$dP_{\omega, V_r} = 2\pi\omega \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \exp\left(-\mu\frac{\omega^2 + V_r^2}{2kT}\right) d\omega dV_r. \quad (19)$$

Тогда распределение по угловым скоростям $\eta(\omega)$ можно представить в виде

$$\eta(\omega) = \frac{\mu\omega}{kT} \exp\left(-\frac{\mu\omega^2}{2kT}\right). \quad (20)$$

Принимая во внимание (20), вероятность для частицы 2, расположенной на расстоянии r от частицы 1, иметь момент импульса меньше некоторого значения L_0 , можно записать в виде

$$dP(r, L_0) = \int_0^{L_0/\mu r} \frac{\mu\omega}{kT} \exp\left(-\frac{\mu\omega^2}{2kT}\right) d\omega.$$

Производная $dP(r, L_0)/dL_0$ дает искомое распределение $\chi(L|r)$:

$$\chi(L|r) = \frac{\mu}{kT} \frac{L}{\mu^2 r^2} \exp\left(-\frac{\mu L^2}{2kT\mu^2 r^2}\right). \quad (21)$$

Вернемся теперь к задаче определения потока $dF(L)$. С целью упрощения будем считать, что поток $dF(L)$ стационарен и, следовательно, поток частиц с моментом L на поглощающую сферу равен потоку частиц на сферу захвата с радиусом $\delta(L)$. Выделим среди частиц с моментом L группу с некоторым отрицательным значением радиальной скорости $V_r' < 0$ и найдем, сколько частиц этой группы пересекут сферу захвата за бесконечно малое время Δt . Очевидно, что сферу захвата пересекут все частицы данной группы, расположенные в шаровом слое радиуса $\delta(L)$ и толщины $|V_r'|\Delta t$. Число этих частиц в соответствии с полученным выше распределением равно

$$4\pi\delta^2(L)n_\infty \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(L))}{kT}\right) \times \psi(V_r')\chi(L|\delta(L))|V_r'|dV_r'dL\Delta t.$$

Интеграл от этого выражения по всем отрицательным значениям радиальной скорости дает полное число частиц с моментом L , пересекающих сферу захвата за время Δt . В соответствии с этим для $dF(L)$ будем иметь

$$dF(L) = n_\infty\pi\langle V \rangle \delta^2(L) \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(L))}{kT}\right) \times \chi(L|\delta(L)) dL, \quad (22)$$

где $\langle V \rangle = \sqrt{8kT/\pi\mu}$ — средняя тепловая скорость относительного движения частиц. Полный поток частиц на сферу захвата определится интегрированием (22) по всем значениям момента импульса:

$$F = n_\infty\pi\langle V \rangle \int_0^\infty \delta^2(L) \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(L))}{kT}\right) \chi(L|\delta(L)) dL.$$

С учетом (21) он принимает вид

$$F = n_\infty\pi\langle V \rangle \int_0^\infty \delta^2(L) \frac{\mu}{kT} \frac{L}{\mu^2\delta^2(L)} \times \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(L))}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\mu L^2}{2kT\mu^2\delta^2(L)}\right) dL. \quad (23)$$

Радиус сферы захвата $\delta(L)$ в выражении (23), соответствующий заданному L , определяется из решения (12). Если решение (12) при любом L из (23) удовлетворяет условию

$$\frac{d\delta(L)}{dL} \ll \frac{\delta(L)}{L}, \quad (24)$$

то точное выражение (23) можно заменить приближенным:

$$F = n_\infty\pi\langle V \rangle \int_0^\infty \delta^2(\hat{\omega}) \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(\hat{\omega}))}{kT}\right) \times \exp(-\hat{\omega}^2) d\hat{\omega}^2, \quad (25)$$

$$\hat{\omega}^2 = \frac{\mu L^2}{2kT\mu^2\delta^2(L)}.$$

Выражение (25) было предложено Мэрлоу в работе [22] для вычисления константы скорости коагуляции частиц с сингулярными контактными потенциалами взаимодействия. Однако, как мы установили выше, формула (25) справедлива лишь тогда, когда выполняется неравенство (24), что возможно лишь в случае межчастичных потенциалов специальных видов. Условие (24) и есть то ограничение, о котором говорилось выше. В противоположность этому формула (23) лишена этого недостатка и может использоваться для вычисления константы скорости коагуляции для всех без исключения межчастичных сингулярных потенциалов.

После небольшого упрощения формула (23) приобретает следующий вид:

$$F = n_\infty\pi\langle V \rangle \int_0^\infty \frac{1}{2kT\mu} \exp\left(-\frac{\Phi(\delta(L))}{kT}\right) \times \exp\left(-\frac{1}{2kT\mu} \frac{L^2}{\delta^2(L)}\right) dL^2. \quad (26)$$

Следуя работе [4], введем безразмерный радиус захвата

$$\gamma(L) = (R_1 + R_2)/\delta(L)$$

и безразмерный момент импульса

$$\hat{L}^2 = L^2/\mu kT(R_1 + R_2)^2,$$

который с учетом соотношения (10) можно представить в виде

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\gamma} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma}. \quad (27)$$

При этом выражение (26) принимает вид

$$F = \frac{1}{2} n_\infty \pi(V) (R_1 + R_2)^2 \int_0^\infty \exp\left\{-\hat{\Phi}(\gamma(\hat{L}))\right\} \times \\ \times \exp\left(-\frac{1}{2} \hat{L}^2 \gamma^2(\hat{L})\right) d\hat{L}^2. \quad (28)$$

Определение F с помощью (28) связано с необходимостью приближенного решения нелинейного уравнения (27) для $\gamma(\hat{L})$. В работе [22] предложен способ преодоления этой трудности путем замены переменной \hat{L}^2 в (27) на $\gamma(\hat{L})$. Согласно (27) каждому значению безразмерного момента импульса \hat{L} соответствует свое значение параметра $\gamma(\hat{L})$. Изменению \hat{L} в пределах от 0 до ∞ соответствует некоторая область значений безразмерных радиусов захвата в пределах от $\gamma(0)$ до $\gamma(\infty)$. С учетом того, что

$$\frac{\partial \hat{L}^2}{\partial \gamma} = \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \frac{d^2 \hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma^2} \right\}, \quad \hat{L}^2 \gamma^2 = -\gamma \frac{d\hat{\Phi}}{d\gamma},$$

выражение для F можно представить в виде

$$F = \frac{1}{2} n_\infty \pi(V) (R_1 + R_2)^2 \times \\ \times \int_{\gamma(0)}^{\gamma(\infty)} \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \frac{d^2 \hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma^2} \right\} \times \\ \times \exp\left(\frac{\gamma}{2} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \hat{\Phi}(\gamma)\right) d\gamma. \quad (29)$$

Условие сингулярности потенциала $\Phi_m(x)$ при $x \rightarrow 1$ удовлетворяется, если верхняя граница интегрирования в (29) $\gamma(\infty) = 1$. Нижняя граница интегрирования $\gamma(0)$ зависит от вида эффективного потенциала взаимодействия $\Phi(x)$. Так, при взаимодействии заряженной частицы с незаряженной $\gamma(0) = 0$. Действительно, в этом случае $\hat{\Phi}(\gamma)$ является монотонно убывающей функцией и решением (27) при $\hat{L} = 0$ является $\gamma = 0$.

При коагуляции одноименно заряженных частиц ротационный барьер, очевидно, существует при всех \hat{L} , в том числе и при $\hat{L} \rightarrow 0$. При $\hat{L} = 0$ эффективный потенциал переходит в сумму потенциалов (2) и (3), и $\gamma(0)$ определяется нетривиальным решением уравнения

$$\frac{d\left\{\hat{\Phi}_m(\gamma) + \hat{\Phi}_e(\gamma)\right\}}{d\gamma} = 0. \quad (30)$$

В случае коагуляции разноименно заряженных частиц $\gamma(0)$ находится из условия равенства нулю высоты ротационного барьера. Поскольку первый член в потенциале (3) для разноименно заряженных частиц отрицателен и, кроме того, пропорционален первой степени γ , а следовательно, при $\gamma \rightarrow 0$ имеет меньший порядок малости по сравнению с центробежной энергией, очевидно, что ротационный барьер будет существовать лишь в случае не слишком малых L . При некотором минимальном моменте $L = L_0$ высота ротационного барьера становится равной нулю. Безразмерный минимальный момент \hat{L}_0 и отвечающий ему радиус захвата $\gamma(\hat{L}_0)$ определяются из решения следующей системы уравнений:

$$\hat{L}_0^2 = -\frac{1}{\gamma(\hat{L}_0)} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma(\hat{L}_0))}{d\gamma}, \quad (31)$$

$$\hat{\Phi}_m(\gamma(\hat{L}_0)) + \hat{\Phi}_e(\gamma(\hat{L}_0)) + \frac{\hat{L}_0^2 \gamma^2(\hat{L}_0)}{2} = 0.$$

Таким образом, при коагуляции разноименно заряженных частиц нижняя граница интегрирования в (29) соответствует ненулевому значению момента \hat{L} , т. е. выражение (29) в этом случае определяет не весь поток частиц, а только ту его часть, которая соответствует изменению момента \hat{L} в пределах от \hat{L}_0 до ∞ .

За некоторое малое время Δt коагуляция частицы 1 с какой-либо частицей 2 произойдет в том случае, если поглощающую сферу (сферу захвата) пересечет хотя бы одна частица 2. В соответствии с распределением Пуассона вероятность того, что за время Δt сферу захвата пересечет хотя бы одна частица 2, равна

$$P = 1 - \exp(-F\Delta t).$$

Раскладывая это выражение в ряд, будем иметь

$$P \approx F\Delta t.$$

С другой стороны, эта вероятность связана с константой скорости коагуляции β соотношением

$$P = \beta n_\infty \Delta t.$$

Приравнивая последние два выражения, получим $\beta = F/n_\infty$. Таким образом, выражения для константы скорости коагуляции двух частиц (разноименно заряженных или заряженной и нейтральной) можно представить в виде

$$\beta = \frac{\beta_T}{2} \int_{\gamma(0)}^1 \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \frac{d^2\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma^2} \right\} \times \exp \left(\frac{\gamma}{2} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - d\hat{\Phi}(\gamma) \right) d\gamma. \quad (32)$$

В случае взаимодействия заряженной частицы с нейтральной $\gamma(0) = 0$, а в случае коагуляции одноименно заряженных частиц $\gamma(0)$ определяется из решения уравнения (30).

При коагуляции заряженных частиц разной полярности формула для константы скорости коагуляции имеет несколько отличный вид:

$$\beta = \frac{\beta_T}{2} \int_{\gamma(L_0)}^1 \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \frac{d^2\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma^2} \right\} \times \exp \left(\frac{\gamma}{2} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - d\hat{\Phi}(\gamma) \right) d\gamma + \frac{\beta_T \hat{L}_0^2}{2}. \quad (33)$$

Минимальный момент \hat{L}_0 в (33), при котором высота ротационного барьера становится равной нулю, и соответствующее ему значение нижнего предела интегрирования $\gamma(\hat{L}_0)$ определяются при этом из решения системы уравнений (31). Член $\beta_T \hat{L}_0^2/2$ в (33) отвечает потоку частиц 2 с моментом $\hat{L} < \hat{L}_0$, которые свободно проникают к центру силового поля.

Из формул (32) и (33) следует, что коэффициент увеличения константы скорости коагуляции $\beta_\infty = \beta/\beta_T$ будет определяться безразмерными параметрами \hat{H} , K_{np} , M , z_1 , z_2 , s , p , где

$$K_{np} = \frac{\langle V \rangle \tau_r}{R_1 + R_2}, \quad M = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(R_1 + R_2)kT},$$

$$\tau_r = \frac{\tau_1 m_2 + \tau_2 m_1}{m_1 + m_2},$$

а τ_1 и τ_2 — времена динамической релаксации коагулирующих частиц.

Для типичных размеров сажевых и металлических частиц, образующихся при горении углеводородных или металлизированных топлив, $d = 5\text{--}100$ нм и условий горения $T = 1500\text{--}3000$ К диапазоны изменения определяющих безразмерных параметров следующие: $s = 0.05\text{--}0.95$, $M = 0.06\text{--}1.1$, $K_{np} = 0.28\text{--}44$, $\hat{H} = 1\text{--}10$, $|z_1|, |z_2| = 0\text{--}60$.

При использовании безразмерной переменной $\gamma(\hat{L})$ формула Мэрлоу для константы скорости коагуляции имеет вид

$$\beta_M = -\frac{\beta_T}{2} \int_{r(0)}^{r(\infty)} \frac{1}{\gamma^2} \left\{ \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} + \gamma \frac{d^2\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma^2} \right\} \times \exp \left(\frac{\gamma}{2} \frac{d\hat{\Phi}(\gamma)}{d\gamma} - \hat{\Phi}(\gamma) \right) d\gamma. \quad (34)$$

На рис. 3 показано отношение констант скорости коагуляции, определенных по формулам (32) и (34), при взаимодействии заряженной частицы ($z_1 = 1$ и 5) с нейтральной ($z_2 = 0$) при различных значениях параметра M в зависимости от s для свободно-молекулярного режима. Пределы интегрирования в (34) при этом равны $\gamma(0) = 0$, $\gamma(\infty) = 1$ [4]. Видно, что при $s = 0.9$ формулы (32) и (34) дают приблизительно одинаковые значения. Однако при $s = 0.5$ и тем более при $s = 0.1$ разница между константами скорости коагуляции, определенными по соотношениям (32) и (34), составляет десятки процентов, причем с увеличением M эта разница возрастает.

Соотношения (32), (33), так же как и (34), получены для свободно-молекулярного режима, когда $K_{np} \gg 1$. Однако, как видно из приведенных выше оценок, для условий образования углеродных и металлических частиц в пламенах величина K_{np} может быть даже заметно меньше 1. В этом случае приближение свободно-молекулярного режима взаимодействия частиц становится несправедливым и необходимо уже рассматривать континуальный (диффузионный) режим, а в диапазоне $K_{np} = 1\text{--}5$ — так называемый переходный режим взаимодействия [27].

4. КОНТИНУАЛЬНЫЙ И ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМЫ

Как известно, в континуальном режиме в ламинарных потоках коагуляция происходит вследствие броуновского движения частиц в газовой среде [27] (турбулентной коагуляцией можно пренебречь). Константа скорости коагуляции в этом случае определяется известной формулой Смолуховского [2]

$$\beta_B = 4\pi(R_1 + R_2)D_B, \quad (35)$$

а коэффициент относительной броуновской диффузии частиц D_B вычисляется по соотношению

$$D_B = \frac{kT\tau_1}{m_1} + \frac{kT\tau_2}{m_2}.$$

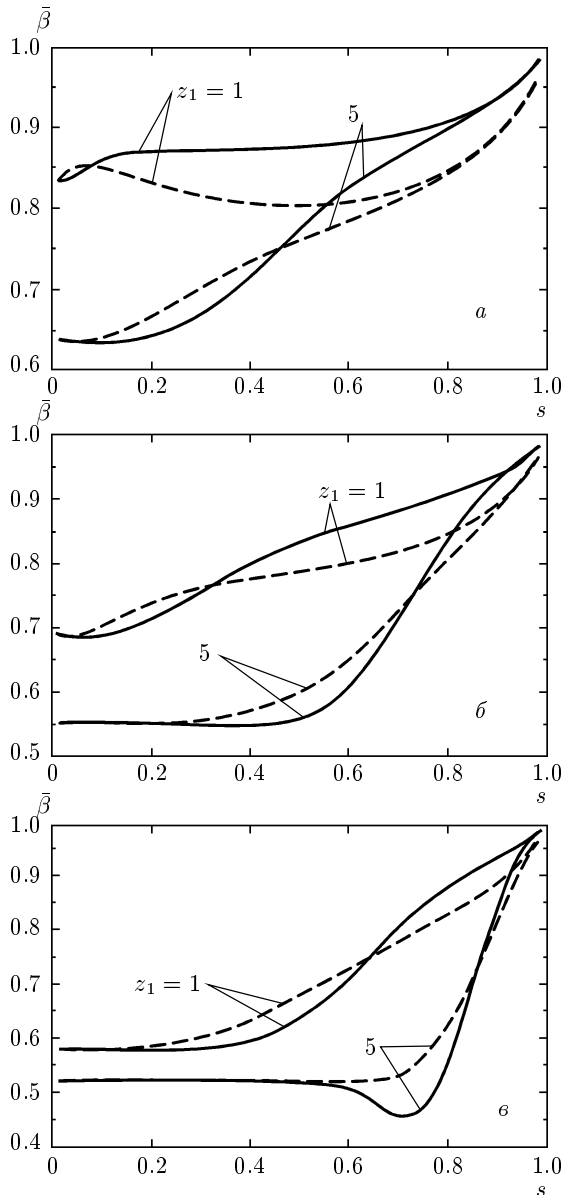


Рис. 3. Зависимости отношения $\bar{\beta} = \beta/\beta_M$ от величины s для случая взаимодействия заряженной ($z_1 = 1$ и 5) и нейтральной ($z_2 = 0$) частиц при $M = 0.1$ (а), 1 (б), 10 (в) для $\hat{H} = 1$ (сплошные линии), 10 (штриховые)

При наличии сил взаимодействия между частицами на диффузионный поток частиц к поглощающей сфере налагается поток, обусловленный упорядоченным движением частиц под действием некоторой силы \mathbf{f} . Средняя скорость упорядоченного движения $\langle \mathbf{V} \rangle$ в этом случае пропорциональна силе \mathbf{f} , т. е. $\langle \mathbf{V} \rangle = B\mathbf{f}$, где B — подвижность частицы. Считая, как и в случае свободной броуновской диффу-

зии, процесс проникновения частиц через поглощающую сферу стационарным, для потока частиц F к поверхности этой сферы можно записать следующее выражение:

$$F = 4\pi r^2 \left[D_B \frac{dn(r)}{dr} - Bfn(r) \right]. \quad (36)$$

При $Kn_p \rightarrow 0$ распределение частиц $n(r)$ должно удовлетворять следующим граничным условиям: $n = n_\infty$ при $r = r_\infty$ и $n = 0$ при $r = R_1 + R_2$. При этом с учетом (36) для константы скорости коагуляции получается известное соотношение Фукса [2]:

$$\beta_f = 4\pi D_B \left\{ \int_{r=R_1+R_2}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp(\Phi(r)/kT) dr \right\}^{-1}. \quad (37)$$

Из уравнений (35) и (37) следует, что коэффициент увеличения константы скорости коагуляции в диффузионном режиме вследствие наличия взаимодействия между частицами равен

$$\beta_0 = \left\{ (R_1+R_2) \int_{r=R_1+R_2}^{\infty} \frac{\exp(\Phi(r)/kT)}{r^2} dr \right\}^{-1}. \quad (38)$$

Константы скорости коагуляции, определенные формулами (13) и (37), отвечают двум предельным случаям: $Kn_p \rightarrow \infty$ и $Kn_p \rightarrow 0$. Строгое решение более общей задачи о вычислении константы скорости коагуляции взаимодействующих частиц при промежуточных значениях Kn_p наталкивается на значительные трудности. Если межчастичное взаимодействие является слабым, то данная задача допускает приближенное решение с помощью метода граничной сферы, предложенного Фуксом в работе [2]. Идея этого метода состоит в «сшивании» газокинетического (в области I) и диффузионного (в области II) потоков частиц на поверхности некоторой граничной сферы, концентрично расположенной с поглощающей сферой с радиусом $r_{II} = R_1 + R_2$, которая разделяет области I и II. Радиус граничной сферы $r_b = R_1 + R_2 + l_b$ определяется как характерный размер сферической области, в которой движение частиц к поглощающей сфере можно рассматривать как свободно-молекулярное (область I). Диффузионный поток на граничную сферу из области II определяется уравнением (36), которое удобно в данном случае преобразовать к виду

$$4\pi D_B \frac{d}{dr} \left\{ n(r) \exp \frac{\Phi(r)}{kT} \right\} = \frac{F_{II}}{r^2} \exp \frac{\Phi(r)}{kT}. \quad (39)$$

Интегрируя (39) по области II, для потока F_{II} получаем

$$F_{II} = 4\pi D_B \left\{ n_\infty - n(r_b) \exp \frac{\Phi(r_b)}{kT} \right\} \times \left\{ \int_{r_b}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{\Phi(r)}{kT} dr \right\}^{-1}. \quad (40)$$

Поток частиц в области I на поглощающую сферу при наличии взаимодействия между частицами определяется формулой [4]

$$F_I = \beta_\infty \pi (R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle n(r_b). \quad (41)$$

В выражения (40) и (41) входит неизвестная величина $n(r_b)$. Для ее определения воспользуемся условием стационарности потока частиц на граничную сферу $F_I = F_{II} = F$, из которого следует

$$n(r_b) = n_\infty \left\{ \exp \frac{\Phi(r_b)}{kT} + \frac{\beta_\infty (R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B} \times \left\{ \int_{r_b}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{\Phi(r)}{kT} dr \right\}^{-1} \right\}. \quad (42)$$

Подставляя соотношение (42) в (41), получим

$$F = \beta_\infty \pi \langle V \rangle (R_1 + R_2)^2 n_\infty \left\{ \exp \frac{\Phi(r_b)}{kT} + \frac{\beta_\infty (R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B} \int_{r_b}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{\Phi(r)}{kT} dr \right\}^{-1}.$$

И соответственно константа скорости коагуляции для переходного режима будет определяться следующим выражением:

$$\beta_t = \beta_\infty \beta_{0,B} \pi \langle V \rangle (R_1 + R_2)^2 \left\{ \beta_{0,B} \exp \frac{\Phi(r_b)}{kT} + \beta_\infty \frac{(R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B r_b} \right\}^{-1}, \quad (43)$$

$$\beta_{0,B} = \left\{ r_b \int_{r_b}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp \frac{\Phi(r)}{kT} dr \right\}^{-1}.$$

Нетрудно показать, что при $\text{Kn}_p \rightarrow \infty$ и $\text{Kn}_p \rightarrow 0$ из формулы (43) следуют соотношения для константы скорости коагуляции соответственно в свободном-молекулярном и в континуальном режимах.

Константа скорости коагуляции невзаимодействующих частиц в переходном режиме определяется соотношением [2]

$$\beta_{t,n} = \pi \langle V \rangle (R_1 + R_2)^2 \left\{ 1 + \frac{(R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B r_b} \right\}^{-1}. \quad (44)$$

Разделив (43) на (44), получим коэффициент увеличения скорости коагуляции вследствие межчастичного взаимодействия в переходном режиме:

$$\beta_{in} = \beta_\infty \beta_{0,B} \left(1 + \frac{(R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B r_b} \right) \times \left\{ \beta_{0,B} \exp \frac{\Phi(r_b)}{kT} + \beta_\infty \frac{(R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B r_b} \right\}^{-1}. \quad (45)$$

Переходя в (45) к безразмерному потенциалу и вводя обозначение $\nu = l_B / (R_1 + R_2)$, получим

$$\beta_{in} = \beta_\infty \beta_{0,B} \left(1 + \frac{2}{\pi(1+\nu) \text{Kn}_p} \right) \times \left\{ \beta_{0,B} \exp \left(\hat{\Phi} \left(\frac{1}{1+\nu} \right) \right) + \beta_\infty \frac{2}{\pi(1+\nu) \text{Kn}_p} \right\}^{-1}. \quad (46)$$

В соответствии с определением [2] величина l_B соответствует среднему расстоянию до поглощающей сферы, на котором окажется вылетевшая с ее поверхности частица после того, как она пройдет путь, равный кажущейся длине свободного пробега. В данной работе l_B вычислялась по формулам [28]

$$l_B = \sqrt{l_{B,1} + l_{B,2}},$$

$$l_{B,1} = \frac{1}{6R_i \lambda_{p,i}} \times \left\{ (2R_i + \lambda_{p,i})^3 - (4R_i^2 + \lambda_{p,i}^2)^{3/2} \right\} - 2R_i,$$

$$\lambda_{p,i} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \tau_i,$$

$$\tau_i = \frac{2}{9} \rho_p R_i^2 \frac{1}{\eta_g} f_m(\text{Kn}_i), \quad \text{Kn}_i = \frac{\lambda_g}{R_i},$$

$$m_i = \frac{4}{3} \pi \rho_p R_i^3,$$

$$f_m(\text{Kn}_i) = 1 + \text{Kn}_i \left(A + B \exp \left(-\frac{C}{\text{Kn}_i} \right) \right), \quad i = 1, 2.$$

Здесь ρ_g и η_g — плотность и динамическая вязкость газа, λ_g — длина свободного пробега молекул газовой фазы, ρ_p — плотность материала частиц,

$f_m(Kn_i)$ — функция Милликена от числа Kn_i , учитывающая влияние разреженности газовой фазы на коэффициент сопротивления. Согласно [29] $A = 0.6$, $B = 0.205$, $C = 1.76$.

Рассмотрим сначала, как ведет себя функция $n(r_b)/n_\infty$ в случае отсутствия и наличия сил взаимодействия между частицами. Учитывая, что

$$\beta_\infty \frac{(R_1 + R_2)^2 \langle V \rangle}{4D_B r_b} = \beta_\infty \frac{2(R_1 + R_2)}{\pi r_b Kn_p},$$

и $\nu \approx Kn_p$ при не слишком малых s (или при s , не слишком близких к единице), соотношение (42) можно переписать в виде

$$\frac{n(r_b)}{n_\infty} = \left\{ \exp \left(\hat{\Phi} \left(\frac{1}{1 + Kn_p} \right) \right) + \frac{\beta_\infty}{\beta_{0,B}} \frac{2}{\pi(1 + Kn_p) Kn_p} \right\}^{-1}. \quad (47)$$

Для не взаимодействующих частиц

$$\exp \left(\hat{\Phi} \left(\frac{1}{1 + Kn_p} \right) \right) = 1, \quad \beta_\infty = \beta_{0,B} = 1,$$

и из (47) получим

$$\frac{n(r_b)}{n_\infty} = \left\{ 1 + \frac{2}{\pi(1 + Kn_p) Kn_p} \right\}^{-1}. \quad (48)$$

Из формулы (48) видно, что при коагуляции взаимодействующих частиц справедливо неравенство $n(r_b)/n_\infty < 1$, которое означает, что в окрестности частицы 1 концентрация частиц 2 всегда меньше, чем на бесконечности. Поэтому константа коагуляции взаимодействующих частиц при промежуточных Kn_p меньше, чем при $Kn_p = \infty$.

В случае взаимодействия частиц картина усложняется. Если коагулируют нейтральная частица с заряженной или разноименно заряженные частицы, то при любых Kn_p всегда

$$\hat{\Phi} \left(\frac{1}{1 + Kn_p} \right) < 0$$

и, следовательно,

$$\exp \left\{ \hat{\Phi} \left(\frac{1}{1 + Kn_p} \right) \right\} < 1.$$

При достаточно больших Kn_p член

$$\frac{\beta_\infty}{\beta_{0,B}} \frac{2}{\pi(1 + Kn_p) Kn_p}$$

в правой части (47) также становится меньше единицы. Отсюда следует, что при коагуляции частиц,

между которыми действуют силы притяжения, может возникнуть ситуация, когда $n(r_b)/n_\infty > 1$, т. е. в окрестности частицы 1 образуется повышенная по сравнению с n_∞ концентрация частиц 2 и константа коагуляции, отвечающая этому случаю, будет больше, чем при $Kn_p = \infty$. При коагуляции одноименно заряженных частиц $n(r_b)/n_\infty < 1$, так как при больших Kn_p всегда

$$\hat{\Phi} \left(\frac{1}{1 + Kn_p} \right) > 0,$$

в силу того что кулоновские силы имеют больший радиус действия по сравнению с силами Ван дер Ваальса.

5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

Полученные соотношения как для свободного-молекулярного, так и для переходного режимов позволяют получить достаточно хорошее согласие с экспериментально определенными значениями коэффициента увеличения константы скорости коагуляции двух нейтральных кластеров, состоящих из молекул $ZnCl_2$ и $NaCl$ [29] вследствие действия между частицами молекулярных сил Ван дер Ваальса. Это иллюстрирует рис. 4, на котором показано сравнение коэффициента увеличения константы скорости коагуляции β_{in} двух взаимодействующих нейтральных частиц, рассчитанного по формуле (45) при β_∞ , определенном с использованием соотношения (32) и формулы Мэрлоу (34), с экспериментальными данными [29], где исследовалась коагуляция частиц из $ZnCl_2$ диаметром $d = 32.9, 78$ нм и частиц из $NaCl$ с $d = 10.6, 12.6$ нм. Видно, что величина β_∞ , определенная с использованием формулы (34), заметно больше экспериментальных данных для частиц, состоящих из $ZnCl_2$. Существенно лучшее соответствие эксперименту дает формула (32). Для частиц, состоящих из $NaCl$, разброс экспериментальных данных слишком велик, чтобы только на основании сравнения результатов расчета и эксперимента сделать однозначный вывод о точности формулы (32) или (34) для β_∞ . Однако есть и еще один критерий, которому должны удовлетворять любые аналитические соотношения для β_∞ (как (32), так и (34)): при $Kn_p \rightarrow \infty$ эти соотношения должны давать тот же результат, что и формула (13) (на рис. 4 значение β_∞ , вычисленное по этой формуле, показано пунктирной линией). Из рис. 4 следует, что только формула (32) удовлетворяет этому

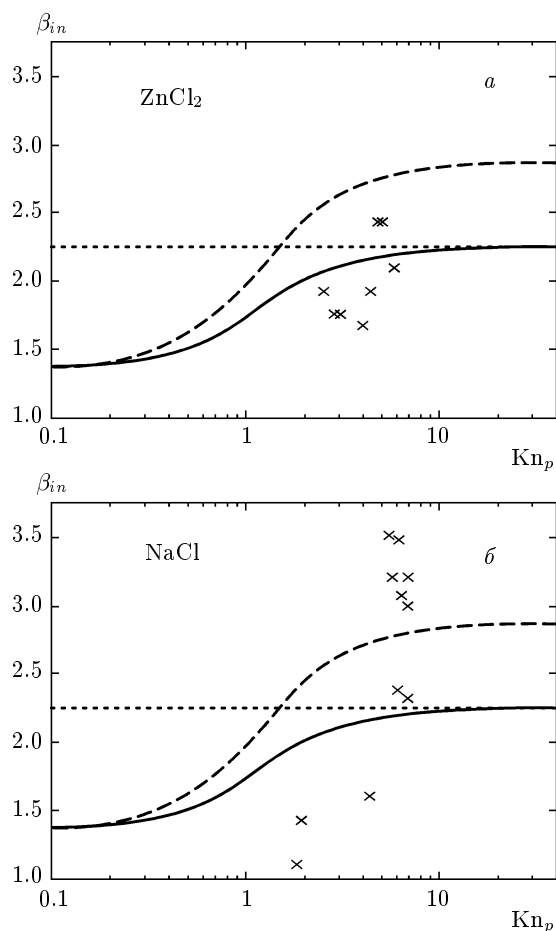


Рис. 4. Зависимости коэффициента увеличения константы скорости коагуляции от Kn_p при взаимодействии частиц, состоящих из $ZnCl_2$ (а), $NaCl$ (б). Символы — результаты экспериментов [29], сплошная и штриховая линии — расчет по формуле (44) с использованием для β_∞ выражений (32) и (34), пунктирная линия — расчет по формуле (13)

условию, а формула Мэрлоу (34) дает завышенные значения β_∞ .

Рассмотрим теперь, каковы вклады различных типов взаимодействия для хорошо проводящих частиц ($p = 1$) в величину β_{in} при заданных значениях безразмерных параметров \hat{H} , M , s и Kn_p . На рис. 5 показаны зависимости $\beta_{in}(Kn_p)$, отвечающие случаю коагуляции заряженной ($z_1 = 1$ и 4) и нейтральной ($z_2 = 0$) частиц при различных s , для безразмерной константы Гамахера $\hat{H} = 1$ и $M = 0.1$ и 1. Видно, что чем больше заряд на частице, тем выше величина коэффициента увеличения константы скорости коагуляции (этот эффект определяется увеличением поляризационной силы). При $z_1 = 4$ и существенно различающихся размерах частиц ($s = 0.1$)

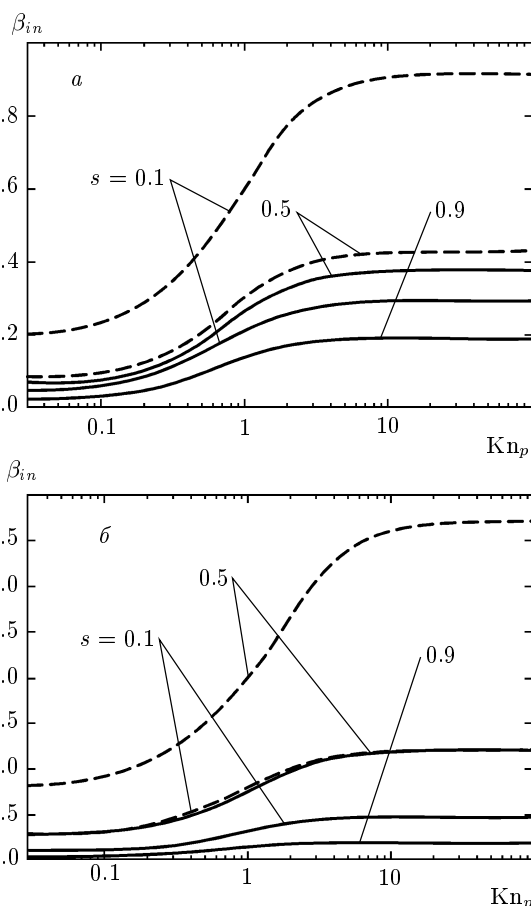


Рис. 5. Зависимости от Kn_p коэффициента увеличения константы скорости коагуляции β_{in} для нейтральной ($z_2 = 0$) и заряженной с $z_1 = 1$ (а), 4 (б) частиц для разных значений s и $M = 0.1$ (сплошные линии), 1 (штриховые)

значение β_{in} при больших Kn_p может достигать 4. При $z_1 = 1$ эффект увеличения скорости коагуляции заметно меньше. Видно также, что величина β_{in} растет с увеличением Kn_p . Эта особенность объясняется тем, что часть работы сил притяжения, действующих между частицами, при малых Kn_p тратится на преодоление сопротивления газовой среды. При больших значениях Kn_p частицы движутся, как большие молекулы, и работа сил взаимодействия целиком тратится на изменение кинетической энергии их относительного движения. Из рис. 5 также следует, что при $M = 0.1$ и $z_1 = 1$ наибольшие значения β_{in} реализуются при $s = 0.5$, что указывает на доминирование сил Ван дер Ваальса. С увеличением M наибольшим значениям β_{in} уже соответствует $s = 0.1$ (потенциал поляризационных сил пропорционален M и возрастает с уменьшением s).

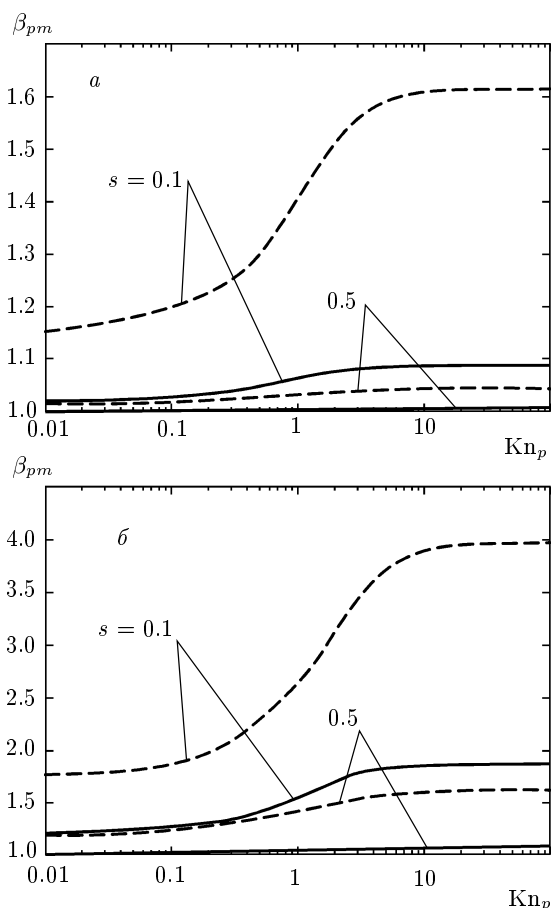


Рис. 6. Зависимости от Kn_p коэффициента увеличения константы скорости коагуляции β_{pt} нейтральной ($z_2 = 0$) и заряженной с $z_1 = 1$ (а), 4 (б) частиц вследствие действия поляризационной силы относительно действия молекулярных сил для разных значений s и $M = 0.1$ (сплошные линии), 1 (штриховые)

Для оценки вклада электростатических сил в увеличение скорости коагуляции заряженной и нейтральной частиц рассмотрим отношение константы скорости коагуляции заряженной и нейтральной частиц к константе скорости коагуляции двух нейтральных частиц, между которыми действуют только силы Ван дер Ваальса (рис. 6). Это отношение как функция аэрозольного числа Кнудсена Kn_p для разных z_1 , M и s представлено на рис. 6. Видно, что в случае малых зарядов электростатическими силами можно пренебречь при малых Kn_p . При $M = 0.1$ электростатическими силами можно пренебречь независимо от значений Kn_p . С увеличением z_1 роль электростатических сил возрастает. Так, при $z_1 = 4$, $M = 1$ электростатические силы важно учи-

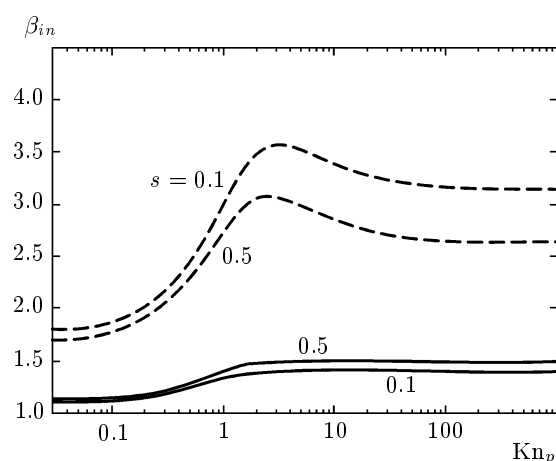


Рис. 7. Зависимости коэффициента увеличения константы скорости коагуляции β_{in} от Kn_p для разноименно заряженных частиц ($z_1 = 1$, $z_2 = -1$) при разных значениях s и $M = 0.1$ (сплошные линии), 1 (штриховые)

тывать как при малых, так и при больших числах Kn_p . На рис. 6 не видны кривые, соответствующие $s = 0.9$, поскольку они сливаются с осями абсцисс данных графиков. Это связано с тем, что электростатические силы, действующие между заряженной частицей большего радиуса и малой нейтральной частицей, очень слабы по сравнению с силами Ван дер Ваальса.

Рассмотрим теперь взаимодействие заряженных частиц, когда помимо поляризационной и молекулярной сил действует еще и кулоновская сила. На рис. 7 показаны зависимости β_{in} от числа Кнудсена, соответствующие коагуляции частиц с зарядами $z_1 = 1$ и $z_2 = -1$. Видно, что зависимости $\beta_{in}(Kn_p)$, в отличие от рассмотренного выше случая, при $M = 1$ имеют ярко выраженный немонотонный характер. Данная особенность является следствием того, что в области $1 \leq Kn_p < 10$, $n(r_b) > n_\infty$ и в окрестности частицы 1 образуется повышенная концентрация частиц 2, при этом на кривой зависимости константы скорости коагуляции от Kn_p появляется максимум. Примечательно, что этот максимум возникает только при включении в межчастичное взаимодействие кулоновских сил. Объясняется это тем, что кулоновские силы имеют больший радиус действия, чем поляризационные. С возрастанием M экстремальный характер зависимости β_{in} от Kn_p в области $1 < Kn_p < 10$ становится все более выраженным. Таким образом, можно сделать вывод — если $M \geq 1$, то при наличии кулоновского взаимо-

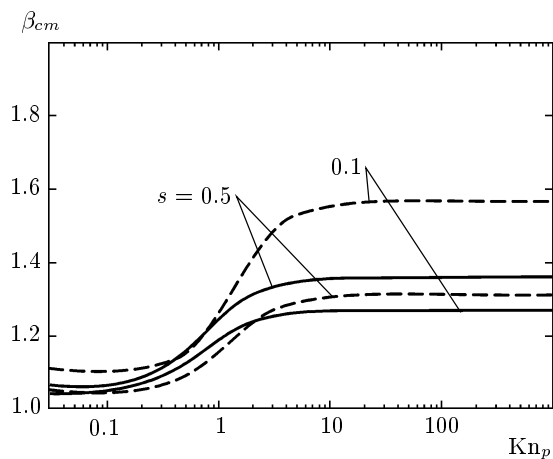


Рис. 8. Коэффициент увеличения константы скорости коагуляции β_{cm} как функция Kn_p для разноименно заряженных частиц ($z_1 = 1, z_2 = -1$) вследствие действия молекулярных и поляризационных сил относительно кулоновского взаимодействия при разных значениях s и $M = 0.1$ (сплошные линии), 1 (штриховые)

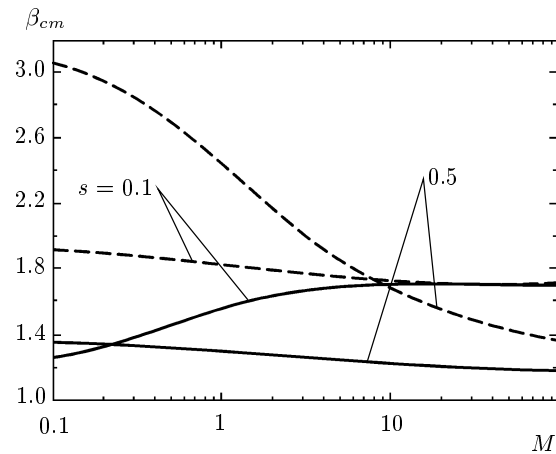


Рис. 9. Зависимости коэффициента увеличения константы скорости коагуляции β_{cm} от M для разноименно заряженных частиц ($z_1 = 1, z_2 = -1$) вследствие действия молекулярных и поляризационных сил относительно кулоновского взаимодействия при разных s и $\hat{H} = 1$ (сплошные линии), 10 (штриховые)

действия максимальное увеличение константы скорости коагуляции приходится на область, где число Кнудсена меняется от 1 до 10 ($1 < Kn_p < 10$).

Для иллюстрации роли кулоновских сил при коагуляции разноименно заряженных частиц рассмотрим отношение константы скорости коагуляции с потенциалом (1) к константе скорости коагуляции заряженных частиц, между которыми действуют только кулоновские силы притяжения с потенциалом Φ_c . Как видно из рис. 8, в области малых значений Kn_p кулоновское взаимодействие является доминирующим. Поэтому при $Kn_p < 1$ можно пренебречь как действием сил Ван дер Ваальса, так и действием поляризационных сил. Однако с увеличением Kn_p роль кулоновских сил заметно снижается, и при $Kn_p > 1$ необходимо учитывать все типы взаимодействия.

На рис. 9 показано отношение константы скорости коагуляции с потенциалом (1) к константе скорости коагуляции при кулоновском взаимодействии в зависимости от величины параметра M при $Kn_p = \infty$. Видно, что при заданном s по мере возрастания M и соответственно уменьшения вклада сил Ван дер Ваальса в межчастичное взаимодействие кривые, отвечающие разным \hat{H} , сближаются вплоть до слияния (при $s = 0.5$). Значение параметра $M = M^*$, при котором это слияние происходит, делит всю область значений M на две подобласти: 1) $M < M^*$ — здесь учет сил Ван дер Ва-

альса в межчастичном взаимодействии необходим; 2) $M > M^*$ — здесь силами Ван дер Ваальса можно пренебречь. Из рис. 9 также следует, что при $s = 0.5$ размер области, в которой силы Ван дер Ваальса сохраняют свою значимость, заметно больше, чем при $s = 0.1$. Очевидно, что при $M > M^*$ величина β_{cm} определяется только электростатическими силами. Анализ показывает, что при уменьшении s рассматриваемое значение β_{cm} остается конечным и стремится к своему предельному значению (≈ 1.9). Из сказанного выше следует, что роль поляризационных сил, обусловленных фиктивными зарядами-«изображениями», возрастает по мере уменьшения s . Действие этих сил при малых s приводит к почти двукратному увеличению константы скорости коагуляции. При $s \geq 0.5$ данными силами можно пренебречь.

На рис. 10 показаны зависимости β_{in} от Kn_p , соответствующие коагуляции частиц с зарядами $z_1 = 1$ и $z_2 = 1$. Видно, что, несмотря на кулоновское отталкивание, коэффициент увеличения скорости коагуляции частиц при $M \leq 1$ может быть больше единицы за счет сил Ван дер Ваальса и электростатических сил, обусловленных фиктивными зарядами-«изображениями». Наиболее заметно подавление кулоновского отталкивания проявляется при $s = 0.5$, т. е. при коагуляции частиц одного размера, а при малых s эффект значительно слабее. Таким образом, можно констатировать, что за исключени-

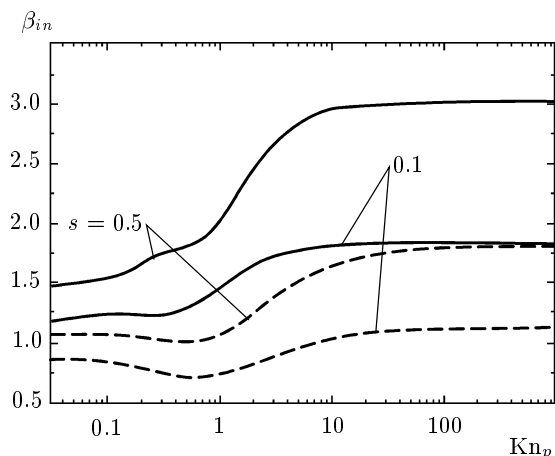


Рис. 10. Зависимости коэффициента увеличения скорости коагуляции β_{in} от Kn_p для одноименно заряженных частиц ($z_1 = z_2 = 1$) при разных значениях s и $M = 0.1$ (сплошные линии), 1 (штриховые)

ем специальных случаев (например, монополярный ансамбль частиц с бимодальным распределением по размеру с $s \rightarrow 0$) при коагуляции частиц нанометрового размера в пылевой плазме важно учитывать не только электростатические силы, но и силы Ван дер Ваальса, так как в процессе коагуляции величина s может меняться от малых значений (~ 0.1) до 1.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ механизмов коагуляции как заряженных, так и нейтральных кластеров и сажевых частиц нанометрового размера в слабоионизованной плазме, образующейся, например, при горении углеводородных и металлизированных топлив. Получены соотношения для вычисления констант скорости коагуляции в свободно-молекулярном, диффузионном и переходном режимах как для заряженных, так и нейтральных частиц нанометрового размера при действии между частицами ван-дер-ваальсовских, кулоновских и поляризационных сил. Показано, что действие поляризационных сил между даже однократно заряженной и нейтральной частицами приводит к значительному (до 10 раз) увеличению константы скорости коагуляции по сравнению с обычной газокинетической скоростью коагуляции. Более того, действие ван-дер-ваальсовских и поляризационных сил между одноименно заряженными частицами может привести к подавлению кулоновского отталкивания частиц и стимулировать

коагуляцию частиц даже с одинаковыми зарядами. Эти эффекты наиболее сильно проявляются при взаимодействии частиц с различными размерами. При взаимодействии противоположно заряженных частиц конкуренция между действием кулоновских и поляризационных сил приводит к тому, что максимальное увеличение константы скорости коагуляции из-за наличия взаимодействия между частицами достигается в диапазоне аэрозольного числа Кнудсена $1 < Kn_p < 10$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-01-00808, 08-08-00765) и Совета при президенте РФ по поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (грант НШ-596.2008.8).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Smoluchovski, *Drei Vortragen über Diffusion, Brownische Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen*, Phys. Z. (1916), Bd.17, S. 577.
2. Н. А. Фукс, *Механика аэрозолей*, Изд-во АН СССР, Москва (1955).
3. J. M. Hidy and J. R. Brock, *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*, Pergamon Press, Oxford (1970).
4. D. D. Huang, J. H. Seinfeld, and W. H. Marlow, *J. Colloid Interf. Sci.* **140**, 258 (1990).
5. L. Boufendi, J. Hermann et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 148 (1994).
6. M. M. R. Williams, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 875 (1988).
7. М. А. Олеванов, Ю. А. Манкелевич, Т. В. Рахимова, *ЖЭТФ* **125**, 324 (2004).
8. M. Vitiello, S. Amoroso, C. Altacci, C. de Lisi, and X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **248**, 163 (2005).
9. R. Alexandrescu, I. Morjan, I. Voicu et al., *Appl. Surf. Sci.* **248**, 138 (2005).
10. M. Maricq, *Combust. Flame* **144**, 730 (2005).
11. А. М. Савельев, А. М. Старик, *ЖТФ* **74**, 53 (2006).
12. V. I. Vishnyakov and G. S. Dragan, *Phys. Rev. E* **74**, 036604(4) (2006).
13. E. J. Jensen and G. E. Thomas, *J. Geophys. Res.* **96**, 18, 603 (1991).
14. F. You and R. P. Turco, *J. Geophys. Res.* **106**, 4797 (2001).

15. A. M. Starik, A. M. Savel'ev, and N. S. Titova, in *Proc. 2nd Int. Conf. on the Physics of Dusty and Burning Plasmas*, Odessa (2007), p. 137.
16. F. You and R. P. Turco, *J. Geophys. Res.* **103**, 25915 (1998).
17. A. M. Starik, A. M. Savel'ev, N. S. Titova et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3426 (2004).
18. W. J. Goedheer and K. De Bleecker, in *Atomic and Molecular Data and Their Applications*, ed. by T. Kato, H. Funaba, and D. Kato, Melville, New York, AIP Conf. Proc. (2005), Vol. 771, p. 118.
19. J. H. Seinfeld and S. P. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, J. Willey & Son, New York (1998).
20. D. D. Huang, J. H. Seinfeld, and K. Okuyama, *J. Colloid Interf. Sci.* **141**, 191 (1991).
21. H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
22. W. H. Marlow, *J. Chem. Phys.* **73**, 6284 (1980).
23. А. М. Игнатов, *Физика плазмы* **22**, 648 (1996).
24. М. А. Олеванов, Ю. А. Манкелевич, Т. В. Рахимова, *ЖЭТФ* **125**, 324 (2003).
25. W. R. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, McGraw Hill, New York (1968), Ch. 5.
26. И. А. Белов, А. С. Иванов, Д. А. Иванов и др., *ЖЭТФ* **117**, 105 (2000).
27. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, *Высокодисперсные аэрозоли. Итоги науки. Сер. физ. химия*, Изд-во АН СССР, Москва (1969).
28. J. U. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Willey & Son, New York (1986).
29. К. Okuyama, Y. Kousaka, and K. Hayashi, *J. Colloid Interf. Sci.* **101**, 98 (1984).