

С.Н. Дубцов, Г.И. Скубневская, А.И. Левыкин, К.К. Сабельфельд

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ АЭРОЗОЛЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ КАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА $W(CO)_6$

Экспериментально исследована кинетика образования и роста высокодисперсного аэрозоля при фотолизе карбонила вольфрама в воздухе. Основное внимание было уделено изучению влияния коагуляции и временного интервала между моментом прекращения генерации мономера и моментом регистрации частиц ( $t_1$ ) на измеряемые концентрацию и распределение частиц по размерам. Проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в рамках коагуляционной модели Смолуховского.

Из сопоставления экспериментальных данных и расчетов была определена скорость генерации конденсирующихся продуктов, «мономеров»  $F(t)$ , которая хорошо совпадает со скоростью фотолиза  $W(CO)_6$ , измеренной независимо.

### 1. Введение

Интерес к исследованию процессов разложения карбониллов переходных металлов не ослабевает в последние десятилетия. Это обусловлено применением материалов на их основе в катализе [1], микроэлектронике [2] и т.д. Большое внимание уделяется изучению УФ- и ИК-фотолиза карбониллов [3–5]. Продукты фотолиза карбониллов – атомы или окислы металлов (в присутствии кислорода) – способны переходить в аэрозольное состояние. В данной статье детально исследована кинетика фотохимического аэрозолеобразования  $W(CO)_6$  и проведено численное моделирование динамики этого процесса в рамках коагуляционной модели Смолуховского. Большое внимание было уделено повышению надежности и точности алгоритма расчета скорости генерации конденсирующихся молекул («мономеров»).

### 2. Экспериментальная часть

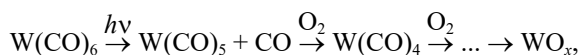
Экспериментальное исследование кинетики образования аэрозоля при фотолизе  $W(CO)_6$  проводилось в проточной системе, аналогичной описанной ранее в [6]. Поток воздуха, очищенного аэрозольным фильтром и колонкой с молекулярным ситом 4А, проходил через термостатированную при 25 °С U-образную трубку с кристаллическим  $W(CO)_6$ , где насыщался парами карбонила. Образующаяся паровоздушная смесь подавалась в кварцевый проточный реактор ламинарного типа. Облучение паров реагентов проводилось полным светом ртутной лампы ДРШ-500. Интенсивность облучения варьировалась изменением расстояния от лампы до реактора. Время облучения  $t_0$  менялось в диапазоне 0,03–15 с щелевой диафрагмой, установленной перед реактором. Время между моментом прекращения фотолиза и моментом детектирования частиц (время задержки)  $t_1$  изменялось в диапазоне от 3,5 до 386 с путем установки дополнительных проточных колб.

Концентрация и распределение частиц по размерам измерялись автоматизированным аэрозольным спектрометром в диапазоне концентраций от  $10^2$  до  $10^7$  частиц/см<sup>3</sup> и размеров – от 2 до 200 нм.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Кинетика фотохимического аэрозолеобразования

Упрощенный механизм фотолиза карбонила вольфрама в присутствии кислорода можно представить в виде следующей схемы реакций [8]:



где  $x = 2, 3$ . Конечный продукт представляет собой смесь  $WO_2$  и  $WO_3$ , которая и формирует аэрозольные частицы. На рис. 1 представлена зависимость счетной концентрации аэрозольных частиц  $N_a$  от времени облучения.

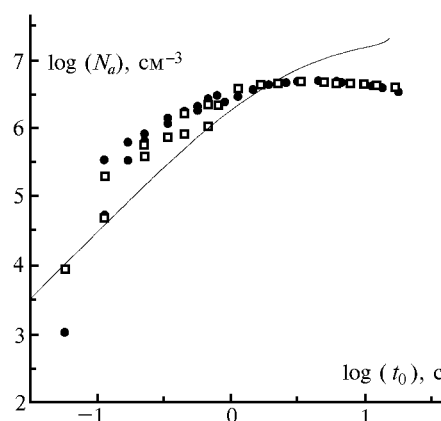


Рис. 1. Зависимость счетной концентрации частиц от времени облучения для  $t_1 = 3,5$  с.  $[W(CO)_6] = 1,13 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Экспериментально измеренная  $W_{\text{фот}} = 1,69 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>, рассчитанная из модели  $F(t) = 1,16 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. Точки – экспериментальные данные, кривая – численный расчет

Следует отметить, что в интервале времени  $t_1$  новые молекулы мономера не образуются, а идут конденсация и коагуляция уже образовавшихся мономеров и кластеров. Это приводит к тому, что концентрация и распределение аэрозольных частиц по размерам в реакторе и в точке измерения будут различаться. На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости  $N_a - t_0$  для различных значений  $t_1$ .

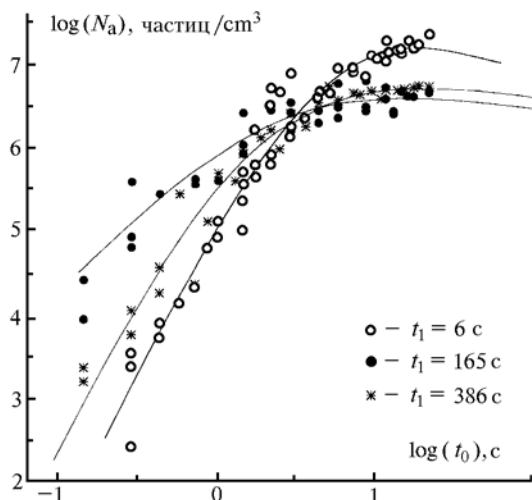


Рис. 2. Зависимость счетной концентрации частиц от времени облучения для различных величин  $t_1$  и  $W_{\text{rel}} = 4 \cdot 10^{-4}$ . Точки – экспериментальные данные, кривые – численное моделирование

Как видно из рисунка, при небольших  $t_0$  (и  $N_a$ ) концентрация частиц возрастает, а при  $t_0 > 4$  с, наоборот, уменьшается при увеличении  $t_1$ . Поэтому величину  $t_1$  необходимо учитывать при анализе кинетики нуклеации для расчета скорости генерации мономера.

### 3.2. Численная модель

Для определения скорости генерации мономера  $F(t)$  был проведен численный расчет кинетики аэрозолеобразования в рамках коагуляционной модели Смолуховского в режиме свободно-молекулярного столкновения кластеров, аналогичной описанной в [8]. Ранее авторами был разработан эффективный алгоритм решения коагуляционного уравнения [6, 9]. В данной работе модель была модифицирована для учета влияния  $t_1$  и осаждения аэрозоля на поверхности реактора. Аналогично [8] основными предположениями в данной модели являются следующие:

- 1) скорость генерации мономера  $F(t)$  постоянна;
- 2) все соударения мономеров и кластеров между собой приводят к образованию новых кластеров;
- 3) испарение мономеров с поверхности аэрозольных частиц отсутствует.

В этом случае динамика концентрации мономеров и кластеров описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{1i} N_i + F(t) - \gamma_1 N_1, \quad (1)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k}^{\infty} \beta_{ij} N_i N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{ki} N_i - \gamma_k N_k; \quad (2)$$

$F(t) = F = \text{const}$  при  $t \geq \tau_0$ ,  $F(t) = 0$  при  $\tau_0 \leq t \leq \tau_0 + \tau_1$ , где  $N_1$ ,  $N_k$  – концентрации мономеров и кластеров, состоящих из  $k$  мономеров;  $\beta_{ij}$  – газокинетическая константа соударения кластеров, состоящих из  $i$  и  $j$  мономеров;  $\gamma_i$  – константа осаждения  $i$ -го кластера на поверхность реактора. Следуя [8], рассмотрим замену переменных:

$$N_i = k_n n_i, \quad t = k_\tau \tau, \quad (3)$$

где  $k_n = (F/\beta_{11})^{1/2}$ ,  $k_\tau = (1/F\beta_{11})^{1/2}$ .

Тогда система уравнений (1)–(2) примет следующий вид:

$$dn_1/d\tau = \tilde{F} - n_1 \sum_{i=1}^{\infty} K_{1i} n_i - \tilde{\gamma}_1 n_1, \quad (4)$$

$$dn_k/d\tau = 1/2 \sum_{i+j=k}^{\infty} K_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ki} n_k - \tilde{\gamma}_k n_k; \quad (5)$$

$$\tilde{F}(\tau) = 1 \text{ при } \tau \leq \tilde{\tau} \leq \tilde{\tau} + \tau_1,$$

$$\tilde{F}(\tau) = 0 \text{ при } \tilde{\tau}_0 \leq \tilde{\tau} \leq \tilde{\tau}_0 + \tilde{\tau}_1,$$

где  $\tilde{\tau}_0 = \tau_0/k_\tau$ ,  $\tilde{\tau}_1 = \tau_1/k_\tau$ ,  $\tilde{\gamma}_1 = \gamma_1/k_\tau$ ,  $K_{ij} = \beta_{ij}/\beta_{11}$ . В случае свободномолекулярных столкновений

$$K_{ij} = 1/4\sqrt{2} (i^{1/3} + j^{1/3})^2 (1/i + 1/j)^{1/2}. \quad (6)$$

Для решения задачи Коши (4)–(5) применялся предложенный авторами секционный конечно-элементный алгоритм, в котором для аппроксимации спектра концентрации аэрозоля использовались 50 точечных и 80 кубических конечных элементов. Сопоставление экспериментальных данных и расчетных кривых проводилось аналогично методике, приведенной в [6].

Так как уравнения (4)–(5) содержат неизвестное значение  $k_\tau$ , то теоретические кинетические кривые находятся итеративно с уточнением на итерациях величины  $k_\tau$ . Для заданного  $k_\tau$  вычислялись значения  $\tilde{\tau}_1$ ,  $\tilde{\gamma}_1$  и находилось решение (4)–(5) для значений  $10^{-2} \leq \tau_0 \leq 30$  и вычисленных  $\tilde{\tau}_1$ ,  $\tilde{\gamma}_1$ . Затем для заданного  $J$  находились временные зависимости суммарной концентрации кластеров размера  $l \geq J$   $\tilde{N}_l(\tau_0) = \sum_{l=J}^{\infty} n_l(\tau_0)$  от  $\tau_0$ . Выбирая одинаковые масштабы логарифмов порядка по вертикальной и горизонтальной осям, параллельным переносом экспериментальных точек ( $\delta_y$  вдоль оси  $y$ ) и  $\delta_x$  вдоль оси  $x$  добивались максимально

близкого их расположения к расчетной зависимости. Параметры  $\delta_y$ ,  $\delta_x$  находились путем минимизации функционала:

$$\Phi_J(\delta_y, \delta_x) = \sum_{i=1}^{20} (y_i + \delta_i - \phi(x_i + \delta_x))^2,$$

где  $y_i$ ,  $x_i$  – логарифмы значений  $N_J(t)$ ,  $t(t)$ ;  $N_J(t) = \sum_{l=J}^{\infty} n_l(t)$

– экспериментально измеренная суммарная концентрация кластеров размера  $l \geq J$ ;  $\phi(x)$  – значение в точке  $x$  сплайна, восстановленного по расчетным данным

$\tilde{N}_J(\tau_0)$ . Затем вычисляется новое значение  $k_\tau = 10^{\delta_x}$ .

Эта процедура стартовала с начальным значением  $k_\tau = 1$  и повторялась до совпадения  $k_\tau$  с предыдущим значением с точностью до двух значащих цифр. Обычно требовалось 3–4 итерации, далее уточнения  $k_\tau$  не происходило. Величина скорости генерации мономера  $F(t)$  может быть оценена как  $F(t) = k_n/k_\tau \approx 10^{\delta_y - \delta_x}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Одной из основных задач численного моделирования кинетики нуклеации является расчет величины  $F(t)$ . В данной работе в модели был учтен дополнительный параметр  $t_1$ .

Как было указано выше, для расчета  $F(t)$  необходимо сначала оценить величину минимального детектируемого кластера  $J$  из минимума функционала  $\Phi_J$ . В таблице приведен ряд значений  $\Phi_J$ , рассчитанных при различных  $t_1$  и  $J$  для экспериментальных данных из рис. 2.

Величины функционала  $\Phi_J \times 0,1$  для различных  $t_1$  и  $J$

| $t_1$ | 6        | 40       | 165      | 386      |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| $J$   | $\Phi_J$ | $\Phi_J$ | $\Phi_J$ | $\Phi_J$ |
| 2     | 0,600    | 0,381    | 0,249    | 0,217    |
| 4     | 0,223    | 0,130    | 0,159    | 0,342    |
| 6     | 0,288    | 0,194    | 0,150    | 0,406    |
| 10    | 0,602    | 0,386    | 0,159    | 0,472    |

Как видно из таблицы, минимальное значение  $\Phi_J$  получается при  $J = 5$ . Это означает, что регистрируются частицы, состоящие из 5 и более мономеров. Численное моделирование показывает, что если точность определения  $J$  составляет  $\pm 1$ , то это приведет к

$\pm 30\%$  неопределенности в расчете  $F(t)$ . Кроме того, чем больше  $t_1$  и больше разброс экспериментальных данных, тем слабее зависимость  $\Phi_J$  от  $J$  и тем больше погрешность определения  $F(t)$ .

Независимо была измерена константа фотолиза  $W(\text{CO})_6$  и определена скорость фотолиза  $W_{\text{фот}}$  для условий эксперимента (см. рис. 1). Было установлено, что  $W_{\text{фот}} = 1,69 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитанная из модели  $F(t) = 1,16 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, измеренная экспериментально скорость фотолиза  $W(\text{CO})_6$  совпадает со скоростью генерации мономера, рассчитанной из модели. Если  $F(t)$  рассчитывать без учета  $t_1$ , то получится величина, равная  $5,41 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, игнорирование  $t_1$  при расчете  $F(t)$  приводит к большим ошибкам.

#### Выводы

Исследовано влияние коагуляции и времени задержки  $t_1$  на кинетику образования аэрозольных частиц нанометрового диапазона при фотолизе карбонила вольфрама.

Проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования  $W(\text{CO})_6$  в рамках модифицированной коагуляционной модели Смолуховского, учитывающей величину  $t_1$ .

Полученная из модели скорость генерации конденсирующихся продуктов  $F(t)$  хорошо совпадает с независимо измеренной скоростью фотолиза  $W(\text{CO})_6$ . Таким образом, показано, что учет  $t_1$  повышает надежность восстановления  $F(t)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 96-03-33304а.

1. Cotton F.A. and Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry, 5-th ed. Wiley, NY, 1988. P. 1224–1282.
2. Haigh J., Blake K. and Burkhardt G. // J. Crystal Growth. 1995. V. 155. P. 266–271.
3. Karny Z., Naman R., Zare R.N. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 59. P. 33–37.
4. Gerrity D.P., Rohlberg L.J., Vaida V. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74. N 1. P. 1–5.
5. Trushin S., Sugawara K., Takeo H. // Chem. Phys. 1996. V. 203. P. 267–278.
6. Dubtsov S.N., Koutzenogii K.P., Levykin A.I. and Skubnevskaya G.I. // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. P. 705–717.
7. Фомин В.Н. // Ж. общ. хим. 1995. Т. 65. № 7. С. 1092–1095.
8. Rao N.P. and McMurry P.H. // Aerosol Sci. Technol. 1992. V. 11. P. 120–132.
9. Дубцов С.Н., Куценогий К.П., Левыкин А.И., Сабельфельд К.К., Скубневская Г.И. // Докл. Акад. наук РАН. 1993. Т. 330. С. 327–331.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск  
Вычислительный центр СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию  
4 февраля 1998 г.

S.N. Dubtsov, G.I. Skubnevskaya, A.I. Levykin, K.K. Sabelfeld. Kinetics of Aerosol Formation at Tungsten Hexacarbonyl Photolysis.

The kinetics of formation and growth of the nanometer-sized aerosol particles induced by tungsten hexacarbonyl vapour photolysis in air have been investigated. The numerical modeling of aerosol formation kinetics within Smolouchovsky coagulation model has been performed. From the comparison of experimental data and numerical simulations the rate of monomer formation was calculated. This value was shown to agree well with measured experimentally  $W(\text{CO})_6$  photolysis rate, when  $t_1$  is accounted for.