

Моделирование формирования спектра размеров аэрозольных частиц нано- и субмикронного размера

К.П. Куценогий¹, П.К. Куценогий¹, А.И. Левыкин^{2*}

¹ *Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3*

² *Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6*

Поступила в редакцию 9.03.2011 г.

Приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований образования аэрозолей нано- и субмикронного размера. Показано, что результаты классической теории кинетики зарождения и роста аэрозольных частиц существенно расходятся с данными экспериментальных исследований. Причиной существенных количественных (до 4 порядков) и качественных расхождений является неучет в теоретической модели влияния на формирование спектра размеров образующихся аэрозольных частиц зависимости константы коагуляции от размера кластера.

Предложена теоретическая модель с использованием решения системы коагуляционных уравнений Смолуховского для описания формирования спектра размеров нано- и субмикронных аэрозольных частиц. Сравнение с результатами исследований, проведенных в полевых условиях и лаборатории, показало хорошее согласие между расчетами и экспериментальными данными.

Ключевые слова: моделирование, наночастицы, коагуляция, кинетика, фотолиз; modeling, nanoparticles, coagulation, kinetics, photolysis.

Образование аэрозолей — широко распространенное явление, которое часто наблюдается как в естественных условиях, так и в различных процессах, связанных с деятельностью человека. Во многих случаях, когда появление аэрозолей вызвано фотохимическими и химическими реакциями в газовых средах, быстрой конденсацией в различных газодинамических потоках, а также горением, возникают частицы нано- и субмикронного размера различной концентрации. В связи с этим в последние десятилетия интенсивно развиваются как экспериментальные, так и теоретические исследования процессов аэрозолеобразования [1–22]. По мере накопления экспериментальных данных и развития методик измерения спектра размеров и концентрации аэрозолей постоянно совершенствуются как теоретические модели процессов аэрозолеобразования, так и методы решения уравнений, описывающих кинетику процесса зарождения и роста аэрозольных частиц.

Как правило, в опытах регистрируются концентрация и спектр образующихся частиц, верхний размер которых обычно не превышает 1 мкм. Величина минимального диаметра определяется типом используемого конденсационного укрупнителя. В наиболее совершенных укрупнителях удается проявить кластеры начиная с 1–3 нм [23, 41–47], а для некоторых ядер и частицы молекулярного размера [24].

В случаях аэрозолеобразования частиц сложных органических молекул требуемый спектр размеров будет охватывать частицы, содержащие от 2 до 10^{10} мономерных единиц (число молекул газообразных предшественников, образующих кластер).

В настоящее время можно выделить два теоретических подхода, описывающих зарождение и увеличение размера аэрозольных частиц. В первом, основанном на классическом описании кинетики зарождения новой фазы, основное внимание направлено на поиск выражения для свободной энергии образования кластера критического зародыша. Определить эту величину и размер критического зародыша общепринятыми методами, можно записать выражение для скорости образования новых частиц. Формирование спектра размеров аэрозольных частиц в последующем определяется скоростью конденсационного роста появившихся частиц и их коагуляции между собой, а также скоростью появления новых критических зародышей [5]. Размер критического зародыша связан с величиной критического пересыщения, которое, как правило, определяется экспериментально. В случае конденсации в различных газодинамических процессах критическое пересыщение может быть рассчитано по изменению термодинамических характеристик газового потока:

$$S_{кр} = \exp\left\{\frac{2\sigma m}{r_{кр}\rho kT}\right\}, \quad (1)$$

где $S_{кр}$ — пересыщение для образования критического зародыша; σ — поверхностное натяжение; m , $r_{кр}$,

* Константин Петрович Куценогий (koutsen@kinetics.nsc.ru); Петр Константинович Куценогий (koutsen@academ.org); Александр Иванович Левыкин (lai@osmf.sccc.ru).

ρ – масса, размер и плотность вещества критического зародыша (кластера); k – константа Больцмана; T – температура, К. При расчетах значение поверхностного натяжения кластера принимается равным величине макрообъемной конденсированной фазы.

Величина пересыщения и размер критического зародыша связаны со скоростью образования зародышей следующим соотношением [15, 25]:

$$\frac{d \ln J}{d \ln S} = g^* + 2. \quad (2)$$

Здесь J – скорость образования критического зародыша, содержащего g^* молекул паров конденсирующего вещества.

На рис. 1, а приведены результаты экспериментального определения скорости стационарного изотермического зародышеобразования (СИЗ) пересыщенных паров дибутилфталата (ДБФ) [15, 25].

Помимо скорости нуклеации, по экспериментальным данным найдено также число молекул в критических зародышах для широкого ряда пересыщений и температур при конденсации дибутилфталата и воды. На рис. 1, б, в показаны зависимости пересыщения от обратного размера критического зародыша (кластера) и скорости нуклеации от числа молекул паров ДБФ в кластере. Сплошными кривыми представлены экспериментальные результаты, пунктирными – результаты расчетов с использованием классических соотношений Зельдовича–Френкеля и формулы Томсона [5, 26, 27].

Из сравнения экспериментальных данных и теоретических расчетов, представленных на рис. 1, видно, что классическая модель качественно правильно описывает экспериментальные данные. Однако количественно результаты теоретических расчетов существенно отличаются от экспериментальных данных. Для количественного согласия теоретических расчетов с экспериментальными данными, как правило, вводится поправочный множитель (коэффициент Лосе–Паунда) [48], величина которого может достигать нескольких порядков [5, 28].

Так, по оценкам, приведенным в [28, 48] для паров воды при $T = 300$ К, величина этого множителя может достигать 17 порядков. Столь высокое значение поправочного коэффициента пока не находит полного своего объяснения. Вместе с тем указывается, что поправка Лосе–Паунда может быть не столь велика, если учесть, что реальные молекулярные свойства кластера отличаются от макропараметров конденсированной фазы, когда кластер рассматривается как сферическая жидкая капля, поверхностное натяжение которой равно поверхностному натяжению жидкой капли макромолекулярного объема, и не учитываются отличия статистических внутренних межмолекулярных взаимодействий молекул, входящих в кластеры, от характеристик в макрообъеме жидких капель [53, 54].

Дискуссия по проблеме теоретического обоснования введения поправок для описания выражения свободной энергии образования молекулярного кластера критического зародыша интенсивно обсуждается до настоящего времени [38]. Максимальное

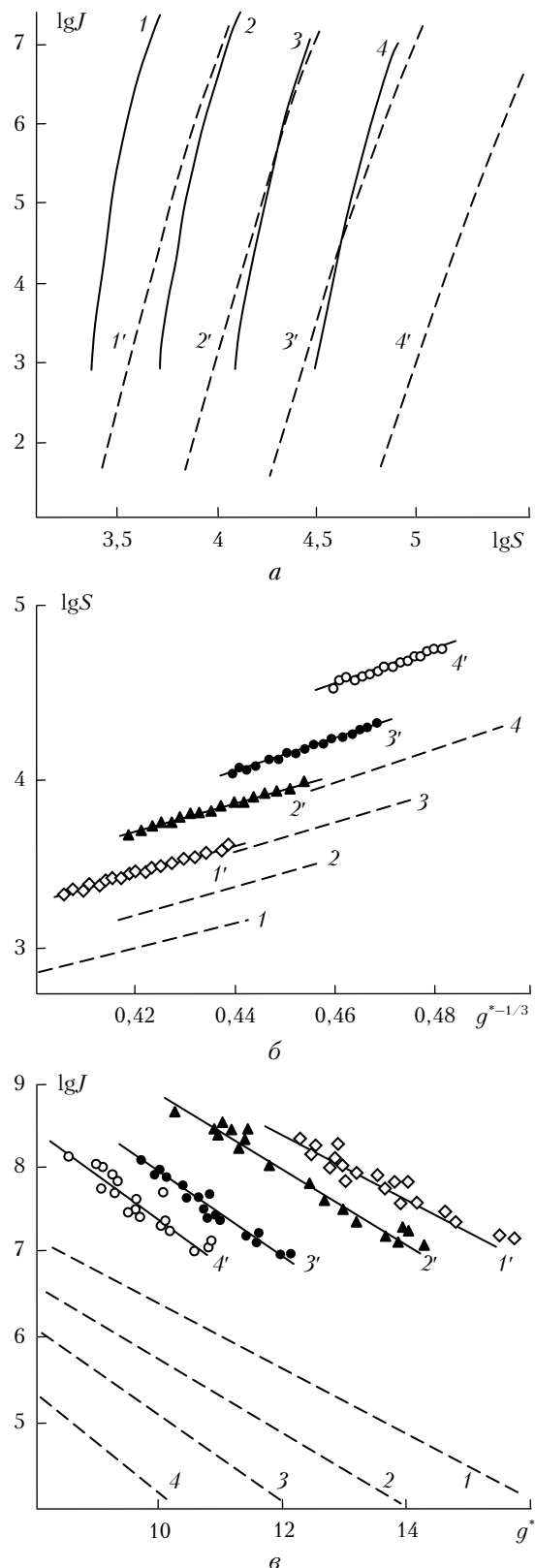


Рис. 1. Скорость стационарного изотермического зародышеобразования пересыщенных паров дибутилфталата: J – стационарная скорость зародышеобразования; g^* , $g^{*-1/3}$ – число молекул ДБФ в критическом зародыше и его размер; S – пересыщение; 1–4, 1'–4' – теоретические и экспериментальные значения

расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями удалось уменьшить с 17 до 4 порядков. Но, как будет показано далее, классическое описание процесса зародышеобразования с последующим конденсационным ростом образовавшихся частиц не позволяет количественно описать кинетику формирования спектра размеров аэрозольных частиц. Более того, при росте размера вновь образующихся частиц за счет конденсации пересыщенного пара со временем формируется одномодальный спектр размеров, ширина которого монотонно уменьшается [52]. В результате при достаточно длинном времени образуются «монодисперсные» аэрозоли. По определению, монодисперсными аэрозолями называют частицы, у которых среднеквадратическое отклонение их размеров менее 20% [39].

Сравнение результатов экспериментов аэрозолеобразования в пересыщенных парах воды и теоретических расчетов [15] с использованием классического подхода показало также их значительное различие. Так, экспериментально измеренные критические пересыщения изменялись от 15 до 93, а рассчитанные от 12 до 420. Расчеты с использованием соотношения (1) показали, что число молекул в критическом зародыше изменяется от 20 до 60, а экспериментально определенное по соотношению (2) значение g^* изменялось от 3 до 40. При содержании 34

молекул в критическом зародыше значение g^* совпадало с расчетным. При $g^* < 34$ экспериментальные значения превосходили теоретические, а при $g^* > 34$ — наоборот, расчетные значения были больше экспериментальных. При минимально измеренном пересыщении число молекул в критическом зародыше было примерно на 30% меньше расчетного. А при максимальном пересыщении число молекул в кластере при расчетах превышало экспериментально измеренное в 6,5 раза.

Трудности при экспериментальном определении размера и концентрации критических зародышей детально проанализированы в [39]. Важно, что по экспериментальным данным при максимальном пересыщении критический зародыш содержал всего 3 молекулы воды. Практически размер критического зародыша приближался к размеру молекулы воды.

В 60–70-х гг. XX в. в связи с актуальностью проблемы смога, оказывающего отрицательное влияние на здоровье человека и окружающую среду, во всех индустриально развитых странах мира начались интенсивные исследования процесса смогообразования [29]. В результате многолетних систематических исследований к середине 70-х гг. были определены спектр размеров атмосферных аэрозолей и механизмы его формирования (модель Витби) [30]. Модель Витби приведена на рис. 2.

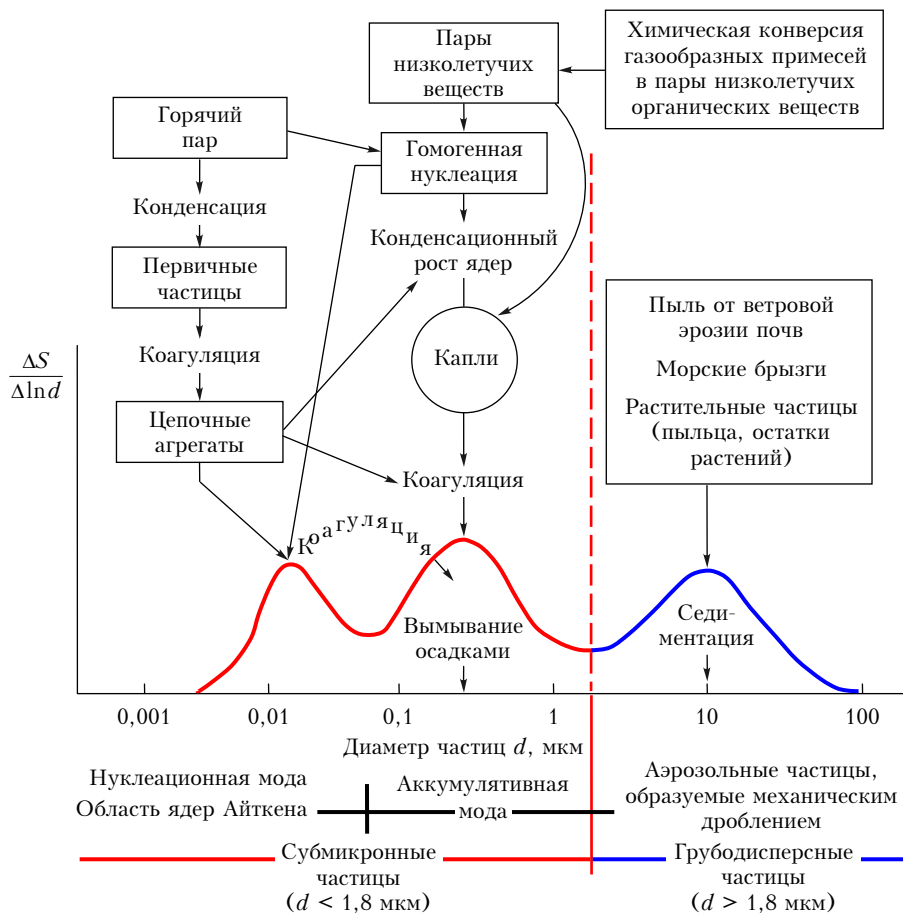


Рис. 2. Модель атмосферных аэрозолей по Витби. Спектр размеров атмосферных аэрозолей. Механизмы формирования спектра размеров

Видно, что весь спектр частиц атмосферных аэрозолей от 10^{-3} до 100 мкм может быть описан тремя модами. Формирование трехмодового распределения атмосферных аэрозолей, исходя из механизмов физико-химических процессов, было предсказано Н.А. Фуксом еще в 50-х гг. [40].

Вертикальная пунктирная линия разделяет весь диапазон размеров на два класса: первый — грубодисперсная фракция ($d > 2$ мкм), второй — субмикронная ($d < 2$ мкм).

Субмикронная фракция принципиально отличается от грубодисперсной тем, что образованию конденсированной фазы всегда сопутствуют газообразные предшественники, из которых в результате процессов фазовых переходов «газ — дисперсная фаза», с последующим укрупнением образовавшихся кластеров при конденсации и коагуляции, образуются аэрозольные частицы.

Субмикронная фракция, как видно из рис. 2, состоит из двух мод: нуклеационной ($d < 0,1$ мкм) и аккумуляционной ($0,1 < d < 2$ мкм).

Применимость модели Витби для описания формы спектра размеров аэрозольных частиц и выяснения механизма формирования ее субмикронной фракции была проверена в наших экспериментальных исследованиях в различных регионах Сибири [31, 32].

На рис. 3, *a* светлыми кружками показаны результаты определения спектра размеров атмосферных аэрозолей, измеренных в ясные дни в районе оз. Байкал, а темными — аналогичные результаты измерений в пригородной зоне г. Новосибирска.

Как видно, несмотря на значительное расстояние между точками измерений (около 1500 км), оба спектра практически совпадают и имеют трехмодовое распределение. Сплошной кривой 2 показан типичный трехмодовый спектр размеров, который, по классификации Витби, соответствует спектру размеров атмосферных аэрозолей удаленных континентальных территорий.

На рис. 3, *б* приведена экспериментально измеренная зависимость счетной концентрации n нуклеационной моды атмосферных аэрозолей от среднего радиуса r аэрозольных частиц. Видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются зависимостью $n = A/r^3$ (жирная линия).

Физический смысл найденной зависимости означает, что в процессе образования и роста аэрозольных частиц суммарная масса образовавшегося аэрозоля неизменна.

Такой результат возможен, если коагуляция частиц при временной изменчивости спектра размеров аэрозолей играет определяющую роль. Суточный цикл счетной концентрации и спектра размеров нуклеационной моды атмосферных аэрозолей приведен на рис. 4.

Кривой 2 (рис. 4, *a*) показаны результаты экспериментального измерения динамики суточной изменчивости счетной концентрации. Вертикальными стрелками отмечено время восхода и захода солнца.

Видно, что в суточном цикле наблюдаются два максимума счетной концентрации: утренний — сразу после восхода солнца и вечерний — во время его захода.

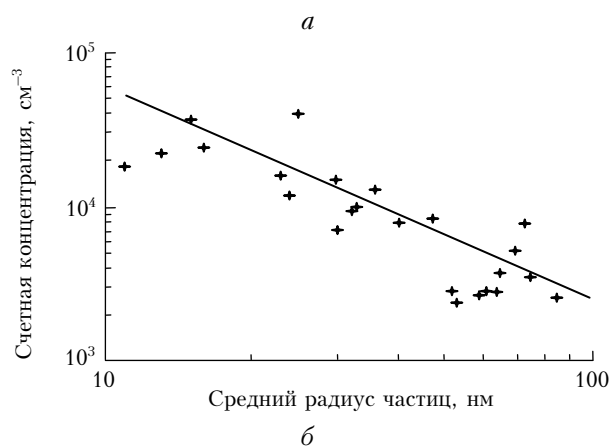
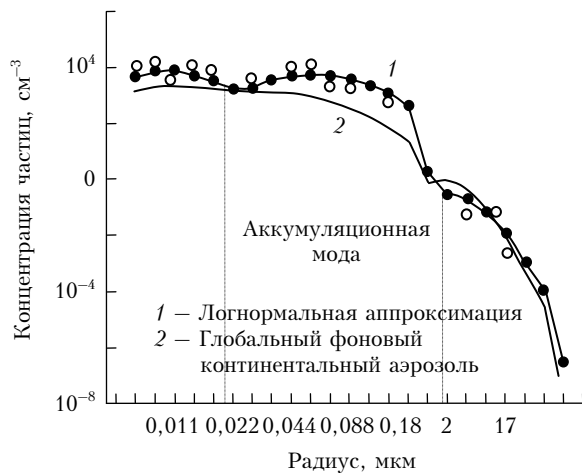


Рис. 3. Спектр размеров атмосферных аэрозолей в Сибирском регионе (*a*); зависимость счетной концентрации нуклеационной моды атмосферных аэрозолей от размера частиц (*б*)

На рис. 4, *б* приведены спектры размеров аэрозольных частиц: кривая 1 — двухмодовый спектр во время утреннего максимума счетной концентрации, кривая 2 — спектр размеров во время дневного минимума счетной концентрации, кривая 3 — спектр размеров атмосферных аэрозолей в ночное время. Видно, что во время утреннего пика счетной концентрации спектр размеров аэрозолей — двухмодальный. Радиус аэрозольных частиц первого максимума 8 нм, радиус аэрозольных частиц второго максимума около 70 нм.

Начиная с полудня спектр размеров аэрозолей переходит в широкий одномодальный. Эти данные указывают, что при восходе солнца в результате фотохимических реакций образуются мелкие аэрозольные частицы, которые затем коагулируют, образуя спектр нуклеационной моды. Подтверждением этому служат эксперименты, которые были проведены в смоговой камере (рис. 5).

Для этого 6-кубометровый мешок из тефлоновой пленки заполняли воздухом, отфильтрованным от аэрозольных частиц, до восхода солнца и накрывали брезентовым тентом. После восхода солнца тент убрали и измеряли кинетику изменения счетной концентрации (рис. 5, *a*). В течение примерно 15 мин счетная концентрация была менее 10^{-3} см $^{-3}$. Далее

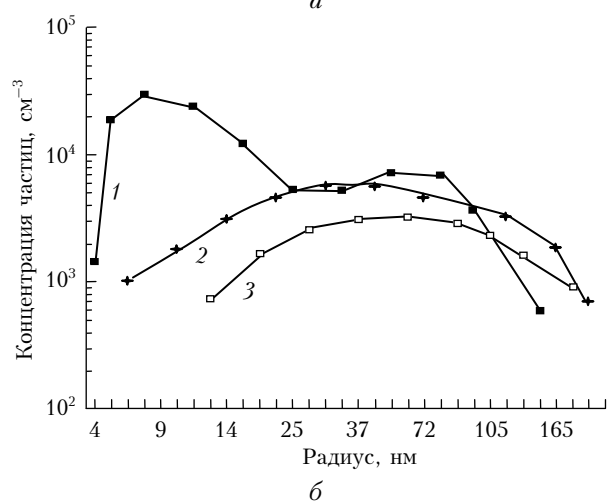
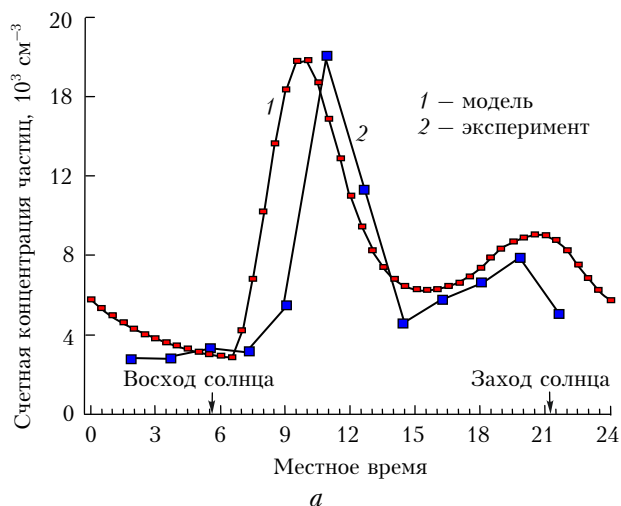


Рис. 4. Суточная динамика изменения дисперсного состава и концентрации субмикронной фракции атмосферного аэрозоля

через 20 мин она резко возростала и спустя 0,5 ч достигала максимального значения примерно $2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Через 2 ч счетная концентрация уменьшалась почти в сотни раз. В момент, когда счетная концентрация достигала максимума, спектр размеров аэрозольных частиц был достаточно узким. Радиус частиц при максимальной счетной концентрации был около 6–8 нм (рис. 5, б).

После облучения смоговой камеры солнечным светом в течение 2 ч формируется широкий слабо-выраженный двухмодальный спектр размеров аэрозольных частиц со счетной концентрацией около 100 см^{-3} (рис. 5, б).

Таким образом, эксперименты в смоговой камере полностью подтверждают фотохимическую природу генерации наночастиц с последующим ростом размера этих частиц за счет коагуляции.

Исследование детального механизма фотохимического образования аэрозолей субмикронного размера (фотосмога) в реальной атмосфере крайне сложно. Это связано с очень разнообразным химическим составом атмосферы [3, 29, 50, 51, 56] и сильной пространственно-временной изменчивостью ее метеорологических характеристик.

Моделирование формирования спектра размеров аэрозольных частиц nano- и субмикронного размера

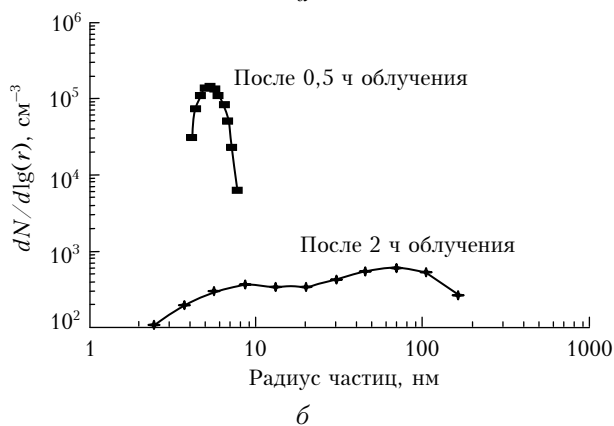
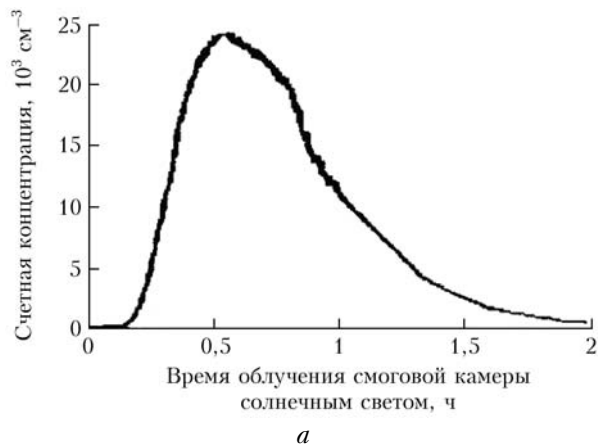


Рис. 5. Опыт в смоговой камере

Однако многолетние экспериментальные и теоретические исследования показали, что наиболее важными параметрами, которые необходимо учитывать в первую очередь, являются а) газообразные предшественники — органические углеводороды природного и антропогенного происхождения; б) газообразные окислители — O_3 , окислы азота (NO , NO_2) и SO_2 [3, 29, 50, 51, 55].

На рис. 4, а кривой 1 представлены результаты расчетов суточной изменчивости счетной концентрации субмикронной фракции атмосферных аэрозолей (АА) по теоретической модели [31, 32], в которой учитывались скорость фотохимической конверсии газообразных предшественников, процесс коагуляции и изменение счетной концентрации аэрозолей за счет увеличения высоты пограничного слоя атмосферы, вызванного развитием конвективного перемешивания. Видно, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Для моделирования кинетики формирования спектра размеров аэрозольных частиц nano- и субмикронного размера использовали систему коагуляционных уравнений Смолуховского [20–22]:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{1i} \alpha_{1i} N_i + F(t), \quad (3)$$

$$\frac{dN_l}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=l} \beta_{ij} \alpha_{ij} N_i N_j - N_l \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{li} \alpha_{li} N_i, \quad (4)$$

где β_{ij} — газокинетические константы столкновения частиц, состоящих из i и j мономерных единиц; α_{ij} — эффективность столкновения кластеров, состоящих из i и j мономеров; N_l — счетная концентрация кластеров, содержащих l мономеров; $F(t)$ — интенсивность образования мономеров.

Уравнения (3) и (4) описывают кинетику формирования спектра размеров субмикронной фракции аэрозолей в режиме так называемой быстрой нуклеации. Это режим, при котором скорость образования частиц новой фазы является ведущей и другими процессами (испарение, осаждение на стенки реактора) ее убыли можно пренебречь.

Общий случай формирования спектра размеров аэрозольных частиц нано- и субмикронного размера рассмотрен в [49]. В частности, в ней показано, при каких условиях можно использовать и классическую теорию Беккера–Дёринга–Зельдовича.

Если $F(t) = F = \text{const}$, то, переходя к новым переменным:

$$n_i = N_i(F/\beta_{11})^{-1/2}; \quad (5)$$

$$\tau = t(1/F\beta_{11})^{-1/2}, \quad (6)$$

получим

$$\frac{dn_i}{d\tau} = 1 - n_i \sum_{i=1}^{\infty} k_{ij}\alpha_{ij}n_j, \quad (3')$$

$$\frac{dn_l}{d\tau} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=l} k_{ij}\alpha_{ij}n_in_j - n_l \sum_{i=1}^{\infty} k_{li}\alpha_{li}n_i; \quad (4')$$

$$k_{ij} = \beta_{ij} / \beta_{11}. \quad (7)$$

В режиме свободно-молекулярных столкновений

$$k_{ij} = \frac{1}{4\sqrt{2}}(i^{1/3} + j^{1/3})^2 \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где $\beta_{11} = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$.

На рис. 6 приведены теоретические расчеты кинетики формирования спектра размеров аэрозольных частиц нано- и субмикронного размера при постоянной скорости генерации мономеров.

Результаты моделирования кинетики изменения счетной концентрации кластеров $N(J)$, содержащих более J мономеров, при постоянной скорости генерации мономеров для $J = 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50$:

$$N(J) = \sum_{i=J}^{\infty} n_i(\tau), \quad (9)$$

приведены на рис. 6, а.

Видно, что начальная скорость увеличения концентрации заметно изменяется для кластеров, содержащих менее 10 мономеров, поэтому величину критического зародыша кластера, содержащего менее 10 молекул, можно определить по величине логарифмической производной функции $N(J)$ от времени $[d \lg N(J, \tau) / (d \lg \tau)]$.

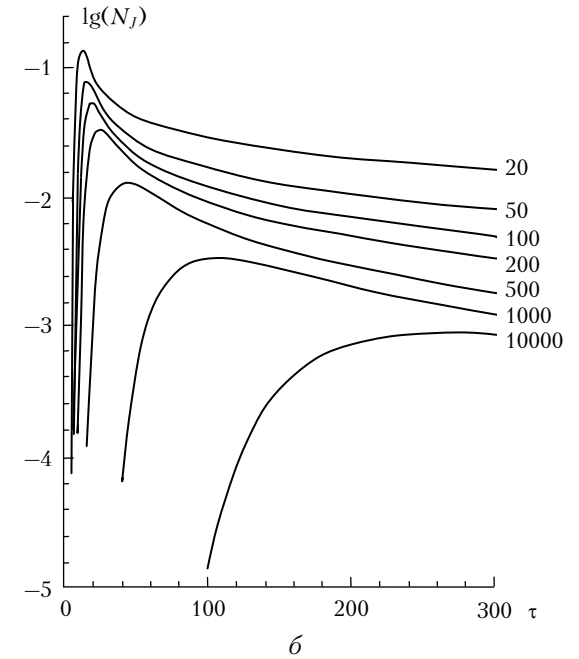
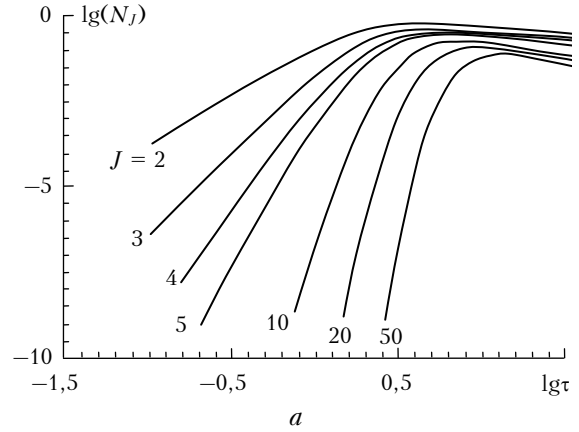


Рис. 6. Зависимость суммарной концентрации N частиц, размер которых превышает заданный J , от времени τ

Для J более 20 градиент $[d \lg N(J, \tau) / (d \lg \tau)]$, как видно из рис. 6, а, изменяется очень слабо.

На рис. 6, б кинетические кривые рассчитаны для кластеров, содержащих более 20 мономеров. Видно, что на кинетических кривых при $20 \leq J \leq 10000$ наблюдается максимум, положение которого зависит от числа мономеров в кластере.

Эту особенность также можно использовать для определения размера критического зародыша. Более детально методика численного решения системы уравнений коагуляции Смолуховского описана в [20, 21].

На рис. 7 приведены результаты моделирования кинетики формирования спектра размеров аэрозолей при ступенчатом изменении времени генерации мономера и эффективности столкновения кластеров, равной единице ($\alpha_{ij} = 1$):

$$F(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{при } \tau \leq 50 \\ 0 & \text{при } \tau > 50 \end{cases} \quad (\text{рис. 7, а}),$$

$$F(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{при } \tau \leq 100 \\ 0 & \text{при } \tau > 100 \end{cases} \text{ (рис. 7, б).}$$

Из рис. 7 видно, что спектр размеров кластеров при постоянной скорости генерации имеет двухмодовое распределение. При постоянной скорости генерации в момент прекращения генерации газообразных предшественников первый максимум счетной концентрации кластеров равен мономеру.

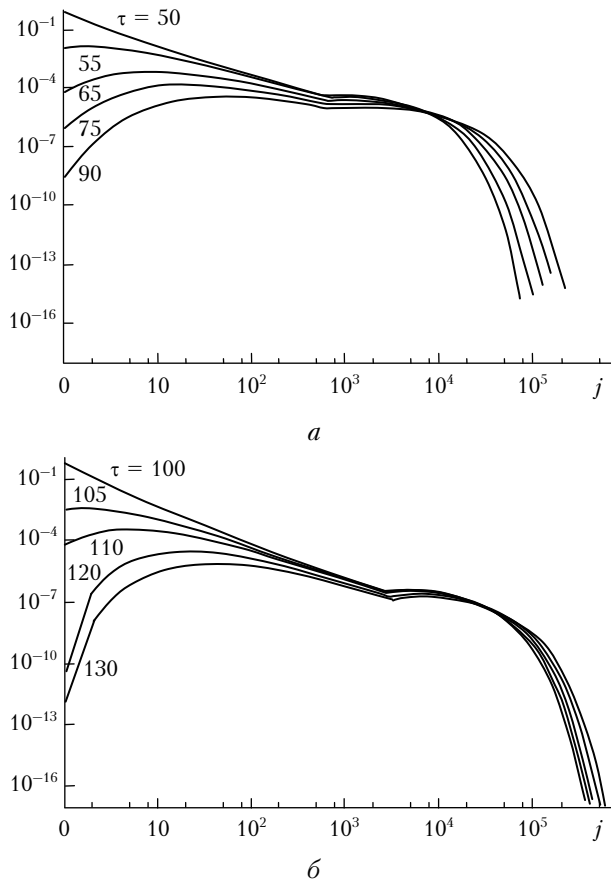


Рис. 7. Кинетика изменения спектра размеров кластеров после прекращения генерации мономеров в момент времени $\tau = 50$ и 100

В последующий период положение первого максимума монотонно смещается в сторону более крупных кластеров. Второй зависит от времени наблюдения и увеличивается с ростом последнего.

При ступенчатом изменении времени генерации мономерных газообразных предшественников изменяется форма кинетической кривой, описывающей спектр размеров образующихся кластеров. После прекращения генерации мономера его счетная концентрация начинает уменьшаться и с ростом времени спектр размеров аэрозольных частиц трансформируется в широкое двухмодальное плохо выраженное распределение.

Эта закономерность хорошо согласуется с результатами экспериментальных данных в смоговой камере (см. рис. 5, б).

На рис. 8 представлены результаты моделирования влияния эффективности столкновения димеров и тримеров на кинетику формирования спектра размеров кластеров.

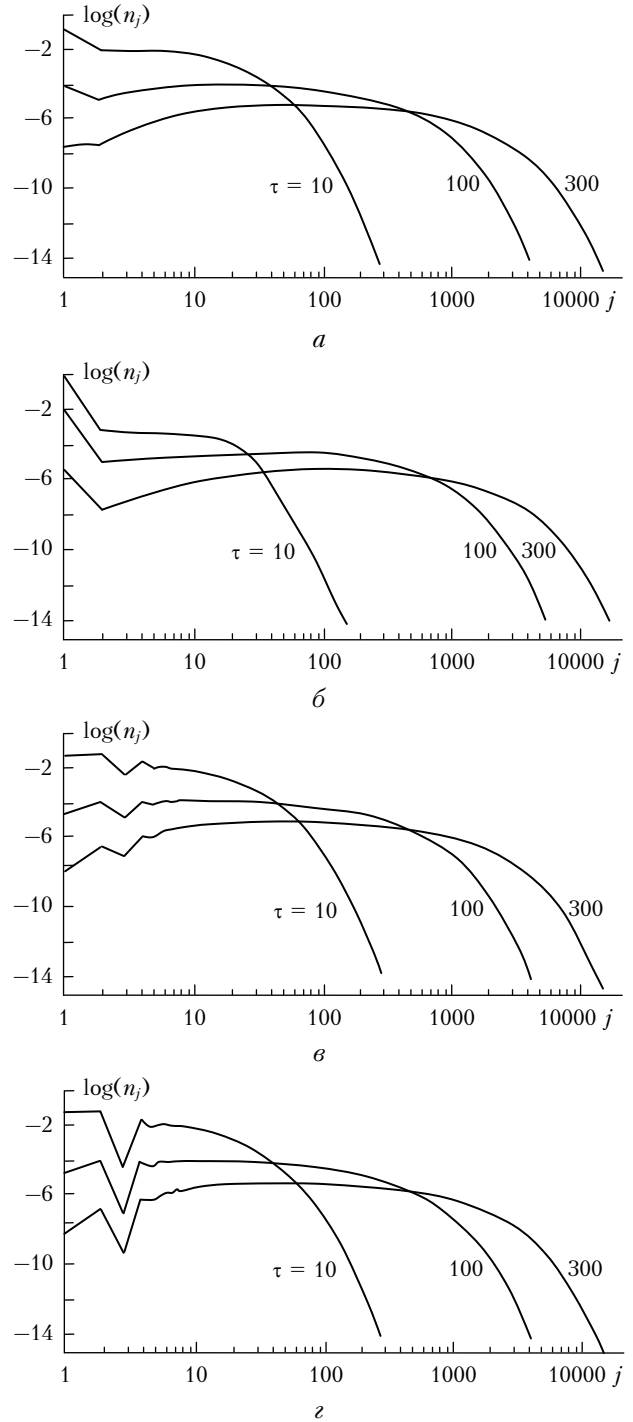


Рис. 8. Влияние на спектр размеров кластеров эффективности образования димеров α_{11} : а — $\alpha_{11} = 10^{-1}$, б — $\alpha_{11} = 10^{-3}$, и тримеров α_{12} и α_{21} : в — $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 10^{-1}$, г — $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 10^{-3}$

Из рис. 7 и 8 видно, что в отличие от случая, когда эффективность столкновения кластеров равна

1 ($\alpha_{ij} = 1$) и формируется бимодальный спектр размеров аэрозольных частиц, при $\alpha_{ij} \leq 1$ формируются многомодальные спектры размеров. С уменьшением эффективности столкновения эти различия становятся более выраженными.

Эти результаты показывают, что измерения кинетики формирования спектра размеров аэрозольных частиц с высоким разрешением можно использовать для определения эффективности столкновения димеров и тримеров (d_{23}).

Используем теперь результаты теоретического описания кинетики формирования спектра размеров нано- и субмикронных аэрозолей для описания экспериментальных данных при фотолизе паров галоидбензолов [33–35].

Эксперименты проводились в проточном реакторе, где пары хлор- и йодбензолов освещались ртутной лампой высокого давления. Время облучения (фотолиза) изменялось от 0,1 до 10 с. В зависимости от времени фотолиза измерялась счетная концентрация частиц диаметром от 2 до 100 нм, размер которых увеличивался с помощью конденсационного укрупнителя КУСТ [36] до капель диаметром около 1 мкм. Счетная концентрация укрупненных частиц измерялась с помощью фотоэлектрического счетчика АФАЧ [37].

В первой серии экспериментов [33] было показано, что при фотолизе галоидбензолов формируется бимодальный спектр наночастиц. Сначала появляется первая мода ($d < 10$ нм), которая формируется за счет наночастиц диаметром менее 10 нм, а диаметр наночастиц в максимуме счетной концентрации равен примерно нескольким нанометрам.

С увеличением времени фотолиза появляется вторая мода наночастиц с диаметром крупнее 10 нм. Кинетику формирования спектра размеров при фотолизе паров хлорбензола иллюстрирует рис. 9, а [35].

Кривыми 1–4 показан спектр размеров наночастиц, измеренный в моменты времени от τ_1 до τ_4 ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$). На рис. 9, б приводится сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов, основанных на решении системы коагуляционных уравнений Смолуховского. Видно хорошее согласие экспериментальных данных и теоретических расчетов.

По наклону кривых $[d \lg N(J, \tau) / (d \lg \tau)]$ кинетики формирования в начальной стадии (см. рис. 6, а) определены размеры критических кластеров (J^*). При фотолизе паров йодбензолов и хлорбензола их критические зародыши состоят из 2 и 5 мономеров соответственно.

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы:

1. Классическое описание кинетики формирования спектра размеров нано- и субмикронных аэрозолей дает правильное качественное описание процесса. Однако наблюдаются значительные количественные расхождения между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными.

Это связано с неадекватным описанием стадий зарождения, конденсационного роста и с некоррект-

ным учетом коагуляционного укрупнения аэрозолей нано- и субмикронного размера.

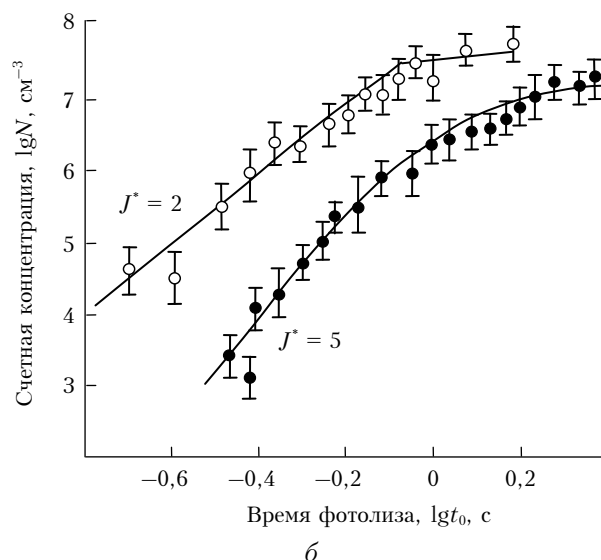
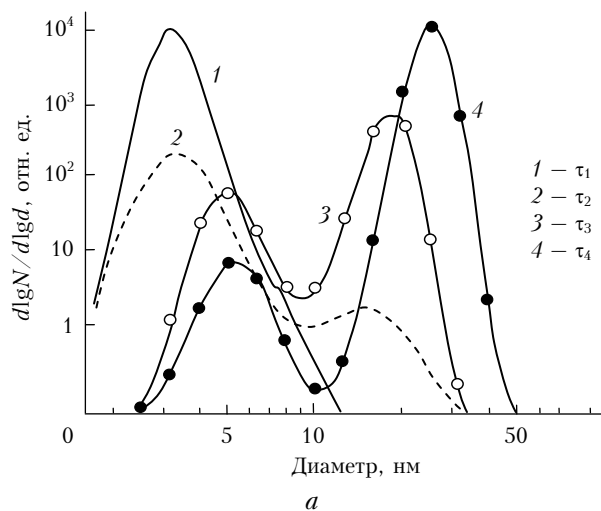


Рис. 9. Зависимость параметров распределения частиц по размерам от времени облучения (t_0). Фотолиз PhCl – воздух, $[PhCl] = 100$ торр. $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4$ (а); зависимость счетной концентрации наночастиц от времени фотолиза паров йодбензола (○) и хлорбензола (●). Кружками обозначены экспериментальные данные. Жирными линиями нанесены расчеты по предложенной модели. J^* – число мономеров в кластере критического размера. Вертикальными отрезками указан разброс экспериментальных данных. Начальные концентрации паров йодбензола $1,8 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$, хлорбензола $1,8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ (б)

2. Использование коагуляционных уравнений Смолуховского для моделирования кинетики формирования спектра размеров аэрозолей нано- и субмикронного размеров при фотохимических реакциях и сравнение результатов расчета с экспериментальными данными, полученными в полевых и лабораторных условиях, показали хорошее согласие между теоретическими расчетами и экспериментальными данными.

3. Результаты численного моделирования кинетики формирования спектра размеров аэрозольных

частиц нано- и субмикронного диапазона показали, что:

– при постоянной скорости генерации мономеров и 100%-й эффективности столкновения кластеров между собой формируется одномодальный спектр размеров аэрозольных частиц;

– по наклону начальной стадии кинетической кривой можно определить размер критического зародыша, содержащего менее 10 мономерных единиц (молекул газообразных предшественников);

– для критических зародышей более крупных размеров число молекул газообразных предшественников, образующих зародыш, можно определить по времени достижения максимума на кинетической кривой увеличения счетной концентрации аэрозольных частиц;

– при конечном времени генерации молекул газообразных предшественников и 100%-й эффективности столкновения кластеров между собой формируются двухмодальные спектры размеров образующихся аэрозольных частиц;

– если эффективность столкновения α_{ij} меньше единицы, то формируются многомодальные спектры размеров образующихся нано- и субмикронных аэрозольных частиц;

– результаты моделирования с использованием кинетических уравнений коагуляции Смолуховского хорошо согласуются с экспериментальными результатами полевых наблюдений за динамикой суточного цикла изменений счетной концентрации и спектра размеров нуклеационной ($d < 0,1$ мкм) и аккумуляционной ($0,1 < d < 2$ мкм) фракций атмосферных аэрозолей;

– результаты лабораторных экспериментов измерения кинетики образования аэрозольных наночастиц при фотолизе йод- и хлорбензолов хорошо описываются в рамках предложенной модели коагуляционных уравнений Смолуховского. Показано, что при фотолизе йодбензола критическим зародышем является димер, а хлорбензола – пентамер газообразных предшественников.

4. Хорошее согласие экспериментальных данных по кинетике формирования спектра размеров аэрозольных частиц нано- и субмикронного диапазона в полевых и лабораторных условиях с результатами численного моделирования, с использованием коагуляционных уравнений Смолуховского, по нашему мнению, позволяет получить более детальные сведения о механизме сложных физических и химических процессов конверсии «газ – конденсированная фаза».

Авторы благодарны П.А. Пуртову за внимательный и доброжелательный анализ рукописи статьи. Его критические замечания были учтены при окончательной правке текста статьи.

1. *Friedlander S.K.* Smoke, dust and haze. N.Y.: John Wiley & Sons, 1977. 317 p.
2. *Recent development in aerosol science* / Ed. by D.T. Shaw. N.Y.: John Wiley & Sons, 1976. 325 p.

3. *Seinfeld J.H.* Atmospheric chemistry and physics of air pollution. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986. 738 p.

4. *Atmospheric aerosols and nucleation. Lecture notes in physics* / Ed. by P.E. Wagner, G. Vali. Berlin: Springer-Verlag, 1988. V. 309. 729 p.

5. *Амелин А.Г.* Теоретические основы образования тумана при конденсации. М.: Химия, 1972. 304 с.

6. *Горбунов В.Н., Пурумов У.Г., Рыжов Ю.А.* Неравновесная конденсация в высокоскоростных потоках газа. М.: Машиностроение, 1984. 200 с.

7. *Петрянов И.В., Сутугин А.Г.* История развития представлений о процессах образования конденсационных аэрозолей и их современное состояние // Коллоид. ж. 1989. Т. 51, № 3. С. 480–489.

8. *Flagan R.C., Friedlander S.K.* Particle formation in pulverized coal combustion: A review // Recent development in aerosol science / D.T. Shaw (eds.). N.Y.: John Wiley & Sons, 1978. P. 25–59.

9. *Proc. 1989 European aerosol conference. Vienna, Austria, 18–23 September 1989* // Aerosol Sci. 1989. V. 20, N 8. P. 1624.

10. *Mc Murry P.H., Friedlander S.K.* New particle formation in the present of an aerosol // Atmos. Environ. 1979. V. 13. P. 1635–1651.

11. *Киричевский Г.А.* Нуклеация в пересыщенном водяном паре в камере Вильсона: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: Одесск. ун-т, 1988. 16 с.

12. *Улявичюс В.А.* Исследование мелкодисперсного аэрозоля методом электрической спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ГИЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989. 12 с.

13. *Okuyama K., Kousaka Y., Waren O.R., Flagan R.C., Seinfeld J.H.* Homogeneous Nucleation by Continuous Mixing of High Temperature Vapor with Room Temperature Gas // Aerosol Sci. and Technol. 1987. V. 6, N 1. P. 15–27.

14. *Stern J.E., Flagan R.C., Seinfeld J.H.* Aerosol dynamics in atmospheric aromatic photooxidation // Aerosol Sci. and Technol. 1989. V. 10, N 3. P. 515–534.

15. *Коднев Г.Г., Балдин М.Н., Ваганов В.С.* О применимости формулы Томсона к малым кластерам // Физика кластеров. Новосибирск: ИТ СО РАН, 1987. С. 110–115.

16. *Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И.* Экспериментальное определение скоростей спонтанной нуклеации // Ж. физ. химии. 1976. Т. 50, вып. 3. С. 769–771.

17. *Рыбин Е.Н., Панкратова М.Е., Коган Я.И.* Исследование спонтанной нуклеации в пересыщенных парах малолетучих жидкостей // Ж. физ. химии. 1977. Т. 51, вып. 5. С. 1036–1040.

18. *Gelbard F., Seinfeld J.H.* Numerical Solution of the Dynamic Equation for particulate Systems // J. Comput. Phys. 1978. V. 28. P. 357–368.

19. *Gelbard F., Seinfeld J.H.* The general dynamic equation for aerosol. Theory and application to aerosol formation and growth // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 68, N 2. P. 363–382.

20. *Куценогий К.П., Левыкин А.И., Сабельфельд К.К.* Численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в режиме свободно-молекулярных столкновений. Препр. / ВЦ СО РАН (Новосибирск). 1992. № 960. 27 с.

21. *Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Sabelfeld K.K.* Kinetics of aerosol formation in the free molecule regime in presence of condensable vapor // J. Aerosol Sci. 1996. V. 27, N 5. P. 665–679.

22. *Koutsenogii K.P., Levykin A.I.* Numerical simulation of the kinetics of size spectrum formation of a submicron aerosol of coagulation in the free molecular collision mode // *Atmos. Ocean. Opt.* 1999. V. 12, N 1. P. 85–88.
23. *Ankilov A.N., Baklanov A.M., Mavliev R.A., Eremenko S.I., Reischl G.P., Majerowich A.* Comparison of Novosibirsk Automated Diffusion Battery with Vienna Electro Mobility Spectrometer // *J. Aerosol Sci.* 1991. V. 22, N 2. S. 325–330.
24. *Коган Я.И.* Молекулярные ядра конденсации // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. С. 388–391.
25. *Ваганов В.С., Коденев Г.Г., Рубахин Е.А.* Экспериментальное изучение зародышеобразования в пересыщенных парах дибутилфталата. Препр. / Институт геологии и геофизики СО АН СССР (Новосибирск). 1985. № 14. 25 с.
26. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1942. № 12. С. 525–538.
27. *Френкель Я.И.* Собрание избранных трудов. Т. III. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1959. 460 с.
28. *Хирс Д., Паунд Г.* Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966. 350 с.
29. *Seinfeld J.H., Pandis S.P.* Atmospheric chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. N.Y.: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
30. *Whitby K.T., Cantrell B.* Fine particles in International Conference on Environmental Sensing and Assessment. Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers. 1976.
31. *Koutsenogii P.* Measurements of Remote Continental Aerosol in Siberia: Ph.D. Dissertation. Johannes Gutenberg University in Mainz, 1992. 106 p.
32. *Koutsenogii P., Jaenicke R.* Number concentration and size distribution of atmospheric aerosol in Siberia // *J. Aerosol Sci.* 1995. V. 25, N 2. P. 377–383.
33. *Dubtsov S.N., Skubnevskaya G.I., Kutzenogii K.P.* Participation of ozone in photochemical aerosol formation of haloidbenzenes in the air // *J. Aerosol Sci.* 1992. V. 23, N 2. P. 181–189.
34. *Dubtsov S.N., Koutsenogii K.P., Levykin A.I., Skubnevskaya G.I.* Photochemical aerosol formation of haloidbenzenes – comparison between theory and experiment // *J. Aerosol Sci.* 1995. V. 26, N 5. P. 705–706.
35. *Дубцов С.Н.* Исследование кинетики фотолиза и фотонуклеации галоидбензолов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО РАН, 1993. 138 с.
36. *Коган Я.И., Бурнашева З.А.* Укрупнение и измерение ядер конденсации в непрерывном потоке // *Ж. физ. хим.* 1960. Т. 34, № 12. С. 2630–2639.
37. *Анкилов А.Н., Бородулин А.И., Герзон С.С., Гольдман Б.М., Куценогий К.П., Гривин В.П., Жидков В.Д., Семенов А.Г., Фоменко В.М.* Фотоэлектрический анализатор аэрозольных частиц // *Тр. ИЭМ.* 1977. Вып. 7(15). С. 22–32.
38. *Isamu Kusaka.* Statistical mechanics of nucleation: Incorporating translational and rotational free energy into thermodynamics of a microdroplet // *Phys. Rev.* 2006. E73. P. 031607-1–031607-10.
39. *Фукс Н.А., Сутугин А.Г.* Высокодисперсные аэрозоли // *Итоги науки. Серия Химия. Физическая химия.* М.: ВИНТИ, 1969. 83 с.
40. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 351 с.
41. *Wiedensohler A., Aalto P., Covert D., Heitzenberg J., McMurry P.H.* Intercomparison of three methods to determine size distributions of ultrafine aerosols with low number concentrations // *J. Aerosol Sci.* 1993. V. 24, N 4. P. 551–554.
42. *Flagan R.C., Wang S.C., Yin F.D., Seinfeld J.H., Reischl G., Winklmayr W., Karch R.* Electrical mobility measurements of ne-particle formation during chamber studies of atmospheric photochemical reactions // *Environ. Sci. and Technol.* 1991. V. 25. P. 883–890.
43. *Knutson E.O., Tu K.W., Solomon S.B., Strong J.* Intercomparison of Three Diffusion Batteries for the Measurement of Radon Decay Product Particle Size Distributions // *Radiation Product Dosimetry.* 1988. V. 24, N 2. P. 261–268.
44. *McDermott W.T., Ockovic R.C., Stolzenbur M.R.* Counting efficiency of an improved 30-A condensation nucleus counter // *Aerosol Sci. and Technol.* 1991. V. 14, N 2. P. 278–287.
45. *Reischl G.P.* Measurement of ambient aerosols by the differential mobility analyser method: Concepts and realization criteria for the size range between 2 and 500 nm // *Aerosol Sci. and Technol.* 1991. V. 14, N 2. P. 5–24.
46. *Stolzenburg M.R., McMurry P.H.* An ultrafine aerosol condensation nucleus counter // *Aerosol Sci. and Technol.* 1991. V. 14, N 1. P. 48–65.
47. *Winklmayr W., Reischl G.P., Lindner A.O., Berner A.* A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm // *J. Aerosol Sci.* 1991. V. 22, N 3. P. 289–296.
48. *Lothe J., Paund G.M.* Reconsiderations of nucleation theory // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 2080–2085.
49. *Rao N.P., McMurry P.H.* Nucleation and growth of aerosol in chemically reacting systems // *Aerosol Sci. and Technol.* 1989. V. 14, N 2. P. 120–132.
50. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
51. *Исидоров В.А.* Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
52. *Reiss H., Kegel W.K., Katz J.L.* Role of the model dependent translational volume scale in the classical theory of nucleation // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 8548–8555.
53. *Беданов В.М., Ваганов В.С., Гадияк Г.В., Коденев Г.Г.* Моделирование испарения кластеров в вакуум. Препр. / Институт геологии и геофизики СО АН СССР (Новосибирск). 1985. № 9. 20 с.
54. *Коденев Г.Г.* Образование флуктуирующих зародышей в пересыщенном паре. Препр. / Институт геологии и геофизики СО АН СССР (Новосибирск). 1984. № 3. 11 с.
55. *Вегенер П.* Явление конденсации в соплах. Гомогенное образование зародышей при конденсации // *Гетерогенное горение.* М.: Мир, 1967. С. 477–498.
56. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. Second Edition. N.Y.: John Wiley & Sons, 2006. 1203 p.

K.P. Koutzenogii, P.K. Koutzenogii, A.I. Levykin. Modeling of generation of the size-spectrum of nano- and submicron aerosols.

A review is given of the experimental and theoretical studies on the formation of nano- and submicron aerosols. It is shown that the results of a classical theory of the kinetics of the origin and growth of aerosol particles disagree substantially with experimental data. Considerable quantitative (up to four orders of magnitude) and qualitative discrepancies are caused by the fact that a theoretical model neglects the influence of the generated coagulation of aerosol particles on size range formation.

The authors suggest a theoretical model involving solution of the system of Smolukhowski coagulation equations for describing the formation of the size range of nano- and submicron aerosol particles. A comparison with the results of investigations performed under field and laboratory conditions indicates fair agreement between calculated and experiments data.