

超微粒蒸发源特性研究

邓 昭 镜

西南师范大学物理系, 重庆 630715

1991 年 4 月 1 日收到

Schaber 和 Martin 曾对 $(\text{Na}_{24}\text{Cl}_{13})^+$ 分子集团的产额特性进行了较详细的实验研究。他们用四极质谱仪测得作为炉-口距分布函数的 $(\text{Na}_{24}\text{Cl}_{13})^+$ 集团的产额。本文利用分形理论, 对这些分布函数进行了数值模拟与理论分析。

PACC: 3640

一、模 拟

Schaber 等人利用图 1(a) 装置产生 $(\text{Na}_{24}\text{Cl}_{13})$ 分子集团流。他们将电离后的集团流通过电子显微镜和四极质谱仪, 对集团流的蒸发源特性进行了较详细的实验研究^[1]。实验结果表明: 制约集团流产额有如下 5 个因素: (1) 惰性气体压强; (2) 惰性气体类型; (3) 炉温; (4) 炉壳温度; (5) 炉堂-喷口距(以下简称炉-口距)。本文只就炉-口距这一因素

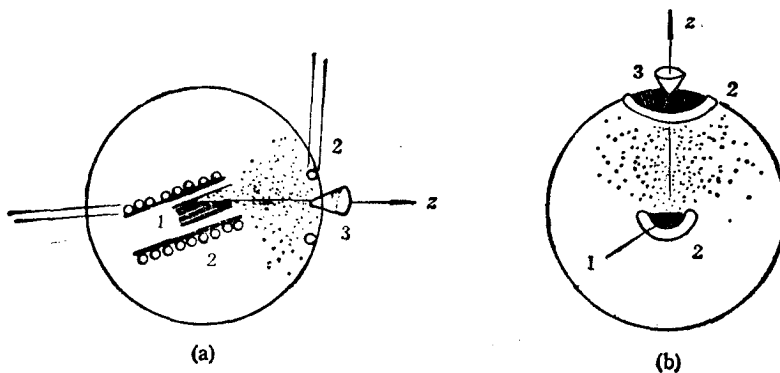


图 1 1 为炉堂(蒸发源); 2 为液氮冷却管; 3 为喷口

作一试探性的理论模拟与分析。图 1(b) 是为便于理论分析而绘制的理想蒸发源的示意装置。图 2 是 Schaber 等人实测的对炉-口距的集团产额分布^[1]。图 1 中曲线 1 的炉温为 725°C ; 曲线 2 的炉温为 690°C ; 炉堂外壳与喷口都用液氮保持在蒸气冷却温度上。图 3 是图 2 中的曲线经归一化之后的分布曲线。

由于文献[1]中 $(\text{Na}_{24}\text{Cl}_{13})$ 分子聚合的集团线度处于 $1-100\text{nm}$ 之间, 属于超微粒范围, 因此其生长和分布规律不会是正则的, 而具有分形特征。可以而且应该采用分形理论处理。按分形理论^[2], 图 3 的分布曲线可近似地由下式模拟:

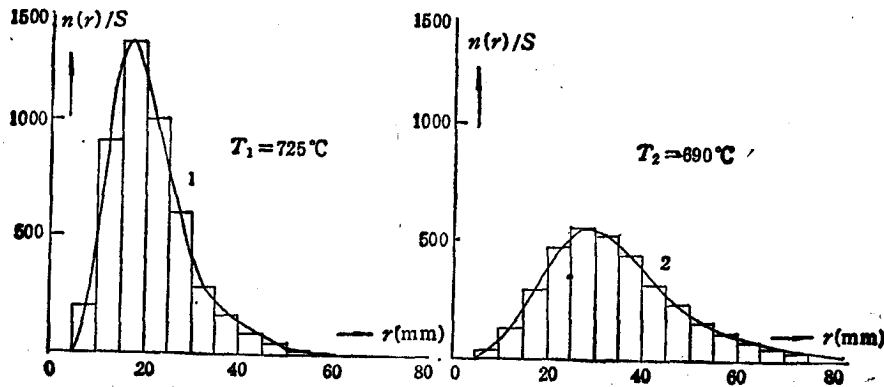
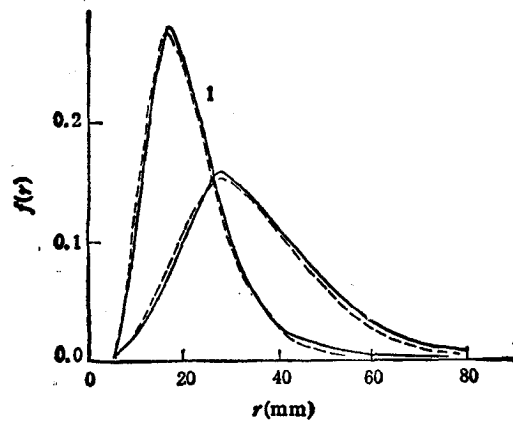


图 2 实测粒径分布

图 3 与图 2 对应的归一化分布
表 1

分布函数	$f_{T_1}(r)$	$f_{T_2}(r)$
炉温(°C)	725	690
峰值	0.28	0.162
峰位(nm)	17.5	27
半宽度(nm)	16.5	29.5
总产额(S ⁻)	23020	17650
$A(T)$	0.015	0.001
$g(T)$	1.58	1.95
$a(T)$	0.022	0.0062
$\delta(T)$	1.56	1.65

$$f_T(r) = A(T)(r - r_s)^{g(T)} \exp[-a(T)(r - r_s)^{\delta(T)}]. \quad (1)$$

以此公式模拟的图 3 中曲线 1, 2 的具体形式, 可表示如下:

$$f_{T_1}(r) = 0.015(r - 5)^{1.58} \exp[-0.022(r - 5)^{1.56}], \quad (2)$$

$$f_{T_2}(r) = 0.001(r - 5)^{1.95} \exp[-0.0062(r - 5)^{1.65}], \quad (3)$$

式中 $T_1 = 725^\circ\text{C} = 998\text{K}$; $T_2 = 690^\circ\text{C} = 963\text{K}$. $f_{T_1}(r)$ 与 $f_{T_2}(r)$ 已用虚线绘制于图 3

中.显然由(2),(3)两式给出的模拟曲线与实测曲线符合得很好.表1给出两分布的主要参数以及由两方框图表示的实测总产额.由表1中数据可知,蒸发源温度愈高,集团总产额愈大;峰值愈高;峰位左移.就是说分布将在小线度区域上尖锐化.

二、分 析

上一节采用(1)式对实测分布进行了较成功的模拟.现在将对凝聚过程作某种简化假定基础上,借助于分形理论试探地导出(1)式,同时还要确立(1)式中诸参量与各分形指数之间的关系.在讨论之前,应当指出:由于图1中实测的分布只是沿 z 轴的炉-口距集团流密度分布.因此以下的分析只就方位角 $\theta = 0^\circ$ 的特定情况来建立分布公式.要建立分布公式必须确定以下4个量对 r 的关系.这4个量为:1)可凝聚的低能分子数 $\Gamma(r, T_s)$;2)分子在时间 t_i 中被凝聚的概率 $i_i(r) / \sum_i p_i t_i$;3)扩散速度 $U_d(r)$;4)单个集团的分子数 $S(r)$.现在对这些量分别讨论如下:

1) 可凝聚的低能分子数 $\Gamma(r, T_s)$ 可凝聚的分子数 $\Gamma(r, T_s)$ 可以由下式决定:

$$\Gamma(r, T_s) = \int_{r_s}^r \gamma(r, \varepsilon) \rho(r) dr, \quad (4)$$

式中 $\gamma(r, \varepsilon)$ 为可凝聚分子数百分率分布; $\rho(r)$ 为蒸汽分子密度分布; T_s 为蒸发源温度, r_s 为开始凝聚的半径,称为凝聚临界半径; ε 为决定 r_s 的平均结合能.为计算 $\Gamma(r, T_s)$ 需确定 $\gamma(r, \varepsilon)$ 和 $\rho(r)$,为此必须确定 r_s 和实际凝聚区.事实上决定分子蒸汽密度的基本因素是凝聚区内的温度分布.温度从蒸发源到喷口逐渐由高温 T_s 降至低温 T_e .由于凝聚区 $r_s - r_e$ 不大($< 70\text{mm}$).温度降落可近似地以线性表示

$$T = T_s - \eta(r - r_s), \quad \eta = \frac{T_s - T_e}{r_s - r_e}, \quad (5)$$

r_s, r_e 分别表示蒸发源和喷口的坐标(见图4)

($\text{Na}_2, \text{Cl}_{13}$)分子被蒸发后,进入蒸发源外凝聚区开始凝聚成集团.然而实际凝聚区是与源温有关的.源温愈高实际凝聚区应愈小.反之应愈大.实际凝聚区的内边界 r_s 可以这样决定.设 ε_e 为($\text{Na}_2, \text{Cl}_{13}$)分子形成最小凝聚集团所放出的结合能,于是内边界 r_s 将由下式给出:

$$T_s = T(r_s) = \varepsilon_e/k. \quad (6)$$

利用(5)式,则实际凝聚区将由下式决定:

$$r_s - r_e = (r_s - r_e) \left[1 - \frac{1}{T_s - T_e} \left(T_s - \frac{\varepsilon_e}{k} \right) \right]. \quad (7)$$

由于 $r_s - r_e > 0$,因此(7)式要求 $T_s < \varepsilon_e/k$.即喷口温度 T_e 必须低于最小集团结

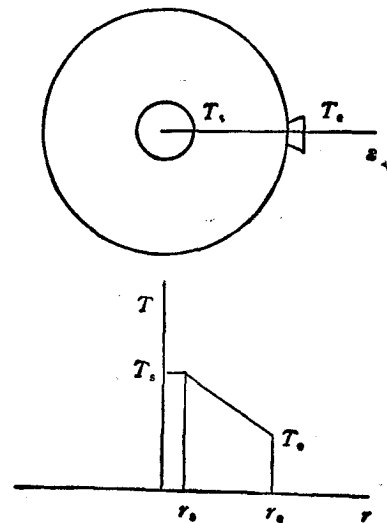


图4

合能所对应的温度。

引起蒸汽分子密度 $\rho(r)$ 降落的基本原因是分子对集团的凝聚。在凝聚区内 $r \sim r + \Delta r$ 中蒸汽分子减少量 $-\Delta\rho$, 就是形成集团的凝聚量。按分形理论^[1] $-\Delta\rho$ 除了应正比于 r 点的蒸汽密度 $\rho(r)$ 之外, 还应当与 r 点上温度降落 $(T_s - T)$ 的某个幂次成比例:

$$-\Delta\rho \propto \rho(r)(T_s - T)^{D_s} \quad (8)$$

最后 $\Delta\rho$ 还应当与间隔 Δr 成比例, 于是有

$$-\Delta\rho \propto \rho(r)(T_s - T)^{D_s} \Delta r, \quad (9)$$

式中 D_s 为分形维数。结合(5)式, 引入比例系数。同时作连续过渡: $\Delta\rho, \Delta r \rightarrow d\rho, dr$, 则有

$$-d\rho = \chi(T_s) \rho(r) (r - r_s)^{D_s} dr. \quad (9')$$

积分有

$$\rho(r, T_s) = \rho_0(T_s) \exp[-\chi(T_s)(r - r_s)^\lambda], \quad (10)$$

$$\lambda = D_s + 1. \quad (11)$$

对于一般无序凝聚体, D_s 取值范围为

$$0 \leq D_s \leq 1. \quad (12)$$

$D_s = 0$ 表示分子聚合时无需能量。 $D_s = 1$ 则表示分子聚合为集团时保持恒定的结合能。下面会了解, (2)式中的指数 1.56 和 1.65 就是这里的 λ 值。它们的取值都符合(12)式的取值范围。

$\gamma(r, \varepsilon)$ 与凝聚分子百分比 $(\Delta\rho/\rho\Delta r)$ 成比例。按(9')式应当有

$$\gamma(r, \varepsilon) \sim (r - r_s)^{D_s}. \quad (13)$$

写成等式, 则有

$$\gamma(r, \varepsilon) = \gamma_s \left(\frac{r - r_s}{r_s - r_s} \right)^{D_s}, \quad (13')$$

γ_s 为 $r = r_s$ 时的 γ 值。将(10), (13')式代入(4)式则得

$$\begin{aligned} \Gamma(r, T_s) &= \frac{\gamma_s \rho_0}{\lambda \chi(T_s) (r_s - r_s)^{\lambda-1}} (1 - e^{-\chi(T_s)(r-r_s)^\lambda}) \\ &= \frac{\gamma_s \rho_0}{\lambda \chi(T_s) (r_s - r_s)^{\lambda-1}} \sinh \left[\frac{1}{2} \chi(T_s) (r - r_s)^\lambda \right] e^{-\frac{1}{2} \chi(T_s) (r - r_s)^\lambda}. \end{aligned} \quad (14)$$

当宗量 $\frac{1}{2} \chi(T_s) (r - r_s)^\lambda < 1$ 时(这对本文讨论的问题是满足的), 上式可以近似地表示为

$$\Gamma(r, T_s) = \frac{\gamma_s \rho_0}{2\lambda (r_s - r_s)^{\lambda-1}} (r - r_s)^\lambda \exp \left[-\frac{1}{2} \chi(T_s) (r - r_s)^\lambda \right]. \quad (15)$$

2) 凝聚时间和集团凝聚概率 由(7)式可知, 源温愈高实际凝聚区愈小。另一方面, 源温愈高分子和集团的扩散速度也愈大。因此, 提高源温将使分子或集团停留在凝聚区的时间 $t \left(= \frac{r_s - r_s}{v_d} \right)$ 明显减小。按分形理论^[2], 集团的线度 z 对其凝聚时间(即在凝聚区中停留时间) t 之间有以下标度关系:

$$z \sim t^{1/d_w}, \quad (16)$$

d_w 为异常扩散指数, 它依赖于空间维度 d 和集团本身结构^[4]. d 值愈高, 集团结构愈紧密 d_w 值就愈高. 由于提高温度可以降低集团表面对分子的吸附系数. 从而减弱集团表面对分子侵入其内部的屏蔽能力. 致使集团内部结构更为致密. 因此 d_w 应当是温度的增函数. 的确, 若采用分形理论中 Guyer 公式^[2], 则 d_w 与(1)式中的指数 $\delta(T_s)$ 之间有如下关系:

$$\delta(T_s) = \frac{d_w}{d_w - 1}.$$

由此可以求出相应于 T_1, T_2 时的 d_w 值为

$$d_w(T_1) \approx 2.785; d_w(T_2) \approx 2.54. \quad (17)$$

由此可知, $d_w(T)$ 为 T 的增函数.

就集团线度 z 平均而言必然线性地依赖于凝聚区的线度 $(r - r_s)$: $z = (r - r_s)/\alpha$. 这样(16)式可以进一步表示成

$$t_i = \beta(T_s) z_i^{d_w(T_s)} = \zeta(T_s) (r_i - r_s)^{d_w(T_s)}. \quad (18)$$

此即形成线度 z_i 的集团所需的时间. 再对它除以形成所有集团所需的总时间

$$t_{tot} \equiv \sum_i p_i t_i,$$

其中 p_i 为区域中 z_i 集团出现的频率, 这样就得到在凝聚区中形成 z_i 集团的概率

$$\frac{t_i}{\sum_i p_i t_i} = \frac{(r_i - r_s)^{d_w(T_s)}}{\sum_i p_i (r_i - r_s)^{d_w(T_s)}}. \quad (19)$$

3) 集团扩散速度 集团扩散速度是决定集团流量的重要参量. 若按经典扩散公式可知, 扩散速度有以下标度关系:

$$v_d \sim \sqrt{M}^{-1} \sim z^{-d_t/2} \sim (r - r_s)^{-d_t/2},$$

式中 M 为集团质量. 将上式写成等式, 则有

$$v_d = \Omega(T_s) (r - r_s)^{-d_t/2}. \quad (20)$$

系数 Ω 依赖于源温 T_s .

4) 线度为 z 的集团密度 $n(r)$. 令在区域 $(r - r_s)$ 中形成线度为 $z (= (r - r_s)/\alpha)$ 的集团平均吸收的分子数为 $S(r)$. $S(r)$ 对线度 z 的关系可写成^[2]

$$S(r) \sim z^{d_t} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{d_t} (r - r_s)^{d_t},$$

α 也是依赖于源温 T_s 的系数, 写成等式则有

$$S(r) = \sigma_d(T_s) (r - r_s)^{d_t}, \quad (21)$$

d_t 为分形维. $\sigma_d(T_s)$ 不仅依赖于源温还依赖于空间维度 d . 由此, 线度为 z 的集团密度 $n(r)$ 可表示为

$$n(r) = \frac{t(r) \Gamma(r, T_s)}{t_{tot} S(r)}. \quad (22)$$

综合以上 4 点, 则集团流产额 $f(r)$ 可表示为

$$f(r) = v_d(r) n(r)$$

$$= A(T_i, r_c, r_s)(r - r_s)^{d_w + \lambda - \frac{3}{2}d_f} \exp \left[-\frac{1}{2} \chi(T_i)(r - r_s)^2 \right] \quad (23)$$

$$A(T_i, r_c, r_s) = \frac{Q(T_i) \gamma_s \rho_0}{\sigma_d(T_i) \lambda (r_c - r_s)^{\lambda-1} \sum_i p_i (r_i - r_s)^{d_w}} \quad (24)$$

比较(1)与(23)式,有

$$g(T_i) = d_w(T_i) + \lambda(T_i) - \frac{3}{2} d_f(T_i), \quad (25a)$$

$$\delta(T_i) = \lambda(T_i) = D_s(T_i) + 1, \quad (25b)$$

$$a(T_i) = \frac{1}{2} \chi(T_i). \quad (25c)$$

如果根据(2)和(17)式中的 $\delta(T_i)$, $g(T_i)$ 和 $d_w(T_i)$ 数据,代入(25)式中可以决定两个温度上的分形维

$$d_f(T_1) \approx 1.84; d_f(T_2) \approx 1.49. \quad (26)$$

可见 $d_f(T_i)$ 也是 T_i 的增函数。由 $d_w(T_i)$, $d_f(T_i)$ 以及分布函数(23)式,可以看出,温度升高,不仅形成集团的线度会平均地减小,而且集团结构变得更为复杂而致密,致使集团流的线度分布在小线度区域上尖锐化。

[1] H. Schaber, T. P. Martin, *Surf. Sci.*, **156**(P. I.), (1985), 64.

[2] S. Havlin *et al.*, *Adv. Phys.*, **36**(6)(1987), 705; 710.

[3] 李后强等编,分形与分维,四川教育出版社,成都,(1990), 117—121页。P. Argyrakis R. Kopelman; *J. Lumin.*, **31—32** (2)(1984), 654.

[4] Paul Meakin, *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, **28**(1988), 259.

A STUDY ON THE PROPERTIES OF VAPORIFIC SOURCE FOR ULTRAFINE PARTICLES

DENG ZHAO-JING

Southwest China Teachers University, Chongqing 630715

(Received 1 April 1991)

ABSTRACT

Schaber and Martin have investigated experimentally the properties of the yield of $(\text{Na}_{14}\text{Cl}_{12})^+$ clusters in detail. They obtained the yield of $(\text{Na}_{14}\text{Cl}_{12})^+$ clusters as a function of oven-nozzle distance with the quadrupole mass spectrometer. In the present paper, by using the fractal theory, the distribution function is numerically simulated and analyzed theoretically.

PACC: 3640