

近壁区分子团聚现象的原位红外观测

陈芳英 兰忠 强伟丽 廉士俊 马学虎

In-situ infrared observation of molecular clustering near cooled surface

Chen Fang-Ying Lan Zhong Qiang Wei-Li Lian Shi-Jun Ma Xue-Hu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 180504 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190397

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190397>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯等离子激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

近三相点氮分子固体的低温红外吸收特性研究

Infrared absorption characteristics of solid nitrogen at near-triple point temperatures

物理学报. 2015, 64(7): 073301 <https://doi.org/10.7498/aps.64.073301>

基于地基观测的时序卫星红外光谱建模与分析

Modeling and analyzing of time-resolved satellite infrared spectrum based on ground-based detector

物理学报. 2019, 68(5): 059501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181933>

面阵探测下的污染云团红外光谱仿真

Simulation of pollutant-gas-cloud infrared spectra under plane-array detecting

物理学报. 2017, 66(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.66.114203>

基于球面反射温阑的红外探测器变 f 数设计

Design of varying f /number of cooled infrared detectors based on spherical reflecting warm shield

物理学报. 2017, 66(15): 150701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.150701>

脉冲激光原位辐照对InAs/GaAs(001)量子点生长的影响

Effects of in-situ surface modification by pulsed laser on InAs/GaAs (001) quantum dot growth

物理学报. 2016, 65(11): 117801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.117801>

近壁区分子团聚现象的原位红外观测*

陈芳英 兰忠† 强伟丽 廉士俊 马学虎

(大连理工大学化学工程研究所, 大连 116012)

(2019年3月20日收到; 2019年7月14日收到修改稿)

对于饱和蒸气壁面凝结过程, 蒸气分子在体相与过冷壁面间过渡区的微观演化机制尚不清晰, 分子团聚模型认为分子到达壁面凝结前首先在体相中形成一定团簇分布, 但由于观测近壁边界层微小空间中微观粒子的动态演化较为困难, 对该模型的实验验证并不充分. 基于团簇内部的氢键网络, 利用衰减全反射傅里叶红外光谱技术, 实时检测了近壁薄层内蒸气分子凝结过程中的动态行为, 直接验证了近壁区的团簇分布, 表明团簇是凝结和液滴生长的主要单元, 且平均团簇尺寸沿着靠近壁面方向逐渐增大. 利用团簇体的氢键特征, 又观测了乙醇蒸气的近壁面团聚行为, 进一步验证了壁面凝结过程团簇演化的合理性. 此外, 实验发现乙醇蒸气冷凝的团簇分布空间范围要小于同样条件下的水团簇分布范围, 这可能间接表明乙醇蒸气凝结的传热边界层范围小于水蒸气凝结的传热边界层范围, 而导致其传热性能较弱. 利用壁面结构调节近壁区团簇分布, 将为含有不凝气的蒸气冷凝传热或气相水汽捕获等过程的强化提供新方向.

关键词: 分子团聚, 衰减全反射红外光谱, 壁面冷凝**PACS:** 05.70.Fh, 07.57.Ty, 36.40.Ei**DOI:** 10.7498/aps.68.20190397

1 引言

关于过冷壁面凝结过程中初始液滴的形成机制, 一般有薄膜破裂假说^[1]和固定成核中心假说^[2]. 固定成核中心假说指出, 蒸气在过冷表面的核化点上首先发生核化, 然后逐渐生长成为液滴. 成核过程中, 核化点上实际同时存在分子的冷凝和蒸发两个过程, 只有当核化点上的液相微粒达到某一尺寸, 冷凝速率大于蒸发速率后, 液相微粒才能最终自发长大形成液滴. Hashimoto 和 Kotake^[3]指出冷凝过程中具备发生分子团聚的基本条件是向冷壁面运动的分子具有比从壁面脱离的分子更高的温度, 这两种分子间的能量传递为分子间发生团聚提供了充分的条件. 在冷壁面凝结过程中, 从单体分子到一定尺寸的成核液滴, 蒸气分子是通过突变还是渐变实现的? 如果这个过程是渐变的, 那么它

是仅发生在过冷壁面还是在一定空间范围内? 这些微观过程的物理机制尚不清楚. 以固定成核中心假说为基础, 对于冷凝的初始核化阶段分子的运动状态, Song 等^[4]和 Ma 等^[5]通过湿空气在自组装疏水表面上的滴状冷凝实验, 将分子团聚理论引入到初始液滴的形成过程, 认为蒸气分子首先在气相中发生团聚形成团簇, 然后团簇随机地沉积在壁面上并在壁面上小范围内徙动, 在徙动过程中团簇体之间发生合并最终长大为初始液核. 兰忠等^[6]利用分子团聚模型分析了微量不凝性气体影响冷凝传热性能的特性, 一方面分析了不凝性气体影响传热性能的微观机理, 另一方面也验证了分子团聚模型的合理性. 徐威等^[7]引入了瞬态团簇尺寸分布模型, 发现核化过程中团簇尺寸分布迅速从单调递减式分布转变为近似正态分布特征. 随后, 他们采用分子动力学模拟研究了不同固液相互作用强度下液滴在固体表面上的非均质成核现象, 获得了团簇

* 国家自然科学基金 (批准号: 51476018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lanzhong@dlut.edu.cn

在壁面徙动并在核化点富集的动态演化过程^[8]. 兰忠等^[9]利用反射光谱分析了不锈钢表面上纯蒸气冷凝时的薄液膜的厚度,发现在液滴脱落瞬间形成的“空白”表面上存在某种形式的蒸气分子凝聚状态,该状态介于液膜与体相蒸气分子之间,表明了存在团簇以及初始液核的证据.之后,研究者又利用瑞利散射的方法研究了蒸气分子在液膜上的冷凝过程,发现团簇主要集中分布在离液膜表面数百微米的空间内^[10].但是其数据糅合了气相中分布的团簇尺寸 n (即单个团簇所包含的分子数) 和数量密度 N , 而更重要的尺寸和数量信息却难以获得.以上研究说明不管是滴状冷凝、膜状冷凝还是蒸气在液膜上面的冷凝,蒸气分子首先在气相中团聚形成团簇,团簇沉积到壁面完成相变,而不是直接以单体分子的形式在表面上开始凝结.然而,目前由于观察和记录纳米尺度的团簇动态行为相对困难,对于水分子在近壁区核化形成团簇及团簇的空间分布的进一步研究仍然较少.

对于含有羟基的分子来说(如甲醇、乙醇和水),分子单体相互作用形成团簇后内部就会产生氢键网络,团簇尺寸不同其内部氢键网络也就不同.基于水分子团簇体系内的氢键网络,通过红外光谱的方法检测 OH 伸缩振动被证明是一个灵敏有效的手段.根据羟基是否(bonded stretching vibration, $3200\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$)和“自由伸缩振动”(free stretching vibration, $3700\text{—}3800\text{ cm}^{-1}$)两种类型. Vernon 等^[11]利用光学参量振荡器得到分子束振动预离解光谱,首次对气相中水团簇的伸缩振动进行了研究. Buck 和 Huisken^[12]通过单原子散射实验利用分子束偏转原理对团簇尺寸进行选择,得到了单一尺寸的团簇,然后再利用质谱仪在小偏转角下对激光诱导的解离产物进行检测,发现小尺寸团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 在 OH 键合伸缩振动区域表现出一到两个清晰分割的伸缩振动峰.这也与文献^[13, 14]报道的团簇光谱特点一致.当团簇尺寸 $n > 10$ 时,在 $3200\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$ 是一条连续吸收的较宽的吸收带,而自由伸缩振动仍然是一个尖锐清晰的吸收峰^[15].对于 $n = 10\text{—}100$ 的团簇,OH 键合伸缩振动吸收带的最大值在 3500 cm^{-1} 附近^[16–18].更多地,当水分子团簇尺寸增加到几百甚至上千时,较小尺寸的团簇其伸缩振动区由 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰主导和控制,对于更大的团簇,主峰逐渐向 3200 cm^{-1} 移动^[19–21].基于以上氢键伸缩振动频率

与团簇尺寸的关系,产生了特定尺寸选择的团簇红外光谱,这将有用于水分子团簇在近壁区核化和生长过程的观察和记录.另外,除了水分子团簇的氢键网络的红外光谱被广泛研究,其他能形成氢键的带羟基的分子形成的团簇,如甲醇^[22]、乙醇团簇^[23,24]也引起了部分研究者的关注.

根据上述团簇红外光谱上 OH 伸缩振动峰随团簇尺寸 n 增大向低频移动的规律,本文利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)测量特点,即在一定条件下它仅检测在测量点几微米内物质的红外吸收特性,设计实验测量近壁面数百微米空间内不同位置气相的红外光谱,探索饱和蒸气在过冷壁面凝结过程的微观过渡机制,分析过冷壁面附近团簇尺寸分布及演化规律,进而揭示壁面特性对冷凝初始核化阶段影响的物理机制.

2 实验方法

2.1 衰减全反射原理

ATR-FTIR 测量特性为利用光的全反射原理,只测量界面处的物质的红外吸收信息,能够有效消除红外光束自身宽度(约为 3 mm)引起的位置误差,实现近壁位置高精度的测量.如图 1(a)所示,波长为 λ_0 的红外光束经过折射率大的晶体再投射到折射率小的试样表面上,如果入射角 θ 大于临界角,入射光线就会产生全反射.事实上红外光并不是全部被反射回来,而是形成了隐矢波(evanescent wave)穿透到试样表面内一定深度后再返回表面,在该过程中,试样在入射光频率区域内有选择吸收,反射光强度发生减弱,产生与透射吸收相类似的谱图^[25].根据麦克斯韦理论,当红外光束进入样品表面后,辐射波的电场强度衰减至表面处 $E(0)$ 的 $1/e$ 时,该红外束穿透的距离被定义为穿透深度 d_p ^[26]:

$$\frac{E(d_p)}{E(0)} = \frac{1}{e}, \quad (1)$$

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{n_1^2\sin^2\theta - n_2^2}}. \quad (2)$$

式中 n_1, n_2 分别为晶体材料和试样的折射率.常用中红外辐射波长在 $2.5\text{—}25\text{ }\mu\text{m}$ ($4000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$)

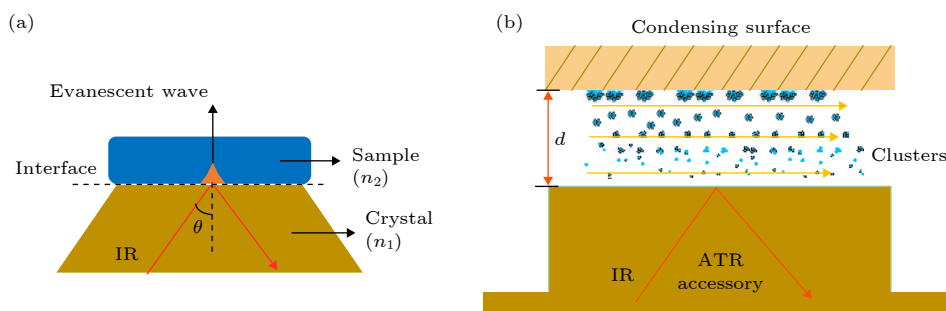


图 1 ATR 技术检测团簇的原理 (a) 单点衰减全反射; (b) 在 ATR 附件上的冷凝平台

Fig. 1. Condensation experiment platform based on ATR: (a) The single attenuated total; (b) a schematic of the ATR accessory integrated with cooled surface.

之间, d_p 与 λ_0 同数量级, 这说明 ATR 谱仅能提供距界面微米级或更薄层的光谱信息, 这也是 ATR 技术广泛用于薄层和界面吸附层研究的一个重要原因. 由于透明气体的折射率一般接近 1 (固体和液体大于 1), 结合本次实验所用 ATR 附件的参数, 渗透深度 d_p 小于 $2 \mu\text{m}$. 这个深度相对于本实验中的几百微米来说可以忽略不计.

利用 ATR 红外光只测试界面物质的光谱特点, 结合 ATR 附件的外形尺寸, 设计实验如图 1(b) 所示. 当一定流量的饱和水蒸气流过过冷壁面时, 团簇形成并沿着壁面形成一定分布. 上下移动过冷壁面以改变其到 ATR 附件的距离 d , 进而可以获得沿着壁面方向不同空间处的红外光谱. 瑞利散射表明团簇主要分布在距离壁面几毫米内^[10], 我们选择测试过冷壁面 $2000 \mu\text{m}$ 内的范围.

2.2 实验装置

整体实验装置如图 2 所示, 主要由湿气发生装置、控温系统和光谱采集平台组成. 一定流量的高纯氮气 (99.999%) 作为载气进入洗气瓶中与室温下的水充分接触产生饱和湿氮气. 饱和湿氮气进入冷凝腔室中遇到低温热管壁面发生露点冷凝. 控温

系统采用 Fluke9171-E-R256 控温炉作为冷源, 能够将温度波动稳定在 0.001 K 内范围内; 采用一根具有快速均温特点的铜质热管 (外径为 8 mm , 内部烧结芯) 进行导热并且将热管一端作为冷凝壁面. 通过设置控温炉的温度改变壁面的过冷度. 而饱和湿氮气的温度为室温, 在一组实验过程中室温变化小于 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. 热管高度调节通过一个三维位移平台 (LD40-LM) 实现, 用千分尺进行手动驱动, 其精度为 $10 \mu\text{m}$, 量程为 10 mm . 将热管固定在位移平台上, 转动 Z 轴千分尺调节热管的升降, XY 轴的调节使热管处于红外光的正上方. 红外光谱由配备单点衰减全反射附件 (Pike MIRacle™) 和 MCT (mercury cadmium telluride) 检测器的光谱仪 (EQUINOX55) 收集, 该光谱仪分辨率优于 0.5 cm^{-1} , 波数精度优于 0.01 cm^{-1} , 实验采用的光谱分辨率为 4 cm^{-1} . ATR 附件内部的晶体为水平的 ZnSe 晶体, 入射角为 45° . 实验数据在每次实验后从检测器传输到计算机内, 进行后期处理. 经过 32 次扫描获得在中红外 $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ 的反射光谱数据. 每个光谱的采集时间 32 s. 在没有气体流过腔室时取本底光谱, 每隔 2 h 换一次新的背景谱. 采集光谱之前进行光束校准.

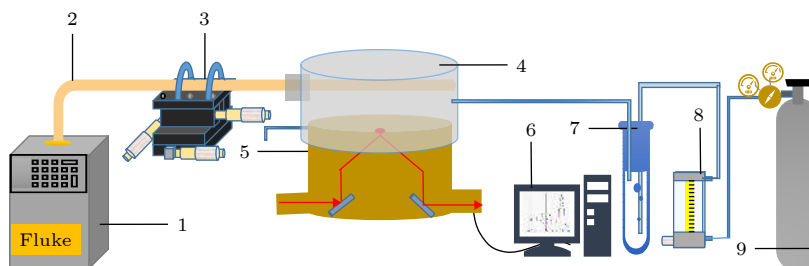


图 2 实验装置示意图 (1, 控温炉; 2, 热管; 3, 三维位移平台; 4, 冷凝腔室; 5, ATR 附件; 6, 电脑; 7, 洗气瓶; 8, 流量计; 9, 氮气瓶)

Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup. 1, temperature control furnace; 2, copper heat pipe; 3, three-dimensional displacement platform; 4, condensing chamber; 5, ATR accessory; 6, computer; 7, scrubber; 8, flow meter; 9, nitrogen cylinder.

2.3 实验流程

饱和湿气在光滑的铜表面上的露点凝结过程的实验具体操作如下: 将实验装置在光谱仪上搭建完毕, 启动控温炉进行制冷. 待控温炉的示数稳定后, 通入氮气并调节流量计到指定的示数. 调节位移平台使热管位于距离红外光 (ATR 附件置样台) 最远, 等半分钟后电脑操作采集红外光谱, 同时, 在电脑扫描采集光谱的过程中, 记录室温、热管壁面的温度、腔室内湿气的温度. 采集结束再调整到下一个位置, 记录各示数. 由远及近 (2000 μm 内) 依次得到各位置处的气相红外光谱, 其中较远位置 200 μm 取一次光谱, 1 mm 以内每隔 100 μm 取一次光谱. 测得所有光谱后, 使用 Origin 软件对所有数据进行“平滑”、“峰分析”确定各特征峰

3 实验结果与讨论

3.1 湿蒸气壁面凝结过程近壁区的团簇分布

首先, 为了排除流量、距离对实验的干扰, 在启动制冷以实现壁面过冷前, 于室温气压下进行了以下空白对照实验. 在距离一定情况下, 改变载气流量, 测得了不同载气流量下的红外光谱 (180, 300, 400, 500, 600 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). 然后, 在流量一定下, 改变距离, 测得了壁面 2 mm 内多个位置的红外光谱. 红外光谱显示在同一天所测水的 3 处特征吸收峰: 1649, 3423, 3736 cm^{-1} , 对应的频率相同. 因此, 当壁面无过冷度、饱和湿气未发生宏观凝结时, 距离壁面不同高度处的气体均匀分布, 可以认为水分子在近壁面区域内未发生团聚.

实验过程中, 保持较为恒定的室温与大气压, 此时饱和湿蒸气中水分压 (浓度) 一定. 并且实验过程保持较低过冷度, 一定流速下水蒸气的冷凝量很小, 可以近似认为实验观测段体相蒸气的分压恒定. 此外, 通过大量实验还发现, 载气流量过大和过小都不利于观测, 其中较大的载气流量首先可能导致雾沫夹带, 以及在观测段产生较强的湍流, 影响了团簇分布的稳定和观测; 而过小的载气流量则可能在观测区积累太多的冷凝液滴影响观测. 经过反复试验发现 80—100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的载气流量范围时, 既能保持稳定的饱和蒸气, 又能保持观测段较

为稳定的流场, 便于观测由过冷壁面诱导的近壁团簇的演化和空间分布, 因此, 后续的实验均保持这一流量范围进行操作.

在大气压力为 98.9 kPa, 环境温度为 293 K, 过冷度为 3 K, 载气流量为 80 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 得到饱和湿蒸气在冷壁面附近 2000 μm 法相空间内的红外光谱 (图 3). 如图 3(a) 所示, 所测红外光谱显示了羟基 OH 的特征峰, 即 OH 键合伸缩振动吸收峰和 OH 自由伸缩振动吸收峰. 其中 OH 键合伸缩振动吸收峰是一个较宽的连续吸收带, 吸收强度有两处最大值, 分别命名为 peak 1 和 peak 2; 自由伸缩振动吸收峰表现为一个孤立的峰. Origin 的 Peak analyzer 结果表明, 所有谱线的自由伸缩振动的频率相同, 均在 3723 cm^{-1} 左右; 而键合伸缩振动的频率和强度随到过冷表面的距离而变化. 这也与 Buck 和 Huisken^[12] 提出的水分子团簇的 OH 键合伸缩振动频率对尺寸 n 变化更敏感, 而自由伸缩振动频率几乎不随尺寸 n 变化一致. 红外吸收频率反映了 OH 所处的氢键环境. 频率的变化主要取决于参与形成氢键的两个分子所提供/接受氢键的数量, 也取决于与这些分子形成氢键的邻近分子的数量^[27]. 理论计算和实验均表明, 团簇 (H_2O) $_n$ 的红外光谱取决于团簇大小 n , 并且随着 n 的增加向低频方向演化. 距过冷壁面各位置处气相的吸收频率如图 3(b) 所示, peak 1 从 3404 cm^{-1} 逐渐红移到 3390 cm^{-1} , peak 2 从 3269 cm^{-1} 红移到 3263 cm^{-1} , 两者均向低频移动, 这表明了气相中的 (H_2O) $_n$ 的尺寸 n 在靠近壁面的过程中逐渐增大.

图 3(c) 显示了 peak 1 和 peak 2 峰强变化趋势, 可以看到两个峰的峰高均逐渐增大, 但是 peak 2 的峰高增长较快, 并且约在 600 μm 超过了 peak 1; 在 600 μm 内, peak 2 占据红外光谱的主导地位. 文献 [16, 17] 也指出 3200—3400 cm^{-1} 范围内红外吸收峰强度的相对增加, 主要是由于随着团簇包含的水分子增加, 内部的三维结构更加复杂, 出现了四配位水分子. 这就表明靠近过冷壁面, 团簇尺寸增大时内部分子的排列结构也发生变化, 四配位水分子逐渐增多且其红外振动占据主导地位.

团簇尺寸 n 的大小可以依据团簇内 OH 伸缩振动频率与团簇尺寸的关系进行估计. 文献 [12—21] 都指出不同尺寸团簇 (H_2O) $_n$ 的红外光谱中 OH 键合伸缩振动的吸收峰不同. 对于较小的团簇 ($n =$

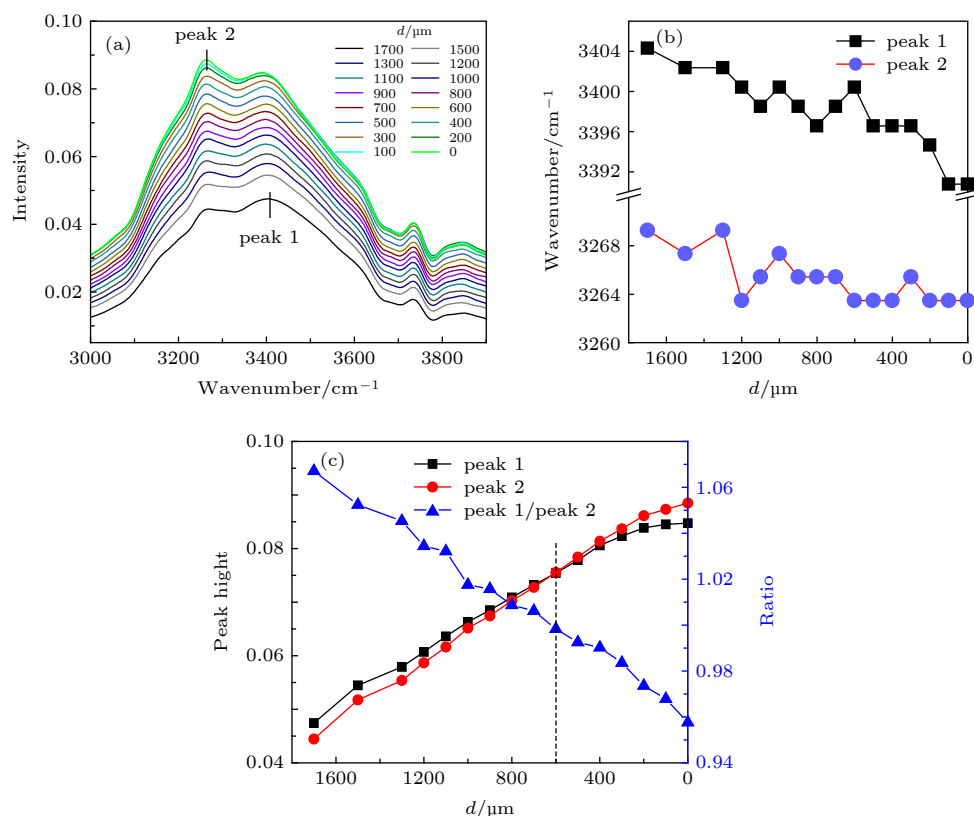


图3 饱和水蒸气在近壁面冷凝的红外光谱 (a) 各位置处的吸收光谱, 各谱线由下而上依次为 $d = 1700-0 \mu\text{m}$; (b) 各吸收光谱的频率, peak 1 红移 14 cm^{-1} , peak 2 红移 5.8 cm^{-1} ; (c) 各位置处吸收光谱的峰高及两者的相对强度随距离的变化

Fig. 3. Infrared spectra of saturated vapor of water condensing near the cooling surface: (a) The absorption spectra at each distance, $d = 1700-0 \mu\text{m}$ from bottom to top; (b) the frequency of maximum intensity in OH bonded stretching region of each spectrum, peak 1 is red-shifted by about 14 cm^{-1} , peak 2 is red-shifted by about 5.8 cm^{-1} ; (c) the peak high and the relative intensity of the peak 1 and peak 2 as a function of distance.

2—10), OH 键合伸缩振动的红外光谱表现出一个或两个清晰的吸收峰. 团簇尺寸超过 10 以后, 键合伸缩振动的红外光谱则成为一条连续的较宽的吸收带. 当 $n = 10-100$, 键合伸缩振动吸收带的强度最大值在 3500 cm^{-1} 附近. 当 $85 < n < 475$ 时, 较小团簇的吸收峰以 3400 cm^{-1} 左右的峰为主导, 更大的团簇以 3200 cm^{-1} 为主导^[19,20]. 结合图 3 可以看出, 伸缩振动吸收峰强度的最大值对应的频率由 3400 cm^{-1} 附近转变到 3264 cm^{-1} 附近. 参考以上尺寸选择的水分子团簇的红外光谱, 推断出团簇尺寸约为 $n = 100-500$.

此外, 我们测试得到在同样温度下饱和湿蒸气的键合伸缩振动的吸收峰最大值在 3420 cm^{-1} 附近, 而一个液态水滴的键合伸缩振动吸收峰最大值在 3269 cm^{-1} , 并且水滴的吸收峰强度较大, 峰形较宽. 将上述团簇吸收光谱与二者比较, 可以发现, 在靠近壁面的过程中, 团簇的吸收峰频率几乎介于气态与液态之间, 表现出从气态向液态过渡的趋

势. 这也说明了过冷壁面附近中的水分子首先形成一定尺寸分布的团簇体, 即由自由水分子转变为液相的过渡状态. 在饱和蒸气到达冷却表面之前, 表面的冷量会传递给最近的蒸气, 使其形成团簇; 然后团簇沉积在表面并成长为液滴. 与分子团聚模型一致^[4,6], 气相分子首先经历团簇的过渡过程, 并以团簇的形式沉积在过冷壁面.

3.2 乙醇蒸气和水蒸气的实验结果比较

乙醇也是常用的冷凝介质, 其分子间也可以形成氢键, 因此可通过氢键研究其团簇特征. 与水相比, 乙醇蒸气较难凝结, 那么其在凝结过程团簇的特性则极有可能与其宏观凝结特性相关联. 因此为了进一步观测团簇在近壁面空间的演化特征, 进行了乙醇蒸气的壁面凝结实验. 在与水蒸气实验过程相同条件下 (相同过冷度, 相同气相主体流速等), 乙醇蒸气在壁面凝结时的红外光谱分布如图 4 所示. 可以看到, 测量点逐渐靠近壁面过程中, 乙醇

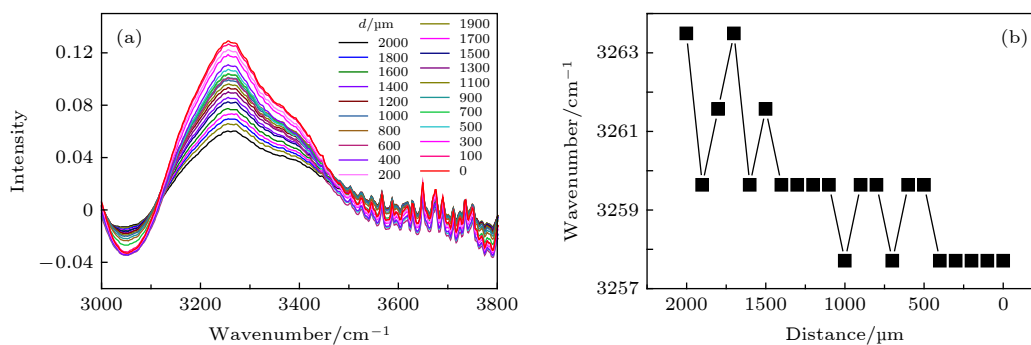


图4 饱和乙醇蒸气在近壁面冷凝的红外光谱 (a) 距壁面不同距离的气相的红外光谱, 各谱线自下而上依次为 $d = 2000—0 \mu\text{m}$; (b) 各距离处的 ATR-FTIR 光谱的频率

Fig. 4. Infrared spectra of saturated vapor of ethanol condensing near the cooled surface: (a) The absorption spectra at each distance, $d = 2000—0 \mu\text{m}$ from bottom to top; (b) the frequency of maximum intensity in bonded OH stretching region of each ATR-FTIR spectrum of Fig. 4(a).

的红外吸收频率逐渐向低频移动. 表明了乙醇蒸气在过冷壁面附近先经由团聚阶段形成团簇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$, 进而冷凝成宏观液滴. 相对于水分子团簇 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 特征峰的红外吸收频率范围 $3400—3265 \text{ cm}^{-1}$, 乙醇分子团簇 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ 羟基伸缩振动频率为 $3264—3257 \text{ cm}^{-1}$, 频率变化幅度明显小于水分子团簇. 可能的解释是, 虽然乙醇分子上的乙基 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 会通过超共轭效应向氧原子 O 上提供电子, 导致该 O 上更富电子, 这时的 O 更易结合另一个分子上的 H 形成氢键. 但是由于乙醇分子上有乙基 $-\text{C}_2\text{H}_5$, 乙醇分子在彼此作用形成团簇时的空间位阻较大. 而水分子通过氢键相互作用结合更多的水分子单体形成团簇, 并且内部三维氢键网络也更复杂.

然后, 我们分别测试了在离过冷壁面 $d = 2.5 \text{ mm}$ 处水分子和乙醇分子在不同过冷度下的红外光谱, 发现过冷度的变化会引起水分子团簇的红外吸收频率的变化, 而乙醇蒸气的红外吸收频率随过冷度却没有明显变化. 这说明乙醇蒸气分子发生团聚的区域厚度相对于水分子团聚厚度较小. 在冷壁面附近, 团簇体的存在状态依赖于周围气体分子间的能量传递状态^[3], 越靠近壁面, 团簇体尺寸越大, 而团聚区域的厚度也依赖于分子系统的热条件和期间的能量传递过程. 在离壁面较远的时候, 壁面的冷量几乎传递不到此处的分子中, 因此该处所形成的团簇较少, 且团簇状态不稳定极易分解. 另一方面, 乙醇分子上乙基的空间位阻使其较难形成团簇; 与水分子形成四面体网络的独特能力相比, 乙醇分子只能通过一个近似线性的氢键相互作用, 配位数通常为 2. 而水分子除了 OH 以外只有一个 H, 通过

氢键相对容易形成团簇, 配位数通常是 3 或 4. 因此水分子团簇沿着壁面分布范围更广, 可能导致乙醇的传热边界层厚度小于水的传热边界层厚度.

4 结论

本文利用 ATR-FTIR 方法, 跟踪测量了饱和湿蒸气在过冷铜表面上的露点凝结过程, 分析了凝结过程蒸气分子在过冷壁面附近的团簇分布和演化规律. 红外光谱的结果表明在离壁面 $2000 \mu\text{m}$ 范围内, 气相中的蒸气分子首先形成团簇分布, 且在靠近壁面的过程中, 团簇包含的水分子逐渐增多, 尺寸 n 大约在几十到几百的范围. 沉积在壁面之前的团簇尺寸最大约包含 500 个水分子 (其直径约为几纳米), 它是气相分子凝结的主要形式, 也是壁面上的液滴生长的主要单元. 乙醇分子在气相中也存在团聚行为, 进一步证实了饱和蒸气在近壁面凝结过程分子团聚模型的合理性, 即近壁面蒸气分子经由团聚阶段进而冷凝成宏观液滴; 且乙醇蒸气沿着壁面冷凝的传热边界层厚度小于水蒸气的传热边界层厚度. 研究表明, 对于含大量不凝气的蒸气壁面凝结相关的过程, 其距壁面 2 mm 内的过渡边界层将是需要重点考虑的强化手段影响区域, 而对乙醇蒸气来说这个作用范围将更小.

参考文献

- [1] Jakob M 1936 *Mech. Eng.* **58** 729
- [2] Tammann G, Boehme W 1935 *Ann. Phys.* **414** 77
- [3] Hashimoto H, Kotake S 1995 *Therm. Sci. Eng.* **3** 37
- [4] Song T Y, Lan Z, Ma X H, Bai T 2009 *Int. J. Therm. Sci.* **48** 2228

- [5] Ma X H, Song T Y, Lan Z, Bai T 2010 *Int. J. Therm. Sci.* **49** 1517
- [6] Lan Z, Wang A L, Ma X H, Peng B L, Song T Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6014 (in Chinese) [兰忠, 王爱丽, 马学虎, 彭本利, 宋天一 2010 物理学报 **59** 6014]
- [7] Xu W, Lan Z, Peng B L, Wen R F, Ma X H 2014 *J. Eng. Thermophys.* **35** 774 (in Chinese) [徐威, 兰忠, 彭本利, 温荣福, 马学虎 2014 工程热物理学报 **35** 774]
- [8] Xu W, Lan Z, Peng B L, Wen R F, Ma X H 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 054701
- [9] Lan Z, Xu W, Zhu X, Ma X H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 120508 (in Chinese) [兰忠, 徐威, 朱霞, 马学虎 2011 物理学报 **60** 120508]
- [10] Lan Z, Wang D, Cao K J, Xue Q, Ma X H 2017 *Sci. Rep.* **7** 987
- [11] Vernon M F, Krajnovich D J, Kwok H S, Lisy J M, Shen Y R, Lee Y T 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 47
- [12] Buck U, Huisken F 2001 *Chem. Rev.* **101** 205
- [13] Buck U 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 5190
- [14] Buck U, Ettischer I, Melzer M, Buch V, Sadlej J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2578
- [15] Mizuse K, Hamashima T, Fujii A 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 12134
- [16] Hamashima T, Mizuse K, Fujii A 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 620
- [17] Zurheide F, Dierking C W, Pradzynski C C, Forck R M, Flüggen F, Buck U, Zeuch T 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 2709
- [18] Fujii A, Mizuse K 2013 *Int. Rev. Phys. Chem.* **32** 266
- [19] Pradzynski C C, Forck R M, Zeuch T, Slavíček P, Buck U 2012 *Science* **337** 1529
- [20] Buck U, Pradzynski C C, Zeuch T, Dieterich J M, Hartke B 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 6859
- [21] Buch V, Sigurd B, Paul Devlin J, Buck U, Kazimirski J K 2004 *Int. Rev. Phys. Chem.* **23** 375
- [22] Forck R M, Pradzynski C C, Wolff S, Ončák M, Slavíček P, Zeuch T 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3004
- [23] Hu Y J, Fu H B, Bernstein E R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 154305
- [24] Shi Y J, Consta S, Das A K, Mallik B, Lacey D, Lipson R H 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6990
- [25] Fahrenfort J 1961 *Spectrochim. Acta* **17** 698
- [26] Harrick N J 1967 *Internal Reflection Spectroscopy* (New York: John Wiley & Sons) pp301–320
- [27] Lenz A, Ojamäe L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 13388

In-situ infrared observation of molecular clustering near cooled surface*

Chen Fang-Ying Lan Zhong[†] Qiang Wei-Li Lian Shi-Jun Ma Xue-Hu*(Institute of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)*

(Received 20 March 2019; revised manuscript received 14 July 2019)

Abstract

For the saturated vapor condensation on the cooled surface, the evolution mechanism of vapor molecular in the transition zone between the bulk phase and the cooled surface is not clear yet. The molecular clustering model considers that the vapor molecules first form clusters in the gas phase before condensing on the cooled surface. However, it is difficult to observe the dynamic evolution of nanoparticles in the near-wall boundary layer, hence, the experimental verification about this model is not sufficient now. Based on the hydrogen bonded network formed inside the cluster, in this paper, the attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy is introduced to follow and detect the dynamic behavior of vapor molecules in the near-wall thin layer during the condensation process. The infrared spectra of the gas phase at different positions from the cooled surface during the condensation process are obtained. The experimental results directly verify the distribution of clusters in the near-wall region, indicating that clusters are the main units of vapor condensation and droplet growth. Moreover, the average cluster size n increases gradually along the direction near the cooled surface. Based on the hydrogen bond characteristics of clusters, the ethanol molecular clustering near the surface is also observed, which further verifies the rationality of this model. In addition, it's found that the distribution region along the cooled surface of ethanol clusters during the process of condensation is smaller than that of water clusters under the same condition. This may indirectly indicate that the heat transfer boundary layer of ethanol vapor condensation is thinner than that of water vapor condensation, resulting in its weaker performance of heat transfer. This method, where we use the microstructures manufactured on the surface to regulate the distribution of clusters in the near-wall region, will provide a new insight into enhancing the process of steam condensation with non-condensable gas or efficient water capture from air.

Keywords: molecular clustering, attenuated total reflection infrared spectroscopy, condensation on cooled surface

PACS: 05.70.Fh, 07.57.Ty, 36.40.Ei

DOI: [10.7498/aps.68.20190397](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190397)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51476018).

[†] Corresponding author. E-mail: lanzhong@dlut.edu.cn