

СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 4, 2021

К юбилею академика О.Ф. Петрова 483

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЫ

- О высокочастотном распределении энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме
В. Б. Бобров 485
- Численное моделирование взаимодействия мишени магнитно-инерциального термоядерного синтеза с плазменным и лазерным драйверами
В. В. Кузенов, С. В. Рыжков 492
- Эмиссия электронов из металлической иглы при облучении фемтосекундным лазером ИК-диапазона на длине волны 1240 нм
А. В. Овчинников, О. В. Чефонов, М. Б. Агранат, А. Н. Степанов 502

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

- Расчет бинодали висмута на основе законов подобия для линии единичного фактора сжимаемости
Е. М. Апфельбаум 507
- Модель коэффициента Грюнайзена для широкого диапазона плотностей на примере меди
Р. К. Бельхеева 514
- Полуэмпирический метод описания сечения упругого рассеяния электронов низких энергий на атоме
А. П. Яловец 520

ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ ГАЗОДИНАМИКА

- Анализ механизмов влияния макро-, микро- и наночастиц на энергию турбулентности несущего газа
А. Ю. Вараксин 527
- Акустические волны в жидкости с газовыми включениями, имеющими жидкую прослойку и вязкоупругую оболочку
Д. А. Губайдуллин, Ю. В. Федоров 533
- Эффективность детонационного горения паров керосина в соплах различной конфигурации
Ю. В. Туник, Г. Я. Герасимов, В. Ю. Левашов, М. С. Ассад 541
- Исследование плазменного воздействия на эффективность горения газообразного метана в сверхзвуковом потоке
К. Ю. Арефьев, В. Ю. Александров, А. В. Рудинский, К. В. Федотова, А. И. Крикунова, В. А. Панов 548
- Моделирование эмиссии оксидов азота и углерода при турбулентном горении частично перемешанной метановоздушной смеси
В. Е. Козлов, Н. С. Титова 557
- Моделирование тепломассопереноса при периодическом напылении высокотемпературного теплозащитного покрытия
В. Ф. Формалев, Р. А. Дегтяренко, Б. А. Гарибян, С. А. Колесник 566

Естественная термогравитационная конвекция в подогреваемой снизу частично перегородженной квадратной области	
<i>И. А. Ермолаев</i>	571
Исследование RANS/ILES-методом особенностей течения в пространственном воздухозаборнике сверхзвукового самолета бизнес-класса в дроссельных режимах	
<i>Д. А. Любимов, И. В. Кукшинова, В. А. Виноградов</i>	576
Идентификация траектории подвижного точечного источника при нагреве одномерного стержня	
<i>Х. М. Гамзаев</i>	584
Проблемы глобальной энергетики атмосферы	
<i>Б. М. Смирнов</i>	589

ОБЗОР

Получение наноразмерных материалов в плазменных разрядах и ультразвуковой кавитации	
<i>Н. А. Булычев</i>	600

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Электрические разряды переменного тока в газожидкостной среде раствора хлорида натрия при атмосферном давлении	
<i>Р. И. Валиев, А. А. Хафизов, Л. Н. Багаутдинова, Ф. М. Гайсин, Р. Ш. Басыров, Аз. Ф. Гайсин, Ал. Ф. Гайсин</i>	634
Смачивание вольфрама и рения жидким оловом и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры	
<i>М. П. Дохов, Э. Х. Шериева, А. Х. Ципинова</i>	638

К ЮБИЛЕЮ АКАДЕМИКА О.Ф. ПЕТРОВА

DOI: 10.31857/S0040364421040244



2 августа отмечает свой 60-летний юбилей Олег Федорович Петров – российский ученый, физик, директор Объединенного института высоких температур РАН, главный редактор журнала “Теплофизика высоких температур”.

Олег Федорович Петров родился в 1961 г. в г. Евпатории. В 1985 г. он с отличием окончил Московский физико-технический институт, в 1988 защитил кандидатскую диссертацию и тогда же начал работать в Институте высоких температур (ИВТ) Академии наук СССР. В 2000 г. О.Ф. Петров защитил докторскую диссертацию, а в 2006 ему было присвоено ученое звание профессора. Спустя два года Олег Федорович был избран член-корреспондентом РАН, а в 2016 г. – академиком РАН по отделению энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН по специальности “Энергетика”.

В 2010 г. Олег Федорович стал лауреатом премии Правительства Российской Федерации в области образования.

В 2018 г. Петров возглавил Объединенный институт высоких температур РАН.

Ключевая область научных интересов Олега Федоровича – физика коллоидной плазмы и ее диагностика. На счету ученого более 400 научных работ, которые были опубликованы в ведущих

российских и зарубежных журналах, а также семь монографий, два авторских свидетельства и два патента на изобретения.

Олег Федорович Петров является научным руководителем космических экспериментов “КУК”, “Пыль-УФ”, “Кулон-Магнит” и “Кулон-Плазма”, а также принимает активное участие в международной программе “Плазменный кристалл” по изучению пылевой плазмы в условиях микрогравитации. В ходе реализации данной программы был выполнен комплекс экспериментальных исследований сильнонеидеальной пылевой плазмы, инициированной солнечным ультрафиолетовым излучением, тлеющим разрядом постоянного тока и высокочастотным разрядом, в условиях микрогравитации как на орбитальном комплексе “Мир”, так и на Международной космической станции (МКС).

Научные работы Олега Федоровича были неоднократно представлены в приглашенных докладах на международных и российских конференциях. Сегодня О.Ф. Петров является научным руководителем ряда масштабных проектов. Он входит в состав Ученого совета Объединенного института высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Ученого совета Московского физико-технического института (МФТИ), Специализированного совета ОИВТ РАН по защите кандидатских и докторских диссертаций. Также он является членом оргкомитета ряда международных конференций, в том числе по физике неидеальной плазмы.

О.Ф. Петровым был предложен и создан комплекс оригинальных методов диагностики термической плазмы с макрочастицами, экспериментально изучены ее оптические и динамические характеристики, электропроводность и зарядовый состав, процессы переноса излучения. Области практического применения весьма широки: например, это конструирование и разработка устройств плазменного зажигания пылеугольных горелок, контроль качественного и количественного состава макрочастиц в энергетических установках, в том числе в установках управляемого термоядерного синтеза.

Под руководством и с участием Олега Федоровича был выполнен цикл приоритетных экспериментальных исследований структурных и динамических свойств плазменно-кристаллических структур (плазменно-пылевых кристаллов и жид-

костей) как в лабораторных условиях, так и в условиях микрогравитации, в широком диапазоне температур и давлений: в термической плазме при атмосферном давлении, в плазме тлеющего разряда постоянного тока и высокочастотного разряда низкого давления при комнатных и криогенных температурах, в плазме, индуцированной ультрафиолетовым излучением, в пылевой плазме при воздействии электронного пучка.

О.Ф. Петров поддерживает и постоянно развивает сотрудничество между Объединенным институтом высоких температур и МФТИ, где в настоящее время руководит лабораторией физики активных сред и систем, кафедрой физики высоких плотностей энергии и занимается как организацией учебного процесса, так и непосредственно преподаванием. Олег Федорович читает студентам курсы лекций “Физические основы диагностики низкотемпературной плазмы” и “Методы диагностики пылевой плазмы”. На данный момент под научным руководством О.Ф. Петрова были успешно защищены 12 кандидатских диссертаций; кроме того, он стал научным консультантом двух докторских диссертаций.

Олег Федорович Петров – увлеченный путешественник. За плечами у него множество походов, включая восхождения на вулканы Камчатки и экспедиции в дождевые леса Борнео в Юго-Восточной Азии. Кроме того, ученый увлекается дайвингом и подводной съемкой.

В 2021 г. Олег Федорович награжден медалью ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени “За большой вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу”.

В 2019 г. академик Петров начал работу в журнале “Теплофизика высоких температур” в качестве члена редколлегии. В 2021 г. О.Ф. Петров избран главным редактором журнала. Несмотря на большую занятость, Олег Федорович находит время для участия в заседаниях редколлегии, внимательной работы с проблемами журнала и их наиболее оперативного разрешения, поиска возможностей и способов развития журнала и воплощения их в жизнь.

Пожелаем Олегу Федоровичу дальнейших успехов и новых достижений в его многогранной деятельности!

УДК 533.9, 537.872

О ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ РАВНОВЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИДЕАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАЗМЕ

© 2021 г. В. Б. Бобров

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: vic5907@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 24.01.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Показано, что степенной характер убывания по частоте в высокочастотной асимптотике спектрального распределения энергии равновесного излучения в электронной плазме имеет место при произвольном отрицательном значении химического потенциала электронов в рамках приближения идеального газа для поперечной диэлектрической проницаемости.

DOI: 10.31857/S0040364421040050

ВВЕДЕНИЕ

Как известно [1], спектральное распределение Планка для энергии равновесного излучения соответствует идеализированной модели абсолютно черного тела, представляющего собой полость, заполненную излучением и ограниченную поглощающим веществом. При этом предполагается, что излучение находится в термодинамическом равновесии с веществом, хотя эффекты взаимодействия фотонов с ограничивающим веществом не рассматриваются [1]. Основное внимание при практической реализации распределения Планка связано с рассмотрением макроскопического тела, находящегося в тепловом равновесии с окружающим его “черным” излучением [2]. В решении этой задачи, имеющей непосредственное отношение к закону Кирхгофа, достигнуты большие успехи (см. подробнее [3, 4] и цитируемую там литературу).

Однако в последнее время уделяется большое внимание вопросу о спектральном распределении энергии излучения в самом веществе, находящемся в состоянии термодинамического равновесия с собственным излучением (см. [5–17] и списки литературы в них). Решение данной теоретической проблемы имеет существенное значение для интерпретации и обработки экспериментальных данных (см., например, [18–21]). В частности, на примере идеальной плазмы в пределе слабого и сильного вырождения было установлено, что спектральное распределение энергии равновесного излучения в веществе принципиально отличается от распределения Планка как в области предельно малых, так и предельно больших частот (см. [12–17] и ссылки в них).

В настоящей работе на основе полученных ранее результатов показано, что высокочастотная асимптотика спектрального распределения энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме характеризуется степенным характером убывания при произвольном отрицательном значении химического потенциала электронов.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ АСИМПТОТИКА СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ РАВНОВЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ

Последовательное решение вопроса о вычислении спектрального распределения энергии равновесного излучения в веществе дано в [11] на основе рассмотрения равновесной системы нерелятивистских заряженных частиц и фотонов, для которой по аналогии с описанием идеального газа фотонов средняя энергия равновесного излучения в веществе может быть представлена в виде

$$E_{ph} = V \sum_{\lambda} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar \omega_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}, \lambda) = V \int_0^{\infty} d\omega \varepsilon_{\omega}(T, \{\gamma_a\}), \quad (1)$$

где $f(\mathbf{k}, \lambda) \equiv \langle \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^+ \hat{c}_{\mathbf{k},\lambda} \rangle$ – точная равновесная функция распределения фотонов по импульсам; $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$, c – скорость света в вакууме; $\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}^+$ и $\hat{c}_{\mathbf{k},\lambda}$ – соответственно операторы рождения и уничтожения для фотонов с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и поляризацией $\lambda = 1, 2$. Угловые скобки обозначают средние с большим каноническим распределением Гиббса, которое характеризуется объемом V , занимаемым рассматриваемой системой, а также температурой T для фотонов и для заряженных частиц. Кроме того, спектральное распределение энергии

излучения в веществе $\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\})$ зависит не только от частоты и температуры, как это имеет место в формуле Планка для идеального газа фотонов, но и от характеристик вещества, а именно набора химических потенциалов заряженных частиц $\{\gamma_a\}$.

При этом для спектрального распределения энергии равновесного излучения в веществе $\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\})$ справедливо соотношение

$$\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\}) = \epsilon_\omega^{(0)}(T) + \Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\}), \quad (2)$$

где величина $\epsilon_\omega^{(0)}(T)$ задается формулой Планка

$$\epsilon_\omega^{(0)}(T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/T) - 1}, \quad (3)$$

а функция $\Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\})$ равенством

$$\Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\}) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{T}\right) \times \left(\frac{c^5}{\pi\omega} \int_0^\infty dk k^4 \frac{\operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)}{|\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)\omega^2 - c^2 k^2|^2} - \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

В результате отличие спектрального распределения энергии излучения в веществе от формулы Планка (3) полностью определяется поперечной диэлектрической проницаемостью (ДП) $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ рассматриваемой системы. Необходимо отметить, что соотношение (4) справедливо только для однородной и изотропной системы, линейные электромагнитные свойства которой однозначно определяются продольной $\epsilon^l(k, \omega)$ и поперечной $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ ДП [22].

Как следует из (4), принципиальное значение имеет учет не только частотной, но и пространственной дисперсии в поперечной ДП $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$, особенно в области больших волновых векторов k . Для обеспечения сходимости интеграла в (4) при фиксированной частоте ω должно выполняться условие

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega) = 0. \quad (5)$$

Это означает, что при вычислении функции $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ необходимо последовательно учитывать квантовые эффекты. Действительно при рассмотрении квантовой идеальной (бесстолкновительной) плазмы в области больших k $\operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega) \sim \exp(-\hbar^2 k^2 / 8Tm_a)$, где m_a – масса заряженных частиц сорта a , входящих в состав плазмы (см. подробнее [23, 24]). Обратим внимание, что требование (5) для $\operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ должно выполняться и

при вычислении потерь энергии пробной заряженной частицы, проходящей через плазму (см., например, [22, 25, 26]). Таким образом, можно рассматривать условие (5) как общее свойство функции $\operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$.

Вычисление поперечной ДП $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ системы заряженных частиц и собственного излучения является весьма сложной задачей, что в еще большей степени относится к вычислению интеграла в (4). Однако при рассмотрении высокочастотного предела ($\omega \rightarrow \infty$) соотношение (4) можно существенно упростить. Как показано в [12, 17], асимптотическое поведение величины $\Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\})$ при $\omega \rightarrow \infty$ определяется соотношением

$$\Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\}) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{\hbar c^2}{\pi^3 \omega^2} \left(\int_0^\infty dk k^4 \operatorname{Im}\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega) \right) \Big|_{\omega \rightarrow \infty}. \quad (6)$$

Таким образом, появляется возможность решить вопрос о степени влияния вещества на асимптотическое поведение спектрального распределения энергии равновесного излучения в области высоких частот ($\omega \rightarrow \infty$).

Дело в том, что спектральное распределение “черного” излучения, согласно (3), характеризуется экспоненциальным убыванием в пределе $\omega \rightarrow \infty$. В то же время величина $\Delta\epsilon_\omega(T, \{\gamma_a\})$ для идеальной плазмы в пределе слабого вырождения убывает в пределе $\omega \rightarrow \infty$ по степенному закону [12, 17]. Другими словами, в пределе $\omega \rightarrow \infty$ спектральное распределение энергии равновесного излучения в веществе принципиально отличается от формулы Планка.

ПОПЕРЕЧНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ИДЕАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАЗМЫ

В силу того что до настоящего времени теоретическому исследованию поперечной ДП $\epsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ не уделяется достаточного внимания, в данной работе проводится анализ соотношения (6) для идеальной электронной плазмы, находящейся в компенсирующем фоне положительного заряда для обеспечения условия квазинейтральности.

При использовании такой модели предполагается, что постоянная тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c \cong 1/137$, которая характеризует силу взаимодействия между электрическими зарядами и фотонами, является малым параметром. Это обстоятельство является основой для использования в квантовой статистической электродинамике теории возмущений (диаграммной техники), связанной с представлением средних значений физиче-

ских величин в виде рядов по степеням α [27]. В частности, вывод соотношений (2)–(4) для спектральной плотности равновесного излучения в веществе основан на результатах диаграммной техники теории возмущений для фотонной функции Грина [11]. Далее ограничимся рассмотрением “нулевого” приближения по параметру α . Другими словами, будем рассматривать функцию $\varepsilon^{\text{tr}}(k, \omega)$ для системы заряженных частиц, пренебрегая их взаимодействием с фотонами.

Кроме того, предполагается, что рассматриваемая плазменная система удовлетворяет условиям

$$m_e e^4 / \hbar^2 \ll T \ll m_e c^2, \quad e^2 / \langle r_e k_e \rangle \ll 1, \quad (7)$$

где $\langle r_e \rangle = (4\pi n_e / 3)^{-1/3}$ – среднее расстояние между электронами, $\langle k_e \rangle$ – средняя кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон [12]. В этом случае можно пренебречь кулоновским взаимодействием заряженных частиц, что и отвечает рассмотрению поперечной ДП идеальной электронной плазмы (индекс 0) (см. подробнее [23, 28]):

$$\varepsilon_0^{\text{tr}}(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_e^2}{\omega^2} - \frac{4\pi}{\omega^2} (\Phi_0^{(dd)}(k, \omega) + \Phi_0^{(pp)}(k, \omega)), \quad (8)$$

$$\Phi_0^{(dd)}(k, \omega) = (2s_e + 1) \frac{e^2 \hbar^2}{2m_e^2} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \left(p^2 - \frac{(\mathbf{p} \cdot \mathbf{k})^2}{k^2} \right) \times \frac{f_e(\mathbf{p} - \mathbf{k}/2) - f_e(\mathbf{p} + \mathbf{k}/2)}{\hbar\omega + \varepsilon_e(\mathbf{p} - \mathbf{k}/2) - \varepsilon_e(\mathbf{p} + \mathbf{k}/2) + i0}, \quad (9)$$

$$\Phi_0^{(pp)}(k, \omega) = \frac{(2s_e + 1)s_e(s_e + 1)}{3} \left(\frac{\mu_e c}{s_e} \right)^2 k^2 \times \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \frac{f_e(\mathbf{p} - \mathbf{k}/2) - f_e(\mathbf{p} + \mathbf{k}/2)}{\hbar\omega + \varepsilon_e(\mathbf{p} - \mathbf{k}/2) - \varepsilon_e(\mathbf{p} + \mathbf{k}/2) + i0}. \quad (10)$$

Здесь $\omega_e = (4\pi e^2 n_e / m_e)^{1/2}$ – плазменная частота для электронов с зарядом e , массой m_e , спином s_e , собственным магнитным моментом μ_e и средней плотностью числа частиц n_e ; $\varepsilon_e(p) = \hbar^2 p^2 / 2m_e$ – энергия электрона; $f_e(p)$ – функция распределения по импульсам $\hbar\mathbf{p}$ для электронов, которая находится распределением Ферми–Дирака

$$f_e(p) = \{ \exp((\varepsilon_e(p) - \gamma_e) / T) + 1 \}^{-1}. \quad (11)$$

Величина химического потенциала электронов γ_e при заданной температуре T определяется концентрацией электронов n_e из условия

$$n_e = (2s_e + 1) \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} f_e(p). \quad (12)$$

При этом, согласно (8)–(12), явные аналитические выражения для поперечной ДП идеальной электронной плазмы могут быть получены в двух предельных случаях: слабого ($n_e \Lambda_e^3 \ll 1$) и сильного ($n_e \Lambda_e^3 \gg 1$) вырождения электронов, где $\Lambda_e = (2\pi \hbar^2 / m_e T)^{1/2}$ – тепловая длина волны де Бройля для электронов [28–30].

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ АСИМПТОТИКА ДЛЯ ЭНЕРГИИ РАВНОВЕСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИДЕАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛАЗМЕ

Однако, как будет показано далее, имеется возможность определения высокочастотной асимптотики для спектрального распределения энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме при произвольном отрицательном значении химического потенциала электронов.

Для этого с учетом (8) представим величину $\Delta\varepsilon_\omega(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty}$ (6), определяющую отличие распределения энергии равновесного излучения от распределения Планка $\varepsilon_\omega^{(0)}(T)$ (3) в высокочастотном пределе $\omega \rightarrow \infty$, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_\omega(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} &= \Delta\varepsilon_\omega^{(dd)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} + \\ &+ \Delta\varepsilon_\omega^{(pp)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty}, \\ \Delta\varepsilon_\omega^{(dd)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} &\rightarrow \\ &\rightarrow -\frac{4\hbar c^2}{\pi^2 \omega^4} \left(\int_0^\infty dk k^4 \text{Im} \Phi_0^{(dd)}(k, \omega) \right) \Big|_{\omega \rightarrow \infty}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_\omega^{(pp)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} &\rightarrow \\ &\rightarrow -\frac{4\hbar c^2}{\pi^2 \omega^4} \left(\int_0^\infty dk k^4 \text{Im} \Phi_0^{(pp)}(k, \omega) \right) \Big|_{\omega \rightarrow \infty}. \end{aligned} \quad (14)$$

Учитывая значения спина ($s_e = 1/2$) и магнитного момента ($\mu_e = e\hbar / (2mc)$) для электронов, из соотношений (9), (10) следуют такие выражения для функций $\text{Im} \Phi_0^{(dd)}(k, \omega)$ и $\text{Im} \Phi_0^{(pp)}(k, \omega)$:

$$\text{Im}\Phi_0^{(dd)}(k, \omega) = \frac{e^2}{4\pi m_e k} \int_{k\Delta^{(+)}(k, \omega)}^{\infty} dp p f_e(p) \times \left[p^2 - k^2 \left(\Delta^{(+)}(k, \omega) \right)^2 \right] - \frac{e^2}{4\pi m_e k} \int_{k|\Delta^{(-)}(k, \omega)|}^{\infty} dp p f_e(p) \left[p^2 - k^2 \left(\Delta^{(-)}(k, \omega) \right)^2 \right], \quad (15)$$

$$\text{Im}\Phi_0^{(pp)}(k, \omega) = -\frac{e^2 k}{8\pi m_e} \int_{k|\Delta^{(-)}(k, \omega)|}^{k\Delta^{(+)}(k, \omega)} dp p f_e(p), \quad (16)$$

$$\Delta^{(\pm)}(k, \omega) = \frac{m_e \omega}{\hbar k^2} \pm \frac{1}{2}.$$

Подставляя (15), (16) в (13), (14), получаем

$$\Delta \varepsilon_{\omega}^{(dd)}(T, \gamma_e) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{2c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_{\omega}^3} \times \left\{ F_4(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} + F_5(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \right\} + \frac{c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_{\omega}^4} \left\{ 4F_1(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} - \beta_{\omega}^2 F_2(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} - F_3(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \right\}, \quad (17)$$

$$\Delta \varepsilon_{\omega}^{(pp)}(T, \gamma_e) \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{2c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_{\omega}^4} F_3(\beta_{\omega}, \gamma_e/T) \Big|_{\omega \rightarrow \infty}, \quad (18)$$

где $\beta_{\omega} = \hbar\omega/T$, а набор числовых функций $F_{\alpha}(\beta, \gamma)$ ($\alpha = 1, \dots, 5$) определяется следующими равенствами:

$$F_1(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y \int_{y\Delta_y^{(-)}(\beta)}^{y\Delta_y^{(+)}(\beta)} \frac{dxx}{\exp(x - \gamma) + 1},$$

$$F_2(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy \ln \left(\frac{1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(-)}(\beta))}{1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(+)}(\beta))} \right),$$

$$F_3(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y^2 \ln \left(\frac{1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(-)}(\beta))}{1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(+)}(\beta))} \right),$$

$$F_4(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y \ln \left(1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(-)}(\beta)) \right),$$

$$F_5(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y \ln \left(1 + \exp(\gamma - y\Delta_y^{(+)}(\beta)) \right).$$

Здесь и далее

$$\Delta_y^{(\pm)}(\beta) = (\beta/y \pm 1)^2/4.$$

Таким образом, задача сводится к установлению асимптотического поведения набора числовых функций $F_{\alpha}(\beta_{\omega}, \gamma_e/T)$ ($\alpha = 1, \dots, 5$) в области высоких частот ($\beta_{\omega} \rightarrow \infty$).

Далее рассмотрим идеальную электронную плазму, для которой химический потенциал γ_e является отрицательной величиной ($\gamma_e < 0$). В этом случае для функций $F_{\alpha}(\beta, \gamma)$ можно использовать представление в виде функциональных рядов:

$$F_1(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \exp((n+1)\gamma) \times \int_{y\Delta_y^{(-)}(\beta)}^{y\Delta_y^{(+)}(\beta)} dx x \exp(-(n+1)x) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp((n+1)\alpha)}{(n+1)} \times \int_0^{\infty} dy y \exp\left(- (n+1) \left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4} \right) \right) \left\{ \left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4} + \frac{1}{n+1} \right) \sinh\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) - \frac{\beta}{2} \cosh\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) \right\} = \beta^3 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\exp((n+1)\gamma)}{(n+1)} \left\{ K_1\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) + K_3\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) + \frac{4}{(n+1)\beta} K_2\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) \right\} \times \sinh\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) - K_2\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) \cosh\left(\frac{(n+1)\beta}{2}\right) \Big\}, \quad (19)$$

$$F_2(\beta, \gamma) = 2 \int_0^{\infty} dy \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \times \frac{\exp(n\gamma)}{n} \exp\left(-n \left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4} \right) \right) \times \sinh\left(\frac{n\beta}{2}\right) = 4\beta \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n} \times K_1\left(\frac{n\beta}{2}\right) \sinh\left(\frac{n\beta}{2}\right), \quad (20)$$

$$F_3(\beta, \gamma) = 2 \int_0^{\infty} dy y^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n} \times \exp\left(-n \left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4} \right) \right) \sinh\left(\frac{n\beta}{2}\right) = 4\beta^3 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \times \frac{\exp(n\gamma)}{n} K_3\left(\frac{n\beta}{2}\right) \sinh\left(\frac{n\beta}{2}\right), \quad (21)$$

$$F_4(\beta, \gamma) = \int_0^{\infty} dy y \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n} \times \exp\left(-n \left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4} \right) \right) \exp\left(\frac{n\beta}{2}\right) = 2\beta^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \times \frac{\exp(n\gamma)}{n} K_2\left(\frac{n\beta}{2}\right) \exp\left(\frac{n\beta}{2}\right), \quad (22)$$

$$F_5(\beta, \gamma) = \int_0^\infty dy y \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n} \times \exp\left(-n\left(\frac{\beta^2}{4y} + \frac{y}{4}\right)\right) \exp\left(-\frac{n\beta}{2}\right) = \quad (23)$$

$$= 2\beta^2 \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n} K_2\left(\frac{n\beta}{2}\right) \exp\left(-\frac{n\beta}{2}\right).$$

В соотношениях (19)–(23) учтено, что

$$\int_0^\infty dx x^{\nu-1} \exp\left(-\frac{\alpha}{x} - \tau x\right) = 2\left(\frac{\alpha}{\tau}\right)^{\nu/2} K_\nu(2\sqrt{\alpha\tau}), \quad (24)$$

где $K_\nu(x)$ – модифицированная функция Бесселя второго рода или функция Макдональда, которая удовлетворяет следующему асимптотическому соотношению [31]:

$$K_\nu(x)|_{x \rightarrow \infty} = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} \exp(-x). \quad (25)$$

Подставляя (24), (25) в (19)–(23), находим с точностью до экспоненциально малых членов $\exp(-n\beta_\omega)$:

$$F_1(\beta_\omega, \gamma_e/T)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow \sqrt{\pi}\beta_\omega^{5/2} A_1(\gamma_e/T) + 4\sqrt{\pi}\beta_\omega^{3/2} A_2(\gamma_e/T),$$

$$F_2(\beta_\omega, \gamma_e/T)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 4\sqrt{\pi}\beta_\omega^{1/2} A_3(\gamma_e/T), \quad (26)$$

$$F_3(\beta_\omega, \gamma_e/T)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 4\sqrt{\pi}\beta_\omega^{5/2} A_3(\gamma_e/T),$$

$$F_4(\beta_\omega, \gamma_e/T)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 2\sqrt{\pi}\beta_\omega^{3/2} A_3(\gamma_e/T),$$

где функции $A_\alpha(\gamma)$ ($\alpha = 1, 2, 3$) равны

$$A_1(\gamma) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n^{5/2}},$$

$$A_2(\gamma) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n^{7/2}}, \quad (27)$$

$$A_3(\gamma) = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma)}{n^{3/2}}.$$

При этом

$$F_5(\beta_\omega, \gamma_e/T)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 2\sqrt{\pi}\beta_\omega^{3/2} \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{\exp(n\gamma_e/T)}{n^{3/2}} \exp(-n\beta_\omega). \quad (28)$$

Таким образом, с учетом (17), (18), (26)–(28) асимптотическое поведение “диамагнитного” $\Delta\varepsilon_\omega^{(dd)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty}$ и “парамагнитного” $\Delta\varepsilon_\omega^{(pp)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty}$ вкладов в высокочастотное спектральное распределение энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме имеет вид

$$\Delta\varepsilon_\omega^{(dd)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 4\sqrt{\pi} \frac{c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_\omega^{3/2}} \times \{A_1(\gamma_e/T) - A_3(\gamma_e/T)\} + \quad (29)$$

$$+ 16\sqrt{\pi} \frac{c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_\omega^{5/2}} A_2(\gamma_e/T),$$

$$\Delta\varepsilon_\omega^{(pp)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 8\sqrt{\pi} \frac{c^2 e^2 m_e^3}{\pi^3 \hbar^3 \beta_\omega^{3/2}} A_3(\gamma_e/T). \quad (30)$$

Соотношения (29), (30) в соответствующих приближениях эквивалентны результатам работ [12, 17] для равновесного излучения в идеальной квазиклассической плазме. Следует учитывать, что условие (12) в рамках проведенного рассмотрения ($\gamma_e < 0$) можно представить как

$$\Lambda_e^3 n_e(T, \gamma_e) = 2A_3(\gamma_e/T). \quad (31)$$

В результате, согласно (30), (31), обусловленный учетом собственного магнитного момента электронов “парамагнитный” вклад в высокочастотное спектральное распределение энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме пропорционален концентрации электронов $n_e(T, \gamma_e)$ и не зависит явно от температуры при произвольном отрицательном значении химического потенциала:

$$\Delta\varepsilon_\omega^{(pp)}(T, \gamma_e)|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{8\sqrt{2}e^2 n_e(T, \gamma_e)}{\pi c} \left(\frac{m_e c^2}{\hbar \omega}\right)^{3/2}. \quad (32)$$

Чтобы оценить область концентраций n_e и температур T , отвечающих отрицательным значениям химического потенциала ($\gamma_e < 0$) при выполнении условий (7), используется соотношение (31). Прежде всего, нужно учесть, что, согласно (11), (12), для модели идеальной электронной плазмы в компенсирующем фоне положительного заряда выполняется условие термодинамической устойчивости [1]: $(\partial n_e / \partial \gamma_e)_T > 0$.

Это условие означает, что средняя концентрация электронов является однозначной, монотонной возрастающей функцией химического потенциала γ_e при фиксированной температуре T . При этом функциональный ряд (27), определяющий функцию $A_3(\gamma)$, сходится на всем интервале отрицательных значений переменной γ : $-\infty < \gamma \leq 0$.

В частности, в области больших отрицательных значений химического потенциала ($\gamma_e < 0$, $|\gamma_e| \gg T$) при вычислении функции $A_3(\gamma_e/T)$ достаточно ограничиться учетом только первого члена ряда (27) по степеням $\exp(\gamma)$: $A_3(\gamma) \rightarrow \exp(\gamma)$. Следовательно, согласно (31):

$$\Lambda_e^3 n_e \cong 2 \exp(\gamma_e/T),$$

и получаем хорошо известный результат для идеальной квазиклассической электронной плазмы (см., например [1]):

$$\gamma_e \cong T \ln(\Lambda_e^3 n_e / 2),$$

который отвечает области значений параметра вырождения $\Lambda_e^3 n_e \ll 1$.

В свою очередь, в пределе $\gamma_e/T \rightarrow -0$ соотношение (31) принимает вид

$$\begin{aligned} \Lambda_e^3 n_e(T, \gamma_e \rightarrow -0) &= \\ &= 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^{3/2}} = 2(1 - 2^{-1/2}) \zeta(3/2), \end{aligned} \quad (33)$$

где $\zeta(z)$ – дзета-функция Римана, $z > 1$ [31]:

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} = \frac{1}{(1 - 2^{1-z})} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^z}. \quad (34)$$

Значения функции $\zeta(z)$ при различных значениях переменной z представлены, например, в [32]. Согласно (33), (34):

$$\Lambda_e^3 n_e(T, \gamma_e \rightarrow -0) \cong 1.530.$$

Таким образом, область отрицательных значений химического потенциала идеальной электронной плазмы соответствует следующим значениям параметра вырождения: $0 < \Lambda_e^3 n_e \leq 1.530$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно проведенному рассмотрению, высокочастотное спектральное распределение энергии равновесного излучения в идеальной электронной плазме полностью определяется наличием вещества и принципиально отличается от формулы Планка (3). Характер убывания распределения энергии равновесного излучения с ростом частоты носит степенной характер в идеальной электронной плазме при произвольном отрицательном значении химического потенциала. Несмотря на “медленность” убывания с ростом частоты средняя энергия равновесного излучения, приходящаяся на единицу объема, согласно (1), (29)–(32), является конечной величиной.

Дальнейшее развитие полученных выше результатов связано с построением самосогласованных приближений для поперечной ДП электронной плазмы при учете взаимодействия между электронами.

Автор выражает благодарность участникам семинара теоретического отдела им. Л.М. Бибермана ОИВТ РАН за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
2. Левин М.Л., Рытов С.М. Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. М.: Наука, 1967. 307 с.
3. Волокитин А.И., Перссон Б.Н.Дж. Радиационная передача тепла и бесконтактное трение между наноструктурами // УФН. 2007. Т. 177. № 9. С. 921.
4. Виноградов Е.А., Дорофеев И.А. Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел // УФН. 2009. Т. 179. № 5. С. 449.
5. Bobrov V.B. On the Relation between Magnetic Constant and the Photon Distribution Function in a Medium // J. Phys.: Cond. Matt. 1990. V. 2. № 31. P. 6695.
6. Opher M., Opher R. Was the Electromagnetic Spectrum a Blackbody Spectrum in the Early Universe? // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 14. P. 2628.
7. Medvedev M.V. Thermodynamics of Photons in Relativistic e^+e^- Plasmas // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 5. P. R4766.
8. Bannur V.M. Self-consistent Quasiparticle Model Results for Ultrarelativistic Electron-positron Thermodynamic Plasma // Phys. Rev. E. 2006. V. 73. № 6. P. 067401.
9. Trigger S.A. Non-Planck Equilibrium Radiation in Plasma Model of Early Universe // Phys. Lett. A. 2007. V. 370. № 5–6. P. 365.
10. Triger S.A., Khomkin A.L. Non-Planckian Equilibrium Radiation of Plasma-like Media // Plasma Phys. Rep. 2010. V. 36. № 13. P. 1095.
11. Бобров В.Б., Соколов И.М., Тригер С.А. О спектральном распределении энергии равновесного излучения в веществе // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 5. С. 326.
12. Бобров В.Б., Тригер С.А. Высокочастотное спектральное распределение энергии равновесного излучения в плазме // ТМФ. 2016. Т. 187. № 1. С. 104.
13. Mati P. Quasiparticles in an Interacting System of Charge and Monochromatic Field // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. № 5. P. 053852.
14. Маслов С.А., Тригер С.А., Гусейн-заде Н.Г. Асимптотическое поведение спектральной функции распределения энергии равновесного излучения в максвелловской плазме при низких частотах // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 8. С. 14.
15. Маслов С.А., Тригер С.А., Гусейн-заде Н.Г. Низкочастотное поведение спектральной функции распределения энергии равновесного излучения в вырожденном электронном газе // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2018. № 12. С. 15.
16. Munirov V.R., Fisch N.J. Radiation in Equilibrium with Plasma and Plasma Effects on Cosmic Microwave Background // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 2. P. 023202.
17. Bobrov V.B., Trigger S.A., Sokolov I.M. Spectral Energy Distribution of the Equilibrium Radiation and Its As-

- umptotic Behavior in Ideal Gaseous Plasmas // Phys. Plasmas. 2020. V. 27. № 2. P. 022106.
18. *Агранат М.Б., Ашитков С.И., Овчинников А.В., Ситников Д.С., Юркевич А.А., Чефонов О.В., Перельман Л.Т., Анисимов С.И., Фортвов В.Е.* Тепловое излучение горячих электронов металла // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 9. С. 671.
 19. *Русин С.П.* Определение температуры непрозрачного материала по спектральному распределению интенсивности собственного излучения при неизвестной излучательной способности // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 203.
 20. *Соснин Э.А., Андреев М.В., Диденко М.В., Панарин В.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф.* Профили интенсивности излучения на различных этапах формирования апокампического разряда // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 859.
 21. *Смирнов Б.М.* Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 609.
 22. *Силин В.П., Рухадзе А.А.* Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред. М.: Либроком, 2013. 248 с.
 23. *Bobrov V.B.* To the Theory of the Linear Magnetic Permeability of a Medium // Physica A. 1992. V. 187. № 3–4. P. 603.
 24. *Кузелев М.В., Рухадзе А.А.* О квантовом описании линейных кинетических свойств бесстолкновительной плазмы // УФН. 1999. Т. 169. № 6. С. 687.
 25. *Киржниц Д.А.* О торможении быстрой частицы в среде // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 6. С. 244.
 26. *Ахиезер А.И., Пелетминский С.В.* Методы статистической физики. М.: Наука, 1977. 368 с.
 27. *Фрадкин Е.С.* Метод функций Грина в теории квантованных полей и в квантовой статистике // Труды ФИАН. 1965. Т. 29. С. 7.
 28. *Бобров В.Б.* О поперечной диэлектрической проницаемости вырожденной электронной плазмы // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 489.
 29. *Бобров В.Б., Триггер С.А.* О квантовых эффектах в поперечной диэлектрической проницаемости максвелловской плазмы // ТМФ. 2017. Т. 192. № 3. С. 523.
 30. *Bobrov V.B., Maslov S.A., Trigger S.A.* On the Transverse Dielectric Permittivity of the Collisionless Gaseous Plasmas with Quantum Effects // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. № 7. P. 072116.
 31. *Градиштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. 1100 с.
 32. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables / Eds. Abramowitz M., Stegun I.A. Washington: National Bureau of Standards, 1972. 1046 p.

УДК 621.039.05, 621.039.06, 539.1

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИШЕНИ МАГНИТНО-ИНЕРЦИАЛЬНОГО ТЕРМОЯДЕРНОГО СИНТЕЗА С ПЛАЗМЕННЫМ И ЛАЗЕРНЫМ ДРАЙВЕРАМИ

© 2021 г. В. В. Кузенов^{1, 2, *}, С. В. Рыжков^{1, **}¹ФГБОУ ВО “Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия²ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики Н.Л. Духова”, Москва, Россия

*E-mail: vik.kuzenov@gmail.com

**E-mail: svryzhkov@bmstu.ru

Поступила в редакцию 05.03.2020 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

На основе ранее разработанной численной методики и вычислительного кода выполнено расчетно-теоретическое исследование процессов сжатия и энерговыделения в цилиндрической мишени магнитно-инерционного способа удержания плазмы под действием интенсивных потоков энергии. Рассчитана эволюция плазмы плотной замагниченной однослойной цилиндрической мишени во внешнем магнитном поле и при воздействии на нее импульсными струями плазмы и лазерными пучками.

DOI: 10.31857/S0040364421040141

ВВЕДЕНИЕ

Магнитно-инерциальный термоядерный синтез (МИТС) основывается на нагреве плазменного образования мишени, состоящей из дейтерия D и трития T, за счет ее имплозии (лазерными пучками с высокой энергией импульса – лазерным драйвером или высокоскоростными плазменными струями – плазменным лайнером), генерации и последующей кумуляции ударной волны (до стадии протекания ядерных реакций) в термоядерной плазме вблизи геометрической оси мишени [1–3]. Один из механизмов создания электромагнитного поля представлен в [4], а подобное воздействие осуществлено на практике на MagLIF (Сандийская национальная лаборатория) [5], где в ходе эксперимента получена пиковая скорость имплозии под действием магнитного поля чуть менее 100 км/с. На начальные эксперименты повлияла низкая энергия лазера (0.2–0.6 кДж), что привело к снижению выхода нейтронов до 2×10^{12} . Кроме того, ранее использовались компоненты со средним Z (алюминий), обращенные к топливу. Более низкие нейтронные выходы ($\sim 3 \times 10^{11}$) были измерены при более высокой энергии лазера (0.8–1.2 кДж). Когда все компоненты, обращенные к топливу, были сделаны из материала с низким Z (бериллий), производство нейтронов увеличилось до 3.2×10^{12} . Еще раньше были зафиксированы скорости плазменных струй при генерации термоядерной плазмы

конических мишенях под действием Nd-лазера до 150 км/с [6].

На сегодняшний день в экспериментах по сжатию электромагнитного потока (Токийский университет) получено рекордное значение магнитного поля 1200 Тл [7]. На установке OMEGA EP (Рочестерский университет) был достигнут лучший показатель отношения нейтронного выхода к лазерной энергии [8]. В экспериментах использовались высокоаспектная термоядерная мишень ($R = 500$ мкм, $\Delta R = 2$ мкм, аспектное отношение – 250) и прямое лазерное облучение. Был зарегистрирован выход $Y_n \sim 2 \times 10^{13}$ нейтронов, температура сжатой плазмы $T \approx 8–10$ кэВ и плотность $\rho = 0.5$ г/см³. При непрямом облучении термоядерной мишени достигнута большая плотность вещества $\rho = 20–30$ г/см³. Температура плазмы составила $T \approx 1.5–2$ кэВ, нейтронный выход $\sim 10^{11}$ нейтронов, степень однородности рентгеновского излучения на поверхности мишени составляла величину $\sim 98–99\%$. Для экспериментов с магнитным полем создан генератор MIFEDS – компактная система с накопителями, разрядником, линейей передач, который вставляется в установку и после каждого выстрела вынимается. В драйвере около 100 Дж, длительность импульса – 400 нс, что достаточно для создания магнитного поля порядка 10 Тл в центре. Измерения в момент максимального сжатия дают значение магнитного поля около 20 МГс.

Одной из основных целей данной работы является оценка возможности создания компактных генераторов нейтронов на основе комбинированной схемы воздействия. Для этого в работе исследуется эволюция сжатия и энерговыделения в цилиндрической мишени МИТС при последовательном (относительно времени) увеличении интенсивности системы ударных волн (УВ), падающих на геометрическую ось системы. Это усиление в принципе возможно благодаря комбинированному воздействию на мишень интенсивного лазерного излучения, переменного во времени внешнего магнитного поля и системы импульсных струй. Еще одной целью работы является оценка возможности создания компактных генераторов нейтронов на основе комбинированной схемы воздействия.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Подвод энергии лазерным излучением и системой импульсных струй считается цилиндрически симметричным, а стенка однослойной цилиндрической мишени МИТС – тонкой, тогда можно воспользоваться математической моделью, которая опирается на одномерные уравнения радиационной плазмодинамики, записанные в центрально-симметричной системе координат [9]: систему уравнений Эйлера, уравнение сохранения энергии с учетом выделения термоядерной энергии, уравнение переноса собственного широкополосного и лазерного излучения, уравнения магнитной индукции, методы расчета уравнений состояний вещества и коэффициентов поглощения лазерного излучения [10–19]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial r} = F_\rho, \quad F_\rho = -\rho u(v-1)/r,$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + P)}{\partial r} = F_{\rho u} + f_r,$$

$$F_{\rho u} = -(\rho u^2 - P)(v-1)/r, \quad f_r = \frac{1}{c}[\mathbf{j} \times \mathbf{H}]_r, \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho Eu + Pu + q_\Sigma)}{\partial r} = F_E + q_r + Q_{\text{Fus}}^e,$$

$$q_r = j_r E_r + j_z E_z, \quad q_\Sigma = q_e + q_i + q_{\text{laz}},$$

$$F_E = -(\rho Eu + Pu)(v-1)/r, \quad P = P_e + P_i.$$

Здесь t – время; r – радиальная координата; ρ – плотность; u – скорость вдоль координаты r ; $P = P(\rho, e)$ – статическое давление; e – удельная внутренняя энергия; $E = (e + u^2/2)$ – полная энергия потока газа; $\mathbf{F} = (F_\rho, F_{\rho u}, F_E)$ – вектор источников в центрально-симметричной системе координат; F_ρ – плотность потока массы; $F_{\rho u}$ – плотность потока импульса; F_E – плотность потока энергии; $q_v, q = \sum_v q_v$ – спектральный и пол-

ный потоки широкополосного излучения; T_e, T_i – температуры электронов и ионов плазмы ($T = T_e = T_i$); f_r – электромагнитная сила; q_r – приток энергии от электромагнитного поля, $q_e = -\lambda_e \text{grad } T_e, q_i = -\lambda_i \text{grad } T_i$; λ_e, λ_i – коэффициенты теплопроводности электронов и ионов; j_r – плотность тока; $\mathbf{H}(r)$ – вектор магнитной индукции; P_e, P_i – давления электронов и ионов; q_{laz} – плотность потока лазерного излучения, распространяющегося перпендикулярно (в направлении оси r) образующей цилиндрической мишени; индекс $v = 1, 2, 3$ отвечает случаям плоской, осевой и сферической симметрии.

Энергия термоядерного синтеза Q_{Fus}^e определяется с помощью приближенных формул для соответствующих реакций [12]. При расчете числа нейтронов (в предположении о возможности пренебрежения их рассеянием и поглощением плазмой мишени) использовано обозначение числа нейтронов (на единицу длины мишени МИТС), в 1/см, покинувших расчетную область к моменту времени t :

$$N_{\text{fus}} = \int_0^t \int_0^l Q_{\text{Fus}}^e(r, t) \times 3.567 \times 10^4 \times 2\pi r dr dt.$$

Перенос широкополосного излучения может рассматриваться с помощью многогруппового диффузионного приближения, уравнения которого выглядят следующим образом [13]:

$$d(r^n q_v) / r^n dr + \chi_v c U_v = \chi_v 4\sigma T^4, \quad (2)$$

$$cdU_v / 3dr + \chi_v q_v = 0,$$

где q_v, U_v – спектральный поток и объемная плотность широкополосного излучения; c – скорость света; v – номер частотной группы; χ_v – спектральный коэффициент поглощения; $n = 0$ – плоский слой, $n = 1$ – бесконечный одномерный цилиндр, $n = 2$ – сферически симметричный случай. Здесь под величиной q_v понимается радиационный поток в направлении оси r .

Параметры лазерного излучения вдоль оси r находятся на основе решения уравнения переноса лазерного излучения

$$dq_{\text{laz}} / dz - \chi_\omega q_{\text{laz}} = 0. \quad (3)$$

При этом коэффициент поглощения χ_ω лазерного излучения определяется с использованием механизма континуального поглощения, обратного механизму тормозного излучения электронов в условиях локального термодинамического равновесия (ЛТР):

$$\chi_\omega = \begin{cases} 4.97 g Z_i^2 n_i^\Sigma n_e^\Sigma \frac{1}{n_c^2 \lambda^2 (k T_e)^{3/2} \sqrt{1 - n_e/n_c}}, & n_e < n_c \\ \infty, & n_e \geq n_c \end{cases},$$

где λ – длина волны излучения лазера, в мкм; n_e, n_i – концентрации электронов и ионов; $k T_e$ –

электронная температура, в кэВ; g — фактор Гаунта.

Отметим, что источником “спонтанного” магнитного поля \mathbf{B} с компонентами B_z или B_ϕ при воздействии интенсивных потоков энергии на стенки мишени МИТС может являться неколлинеарность $(\nabla n_e \times \nabla T \neq 0)$ градиентов плотности электронов ∇n_e и температуры ∇T . Если указанная неоднородность присутствует при изменении азимутального угла ϕ , то спонтанное магнитное поле для рассматриваемой формы мишени имеет компоненту B_z . Также возмущение (из-за неравномерности облучения) интенсивности потока энергии вдоль поверхности (вдоль оси z) мишени МИТС приводит к формированию отличного от нуля градиента электронной концентрации $\nabla n_e = (\partial n_e / \partial r, \partial n_e / \partial z) \neq 0$ и температуры $\nabla T = (\partial T / \partial r, \partial T / \partial z) \neq 0$ и тем самым к возможности возникновения спонтанного магнитного поля с компонентой B_ϕ .

Уравнение магнитной индукции для компоненты поля B_ϕ (спонтанного магнитного поля), учитывающее уравнение неразрывности для плотности r , — закон сохранения вида $\text{div}(\mathbf{B}) = 0$ можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(B_\phi/\rho)}{\partial t} + \frac{1}{\mu J r} \frac{\partial J r (u B_\phi/\rho)}{\partial r} &= \\ = \frac{c^2}{4\pi\mu J r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{J}{\sigma} \frac{\partial B_\phi}{\partial r} \right) - \frac{ck}{\rho e} [\nabla n_e \times \nabla T]_\phi, & \quad (4) \\ \frac{\partial r B_\phi}{r \partial r} = j_z, \quad [\nabla \ln(n_e) \times \nabla T]_\phi &= \\ = \left(\frac{\partial \ln(n_e)}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial \ln(n_e)}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial r} \right). & \end{aligned}$$

В эти соотношения входят производные $\partial T / \partial z$, $\partial \ln(n_e) / \partial z$ (в принципе делающие решаемую задачу двумерной), рассчитываемые вдоль образующей цилиндрической мишени МИТС. В данной работе (с целью упрощения постановки задачи) эти производные определялись приближенно из предположения выполнимости условия линейного (т.е. $\partial T / \partial z \approx \text{const}$ и $\partial \ln(n_e) / \partial z \approx \text{const}$) изменения величин T и $\ln(n_e)$ вдоль оси z .

Уравнение магнитной индукции для компоненты поля B_z (внешнее магнитное поле) записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(B_z/\rho)}{\partial t} + \frac{1}{\mu J} \frac{\partial J (v B_z/\rho)}{\partial r} = \frac{c^2}{4\pi\mu J r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{J r \partial B_z}{\sigma \partial r} \right), & \quad (5) \\ \frac{\partial r B_z}{r \partial r} = j_\phi. & \end{aligned}$$

Электропроводность определяется по формуле Спитцера [15] с учетом возможной замагниченности плазмы.

В работе применяется концепция горячих точек. В этом случае реализуется ситуация, когда вещество мишени МИТС сжимается в первой серии ударных волн, а термоядерный нагрев (поджиг) осуществляется в последней ударной волне большой амплитуды. Для этого использовался профилированный (по специальному закону) временной импульс плотности потока лазерного излучения $q_{\text{laz}}(t)|_{r=\ell}$. При этом параметры падающего (вдоль оси r) на мишень МИТС лазерного излучения могут находиться путем решения уравнения переноса лазерного излучения [16, 17] с учетом соответствующих граничных условий:

$$q_{\text{laz}}|_{r=\ell} = \begin{cases} q_{\text{laz}}^0 (t/t_0)^n, & t \leq t_0 \\ 0, & t_0 < t < t_0 + \Delta t, \end{cases}$$

где $\int_0^t q_{\text{laz}}(t)|_{r=\ell} dt / \int_0^{t_0} q_{\text{laz}}(t)|_{r=\ell} dt = 0.5$, $q_{\text{laz}}^0 = 1 \times 10^{14}$ Вт/см², $n = 2.8$, $t_0 = 1$ нс, $\Delta t = 1$ нс.

Значение q на границе расчетной области в импульсной струе задается выражением

$$q|_{r=\ell} = \begin{cases} 0, & t \leq t_0, \\ q^0, & t_0 < t < t_0 + \Delta t, \end{cases}$$

где $q^0 \in [10^{11}, 4 \times 10^{12}]$ Вт/см².

Возможность создания импульсных струй плазмы с указанными параметрами следует из результатов работы [6]. Так как вводимая в расчетную область струя является сверхзвуковой, то на внешней границе расчетной области для струи необходимо задать не только тепловой поток $q|_{r=\ell}$, но и газодинамические параметры ρ , u и $e(T, \rho)$, $P(T, \rho)$. Приведем характерные значения некоторых из них: $q|_{r=\ell} = 10^{12}$ Вт/см², $\rho = 0.48$ кг/м³, $u = 100$ км/с, $P = 3.354 \times 10^5$ атм, $T = 13.5 \times 10^3$ К.

Коэффициенты электронной и ионной теплопроводности $\lambda_{e, i}$ в случае замагниченной плазмы могут быть рассчитаны с помощью формул [11]. Расчет входящих в данную систему уравнений термодинамических $e(T, \rho)$, $P(T, \rho)$ и оптических $\chi_i(T, r)$ параметров рабочих сред проводился в рамках приближения ЛТР с использованием компьютерной системы ASTEROID, разработанной академиком РАН С.Т. Суржиковым [18] (применяется при $T < 10^5$ К), модели среднего заряда [16] (применяется при $10^5 < T < 10^7$ К) и модели Томаса—Ферми с квантовыми и обменными поправками [19] (применяется при $T > 10^7$ К).

Начальные условия: расчетная область и мишень МИТС состоят из центральной части и одного коаксиального слоя. Эти слои имеют цилиндрическую форму со следующим диапазоном значений начальных параметров мишени и окружающей среды:

— центральная часть мишени (радиус ядра $R_d = 0.05$ см) заполнена D—T-смесью с плотностью

$\rho = 5 \times 10^{-2}$ г/см³ и начальной температурой $T = 297$ К. Она окружена коаксиальным слоем (наружный радиус $R_c = 0.1$ см), состоящим из металла (Al) с плотностью $\rho = 2.7$ г/см³ и начальной температурой $T = 297$ К.

– Расчетная область имеет внешний радиус $r = 0.3$ см.

Термодинамические параметры внешней разреженной окружающей среды (Ar) задаются значениями: $T = 297$ К, $\rho = 2.7 \times 10^{-3}$ г/см³. Начальное значение напряженности $\mathbf{B}(r)$ “затравочно-го” магнитного поля в разреженной окружающей среде составляет доли тесла. Спектральный поток и объемная плотность широкополосного излучения q_v, U_v , а также лазерный поток излучения q_{laz} для $r \in [0, \ell]$ в начальный момент времени $t = 0$ равны нулю.

В качестве граничных условий для системы уравнений Эйлера (1) ставится условие симметрии (на оси симметрии), на внешней границе задаются невозмущающие условия на выходящий из расчетной области поток. Граничные условия для системы уравнений диффузионного приближения (2) могут быть сформулированы следующим образом [13]: на внешней границе – отсутствие падающего извне излучения, на оси симметрии – условие симметрии. Расчет лазерного излучения (3) вдоль оси r должен сопровождаться соответствующими граничными условиями: на внешней границе $q_{laz}|_{r=\ell}$, на оси симметрии $q_{laz}|_{r=0} = 0$. Краевые условия при решении уравнения магнитной индукции (4) можно описать следующим образом: на оси симметрии – условие симметрии, на внешней границе – $\partial B_\varphi / \partial r|_{r=\ell} = 0$. На внешней границе задается условие $B_z|_{r=\ell} = B_z^*(t)$. Для переменного (относительно времени t) параметра $B_z^*(t)$ можно использовать аппроксимационную формулу вида [20]

$$B_z^*(t) = \begin{cases} B_m (t/t_0)^m, & t \leq t_0, \\ B_m (t_0/t)^k, & t_0 < t < t_0 + \Delta t, \end{cases}$$

где $m = 4, k = 2, B_m = 600$ Тл.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ

Метод численного решения одномерных уравнений плазмодинамики мишеней МИТС опирается на метод дробных шагов, подробно он описан в работе [21]. На первом дробном шаге учитываются газодинамические процессы, этим процессам соответствует “гиперболическая” часть рассматриваемой системы уравнений (1)–(5). При этом процессы переноса излучения и электромагнитные процессы – “параболическая” часть системы уравнений (1)–(5), протекающие в системе МИТС, рассматриваются на втором дробном шаге.

При численном решении задач такого рода часто применяются подвижные сетки, адаптирующиеся к особенностям численного решения. Такой подход позволяет получать результаты повышенной точности на относительно грубых расчетных сетках. Использование динамически адаптивных сеток приводит к необходимости осуществить переход от осесимметричной системы координат (r, t) к произвольным подвижным (в 2D- и 3D-случаях) к криволинейным (ξ, t) -координатам. Поэтому в дальнейшем в математической формулировке первого дробного шага и в решении “гиперболической” части системы уравнений (1) используется система координат (ξ, t) .

На первом дробном шаге решаются уравнения Эйлера в дивергентной форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_\xi}{\partial \xi} = F_\rho, \quad \frac{\partial (\rho u_\xi)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_\xi^2 + P)}{\partial \xi} = F_{\rho u}, \\ \frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho E u_\xi + P u_\xi)}{\partial \xi} = F_E. \end{aligned} \quad (6)$$

Для численного решения системы уравнений (6) применяется нелинейная квазимонотонная компактно-полиномиальная разностная схема повышенного порядка точности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{U}_i}{\partial t} + \frac{F(\mathbf{U}_{i+1/2}) - F(\mathbf{U}_{i-1/2})}{\Delta \xi} = \mathbf{F}_r, \\ \Delta \xi = [\xi_{i-1/2} - \xi_i, \xi_{i+1/2} - \xi_i]. \end{aligned}$$

В этом соотношении газодинамические параметры U_i^{n+1}, U_i^n относятся к центрам расчетных ячеек, в то время как потоки $F_{i\pm 1/2}^n$ необходимо определить на поверхности этих ячеек. Для повышения порядка аппроксимации разностной схемы следует восстановить газодинамические параметры $Y_{i\pm 1/2}^{R,L}$ справа (индекс R) и слева (индекс L) от границ расчетных ячеек. Тогда любая реконструируемая функция $Y(\xi)$, $\xi \in [-\Delta \xi/2, \Delta \xi/2]$, представляется кусочно-полиномиальными расчленениями вида

$$\begin{aligned} Y(\xi) = F_i^n(\xi) = R(\xi) + a_i [\xi - \xi_i]^3 + \\ + b_i [\xi - \xi_i]^4 + c_i [\xi - \xi_i]^5 + d_i [\xi - \xi_i]^6 + \\ + e_i [\xi - \xi_i]^7 + g_i [\xi - \xi_i]^8 + h_i [\xi - \xi_i]^9. \end{aligned}$$

Главная часть $R(\xi)$ “реконструируемой” функции $Y(\xi)$ на момент времени t^n определяется выражением вида

$$R(\xi) = \begin{cases} R_T = Y_i + \phi(Y_i) \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_i [\xi - \xi_i] + \frac{\phi(Y_i)}{2!} \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} \right)_i [\xi - \xi_i]^2, & \ell_i \approx 0 \text{ для } \xi \in \left[-\frac{\Delta_{\xi}}{2}, \frac{\Delta_{\xi}}{2} \right], \\ R_{L-B} = Y_i + \phi(Y_i) \left[f(\xi - \xi_i) p_1 + \frac{f^2(\xi - \xi_i)}{2!} p_2 \right], & \ell_i \approx 1 \text{ для } \xi \in \left[-\frac{\Delta_{\xi}}{2}, \frac{\Delta_{\xi}}{2} \right], \end{cases}$$

где p_1, p_2 – первые коэффициенты разложения функции $Y(\xi)$ в усеченный ряд Лагранжа–Бюрмана. Очевидно, что точность аппроксимации (с помощью главной части $R(\xi)$) реконструируемой функции $Y(\xi)$ зависит от порядка точности (ошибки аппроксимации) восстановления значений производных $(\partial Y/\partial \xi)_i$ и $(\partial^2 Y/\partial \xi^2)_i$.

Из выражения главной части $R(\xi)$, соответствующей “реконструируемой” функции, следует, что для кусочно-гладких (или гладких) функций $Y(\xi)$, возможно содержащих “слабые” разрывы ($\ell_i \approx 0, \text{Ind}(Y) \approx 1$), главная часть $R(\xi) = R_T$ “реконструируемой” функции на момент времени t^n основывается на ряде Тейлора. А для функций $Y(\xi)$, содержащих “сильные” разрывы ($\ell_i \approx 1, \text{Ind}(Y) \approx 1$), при описании главной части $R(\xi) = R_{L-B}$ “реконструируемой” функции используется разложение в ряд Лагранжа–Бюрмана [16] по степеням некоторой функции $f(\xi)$, аппроксимирующей ступенчатую (разрывную) функцию Хевисайда.

Данные кусочно-полиномиальные распределения следует ограничить (для придания им монотонного вида) некоторой функцией $\phi(Y)$ – лимитером, который имеет следующий вид [16]:

$$\phi(Y_i) = \min \left(1, \frac{|Y_i - \max(Y_k)|}{|Y_i - \max(Y_{k-1/2}, Y_{k+1/2})|}, \frac{|Y_i - \min(Y_k)|}{|Y_i - \min(Y_{k-1/2}, Y_{k+1/2})|} \right).$$

Функция $Y(\xi)$ удовлетворяет условиям гладкого сопряжения:

$$F_i^n(\xi_{i-1}) = Y_{i-1}^n, \quad F_i^n(\xi_{i+1}) = Y_{i+1}^n, \\ dF_i^n(\xi_{i-1})/d\xi = Y_{\xi, i-1}^n, \quad dF_i^n(\xi_{i+1})/d\xi = Y_{\xi, i+1}^n$$

и условию консервативности реконструируемой функции $Y(\xi)$

$$\frac{1}{\Delta_{\xi}} \int_{-\frac{\Delta_{\xi}}{2}}^{+\frac{\Delta_{\xi}}{2}} Y_i^n(\xi) d\xi = Y(\xi_i).$$

Напомним, что решения многих задач механики сплошной среды, которые математически

описываются системами гиперболических уравнений, могут содержать слабые (разрывы первой производной) и сильные (разрывы самой функции) разрывы. Известно, что в таких разрывах производные ($\rho, u, v, w, P, \varepsilon$) от решения гиперболических уравнений Эйлера могут быть представлены с помощью дельта-функции $\delta(\mathbf{r} - \xi)$. В свою очередь дельта-функцию $\delta(\mathbf{r} - \xi)$ можно заменить ее приближением, имеющим вид непрерывной (ограниченной) финитной функции $W(|\mathbf{r} - \xi|, h)$: $\lim_{h \rightarrow 0} W(|\mathbf{r} - \xi|, h) = \delta(\mathbf{r} - \xi)$, где $h = \Delta_{\xi}$.

В качестве такой финитной функции $W(|\mathbf{r} - \xi|, h)$, может быть рассмотрена функция вида $\omega(|\mathbf{r} - \xi|/h)$:

$$W(|\mathbf{r} - \xi|, h) = \omega(|\mathbf{r} - \xi|/h)/h^n, \quad \dim(\mathbf{r}) = n, \\ \omega(|\mathbf{r} - \xi|/h) = \begin{cases} \exp\left(-[1 - |\mathbf{r} - \xi|^2/h^2]^{-1}\right) \\ 0, & |\mathbf{r} - \xi|/h > 1, \quad |\mathbf{r} - \xi|/h \leq 1. \end{cases}$$

При этом относительно простую форму запиши финитной функции $W(|\mathbf{r} - \xi|, h)$ имеет ее представление в виде кубического сплайна:

$$W(p = |\mathbf{r} - \xi|/h, h) = \begin{cases} (1 - 3p^2/2 + 3p^3/4)/N, & 0 < p < 1 \\ ((2 - p)^3/4)/N, & 1 \leq p < 2, N = 3h/2, \\ 0, & p \geq 2. \end{cases}$$

Производная \dot{W} от данной функции W равна

$$\dot{W}(p = |\mathbf{r} - \xi|/h, h) = \text{sign}(|\mathbf{r} - \xi|) \times \begin{cases} (-12p + 9p^2)/N_*, & 0 < p < 1, \\ (-3(2 - p)^2/4)/N_*, & 1 \leq p < 2, N_* = 6h^2, \\ 0, & p \geq 2. \end{cases}$$

Заметим, что наибольшую сложность при численном разрешении гиперболической системы уравнений Эйлера представляет описание конвективного переноса (особенно при наличии в нем слабых или сильных разрывов). Поэтому в качестве дополнительного условия (приближенно описывающего разрывы решения при описании конвективного переноса) на реконструируе-

мую функцию $Y(\xi)$ следует использовать такие соотношения (формула Лейбница):

$$\left. \frac{d[WF_i^n]}{d\xi} \right|_{\xi_{i-1}} = [WY_{\xi,i-1}^n]_{\xi_{i-1}} + [\dot{W}_{\xi} Y^n]_{\xi_{i-1}},$$

$$\left. \frac{d[WF_i^n]}{d\xi} \right|_{\xi_{i+1}} = [WY_{\xi,i+1}^n]_{\xi_{i+1}} + [\dot{W}_{\xi} Y^n]_{\xi_{i+1}}.$$

Использование такого рода соотношений в вычислительной схеме можно рассматривать, как учет дополнительного дискретного “закона сохранения”, являющегося аналогом неявно присутствующего в системе уравнений дифференциального “закона сохранения”. Остальные структурные особенности квазимоноотонной компактно-полиномиальной разностной схемы относительно подробно описаны в работе [16].

Отметим, что система дифференциальных уравнений относительно временной переменной t представляется системами обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, которые могут быть разрешены с помощью векторного варианта многошагового метода Рунге–Кутты (в данной работе использован четырехшаговый вариант метода [22], который обладает четвертым порядком аппроксимации по времени t). Шаг по времени Δt , необходимый для интегрирования “гиперболической” части системы уравнений (1), выбирается из условия выполнения критерия устойчивости Куранта–Фридрихса–Леви.

Процессы переноса излучения, тепловые и электромагнитные процессы (4), (5), протекающие в системе МИТС, рассматриваются на втором дробном шаге. Для “гиперболической” части уравнений (1), которые описывают тепловые и электромагнитные процессы, используется вышеописанная нелинейная квазимоноотонная компактно-полиномиальная разностная схема повышенного порядка точности. Тогда (в соответствии с методом расщепления по физическим процессам) следует описать лишь численный метод решения “параболической” части уравнений (1). Такого рода описание приведено в работах [22, 23].

Описанный в [13, 16] метод расчета переноса широкополосного излучения основывается на многогрупповом диффузионном приближении. Остальные детали численного метода расчета приведены в работах [14, 16, 23]. Описанная кратко численная методика была верифицирована с помощью решения ряда тестовых (модельных) задач [16, 24, 25].

“Гиперболическая” (“конвективная”) часть компьютерной модели мишеней МИТС тестировалась на одномерном варианте задачи Римана (задача Сода) о распаде неустойчивого разрыва

заданной конфигурации. Сопоставление точного и приближенного решения показало, что отличие составляет не более процента [16, 24]. Верификационные расчеты (с целью оценки степени затухания системы отраженных ударных волн) были проведены для экспериментальных условий, реализованных в однодиафрагменной аэродинамической ударной трубе ГУАТ ИПМех РАН. Выполненные в работе [26] расчеты показали, что ошибка расчета находится в пределах экспериментальной точности результатов и может достигать уровня 10%. В качестве дополнительных тестовых верификационных расчетов рассматривается обтекание потоком воздуха клина, сопряженного с пластиной, а также конуса, сопряженного с цилиндром со следующими параметрами набегающего потока: давление $P = 2060$ Па, скорость $V = 1860$ м/с, температура $T = 223$ К, число Маха $M_{\infty} = 6$. Данные результаты также находятся в хорошем соответствии [16] с указанными расчетами (относительная ошибка равна 0.4%).

“Параболическая” (“тепловая”) часть модели тестировалась на некоторых задачах, допускающих точные аналитические решения: прогрев сплошной среды [24, 25], заполняющей плоское полуограниченное пространство $r > 0$, потоком тепла через левую неподвижную границу $r = 0$ (относительная ошибка меньше 1.0%).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В общем случае принципиальная схема сжатия и нагрева мишени нейтронного источника конструктивно состоит из цилиндрической мишени, системы импульсного воздействия на мишень мощными потоками энергии, которая может быть основана на hohlraum или лазерах, а также плазменных струях, и системы, создающей импульсное внешнее магнитное поле (генератора магнитного потока).

В начальный промежуток времени в рассматриваемом конкретном случае на цилиндрическую поверхность мишени воздействует система лазерных лучей (с интенсивностью $q_{\text{laz}}^0(t/t_0)^n$, $t \leq t_0$), а также импульсное внешнее магнитное поле (с величиной магнитной индукции $B_m(t/t_0)^m$, $t \leq t_0$). Этим воздействиям соответствуют фаза “схлопывания” (ее продолжительность $0 \leq t \leq 0.1$ нс), а также фаза “переотражения” (наблюдается в промежутке времени $0.1 \leq t \leq 0.61$ нс).

Далее мишень подвергается воздействию импульсных струй плазмы (с интенсивностью q^0 , $t_0 < t$). Этому периоду времени ($t > 0.61$ нс) соответствует фаза “расширения”.

Наиболее важным отличием воздействия на мишень МИТС плазменными струями от воздей-

ствия лазерными лучами является то, что трансформация направленной кинетической энергии плазменных струй во внутреннюю энергию материала мишени в этом случае в основном осуществляется путем взаимодействия “тяжелых” частиц струи с “тяжелыми” частицами мишени (а не квантов излучения с электронами, как в случае лазерного воздействия).

Следует отметить также, что при качественном рассмотрении торможения импульсной плазменной струи на деформируемой преграде в зависимости от начальных параметров процесса можно выделить два характерных режима: режим разгона ударной волны и режим торможения [27].

Под деформируемой преградой здесь может подразумеваться:

- плазма мишени МИТС, на которой тормозится импульсная плазменная струя;
- внешнее магнитное поле, на котором тормозится расширяющаяся плазма мишени МИТС.

Режим торможения реализуется, когда плотность плазмы импульсной струи существенно меньше начальной плотности плазмы мишени МИТС (рис. 16). В этом случае 70–90% кинетической энергии высокоскоростного потока переходит во внутреннюю энергию ударно-сжатой плазмы МИТС и большей частью высвечивается в виде широкополосного излучения. Режим торможения соответствует графическим результатам, приведенным на рис. 1, 2.

Режим разгона ударной волны осуществляется, когда плотность плазмы импульсной струи превышает начальную плотность плазмы мишени МИТС. При приблизительном равенстве этих плотностей КПД передачи кинетической энергии высокоскоростного потока в энергию ударно-сжатой плазмы МИТС максимален и близок к 50% (во внутреннюю энергию 25%). Режим разгона ударной волны описывается результатами, приведенными на рис. 3.

На рис. 1–3 проиллюстрирован (описанный выше качественно) процесс взаимодействия плазмы импульсной струи (границу которой можно приближенно описать в виде контактной границы *б*) и ударной волны (внешняя граница плазмы мишени). Отметим, что если ударная волна генерируется более плотной средой (сжатой плазмой мишени) по сравнению с плазмой импульсной струи, то она отражается от контактного разрыва (границы струи) в виде веера волн разрежения (рис. 16). При этом навстречу импульсной струе движется УВ [28–30]. Если же сжатая плазма мишени является менее плотной средой по сравнению с плазмой импульсной струи, то отражение происходило бы в виде УВ.

Результаты расчетов сжатия мишени МИТС можно описать [16, 31] в виде нескольких основных структурных фаз: “схлопывания”, “переот-

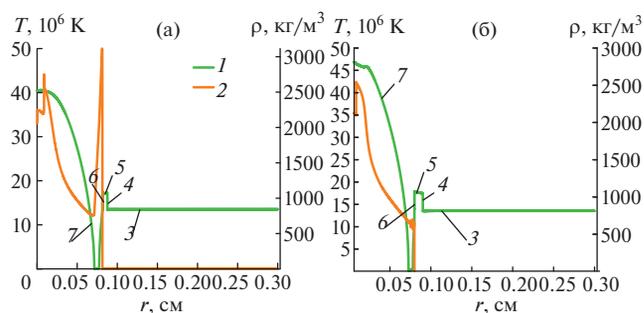


Рис. 1. Пространственное распределение температуры (1) и плотности (2) при параметрах струи $q^0 = 1 \times 10^{12}$ Вт/см², $\rho = 0.48$ кг/м³, $u = 100$ км/с: (а) – при наличии внешнего магнитного поля ($t = 1.02$ нс, $R_{DT-Al} = 0.011$ см); (б) – без внешнего магнитного поля ($t = 1.01$ нс, $R_{DT-Al} = 0.0095$ см); 3 – невозмущенный исследуемый газ; 4 – фронт УВ; 5 – область ударно-сжатого исследуемого газа; 6 – фронт контактной границы; 7 – пространственная область, занятая волной разрежения.

ражения”, “расширения” сжатой и нагретой плазмы мишени МИТС. Все эти фазы объясняются гидродинамическим характером сжатия мишени и движением “тепловых волн” (в этом случае пространственный перенос тепловой энергии осуществляется с помощью механизма лучистой теплопроводности [28]).

Ниже по тексту приведены графические зависимости, иллюстрирующие основные “фазы сжатия”. На рисунках изображены пространственные распределения статического давления P , плотности ρ , температуры T и скорости u в плазме мишени при воздействии на нее интенсивного лазерного излучения, внешнего магнитного поля (рис. 2, 4, 5, до момента времени $t \leq t_0 = 1$ нс) и импульсных струй плазмы (рис. 1, 3, с момента вре-

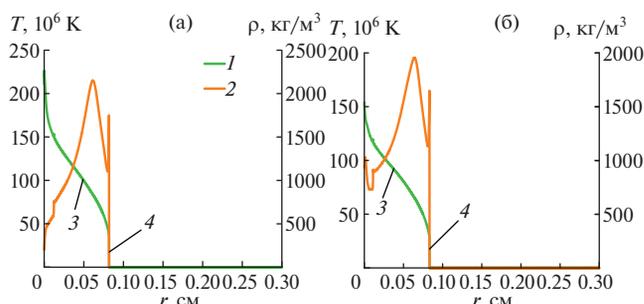


Рис. 2. Пространственное распределение температуры (1) и плотности (2): (а) – при наличии внешнего магнитного поля ($t = 0.606$ нс, $R_{DT-Al} = 0.0145$ см); (б) – без внешнего магнитного поля ($t = 0.642$ нс, $R_{DT-Al} = 0.017$ см); 3 – фронт “тепловой волны”, 4 – фронт УВ.

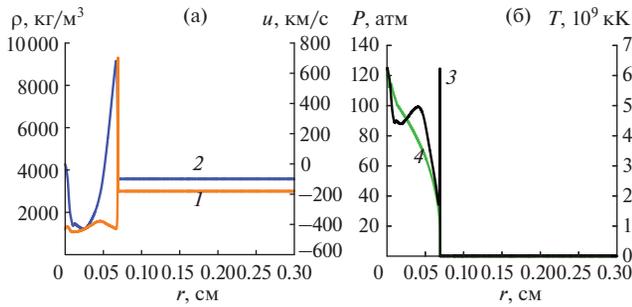


Рис. 3. Пространственное распределение для момента времени $t = 1.04$ нс без учета магнитного поля при параметрах струи $q^0 = 1 \times 10^{12}$ Вт/см², $\rho = 3 \times 10^3$ кг/м³, $u = 100$ км/с: (а) – плотности (1) и скорости (2) с $R_{\text{DT-Al}} = 0.0025$ см; (б) – статического давления (3) и температуры (4) с $R_{\text{DT-Al}} = 0.0025$ см.

мени $t > t_0 = 1$ нс). Положение контактной границы между DT и Al обозначено символом $R_{\text{DT-Al}}$ (рис. 1–3).

На “начальной” стадии сжатия мишени образующаяся структура течения плазмы соответствует автономному распространению системы (в направлении к ее оси) из двух УВ в веществе центральной части мишени, созданных ускоряемой внешней и внутренней поверхностями мишени. Данная фаза длится в течение интервала времени $0 \leq t \leq 0.1$ нс. С физической точки зрения она не интересна, и поэтому ее описание здесь не приводится.

Следующая структура течения (рис. 2) в веществе мишени МИТС наблюдается в промежутке времени $0.1 \leq t \leq 0.61$ нс (фаза “переотражения”).

К этому моменту времени максимум температуры T и давления P располагается на геометрической

оси мишени и достигает величин: $T \approx 250$ кК, $P \approx 8 \times 10^9$ атм. Однако максимум плотности $\rho \approx 2.5 \times 10^3$ кг/м³ находится не на оси мишени, а в области $0.06 \leq r \leq 0.065$ см наиболее интенсивного поглощения лазерного излучения. Т.е. в этой области происходит интенсивный подвод энергии (сопровождающийся значительным расширением плазмы мишени МИТС) лазерным излучением. Что в свою очередь приводит к возникновению “падающей” на ось системы УВ и после ее отражения к формированию “тепловой волны” (рис. 2). При этом в противоположном направлении (в сторону роста радиальной координаты r) также генерируется УВ.

Эта структура течения соответствует фазе “переотражения” и представлена пространственными распределениями (рис. 2), возникающими в момент времени ($t = 0.6$ нс), близкий к “обострению” временного импульса при воздействии на мишень МИТС лазерного излучения с интенсивностью $q_{\text{laz}}|_{r=\ell} = q_{\text{laz}}^0 (t/t_0)^n$, $q_{\text{laz}}^0 = 1 \times 10^{14}$ Вт/см².

Расчеты показывают относительно слабое влияние внешнего магнитного поля на динамику сжатия и расширения мишени МИТС, а также на число нейтронов N_{fus} , покинувших расчетную область. Это обстоятельство можно объяснить на основе оценки области действия электромагнитных сил, сжимающих наружную часть мишени МИТС. Область действия этих сил соответствует глубине

$$\text{“диффузии” магнитного поля } \delta \approx c \sqrt{\frac{t}{4\pi\sigma}} \approx 0.01 \text{ мм}$$

(где c – скорость света, $\sigma(z)$ – электропроводность замагниченной плазмы). Здесь следует учесть также, что плазма мишени МИТС, расширяясь, компенсирует движение волны Альфвена $V_a = |\mathbf{B}|/\sqrt{4\pi\rho} \approx 400$ км/с в направлении геометрической оси симметрии мишени. Таким образом, в промежутке времени $0.1 \leq t \leq 0.61$ нс (фаза

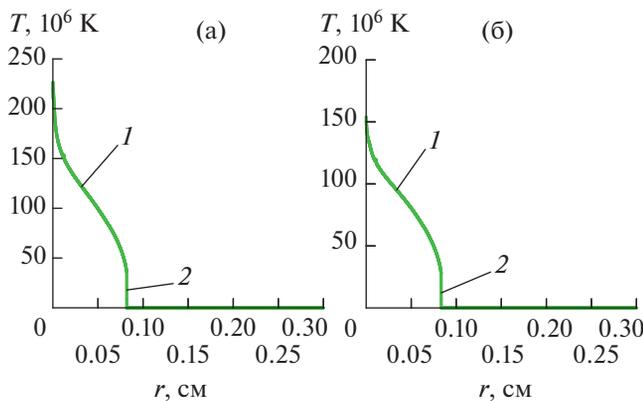


Рис. 4. Пространственное распределение температуры (а) при наличии магнитного поля ($t = 0.606$ нс) и (б) без магнитного поля ($t = 0.642$ нс): 1 – фронт “тепловой волны”, 2 – фронт УВ.

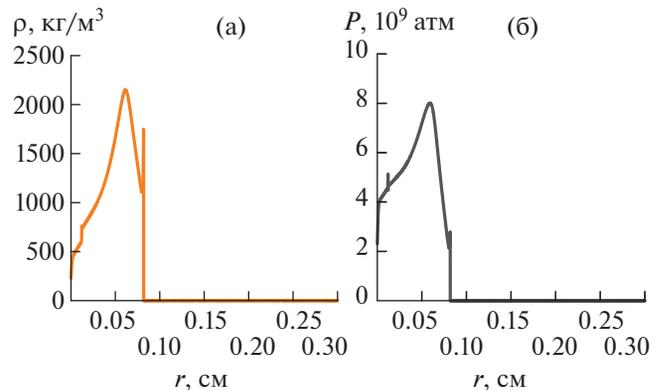


Рис. 5. Пространственное распределение плотности (а) и статического давления (б) при наличии магнитного поля для момента времени $t = 0.606$ нс.

“переотражения”, рис. 2) заметное влияние электромагнитных сил может наблюдаться только на отрезке 10^{-2} мм, в районе УВ (рис. 2, кривая 2).

Далее (для моментов времени $t_0 < t < t_0 + \Delta t$) на рис. 1 представлена начальная стадия фазы “расширения”. Здесь в соответствии с комбинированной схемой воздействия (сначала интенсивного лазерного излучения, внешнего магнитного поля, а затем системы импульсных струй) представлены пространственные распределения различных теплофизических характеристик плазмы с учетом воздействия на плазму системы импульсных струй (на рис. 1 плотность плазмы струи $\rho = 0.48$ кг/м³). В этом случае набегающая на расширяющуюся (со скоростью $u = 500$ км/с) плазму мишени МИТС система импульсных струй ($u = -100$ км/с) деформирует плазму мишени, генерирует в ее периферийной части систему ударных и “тепловых” волн.

На данной фазе (фазе “расширения”) упрощенная физическая картина теплофизических процессов, протекающих в области взаимодействия потоков (струи и расширяющейся плазмы мишени МИТС), заключается в следующем: после кумулятивного ($T \approx 250$ кК) отражения плазмы от оси мишени МИТС она быстро ($u = 500$ км/с) расширяется (с генерацией в периферийной части ударной волны) навстречу системе импульсных струй. После столкновения этих противоположно движущихся потоков в их области взаимодействия формируется характерная структура течения (рис. 1б): в плазму импульсных струй распространяется УВ (2 на рис. 1б), а по плазме мишени МИТС бежит волна разрежения (5 на рис. 1б).

На рис. 6 приведено число нейтронов N_{fus} , покинувших расчетную область к моменту времени t , для варианта расчета с параметрами системы струй $q^0 = 1 \times 10^{12}$ Вт/см², $\rho = 0.48$ кг/м³, $u = 100$ км/с. Отметим, что в момент времени $t = 1.26$ нс на рис. 6

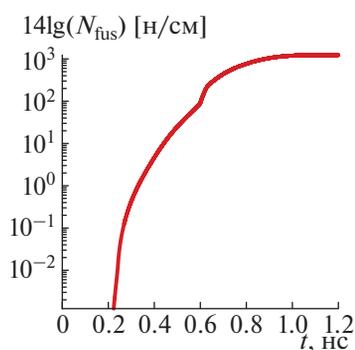


Рис. 6. Число нейтронов N_{fus} , покинувших расчетную область к моменту времени t , при параметрах струи $q^0 = 1 \times 10^{12}$ Вт/см², $\rho = 0.48$ кг/м³, $u = 100$ км/с.

отчетливо виден излом в распределении числа нейтронов N_{fus} . Этот излом связан с моментом падения УВ (и резким ростом температуры частиц) на геометрическую ось симметрии мишени МИТС. Из представленной графической зависимости для данной группы расчетов следует, что к моменту времени окончания воздействия величина N_{fus} может достигать уровня значений $N_{\text{fus}} = 1.0 \times 10^{17}$ н/см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе дана оценка плазодинамических параметров однослойной цилиндрической мишени МИТС для комбинированной схемы воздействия интенсивных потоков энергии. Кратко проанализированы основные структурные фазы сжатия мишени МИТС для комбинированной схемы воздействия. Показано, что температура центральной части мишени $T \approx 250 \times 10^6$ К может достигать максимального уровня раньше (в момент времени $t = 0.606$ нс), чем в случае отсутствия внешнего магнитного поля ($t = 0.642$ нс). Из выполненных расчетов следует, что имеется возможность создания генераторов нейтронов на основе комбинированной схемы воздействия. Однако здесь отметим, что в мишени МИТС в процессе сжатия могут развиваться гидродинамические неустойчивости. Эти неустойчивости могут приводить к значительному (на два порядка) снижению нейтронного выхода отдельных (с разными температурами, плотностями и скоростями) областей мишени МИТС.

Результаты исследования частично получены в рамках выполнения проекта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России) № 0705-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дябилин К.С., Лебедев М.Е., Фортвов В.Е., Грабовский Е.В., Смирнов В.П., Воробьев О.Ю. Исследование теплофизических свойств веществ при воздействии мощного импульса мягкого рентгеновского излучения плазмы Z-пинча // ТВТ. 1996. Т. 34. № 3. С. 479.
2. Харитон Ю.Б., Мохов В.Н., Чернышев В.К., Якубов В.Б. О работе термоядерных мишеней с магнитным обжатием // УФН. 1976. Вып. 120. С. 706.
3. Рыжков С.В., Чирков А.Ю. Системы альтернативной термоядерной энергетики. М.: Физматлит, 2017. 200 с.
4. Santos J.J., Bailly-Grandvaux M., Ehret M. et al. Laser-driven Strong Magnetostatic Fields with Applications to Charged Beam Transport and Magnetized High Energy-density Physics // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. P. 056705.
5. Gomez M.R., Slutz S.A., Knapp P.F., Hahn K.D. et al. Assessing Stagnation Conditions and Identifying Trends in Magnetized Liner Inertial Fusion // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. P. 2081.

6. *Красюк И.К., Семенов А.Ю., Чарахчян А.А.* Использование конических мишеней в исследованиях по инерциальному термоядерному синтезу // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 9. С. 769.
7. *Nakamura D., Ikeda A., Sawabe H., Matsuda Y.H., Takeyama S.* Record Indoor Magnetic Field of 1200 T Generated by Electromagnetic Flux-compression // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 095106.
8. *Hohenberger M., Chang P.-Y., Fiksel G. et al.* Inertial Confinement Fusion Implosions with Imposed Magnetic Field Compression Using the OMEGA Laser // Phys. Plasmas. 2012. V. 19. P. 056306.
9. *Долголева Г.В., Лебо А.И., Лебо И.Г.* Моделирование сжатия термоядерных мишеней на уровне энергии лазера порядка 1 МДж // Матем. моделирование. 2016. Т. 28. С. 23.
10. *Демченко Н.Н., Гуськов С.Ю., Змитренко Н.В., Розанов В.Б., Степанов Р.В.* Расчет однородности многопучкового облучения сферической лазерной мишени с учетом поглощения и рефракции излучения // Квантовая электроника. 2019. Т. 49. № 2. С. 124.
11. *Самарский А.А., Попов Ю.П.* Разностные методы решения задач газовой динамики. М.: Едиториал УРСС, 2009. 424 с.
12. *Костюков И.Ю., Рыжков С.В.* Магнитно-инерциальный термоядерный синтез с лазерным обжатием замагниченной сферической мишени // Прикл. физика. 2011. № 1. С. 65.
13. *Четверушкин Б.Н.* Математическое моделирование задач динамики излучающего газа. М.: Наука, 1985. 303 с.
14. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* Calculation of Plasma Dynamic Parameters of the Magneto-inertial Fusion Target with Combined Exposure // Phys. Plasmas. 2019. V. 26. P. 092704.
15. *Брагинский С.И.* Явления переноса в плазме. В кн.: Вопросы теории плазмы. Вып. 1. М.: Атомиздат, 1975. С. 183.
16. *Кузенов В.В., Рыжков С.В.* Численное моделирование процесса лазерного сжатия мишени, находящейся во внешнем магнитном поле // Матем. моделирование. 2017. Т. 29. № 9. С. 19.
17. *Волосевич П.П., Дегтярев Л.М., Леванов Е.И. и др.* Процесс сверхвысокого сжатия вещества и иницирования термоядерной реакции мощным импульсом лазерного излучения // Физика плазмы. 1975. Т. 2. Вып. 6. С. 883.
18. *Surzhikov S.T.* Computing System for Solving Radiative Gasdynamic Problems of Entry and Re-entry Space Vehicles // Proc. 1st Int. Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry. 2003. ESA-533. P. 111.
19. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Shumaev V.V.* Application of Thomas–Fermi Model to Evaluation of Thermodynamic Properties of Magnetized Plasma // Probl. At. Sci. Technol. 2015. № 4(98). P. 53.
20. *Santos J.J., Bailly-Grandvaux M., Ehret M., Arefiev A.V. et al.* Laser-driven Strong Magnetostatic Fields with Applications to Charged Beam Transport and Magnetized High Energy-density Physics // Phys. Plasmas. 2018. V. 25. P. 056705.
21. *Ковеня В.М., Яненко Н.Н.* Метод расщепления в задачах газовой динамики. М.: Наука, 1981. 304 с.
22. *Волков К.Н., Емельянов В.Н.* Моделирование крупных вихрей в расчетах турбулентных течений. М.: Физматлит, 2008. 364 с.
23. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Starostin A.V.* Development of a Mathematical Model and the Numerical Solution Method in a Combined Impact Scheme for MIF Target // Russ. J. Nonlinear Dynamics. 2020. V. 16. № 2. P. 325.
24. *Кузенов В.В.* Тестирование отдельных элементов метода расчета физических процессов в мишени магнитно-инерциального термоядерного синтеза // Прикл. физика. 2016. № 2. С. 16.
25. *Мажукин В.И., Малафей Д.А., Матус П.П., Самарский А.А.* Разностные схемы на неравномерных сетках для уравнений математической физики с переменными коэффициентами // ЖВМиМФ. 2001. Т. 41. № 3. С. 407.
26. *Кузенов В.В., Котов М.А.* Анализ газодинамических процессов и разработка модели течений в ударной гиперзвуковой аэродинамической трубе // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2014. № 1. С. 3.
27. *Камруков А.С., Козлов Н.П., Протасов Ю.С., Шашковский С.Г.* Высокояркостные источники теплового ВУФ-излучения на основе плазмодинамических МПК-разрядов в газах // ТВТ. 1989. Т. 27. № 1. С. 152.
28. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных явлений гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
29. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Учеб. пособ. для вузов. В 10-ти т. Т. VI. Гидродинамика. М.: Физматлит, 2001. 736 с.
30. *Вараксин А.Ю.* Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 588.
31. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* Numerical Simulation of the Effect of Laser Radiation on Matter in an External Magnetic Field // J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 830. P. 012124.

УДК 538.971

ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ИГЛЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ ИК-ДИАПАЗОНА НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 1240 НМ

© 2021 г. А. В. Овчинников¹, О. В. Чефонов¹, М. Б. Агранат¹, А. Н. Степанов², *

¹ФГБУН “Объединенный институт высоких температур РАН” (ОИВТ РАН), Москва, Россия

²ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН” (ИПФ РАН),
г. Нижний Новгород, Россия

*E-mail: step@ufp.appl.sci-nnov.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Исследована фотоэмиссия электронов из металлической иглы при воздействии излучения фемтосекундного лазера ИК-диапазона с длиной волны 1240 нм. Диагностика электронных сгустков с помощью цилиндра Фарадея и времяпролетного метода показала возможность получения электронных импульсов с зарядом в 40 пКл при энергии в импульсе лазера 45 мкДж. Зависимость заряда электронного импульса, пропорционального шестой степени энергии лазерного импульса, свидетельствует о многофотонном механизме эмиссии электронов.

DOI: 10.31857/S0040364421040177

ВВЕДЕНИЕ

Генерация коротких сгустков электронов является необходимым атрибутом для проведения многих фундаментальных исследований. Электронные сгустки, которые генерируются из фотокатодов, облучаемых лазерными импульсами, используются в лазерах на свободных электронах [1]. Электронные импульсы субпикосекундной и фемтосекундной длительности позволяют отслеживать движение атомов в процессе химических реакций [2, 3]. На базе ультракороткого электронного пучка, возбуждаемого лазерными импульсами, был создан сверхбыстрый просвечивающий электронный микроскоп для проведения исследований динамических процессов в образцах [4, 5].

Одним из направлений развития методов генерации сверхкоротких электронных импульсов является использование эмиттера в виде острой металлической иглы, облучаемого излучением фемтосекундного лазера. Сочетание фемтосекундной длительности электронного импульса с микронным или субмикронным размером источника позволяет реализовать сверхбыструю электронную микроскопию и электронную дифракцию с высоким временным разрешением и обеспечить высокую пространственную когерентность [6, 7]. Исследование коротких электронных импульсов, эмитированных из металлических игл, активно проводится в последние годы [8, 9].

Значительные усилия были направлены на исследование режима получения одиночных электронов и механизмов эмиссии из nanoострий. В работе [10] рассматривалась надпороговая фотоэмиссия из металлического острия, а в [11] исследовался переход от однофотонной ионизации в присутствии сильного постоянного поля к четырехфотонной при его отключении. Однако не для всех приложений необходим режим малоэлектронной эмиссии. В некоторых задачах стоит проблема получения больших зарядов электронных импульсов. В этом случае необходимо повысить интенсивность лазерного излучения, вызывающего фотоэмиссию. Однако повышение интенсивности лазерного излучения ведет к разрушению металлической иглы. Естественным способом преодоления этой проблемы является снижение частоты повторения лазерных импульсов. Если в работах [6, 9, 10] использовались лазеры с частотой повторения в десятки мегагерц, то снижение частоты повторения до килогерцового диапазона [8] позволило поднять рабочий уровень интенсивностей лазерного излучения до уровня, обеспечивавшего гораздо больший заряд электронных импульсов. В частности, в работе [12] отмечено, что уменьшение частоты повторения не только повышает возможный уровень энергии лазерных импульсов, но и меняет энергетическое распределение эмитированных из иглы электронов. В [13] показано, что использование лазерного излучения с частотой повторения импульсов

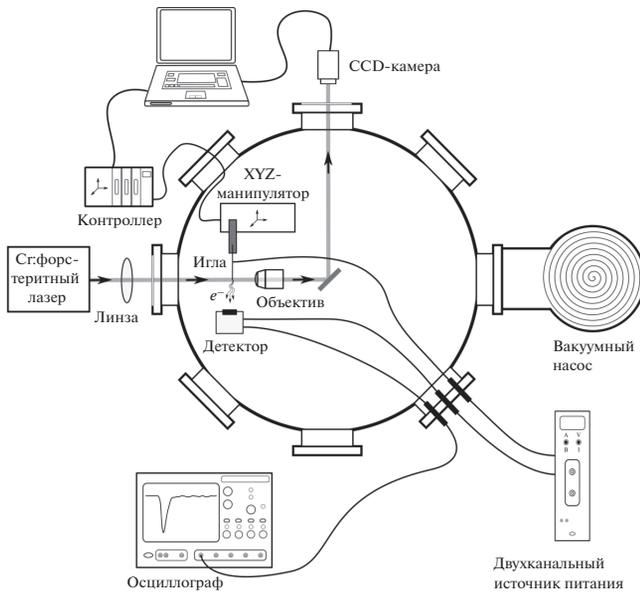


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

менее 1 Гц и длиной волны 800 нм (лазер на Ti:сапфир) позволяет повысить интенсивность лазерного излучения до величины порядка 10^{12} Вт/см² и обеспечить эмиссию из металлической иглы электронных сгустков с зарядом до 10 пКл за один лазерный импульс.

Настоящая работа продолжает исследования, направленные на расширение возможностей получения электронных импульсов из металлических игл путем применения для эмиссии электронов излучения более длинноволнового фемтосекундного лазера на хром-форстерите с длиной волны излучения, лежащей в области ближнего инфракрасного диапазона (1240 нм). В работе показано, что с использованием лазерных импульсов с энергией в 45 мкДж можно получить заряд электронного импульса в 40 пКл. Зависимость заряда электронного сгустка оказалась пропорциональна шестой степени энергии лазерного импульса, что свидетельствует о многофотонном механизме эмиссии электронов из иглы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная схема для исследования электронной эмиссии из катода в виде металлической иглы под действием фемтосекундных лазерных импульсов представлена на рис. 1. В экспериментах использовалась фемтосекундная хром-форстеритовая лазерная система [14], которая генерировала импульсы на длине волны излучения 1240 нм, длительностью 100 фс, энергией до 50 мкДж и частотой повторения 10 Гц. Поскольку основным механизмом разрушения металлической

иглы, используемой в качестве эмиттера электронов, является нагрев до высокой температуры, то в настоящих экспериментах для уменьшения средней температуры иглы частота повторения импульсов была понижена и составляла менее 1 Гц. Это позволило обеспечить работу без разрушения иглы при повышении интенсивности лазерного излучения на игле до нескольких ТВт/см².

Лазерное излучение (диаметр лазерного пучка $d = 7$ мм) вводилось в вакуумную камеру через стеклянное окно и фокусировалось в область, где находился кончик металлической иглы, линзой с фокусным расстоянием 350 мм. Энергия лазерных импульсов изменялась с помощью входящего в состав лазерной системы поляризационного ослабителя, который состоял из полуволновой пластины и призмы Глана–Томпсона. Для контроля положения иглы в лазерном пучке и ее состояния после облучения использовалась оптическая система переноса изображения, состоящая из ахроматического объектива ПЛАН-П 3.5×0.10 , поворотного зеркала и видеокамеры (в экспериментах использовалась кремниевая ПЗС-камера Видеоскан-415). Игла в специальном держателе устанавливалась на моторизованный трехкоординатный линейный транслятор, предназначенный для эксплуатации в условиях вакуума. Управление транслятором осуществлялось с помощью контроллера и персонального компьютера. Двухканальный источник питания использовался для подачи на иглу постоянного отрицательного напряжения в диапазоне 0–100 В и для питания детектора электронов. Поляризация лазерного излучения была выбрана таким образом, чтобы направление вектора электрического поля лазерного излучения совпадало с осью иглы, направленной на детектор заряженных частиц. Регистрация сигналов детектора производилась цифровым осциллографом. Остаточное давление внутри вакуумной камеры (10^{-4} – 10^{-5} Тор) поддерживалось вакуумным постом на базе турбомолекулярного насоса.

На рис. 2 приведено изображение пространственного распределения интенсивности лазерного пучка на длине волны излучения 1.24 мкм, зарегистрированного с помощью кремниевой ПЗС-камеры Видеоскан-415 в фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием 350 мм. На рис. 3 представлены горизонтальный и вертикальный профили интенсивности лазерного пучка, соответствующие направляющим линиям, изображенным на рис. 2.

На рис. 4 приведено теневое изображение кончика иглы в лазерном пучке, используемой в экспериментах. Игла изготовлена из вольфрамовой проволоки толщиной 100 мкм методом электро-

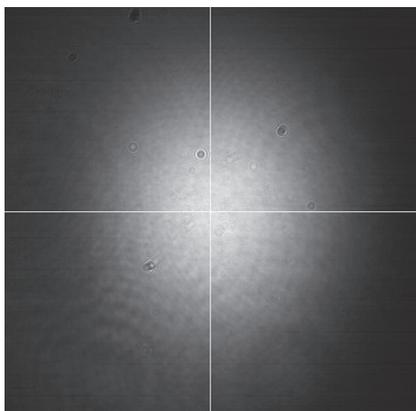


Рис. 2. Изображение пространственного распределения интенсивности лазерного пучка с длиной волны 1.24 мкм в фокальной плоскости линзы.

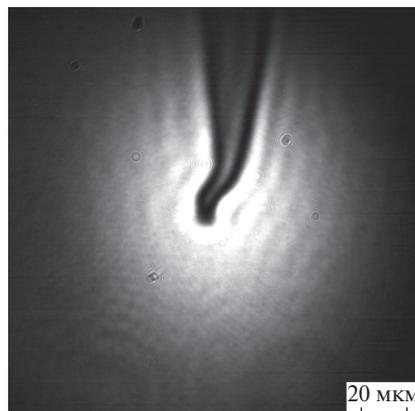


Рис. 4. Изображение кончика иглы в лазерном пучке.

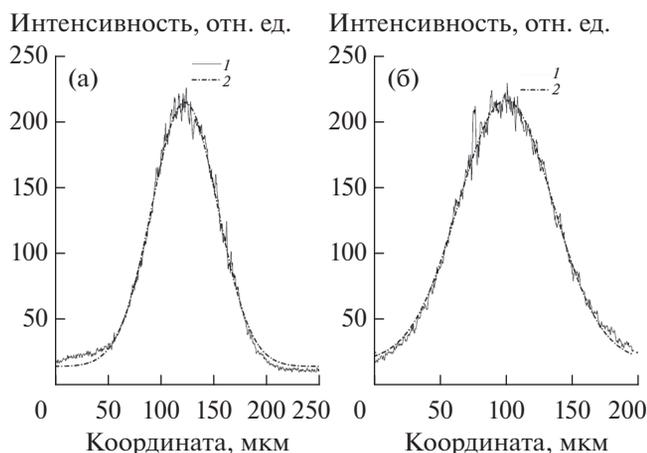


Рис. 3. Горизонтальный профиль лазерного пучка (а): 1 – измеренный профиль, 2 – его аппроксимация функцией Гаусса (FWHM = 73.1 мкм); (б) 1 – вертикальный профиль лазерного пучка, 2 – аппроксимация функцией Гаусса (FWHM = 83.8 мкм).

химического травления в растворе гидроксида калия (КОН) в ИПФ РАН.

Для количественной оценки заряда электронных сгустков, эмитированных из иглы, использовался цилиндр Фарадея, представляющий собой латунный цилиндр с внутренним диаметром 15 мм и длиной 60 мм. Цилиндр Фарадея располагался в вакуумной камере на оси иглы на расстоянии около 10 мм от ее острия, телесный угол сбора электронов составлял $\Omega \approx 1.8$ ср. Электроны, эмитированные из иглы, попадая внутрь цилиндра, поглощались и заряжали его. Напряжение на цилиндре регистрировалось цифровым осциллографом. На рис. 5 приведена типичная осциллограмма сигнала цилиндра Фарадея.

На рис. 6 показана зависимость экспериментально измеренного заряда импульса эмитиро-

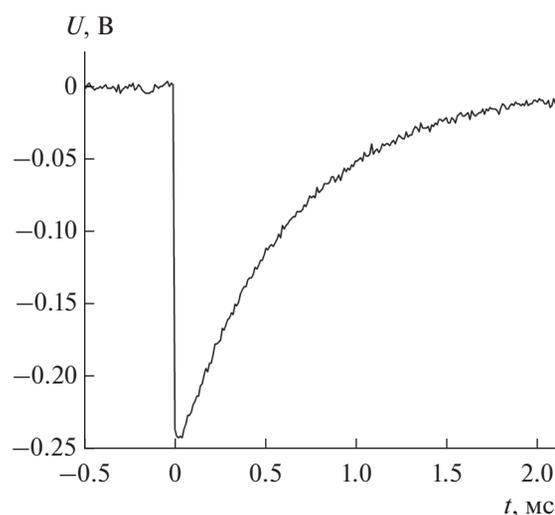


Рис. 5. Осциллограмма сигнала цилиндра Фарадея (нагрузка – 1 МОм); постоянная времени – 620 мкс.

ванных электронов из иглы от энергии лазерного импульса E_{las} на длине волны излучения 1240 нм при напряжении на игле $U = -60$ В.

Для энергии фотона хром-форстеритового лазера $\hbar\omega = 1$ эВ и работы выхода электрона из вольфрама, которая в среднем составляет $A = 4.5$ эВ, фотоэмиссия будет обусловлена в основном многофотонным процессом и пропорциональна n -й степени интенсивности (энергии) лазерного импульса $j \sim I^n$. Значение показателя степени можно вычислить из выражения $n = 1 + A/\hbar\omega$ и сравнить с полученным в эксперименте. Для рассматриваемых условий теоретическое значение $n = 5.5$, а экспериментально найденное составляет ~ 6 (рис. 6). Хорошее совпадение теоретического и экспериментального значений показателей степени служит неоспоримым доказательством мно-

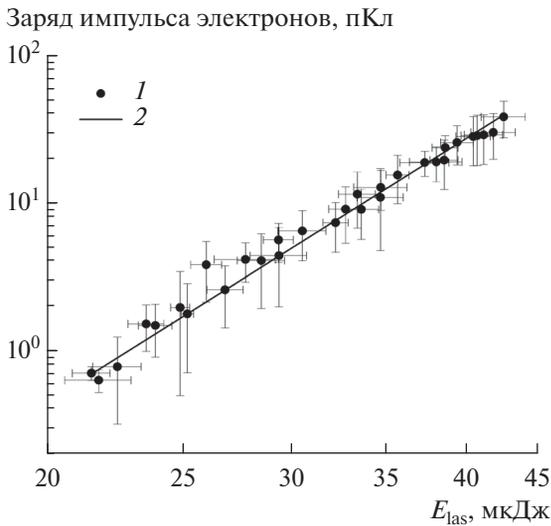


Рис. 6. Зависимость заряда эмитированных электронов из иглы от энергии лазерного импульса; напряжение смещения на игле равно -60 В: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимация функцией $y = ax^b$, $b \approx 6$.

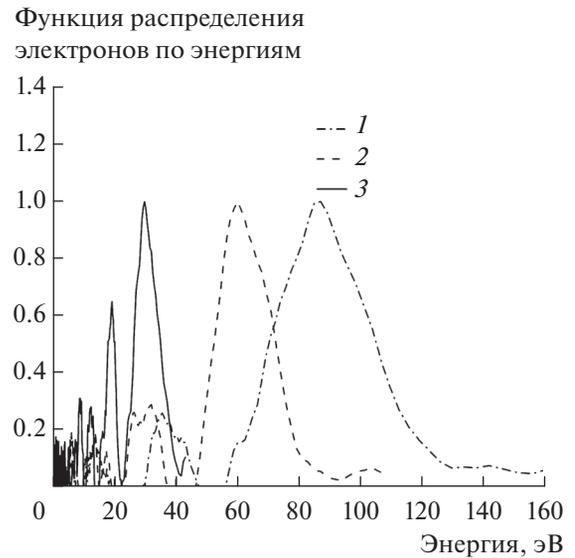


Рис. 7. Функция распределения электронов по энергиям: 1 – $E_{\text{las}} = 9$ мкДж, $U = -90$ В; 2 – 8, -60 ; 3 – 8, -30 .

гофотонной природы наблюдаемого процесса электронной эмиссии. В диапазоне энергий лазерного импульса от 20 до 50 мкДж интегральный заряд электронов изменяется почти на два порядка и составляет 0.7 и 40 пКл соответственно.

Отметим, что в работе [13] на аналогичной зависимости заряда электронного сгустка от энергии лазерного импульса при больших энергиях наблюдалось насыщение. Насыщение роста заряда электронного сгустка по мере увеличения энергии в лазерном импульсе происходит тогда, когда поле пространственного заряда, эмитированного с иглы, становится сопоставимым с лазерным полем. Величина поля пространственного заряда определяется не только величиной эмитированного из иглы заряда, но и размерами кончика иглы: чем меньше радиус кривизны, тем больше плотность на единицу площади имеют электроны и тем больше поле пространственного заряда. Поэтому разница между зависимостями, приведенными в настоящей работе и в [13], очевидно, определяется разницей в геометрии кончика иглы (в настоящей работе использовалась более тупая игла).

Для измерения временных и спектральных характеристик эмитированных из иглы электронов применялся вторично-электронный умножитель ВЭУ-7М, состоящий из шевронного соединения двух микроканальных пластин типа МКП 25-10Ф. Детектор ВЭУ-7М располагался на расстоянии 109 ± 2 мм от кончика иглы. На рис. 7 приведены восстановленные по времени пролета энергетические распределения эмитированных из иг-

лы электронов при воздействии на нее лазерными импульсами с энергией порядка 9 мкДж для различных напряжений, приложенных к игле. Максимум в спектре эмитированных из иглы электронов соответствует приложенному к игле отрицательному напряжению. С ростом напряжения на игле происходит смещение максимальной энергии в спектре в область электронов с большей энергией.

В низкоэнергетической части функции распределения электронов по энергиям наблюдаются некоторые осцилляции. Природа этих осцилляций на настоящий момент не имеет адекватного объяснения. Наиболее вероятной причиной, как представляется, является радиотехнический “звон” схемы диагностики микроканальной пластинки после резкого импульсного возбуждения. Этот факт требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано, что использование в качестве эмиттера электронов металлических игл микронного размера, облучаемых лазерным излучением с длиной волны 1240 мкм, позволяет получать электронные импульсы с зарядом до 40 пКл при энергии в импульсе лазера 45 мкДж. Наблюдаемая в эксперименте зависимость заряда электронного импульса, пропорциональная шестой степени энергии лазерного импульса, свидетельствует о многофотонном механизме эмиссии электронов. Короткая наносекундная длительность электронных импульсов, синхронизованных с ла-

зерным излучением, и микронный размер источника позволяют использовать их в фундаментальных исследованиях, требующих высокой пространственной когерентности и больших электронных потоков.

Все экспериментальные работы проводились на уникальной тераваттной хром-форстеритовой лазерной системе (УНУ “ЛТФК”) в центре коллективного пользования “Лазерный фемтосекундный комплекс” ОИВТ РАН. Данная работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 19-42-04133.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ayvazyan V., Ayvazyan V., Baboi N., Bohnet I. et al.* Generation of GW Radiation Pulses from a VUV Free-electron Laser Operating in the Femtosecond Regime // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 104802.
2. *Miller R.J.D.* Mapping Atomic Motions with Ultrabright Electrons: The Chemists' Gedanken Experiment Enters the Lab Frame // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. V. 65. P. 583.
3. *Зевайль А., Томас Дж.* Трехмерная электронная микроскопия в реальном времени. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 328 с.
4. *Андреев С.В., Асеев С.А., Баграташвили В.Н., Воробьев Н.С., Ищенко А.А., Компанец В.О., Малиновский А.Л., Миронов Б.Н., Тимофеев А.А., Чекалин С.В., Шашков Е.В., Рябов Е.А.* Сверхбыстрый просвечивающий электронный микроскоп для исследования динамики процессов, индуцированных фемтосекундным лазерным излучением // *Квантовая электроника.* 2017. Т. 47. № 2. С. 116.
5. *Houdellier F., Caruso G.M., Weber S., Kociak M., Arbouet A.* Development of a High Brightness Ultrafast Transmission Electron Microscope Based on a Laser-driven Cold Field Emission Source // *Ultramicroscopy.* 2018. V. 186. P. 128.
6. *Yanagisawa H., Hengsberger M., Leuenberger D., Klöckner M., Hafner C., Greber T., Osterwalder J.* Energy Distribution Curves of Ultrafast Laser-induced Field Emission and Their Implications for Electron Dynamics // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. P. 087601.
7. *King W.E., Campbell G.H., Frank A., Reed B., Schmerge J.F., Siwick B.J., Stuart B.C., Weber P.M.* Ultrafast Electron Microscopy in Materials Science, Biology, and Chemistry // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 111101.
8. *Hilbert S.A., Neukirch A., Uiterwaal C.J.G.J., Batelaan H.* Exploring Temporal and Rate Limits of Laser-induced Electron Emission // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2009. V. 42. P. 141001.
9. *Barwick B., Corder C., Strohaber J., Chandler-Smith N., Uiterwaal C., Batelaan H.* Laser-induced Ultrafast Electron Emission from a Field Emission Tip // *New J. Phys.* 2007. V. 9. P. 142.
10. *Schenk M., Krüger M., Hommelhoff P.* Strong-field Above-threshold Photoemission from Sharp Metal Tips // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. P. 257601.
11. *Ropers C., Solli D.R., Schulz C.P., Lienau C., Elsaesser T.* Localized Multiphoton Emission of Femtosecond Electron Pulses from Metal Nanotips // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 043907.
12. *Bionta M.R., Weber S.J., Blum I., Mauchain J., Chatel B., Chalopin B.* Wavelength and Shape Dependent Strong-field Photoemission from Silver Nanotips // *New J. Phys.* 2016. V. 18. P. 103010.
13. *Абрамовский Н.А., Бодров С.Б., Киселев А.М., Мурзанев А.А., Ромашкин А.В., Степанов А.Н.* Генерация электронных ступков пикокулоного уровня из металлической иглы под воздействием фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 6. С. 951.
14. *Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А., Конященко А.В., Овчинников А.В., Фортон В.Е.* Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хром-форстерите // *Квантовая электроника.* 2004. Т. 34. № 6. С. 506.

УДК 536.71

РАСЧЕТ БИНОДАЛИ ВИСМУТА НА ОСНОВЕ ЗАКОНОВ ПОДОБИЯ ДЛЯ ЛИНИИ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

© 2021 г. Е. М. Апфельбаум

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: apfel_e@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Линия перехода жидкость—газ для висмута рассчитана с помощью численного моделирования на основе законов подобия, связанных с линией единичного фактора сжимаемости. Для этого использовалась ранее предложенная модель, успешно проверенная для веществ с известными бинодальми. В данной модели учитываются общие асимптотические свойства бинодали, следующие из теории скейлинга и законов подобия. Оценены координаты критической точки, которые приводят к сравнительно большому значению фактора сжимаемости. Оно согласуется с одной из ранее известных оценок и соответствует значению для ртути.

DOI: 10.31857/S0040364421040025

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых диаграмм различных веществ и определение границ фаз являются одной из основных задач статистической механики и термодинамики [1, 2]. Соответствующие исследования продолжаются уже на протяжении более 100 лет. К настоящему времени для многих веществ линии фазовых границ уже достаточно точно измерены. Кроме этого, на основе строгих теорий разработан целый ряд методов численного моделирования. В рамках классической статистики для их применения нужно знать лишь межчастичный потенциал или потенциалы взаимодействия [3, 4]. Эти методы дополняются квантовыми методами моделирования, которые в наиболее продвинутых вариантах рассматривают вещество как кулоновскую смесь электронов и ядер, т.е. как оно и существует в природе [5]. Одной из первых работ, в которой подобный подход был реализован, является [6], а подробное описание самого метода можно найти в [7].

В результате наличие достаточно точных экспериментальных и теоретических данных по термодинамическим свойствам веществ позволило создать соответствующие базы данных, например [8]. В [8], в частности, представлены данные по кривым сосуществования жидкость—газ, или бинодаль, для ~70 веществ. Тем не менее существуют еще целые классы веществ, для которых аналогичные данные отсутствуют из-за общих ограничений, пока не преодолимые ни в расчетах, ни в измерениях.

В экспериментах достаточно точно измеряются лишь температуры до ~5 кК [9], причем для однородной жидкой фазы. А в случае, если нужно определить линию фазового перехода жидкость—газ, то проблемы возникают и при более низких температурах, так как нужно изучать разные по плотности, но равновесные фазы одновременно. Здесь и далее ветвь бинодали с меньшей плотностью для краткости называется “газовой ветвью бинодали”, а ветвь с большей плотностью — “жидкой ветвью бинодали”. В результате из всех металлов надежные измерения по критическим точкам и бинодальям есть в настоящее время лишь для двух металлов — ртути и цезия, которые обладают сравнительно низкими критическими температурами. Для ртути это $T_c = 1753$ К [10], а для цезия $T_c = 1924–1938$ К [11, 12].

Здесь и далее T — температура, P — давление, ρ — массовая плотность, n — концентрация. Индекс “с” относится к величинам в критической точке. Для других же щелочных металлов T_c расположена выше 2000 К. Поэтому для них оценки координат критической точки имеют больший разброс даже при наличии измерений положения бинодали [13, 14]. Для всех же остальных металлов прямых измерений положения бинодалей нет. Это относится и к ряду кристаллических (при нормальных условиях) диэлектриков и полупроводников. Тем не менее и для таких веществ возможны оценки при сравнительно низких температурах. В области газа имеются справочные данные по давлению насыщенных паров $P(T)$ при давлениях до 1 атм [15, 16]. При этих условиях металл (или полупроводник) с высокой точностью явля-

ется идеальным атомарным газом, что позволяет определить его плотность по уравнению состояния идеального газа. Это дает оценку $\rho_{\text{Gas}}(T)$ на газовой ветви бинадали. В области жидкости для металлов есть измерения плотности на изобарах [9]. Так как жидкость обладает очень малой сжимаемостью, то эти плотности практически располагаются на жидкой ветви бинадали. Причем чем выше давление, тем менее заметно различие между бинадалью и изобарой (см., например, [10]). Это дает достаточно надежную оценку плотности на жидкой ветви бинадали $\rho_{\text{Liq}}(T)$. Но эти оценки плотностей на обеих ветвях бинадалей ограничиваются, как правило, сравнительно низкими температурами, обычно порядка температуры кипения (при 1 атм), которые в 2–3 раза ниже, чем предполагаемая критическая температура [16]. Например, для того же цезия температура кипения – 670 К, а для ртути – 630 К.

Здесь на помощь, казалось бы, должны были прийти теория и расчеты. И действительно, для жидких металлов разработано достаточно много моделей взаимодействия. Для моделирования в рамках классической статистики наиболее продвинутой моделью взаимодействия является метод погруженного атома (Embedded Atom Method) [17–19]. Далее для него используется общепринятое сокращение ЕАМ. В рамках ЕАМ исследуемое вещество представляется как однокомпонентная система, состоящая из точечных бесструктурных частиц. Для нее строится многочастичный потенциал взаимодействия, параметры которого выбираются так, чтобы описывать конкретное вещество. Впервые такая процедура была реализована в работах [20, 21]. Далее методами Монте-Карло или молекулярной динамики можно рассчитать различные термодинамические и переносные свойства такой системы. Так, в частности, были рассчитаны и бинадали ряда металлов [19]. Однако бинадали именно модельной системы, но не реального вещества. Это связано с тем, что, хотя область температур, описываемых ЕАМ, может быть существенно выше температуры кипения изучаемого вещества, этот потенциал неприменим для газовой фазы [17, 18]. В газовой же фазе различных металлов при не слишком больших плотностях хорошо работают парные потенциалы для димеров [22]. Но, очевидно, они неприменимы при увеличении плотности и в жидкой фазе. Таким образом, для металлов не существует единого потенциала взаимодействия, применимого во всех фазах, что делает невозможным прямой расчет в рамках классической статистики. Данная проблема могла быть решена в рамках квантовых вычислений, но они тоже хорошо описывают, как правило, достаточно плотные системы [5–7]. Помимо этого, для них существуют и фундаментальные проблемы, связанные, например, с неопределенностью

обменно-корреляционного взаимодействия, которые только усугубляются при понижении плотности. Также они требуют значительных вычислительных ресурсов, поэтому число частиц, используемое сейчас в квантовом моделировании, может быть также недостаточным для моделирования двух фаз. В результате в рамках этих методов в настоящий момент можно рассчитать критическую изотерму и оценить координаты критической точки [23, 24], но прямой расчет бинадали все еще невозможен.

Таким образом, для металлов напрямую получить бинадаль из экспериментов или расчетов пока невозможно. Поэтому приходится использовать менее точные методы, построенные на соотношениях подобия и экстраполяции известных из эксперимента низкотемпературных данных. Этот подход развивается уже несколько десятилетий, и подобным образом были оценены критические точки для многих веществ, включая металлы [25–27]. Одними из наиболее общих соотношений подобия являются соотношения, связанные с линией единичного фактора сжимаемости на плоскости плотность–температура [28–32]. На их основе ранее было построено общее уравнение для бинадали [33, 34], которое было успешно проверено для веществ с известной бинадалью [34]. Также этот подход уже применялся для ряда металлов, включая алюминий, медь, уран и галлий [35, 36]. Цель данной работы – используя данный метод, построить бинадаль висмута и оценить положение его критической точки.

ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И БИНОДАЛЬ

Линия единичного фактора сжимаемости (Zeno line), как следует из ее названия, это линия, на которой сжимаемость системы $Z = 1$. Так как $Z = P/(nk_B T)$, где k_B – постоянная Больцмана, то на этой линии давление любой системы будет совпадать с давлением идеального газа при одних и тех же n и T . Это означает, что вдоль данной линии силы притяжения и силы отталкивания взаимно компенсируются. Очевидно, что для систем с чисто отталкивательным взаимодействием ее не существует. Как оказалось, она может обладать одним очень интересным и универсальным свойством, а именно, эта линия для очень многих модельных и реальных систем является прямой во всей области существования жидкости от газовых плотностей до линии плавления [32]. Впервые это прямолинейное поведение было обнаружено Бачинским, когда он применил уравнение Ван-дер-Ваальса (УВ) для описания своих экспериментов [37]. Поэтому сначала считалось, что такое поведение является свойством только этого уравнения. И о ней забыли на несколько десяти-

летий. Но потом анализ экспериментальных данных для целого ряда реальных веществ, которые не описываются УВ, подтвердил, что контур $Z = 1$ является прямой линией и для них. Например, в базе данных [8] только у пяти веществ эта линия — непрямая. Для определения прямой линии достаточно двух параметров, а именно координат точек пересечения с осями температуры и плотности. И ее уравнение записывается как

$$T/T_B + n/n_B = 1. \quad (1)$$

Для УВ $T_B = a/b$, $n_B = 1/b$, где a, b — константы уравнения Ван-дер-Ваальса. Для других же систем, очевидно, требуются дополнительные методы. Самым простым и надежным теоретическим методом является вириальное разложение [1, 2]. Оно гарантировано работает практически для любой системы при малых плотностях. С его помощью можно также получить прямую линию для контура $Z = 1$ [29, 32]. При этом параметры T_B, n_B выражаются через второй и третий вириальные коэффициенты, причем T_B оказывается не чем иным, как температурой Бойля. Поэтому величины T_B, n_B получили название бойлевских параметров. И хотя для высоких плотностей вириальное разложение может быть уже неприменимо, линия $Z = 1$, получаемая в численных расчетах для модельных систем, в точности совпадает с линией, получаемой из вириального разложения [32]. Отметим также, что линия $Z = 1$ является лишь одной из идеальных линий, т.е. таких, на которых некоторое свойство вещества совпадает с аналогичным свойством идеального газа. Поэтому существуют идеальные линии, например, для энтальпии и внутренней энергии, причем первая тоже прямая [32, 38]. Заметим также, что идеальные линии можно рассмотреть и в кристаллической фазе, но там они уже не являются прямыми [39].

Еще одним свойством линии $Z = 1$ является ее положение относительно бинодали. Из общих термодинамических соотношений было показано, что линия $Z = 1$ является касательной к жидкой ветви бинодали при $T \rightarrow 0$ [28, 32]. Причем это свойство не зависит от того, является линия $Z = 1$ прямой или нет. Общий вид фазовой диаграммы жидкости с линией $Z = 1$ в координатах, приведенных к критическим, показан на рис. 1 на примере системы Ван-дер-Ваальса. И качественно аналогичную фазовую диаграмму можно наблюдать у многих других систем [29, 32].

Таким образом, линия $Z = 1$ является асимптотой жидкой ветви бинодали при низких температурах. Это дает линейную зависимость плотности на этой ветви бинодали от температуры при $T \rightarrow 0$. Для газовой же ветви в том же пределе, согласно уравнению Клапейрона—Клаузиуса, получается экспоненциальная зависимость плотности от

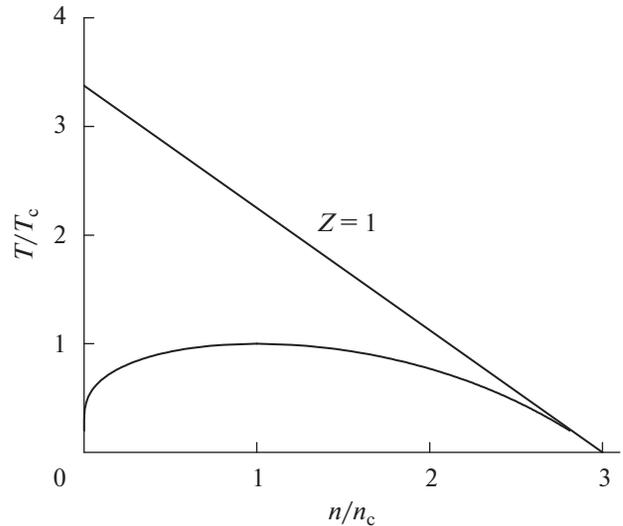


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ван-дер-Ваальса с линией $Z = 1$.

температуры [1, 2]. В другом пределе, при $T \rightarrow T_c$, поведение обеих ветвей следует из теории скейлинга, т.е. это степенная зависимость с нецелым показателем степени [1]. Кроме этого, можно использовать симметризацию бинодали относительно ее диаметра на основе идеи изоморфизма, предложенной в [30]. Все эти свойства позволили построить общее уравнение для обеих ветвей бинодали [34], которое имеет вид

$$n_{L,G} = \frac{n_{2D}}{2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right\}, \quad \tau = 1 - T/T_c, \quad (2)$$

$$n_{2D} = 2n_c + A\tau + B\tau^{2\beta},$$

$$A = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[\frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left(1 - 2\frac{n_c}{n_B} \right) \right],$$

$$B = \frac{n_B}{1-2\beta} \left[1 - 2\frac{n_c}{n_B} - \frac{T_c}{T_B} \right].$$

В (2) индексы L и G обозначают плотность на жидкой и газовой ветвях бинодали соответственно. Индекс $2D$ обозначает удвоенную плотность на диаметре бинодали, т.е. $n_{2D} = n_L + n_G$. Асимптотическое поведение при $T \rightarrow 0$ определяет выражение для коэффициентов A и B . A показатель степени $\beta = 0.326$ — критический индекс, который определяется теорией скейлинга [1]. Величина же $q = Q/(k_B T_c)$, где Q — это некоторая эффективная теплота испарения. Величина q изначально рассматривалась как подгоночный параметр. В [34] этот параметр определялся из условия наименьшего отклонения плотностей, рассчитанных по (2), от экспериментальных плотностей для веществ с известными бинодалями из базы данных [8]. Ошибка такого сравнения была менее 4%.

Помимо этого, обнаружилось, что Q имеет значения, очень близкие к теплоте испарения при $P = 1$ атм. Таким образом, проверка уравнения (2) показала, что оно может успешно описать зависимость плотностей на обеих ветвях бинадали для широкого класса веществ. Поэтому возникает идея применить его для веществ, для которых бинадаль неизвестна, например для металлов. Но в этом случае в (2) входят пять неизвестных параметров, которые должны быть определены дополнительно. Это два бойлевских параметра, плотность и температура в критической точке и q . Об определении первых двух будет сказано ниже. Что же касается оставшихся, то их число может быть уменьшено, так как ранее [32–34, 40] было найдено соотношение, связывающее бойлевские и критические параметры:

$$\frac{n_c}{n_B} + \frac{T_c}{T_B} = S_1, \quad (3)$$

где $S_1 \approx 0.67$. Соотношение (3) выполняется практически для всех веществ из [8] (см. табл. 1 в [40]), поэтому считается возможным применить его и в данном исследовании. Если T_B и n_B известны, то в (2) остается только два параметра: q и T_c или q и n_c . Для их определения в [34] была разработана соответствующая процедура минимизации. Для нее, однако, нужны некоторые данные на части бинадали. О выборе этих данных и о процедуре минимизации будет сказано ниже. Сначала следует отметить еще два важных пункта.

До сих пор рассматривались только данные на плоскости плотность–температура. Но оказывается, что и для критического давления существует соотношение подобия, связывающее его с бойлевскими параметрами:

$$Z_c = \frac{n_c}{n_B}. \quad (4)$$

Здесь Z_c – фактор сжимаемости в критической точке, соответственно, давление $P_c = (n_c)^2 k_B T_c / n_B$. Уравнение (4) известно как соотношение Тиммерманса [28, 41]. Оно имеет несколько меньшую область применимости, чем уравнение (3). Тем не менее во многих случаях оно дает достаточно точные значения критического давления. Поэтому будем использовать его и для оценки критического давления висмута.

Вторым важным пунктом является то, что любой металл в жидком состоянии является двухкомпонентной системой, состоящей из электронов и положительных ионов. Это может приводить к неоднозначному определению самой величины фактора сжимаемости Z [32]. Но если рассматривать металл как однокомпонентную систему с некоторым эффективным потенциалом, то можно пользоваться обычным определением $Z = P/(nT) = m_a P/(\rho T)$, m_a – масса частицы

(или атома). Это определение и используется далее.

ПРИМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ ПОДОБИЯ ДЛЯ ВИСМУТА И ЕГО БИНОДАЛЬ

Висмут обладает очень низкой температурой плавления при нормальных условиях – $T_m = 544.7$ К, которая приблизительно соответствует его тройной точке. Его плотность при нормальных условиях $\rho_0 = 9.79$ г/см³. При этом он обладает “обратным” плавлением, т.е. плотность жидкости в точке плавления больше, чем плотность твердой фазы ρ_0 , и составляет 10.05 г/см³. Температура кипения висмута – 1837 К при $P = 1$ атм [16]. Температура сравнительно низкая, поэтому в области жидкости до температур порядка температуры кипения существует достаточно много экспериментальных данных, например [42]. Эти данные позволяют построить достаточно точное аналитическое уравнение состояния для давления. Поэтому линия $Z = 1$ определена в настоящей работе непосредственно по данным [42], но лишь до $T = 973$ К и $P = 4.3$ ГПа. И она оказалась прямой в этой области. При более высоких температурах эту линию можно рассчитать, используя ЕАМ, как сделано для галлия в [36]. Соответствующий потенциал представлен в [43]. При $T < 973$ К линия $Z = 1$, рассчитанная по ЕАМ, совпадает с данными, полученными из экспериментов [42]. При высоких температурах расчетная линия также является прямой, дополняющей данные при $T < 973$ К. Однако, как было сказано во Введении, расчеты по ЕАМ тоже ограничены по температуре сверху, поэтому здесь решено ограничиться температурами ниже 3000 К.

Для расчетов использовалось моделирование в рамках метода Монте-Карло в каноническом ансамбле [3]. Этот метод позволяет рассчитать давление как функцию плотности и температуры. Поэтому, варьируя плотность на различных изотермах при $T \leq 3000$ К, были найдены точки, где $Z = 1$. В настоящем моделировании использовалось $N = 1000$ частиц, случайно размещенных в кубической ячейке с длиной ребра $L = (N/n)^{1/3}$. Для достижения равновесия использовались 300 конфигураций (одна конфигурация соответствует смещению или несмещению всех N частиц). Еще 700 конфигураций использовались для осреднения. Радиус обрезания полагался равным $L/2$. За его пределами использовано стандартное условие равенства парной корреляционной функции единице [3], необходимое для парной части потенциала.

В рассматриваемой области температур и плотностей к полученным результатам применен метод наименьших квадратов и определено, что построенная таким образом линия $Z = 1$ является прямой с точностью $\sim 1\%$. Для определения бой-

Оценки координат критической точки висмута по данным разных авторов

T_c , К	ρ_c , г/см ³	P_c , кбар	Z_c	Источник
3284	1.529	0.574	0.29	[26]
4200	1.66	1.26	0.45	[27]
3174	4.192	2.087	0.39	Данная работа

левских параметров полученная зависимость экстраполирована к нулевым значениям плотности и температуры и найдено, что для висмута $T_B = 11\,510$ К, $\rho_B = m_a n_B = 10.636$ г/см³ (m_a – масса атома висмута).

Таким образом, можно применить упомянутую выше процедуру минимизации, но сначала нужно определиться с экспериментальными данными, относительно которых она будет проводиться. Таковыми, очевидно, являются данные измерений при низких температурах (см. Введение). Давление насыщенного пара висмута представлено в [16] до $T = 1695$ К, что близко к точке кипения при нормальных условиях. Используя уравнение идеального газа, из этих данных можно получить плотность на газовой ветви бинодали. Зависимость плотности жидкости от температуры при $P \sim 1$ атм измерена в [44] до $T = 1600$ К.

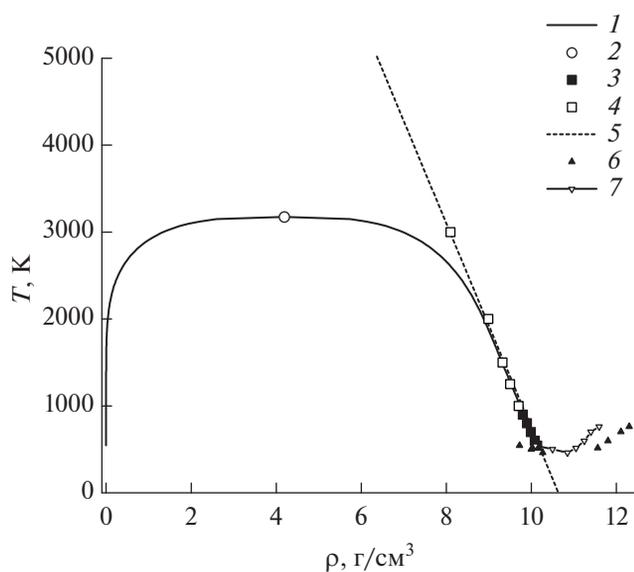


Рис 2. Фазовая диаграмма висмута: 1 – бинодаль, рассчитанная по (2); 2 – критическая точка; 3 – линия $Z = 1$, полученная в данной работе по измерениям [42]; 4 – линия $Z = 1$, рассчитанная с потенциалом [44]; 5 – линейная подгонка по точкам предыдущих двух линий; 6 – плотность твердой фазы на линии плавления по данным измерений [45]; 7 – плотность жидкой фазы на линии плавления, рассчитанная в настоящей работе.

Здесь она принимается за плотность на жидкой ветви бинодали. Далее значение плотностей на обеих ветвях бинодали вычисляется по (2) с учетом (3) до температуры 1600 К при некоторых q и T_c . Варьируя эти два параметра, можно найти их оптимальные значения, при которых разница между плотностями по (2) и экспериментальными данными является наименьшей. Соответствующие формулы для q и T_c приведены в [34]. Теперь можно построить всю бинодаль от тройной до критической точки. Критическое давление было определено по соотношению Тиммерманса (4). Величина $q = 6.2$, что дает $Q = 164$ кДж/моль, а справочная теплота парообразования при $P = 1$ атм – 177 кДж/моль [16]. Остальные критические параметры представлены в таблице наряду с оценками других авторов.

Как можно видеть из таблицы, T_c данной работы ближе к данным [26], а Z_c – к данным [27]. При этом настоящие критические плотность и давление – наибольшие из всех оценок. Для щелочных металлов $Z_c \sim 0.2$, а для разнообразных газов $Z_c \sim 0.3$, еще большее значение $Z_c \sim 0.36$ характерно для ртути [32]. Бинодаль вместе с линией $Z = 1$ представлена на рис. 2. Туда же добавлена кривая плавления согласно данным измерений [45].

В [45] представлены данные по давлению, температуре и плотности твердой фазы при плавлении, но нет плотности жидкой фазы, кроме как при $T = T_m$. Для определения последней взяты те же температура и давление, что и в [45], и рассчитаны соответствующая плотность в жидкой фазе с использованием потенциала [43] (рис. 2). При $T = T_m$ полученная в расчете плотность жидкой фазы 10.07 г/см³ находится в хорошем согласии с экспериментальным значением, приведенным в [45], – 10.05 г/см³. Также отлично виден “обратный ход” плавления, при котором плотность твердой фазы меньше, чем плотности жидкости при одной и той же температуре. Он продолжается, пока температура не понизится до 461 К, а потом начинается обычный ход плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе ранее предложенного уравнения для бинодали построена кривая сосуществования жидкость–газ (бинодаль) для висмута. В рамках этого уравнения учитываются общие асимптотические свойства кривой сосуществования, следующие из теории скейлинга и соотношений подобия, связанных с линией единичного фактора сжимаемости. Параметры этой линии определялись из данных измерений и путем численного моделирования в рамках модели погруженного атома. Также оценены и координаты критической точки. Значение Z_c для висмута согласуется с одной из ранее полученных

оценок и имеет сравнительно большое значение, которое более характерно для ртути, чем для остальных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2005.
3. *Frenkel D., Smit B.* Understanding of Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. N.Y.: Academic Press, 2002.
4. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // *Мат. модел.* 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
5. *Mattsson A.E., Schultz P.A., Desjarlais M.P., Mattsson T.R., Leung K.* Designing Meaningful Density Functional Theory Calculations in Materials Science – A Primer // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2005. V. 13. № 1. R1.
6. *Car R., Parrinello M.* Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-functional Theory // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 22. P. 2471.
7. *Marx D., Hutter J.* *Ab initio* Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
8. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.* NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. NIST: Gaithersburg, MD, 2004. <http://webbook.nist.gov>
9. *Gathers R.G.* Dynamic Methods for Investigating Thermophysical Properties of Matter at Very High Temperatures and Pressures // *Rep. Prog. Phys.* 1986. V. 49. № 4. P. 341.
10. *Кикоин И.К., Сенченков П.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000°C и давлений 200–500 атмосфер // *Физика металлов и металловедение.* 1967. Т. 24. Вып. 5. С. 843.
11. *Jünger J., Knuth B., Hensel F.* Observation of Singular Diameter in the Coexistence Curve of Metals // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 20. P. 2160.
12. *Кожевников В.Ф.* Уравнение состояния и скорость звука в цезии при температурах до 2200 К и давлениях до 60 МПа // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 97. № 2. С. 541.
13. *Hensel F., Hohl G.F., Schaumlöffel D., Pilgrim W.C.* Empirical Regularities in the Behavior of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals // *Z. Phys. Chem.* 2000. V. 214. № 6. P. 823.
14. *Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988.
15. *Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.* Vapor Pressure Equations for the Metallic Elements: 298–2500 K // *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1984. V. 3. № 20. P. 309.
16. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1990.
17. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких металлов // *УФН.* 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
18. *Белащенко Д.К.* Имеет ли модель погруженного атома предсказательную силу? // *УФН.* 2020. Т. 190. № 12. С. 1233.
19. *Desgranges C., Widhalm L., Delhommelle J.* Scaling Laws and Critical Properties for fcc and hcp Metals // *J. Phys. Chem. B* 2016. V. 120. № 23. P. 5255.
20. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* A Simple Empirical n-body Potential for Transition Metals // *Phil. Mag. A.* 1984. V. 50. P. 45.
21. *Foiles S.M.* Application of the Embedded-atom Method to Liquid Transition Metals // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. P. 3409.
22. *Yang D.D., Li P., Tang K.T.* The Ground State van der Waals Potentials of the Calcium Dimer and Calcium Rare-gas Complexes // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. № 15. 154301.
23. *Miljacic L., Demers S., Hong Q.-J., van de Walle A.* Equation of State of Solid, Liquid and Gaseous Tantalum from First Principles // *CALPHAD.* 2015. V. 51. P. 133.
24. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Consistent Interpretation of Experimental Data for Expanded Liquid Tungsten near the Liquid-gas Coexistence Curve // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 2. 024205.
25. *McGonigal P.J., Kirshenbaum A.D., Grosse A.V.* The Liquid Temperature Range, Density, and Critical Constants of Magnesium // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. № 4. P. 737.
26. *Gates D.S., Thodos G.* The Critical Constants of the Elements // *A.I.Ch.E.J.* 1960. V. 6. № 1. P. 50.
27. *Фортвов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Оценка параметров критических точек // *ТВТ.* 1975. Т. 13. № 5. С. 1072.
28. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Издательство МГУ, 1988.
29. *Kutney M.C., Reagan M.T., Smith K.A., Tester J.W., Herschbach D.R.* The Zeno ($Z = 1$) Behavior of Equations of State: An Interpretation Across Scales from Macroscopic to Molecular // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 24. P. 9513.
30. *Kulinskii V.L.* Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-Line and the Rectilinear Diameter // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 8. P. 2852.
31. *Wei Q., Herschbach D.R.* Isomorphism in Fluid Phase Diagrams: Kulinskii Transformations Related to the Acentric Factor // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 43. P. 22438.
32. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
33. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Similarity Relations Set on the Basis of Symmetrization of the Liquid-vapor Phase Diagram // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 26. P. 8419.
34. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid-gas Curve

- and to Determine the Critical Parameters of Metals // *J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 119. № 35. P. 11825.
35. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Zeno Line for Al, Cu, and U // *J. Phys. Chem. B*. 2016 V. 120. № 21. P. 4828.
36. *Apfelbaum E.M.* The Zeno Line and Binodal for Ga // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 263. P. 237.
37. *Batchinski A.* Abhandlungen uber Zustandsgleichung. Abh. I: Der Orthometrische Zustand // *Ann. der Phys.* 1906. Bd. 19. S. 307.
38. *Недостун В.И.* Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // *ТВТ*. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
39. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Line of the Unit Compressibility Factor (Zeno-Line) for Crystal States // *J. Phys. Chem. B*. 2020. V. 124. № 24. P. 5021.
40. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Systematization of the Critical Parameters of Substances due to Their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41. № 1. P. 8.
41. *Timmemans J.* Physical-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1950.
42. *Su C., Liu Y., Wang Z., Song W., Asimow P.D., Tang H., Xei H.* Equation of State of Liquid Bismuth and Its Melting Curve from Ultrasonic Investigation at High Pressure // *Physica B*. 2017. V. 524. P. 154.
43. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование свойств жидких металлов. Галлий, свинец, висмут // *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 5. С. 872.
44. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мозговой А.Г., Рошупкин В.В., Покрасин М.А.* Экспериментальное исследование плотности висмута в конденсированном состоянии в широком интервале температур // *ТВТ*. 2005. Т. 43. Вып. 3. С. 374.
45. *Kraut E.A., Kennedy G.C.* New Melting Law at High Pressures // *Phys. Rev.* 1966. V. 151. № 2. P. 668.

УДК 532.593+536.711

МОДЕЛЬ КОЭФФИЦИЕНТА ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ШИРОКОГО ДИАПАЗОНА ПЛОТНОСТЕЙ НА ПРИМЕРЕ МЕДИ

© 2021 г. Р. К. Бельхеева

Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск, Россия

E-mail: rumia@post.nsu.ru

E-mail: rimbel@academ.org

Поступила в редакцию 05.05.2020 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Предложен способ описания коэффициента Грюнайзена, позволяющий единым образом описывать как сплошные материалы, для которых ударные адиабаты ведут себя нормальным образом, так и материалы с высокой пористостью, ударные адиабаты которых имеют аномальный ход. Пористый материал рассматривается как простая термодинамически равновесная смесь, для которой выполняется гипотеза аддитивности объемов ее компонентов. Равновесное состояние определяется условиями равенства давлений, температур и скоростей составляющих смеси. При описании смеси используется модель взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов. В модели учитывается наличие газа в порах. Выполнены численные расчеты ударно-волнового нагружения и изоэнтропического расширения образцов меди различной пористости. Сравнением расчетных и экспериментальных ударных адиабат и изоэнтроп разрежения показано, что предложенная модель коэффициента Грюнайзена достаточно точно описывает поведение сплошных материалов и материалов с малой и высокой пористостью.

DOI: 10.31857/S0040364421040049

ВВЕДЕНИЕ

Развитие разделов физики и механики, связанных с изучением явлений, происходящих при интенсивных ударно-волновых нагружениях конденсированных сред, вызвано широким использованием методов ударного обжатия при получении новых материалов с заданными свойствами. При описании возникающих гидродинамических процессов необходимо знать термодинамические свойства вещества. Теоретическое описание термодинамических свойств конденсированных тел при высоких давлениях и температурах, возникающих при мощных импульсных нагрузках, представляет собой сложную задачу. Поэтому применяются эмпирические модели, адекватность которых верифицируется сравнением с экспериментальными данными. Уравнение состояния играет важную роль в моделировании процессов, происходящих при высокоскоростных нагружениях. Оно несет информацию о свойствах материала и “индивидуализирует” его. Одним из методов определения уравнения состояния твердых тел является метод ударно-волновых обжатий среды, в результате применения которого определяется ударная адиабата материала, а дополнительные теоретические соображения позволяют вычислить параметры уравнения состояния и зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности материала.

Современные требования к уравнениям состояния, теоретические и экспериментальные методы исследования термодинамических свойств вещества описаны в [1–3].

При ударно-волновом нагружении пористых материалов возрастает роль теплового давления. Изучение ударного сжатия одного и того же материала при различных начальных пористостях дает более полную картину о свойствах материала и зависимости коэффициента Грюнайзена от термодинамических переменных при высоких давлениях. Большое нагревание при ударном сжатии материалов с высокой пористостью приводит к аномальному поведению ударной адиабаты, заключающемуся в том, что объем среды с возрастанием давления не уменьшается как у конденсированных сред, а увеличивается. Для того чтобы при моделировании отражалось это различие в ходе ударных адиабат для сплошных материалов и материалов с малыми пористостями от аномального хода ударных адиабат для материалов с большими пористостями, необходимо учесть этот фактор при описании коэффициента Грюнайзена.

При амплитудах нагружения до нескольких сотен ГПа зависимость давления от плотности материала и температуры в форме уравнения Ми–Грюнайзена задается формулой

$$P = P_X + P_T,$$

где $P_X = A \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right]$ – упругая составляющая давления, описываемая уравнением типа уравнения Тета; $P_T = \gamma \rho E_T$ – тепловая составляющая давления; ρ – плотность среды; ρ_0 – параметр уравнения состояния (в случае конденсированного вещества это его плотность при нормальных условиях); A, n – константы, характеризующие вещество; γ – коэффициент Грюнайзена; E_T – тепловая энергия. Параметр A вычисляется по формуле

$$A = \frac{c_0^2 \rho_0}{n},$$

где c_0 – объемная скорость звука при нормальных условиях.

Внутренняя энергия также представляется в виде суммы двух составляющих:

$$E = E_X + E_T.$$

Здесь упругая часть энергии сжатия E_X связана с упругой составляющей давления зависимостью $E_X = \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{P_X}{\rho^2} d\rho$, тепловая часть внутренней энергии задается соотношением $E_T = c_v(T - T_0)$, где c_v – удельная теплоемкость, T – температура, T_0 – начальная температура.

Анализ данных, приведенных в литературе, показывает, что с ростом интенсивности ударно-волновых нагрузок коэффициент Грюнайзена уменьшается. Такое поведение коэффициента Грюнайзена закладывалось, например, в модели уравнений состояния в работах [4–9]. При небольших пористостях при нормальном ходе ударных адиабат зависимость $\gamma = \gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^l$ при $l > 0$ описывает именно такое изменение коэффициента Грюнайзена, так как отношение $\frac{\rho_0}{\rho} < 1$ во всем диапазоне изменения давления. Но при высоких пористостях образец в ударной волне сжимается до плотности тем меньшей, чем выше давление, и тогда отношение $\frac{\rho_0}{\rho} > 1$. Если в этом диапазоне пористостей и давлений коэффициент Грюнайзена описывать данным соотношением, то он будет увеличиваться по сравнению с нормальным значением γ_0 .

В данной работе зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности предлагается описывать соотношением

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\ln \frac{\rho}{\rho_0}}.$$

Использование функции $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ в показателе обобщает модель коэффициента Грюнайзена, приведенную в [10], поскольку знак логарифма зависит от величины аргумента. Кроме того, показатель степени изменяется с изменением плотности.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В [10] приведены соотношения, выражающие параметры уравнения состояния смеси через соответствующие параметры и массовые доли составляющих. В данной работе способом, описанным в [10], получены формулы, связывающие параметр смеси γ_0 и параметры компонентов γ_{i0} :

$$\gamma_0 = \frac{n}{c_v} (\rho_0 B_1)^{\ln(\rho_0 B_1)} B_2,$$

где

$$B_1 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\rho_{i0}} \left(\frac{A_i}{P + kA_N} \right)^{1/n_i},$$

$$B_2 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_{i0} c_{vi}}{n_i} \left(\frac{P + kA_N}{A_i} \right)^{\frac{1}{n_i} \ln \frac{A_i}{P + kA_N}}.$$

Здесь N – число компонентов в смеси, величины с индексом i относятся к составляющим. В [10] показано, что значение $k = 2$ гарантирует выполнение условия сходимости. Остальные параметры смеси используются в виде, приведенном в [10].

В [11] для описания коэффициента Грюнайзена предложено выражение, зависящее только от температуры. В нем использованы три внешних параметра, которые выбираются из условия соответствия расчетных ударных адиабат известным экспериментальным результатам для каждого материала. В [12] приведено уравнение состояния, которое не содержит внутренней энергии, и в нем три внешних параметра определяются таким образом, чтобы коэффициент Грюнайзена принимал некоторые заданные значения, причем еще три параметра используются для описания удельной теплоемкости. В [13] учетом зависимости от сжатия модернизируется коэффициент Грюнайзена из [11], при этом применяются пять внешних параметров. В данной работе для описания коэффициента Грюнайзена используется только один внешний параметр γ_0 .

Из основного уравнения термодинамики

$$dS = dE/T + Pdv/T,$$

где S – энтропия, v – удельный объем, получим уравнение изоэнтропы разгрузки

Параметры уравнений состояния воздуха и меди

Вещество	ρ_{i0} , кг/м ³	A_i , Па	n_i	c_{vi} , кДж/(кг К)	γ_i	l_i
Воздух	1.3	0.695×10^{-3}	2.20	0.718	0.16	0.1
Медь	8.93×10^3	329.5×10^8	4.25	0.382	2.00	1.08

$$\ln \left(\frac{c_v(T - T_0)}{c_{v_{in}}(T_{in} - T_0)} \right) = - \int_{v_{in}}^v \frac{\gamma(v)}{v} dv.$$

Индекс in относится к исходному состоянию, в котором энтропия $S = S_{in}$. Считая, что удельная теплоемкость постоянна $c_v = c_{v_{in}}$, получаем следующее выражение, связывающее температуру и плотность на изоэнтропе:

$$\frac{T - T_0}{T_{in} - T_0} = \exp \left(-\gamma_0 \left(\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n!(2n+1)} \times \left[\left(\ln \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2n+1} - \left(\ln \frac{\rho_0}{\rho_{in}} \right)^{2n+1} \right] \right) \right).$$

Для вычисления скорости звука получаем выражение

$$c^2 = \frac{1}{\rho} \left[n(P_X + A) + \left(\gamma + 1 + 2 \ln \frac{\rho_0}{\rho} \right) P_T \right].$$

Увеличение массовой скорости в волне разрежения на участке от некоторой точки на адиабате Гюгонио до точки, в которой давление равно нулю, определяется интегралом Римана вдоль изоэнтропы

$$u_r = \int_{v(P_H)}^{v(P=0)} \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S \right]^{1/2} dv,$$

где $v(P_H)$, $v(P=0)$ – соответственно удельные объемы на адиабате Гюгонио при давлении $P = P_H$ и на изоэнтропе разгрузки при давлении $P = 0$. Скорость свободной поверхности описывается соотношением $u_{fs} = u + u_r$.

Изучить область применимости уравнения состояния, коэффициент Грюнайзена в которой задан логарифмической зависимостью отношения плотностей, можно путем сравнения расчетных и экспериментальных ударных адиабат и изоэнтроп разгрузки для образцов меди различной пористости.

Для проведения расчетов одни и те же параметры уравнения состояния, приведенные в таблице, используются для всех значений пористости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На графиках, приведенных ниже, цифрами 1 и 1' обозначены кривые, рассчитанные с помощью уравнения состояния, опубликованного в [10] (модель I), а цифрами 2 и 2' – с использованием предлагаемой модели (модель II).

На рис. 1 представлены расчетные ударные адиабаты для сплошной меди в координатах $u-(D-u)$. Сплошные кривые 1, 2 – результаты расчетов настоящей работы, данные для прерывистой кривой 3 любезно предоставлены авторами [14]. В работе [14] ударная адиабата определяется уравнением (40) (в [14]). Данная ударная адиабата получена путем обобщения многочисленных экспериментальных точек и результатов квантово-статистических расчетов авторов [14]. Символами 5–7 обозначены данные экспериментов [16–18] в интерпретации оригинальных работ [16–18], символами 8–10 обозначены данные [16–18] в интерпретации [14]. Кривые 1 и 3 до массовых скоростей 8 км/с сливаются, но с увеличением интенсивности нагрузки кривая 3 отклоняется от

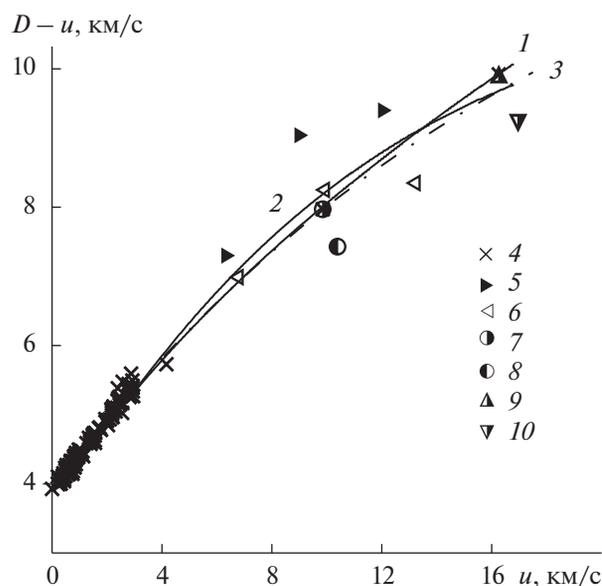


Рис. 1. Ударные адиабаты для сплошных образцов меди в координатах $u-(D-u)$: 3 – данные [14]; 4 – экспериментальные данные [15]; 5 – [16]; 6 – [17]; 7 – [18]; 8–10 – данные [16–18] в интерпретации [14].

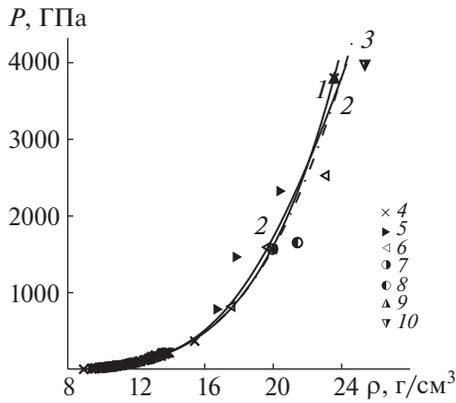


Рис. 2. Ударные адиабаты для сплошных образцов меди в координатах плотность–давление: 3 – данные [14]; 4 – экспериментальные данные [15]; 5 – [16]; 6 – [17]; 7 – [18]; 8–10 – данные [16–18] в интерпретации [14].

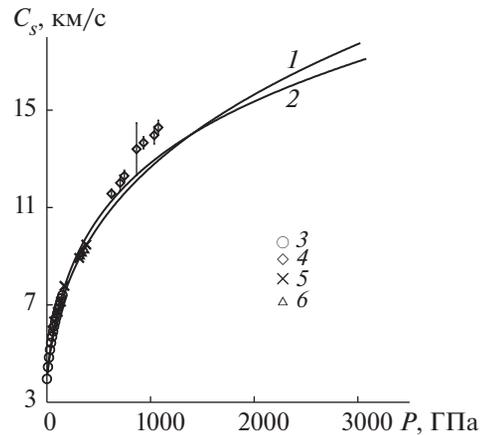


Рис. 4. Зависимости скорости звука от давления за фронтом ударной волны в нагруженных образцах сплошной меди; экспериментальные данные: 3 – [20], 4 – [21], 5 – [22], 6 – [23].

1 и приближается к кривой 2, при массовых скоростях, близких к 16 км/с, кривые 2 и 3 практически сливаются.

На рис. 2 приведены ударные адиабаты для сплошных образцов меди в ρ – P -координатах. Обозначения те же, что на рис. 1. Поведение кривых аналогично рис. 1.

На рис. 3 приведены расчетные ударные адиабаты (сплошные кривые) и изоэнтропы разгрузки (прерывистые кривые) для сплошных образцов меди в координатах u – P , экспериментальные данные взяты из работы [19]. Хорошее соответствие расчетных кривых и экспериментальных данных для сплошных образцов меди показывает, что параметры уравнения состояния, приведенные в таблице, адекватно описывают материал. Для сплошных образцов меди ударные адиабаты, рассчитанные по обеим моделям, практически сливаются. Отличия начинают проявляться толь-

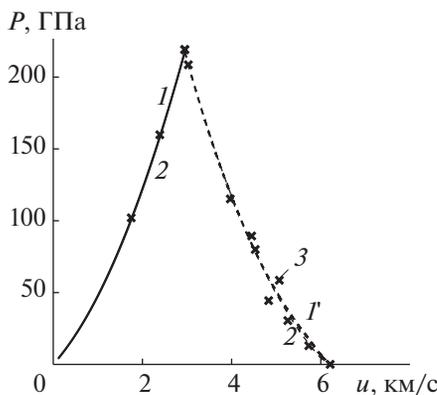


Рис. 3. Ударные адиабаты и изоэнтропы разгрузки для сплошных образцов меди в координатах u – P и экспериментальные данные [19] (3).

ко при очень высоких давлениях. Скорости звука в нагруженных образцах различаются заметнее, и это отражается на различии изоэнтроп разгрузки.

На рис. 4 приведены зависимости скорости звука от давления за фронтом ударной волны в нагруженных образцах сплошной меди. Экспериментальные данные, обозначенные значками 3–6, приведены соответственно в работах [15], [21–23].

На рис. 5 приведены кривые, построенные по моделям I и II и данным, приведенным в [20, 24, 25] для коэффициента Грюнайзена для сплошных образцов меди. В [20, 24, 25] значения коэффициента Грюнайзена получены путем пересчета измеряемых в экспериментах данных. Однако этих данных недостаточно, чтобы провести сравнение коэффициента Грюнайзена для сплошных образцов меди в широком диапазоне нагрузок. При малых нагрузках данные (приведенные экспериментальные) лучше согласуются с кривой, задаваемой моделью I, но для нагрузок такого уровня коэффициент Грюнайзена можно считать постоянным. Однако с увеличением интенсивности ударной волны данные [20, 24, 25] отклоняются от кривой 1 и приближаются к кривой 2. При интенсивных нагрузках кривые 1 и 2 сближаются. Тенденция в поведении кривых одинаковая, но при малых нагрузках медленнее убывают значения коэффициента Грюнайзена, полученные с использованием модели II. Сравнение кривых, полученных с использованием двух моделей, и кривой, построенной по данным работ [20, 24, 25], показывает допустимость применения модели II для вычисления коэффициента Грюнайзена.

На рис. 6 и рис. 7 приведены ударные адиабаты пористых образцов меди в координатах массовая скорость за фронтом ударной волны–скорость

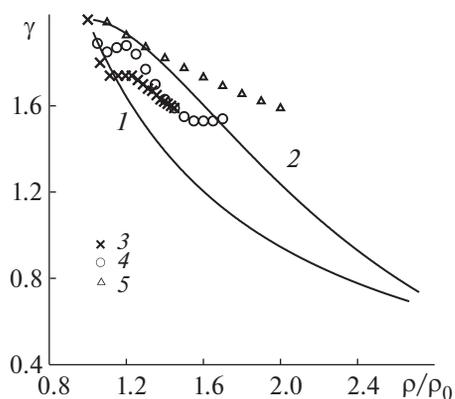


Рис. 5. Графики зависимостей коэффициента Грюнайзена сплошных образцов меди от плотности в нагруженном образце; экспериментальные данные: 3 – [20], 4 – [24], 5 – [25].

ударной волны и плотность среды—давление за фронтом ударной волны соответственно.

Над каждой кривой указана соответствующая пористость образца. Для наглядности на рис. 6 ударные адиабаты смещены вдоль оси u , а на рис. 7 ударные адиабаты смещены вдоль оси ρ на указанные над кривыми величины. Экспериментальные данные 3–8 взяты соответственно из работ [15], [26–28]. На рис. 6 u – D -адиабаты, рассчитанные по разным моделям, практически не отличаются при малых нагрузках для всех пористостей. С увеличением интенсивности ударно-волнового нагружения кривые, рассчитанные по разным моделям, немного расходятся, но это расхождение менее 7%, что сравнимо с уровнем разброса экспериментальных данных для пористых материалов. Оба семейства кривых с одинаковой степенью точности согласуются с экспериментальными данными. Наибольшее расхождение расчетных кривых отмечается для значений пористости 3 и 5.4. На рис. 7 расхождение ρ – P -адиабат более заметно, чем на рис. 6 u – D , но при больших давлениях кривые, рассчитанные по модели II, расположены ближе к экспериментальным данным. Аналогично на рис. 1 и 2 для сплошных материалов расхождение адиабат более заметно при высоких давлениях и адиабаты в ρ – P -координатах отличаются сильнее, чем в координатах u – D .

На рис. 7 так же, как на рис. 6, наибольшее расхождение расчетных кривых отмечается для значений пористости 3 и 5.4.

Как уже говорилось, в экспериментах измеряются массовая скорость за фронтом ударной волны и скорость ударной волны, а остальные величины чаще всего получают пересчетом, поэтому более надежным является сравнение в координатах массовая скорость за фронтом ударной волны—скорость ударной волны.

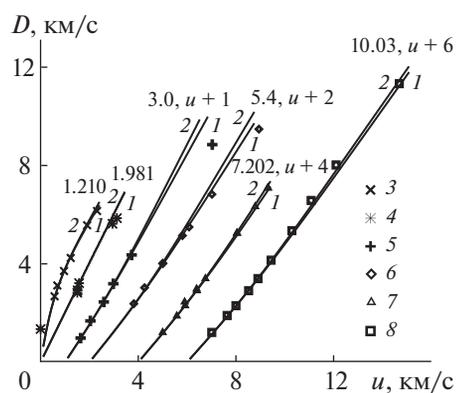


Рис. 6. Ударные адиабаты для пористых образцов меди в координатах u – D ; экспериментальные данные: 3 – [15], 4 – [26], 5 – [27], 6 – [27], 7 – [28], 8 – [28].

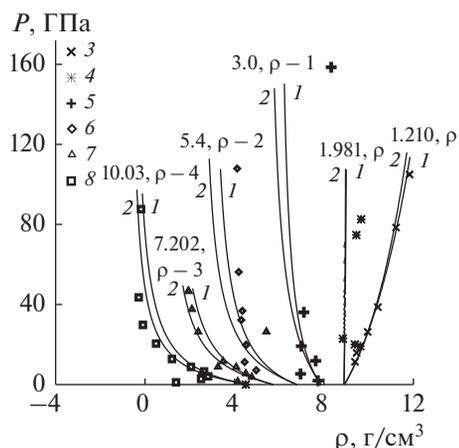


Рис. 7. Ударные адиабаты для пористых образцов меди в координатах ρ – P ; экспериментальные данные: 3 – [15], 4 – [26], 5 – [27], 6 – [27], 7 – [28], 8 – [28].

Рис. 6, 7 показывают, что обе модели с одинаковой точностью описывают ударные адиабаты материалов с малыми пористостями, а в ρ – P -координатах кривые, полученные с использованием модели II при пористостях более 5.4, проходят ближе к экспериментальным данным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в данной работе логарифмическая зависимость коэффициента Грюнайзена от плотности позволяет описать поведение коэффициента Грюнайзена единой формулой как для сплошных материалов, так и для материалов с низкой (менее 3) и высокой (более 5.4) пористостью, при которой проявляется аномальный ход ударных адиабат, когда образцы в ударной волне сжимаются до плотностей тем меньших, чем выше давление. В обоих случаях данная зависимость

задает уменьшение коэффициента Грюнайзена с увеличением интенсивности нагружения.

Хорошее соответствие кривых, рассчитанных по модели II, и экспериментальных данных для сплошных образцов меди и образцов меди различной пористости показывает удовлетворительное описание предложенной простой логарифмической зависимостью коэффициента Грюнайзена поведение ударных адиабат как сплошных, так и пористых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломоносов И.В., Фортлова С.В. Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 596.
2. Khishchenko K.V. Equation of State for Niobium at High Pressures // *Mathematica Montisnigri*. 2020. V. 47. P. 119.
3. Гилев С.Д. Малопараметрическое уравнение состояния алюминия // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 179.
4. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 632 с.
5. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Медведев А.Б. Сжатие титана в ударных волнах // ТВТ. 1999. Т. 37. № 6. С. 881.
6. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортлов В.Е., Хищенко К.В. Уравнения состояния полимерных материалов при высоких давлениях // *Хим. физика*. 1994. Т. 13. № 1. С. 64.
7. Ломоносов И.В., Фортлов В.Е., Хищенко К.В. Модель широкодиапазонных уравнений состояния полимеров при высоких плотностях энергии // *Хим. физика*. 1995. Т. 14. № 1. С. 47.
8. Хищенко К.В. Температура и теплоемкость полиметилметакрилата за фронтом сильных ударных волн // ТВТ. 1997. Т. 35. № 6. С. 1002.
9. Хищенко К.В. Уравнение состояния магния в области высоких давлений // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. № 19. С. 65.
10. Бельхеева Р.К. Уравнение состояния сильнопористого вещества // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 367.
11. Кинеловский С.А., Маевский К.К. Моделирование ударно-волнового нагружения многокомпонентных материалов, включающих висмут // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 716.
12. Кинеловский С.А., Маевский К.К. Численное моделирование термодинамических параметров высокопористой меди // *ЖТФ*. 2019. Т. 89. № 8. С. 1158.
13. Гилев С.Д. Малопараметрическое уравнение состояния меди // *ФГВ*. 2018. Т. 54. № 4. С. 107.
14. Kadatskiy M.A., Khishchenko K.V. Theoretical Investigation of the Shock Compressibility of Copper in the Average-atom Approximation // *Phys. Plasmas*. 2018. V. 25. P. 112701.
15. Levashov P.R., Khishchenko K.V., Lomonosov I.V., Fortov V.E. Database on Shock-wave Experiments and Equations of State Available via Internet // *AIP Conf. Proc.* 2004. V. 706. P. 87.
16. Mitchell A.C., Nellis W.J., Moriarty J.A., Heinle R.A., Holmes N.C., Tipton R.E., Repp G.W. Equation of State of Al, Cu, Mo, and Pb at Shock Pressures up to 2.4 TPa (24 Mbar) // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 2981.
17. Трунин Р.Ф., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Симаков Г.В., Попов Л.В. Сравнительная сжимаемость меди, кадмия и свинца при высоких давлениях // *ЖЭТФ*. 1969. Т. 56. С. 1172.
18. Трунин Р.Ф., Подурец М.А., Симаков Г.В., Попов Л.В., Моисеев Б.Н. Экспериментальная проверка модели Томаса–Ферми для металлов при высоких давлениях // *ЖЭТФ*. 1972. Т. 62. С. 1043.
19. Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Сутулов Ю.Н. Адиабаты пористых образцов и изэнтропы расширения сплошной меди // *ПМТФ*. 1984. № 1. С. 119.
20. Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П. и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975. С. 704.
21. McCoy S.A., Knudson M.D., Root S. Absolute Measurement of the Hugoniot and Sound Velocity of Liquid Copper at Multimegabar Pressures // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 174109. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.96.174109>
22. Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Бражник М.И., Сперанская М.П., Фунтиков А.И. Изознтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях // *ЖЭТФ*. 1960. Т. 38. Вып. 4. С. 1061.
23. Hayes D., Hixson R.S., McQueen R.G. High Pressure Elastic Properties, Solid-Liquid Phase Boundary and Liquid Equation of State from Release Wave Measurements in Shock-loaded Copper. In: *Shock Compression of Condensed Matter* / Eds. M.D. Furnish, L.C. Chhabildas, R.S. Hixson. N.Y.: AIP, 2000. P. 483.
24. Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. Уравнение состояния алюминия, меди и свинца в области высоких давлений // *ЖЭТФ*. 1960. Т. 38. Вып. 3. С. 790.
25. Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // *ЖЭТФ*. 1962. Т. 42. Вып. 3. С. 686.
26. LASL Shock Hugoniot Data / Ed. S.P. Marsh. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
27. Трунин Р.Ф., Симаков Г.В., Сутулов Ю.Н. и др. Сжимаемость пористых металлов в ударных волнах // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 95. Вып. 3. С. 1024.
28. Грязнов Б.К., Жерноклетов М.В., Иосилевский И.Л. и др. Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика // *ЖЭТФ*. 1998. Т. 114. Вып. 4(10). С. 1242.

УДК 533.922

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ СЕЧЕНИЯ УПРУГОГО РАССЕЙНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ НА АТОМЕ

© 2021 г. А. П. Яловец

*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия**E-mail: yalovets.alex@rambler.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2019 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Предложен полуклассический метод описания сечений упругого рассеяния электронов с энергией более 1 эВ на атоме. Идея метода заключается в расчете длины экранирования с учетом влияния на нее распределения электронной плотности в атоме и его поляризации полем налетающей частицы с учетом запаздывания вектора индуцированного дипольного момента относительно вектора напряженности поля. Получены аналитические выражения для расчета длины экранирования, которые содержат эмпирические константы. Описан алгоритм нахождения констант. В области энергий электронов 0.1–1 эВ применялась сшивка сечений, полученных из фазовой теории и предлагаемым в работе методом. Представлены сравнения полученных данным методом сечений с экспериментальными и теоретическими результатами различных авторов.

DOI: 10.31857/S0040364421040232

ВВЕДЕНИЕ

Описание процессов переноса в газе с участием электронов требует определения сечения упругого рассеяния электронов на атомах, поскольку непосредственно от него зависят коэффициенты диффузии, электропроводности, электронной теплопроводности.

В настоящее время для нахождения сечений упругого рассеяния электронов на атомах применяется фазовая теория рассеяния, поскольку в рамках данной теории возможно описание электрон-атомных столкновений с многочастичным потенциалом взаимодействия. Описания различных вариантов реализации фазовой теории приводятся, например, в работах [1–6]. В области энергий электронов, меньше 1 эВ, получены аналитические выражения сечений упругого рассеяния электронов на атомах [2–4]. Данные аналитические выражения полного и транспортного сечений выражаются через поляризуемость атома α_0 и длину рассеяния электрона на атоме L . В более широком энергетическом интервале (более 1 эВ) нахождение сечений возможно только численно [5, 6]. Следует заметить, что численное решение квантово-механической задачи с многочастичным потенциалом взаимодействия сопряжено с большим объемом вычислений, и нахождение сечения рассеяния электрона на атоме определенного сорта становится предметом отдельной публикации [5, 6].

Как отмечалось выше, сечения упругого рассеяния электронов на атомах необходимы для нахождения транспортных коэффициентов, потребность в которых возникает при решении самых различных задач физики плазмы. Очевидно, что для практических целей найденные численно сечения можно применять только в виде таблиц. В случае, когда возникает потребность в дифференциальных сечениях, их табличное описание становится весьма громоздким и неудобным.

Применение экспериментальных сечений при решении различного рода практических задач также сопряжено с трудностями, основной из которых является сшивка полученных различными авторами экспериментальных данных, представленных, как правило, в различных не перекрывающихся энергетических интервалах. Кроме того, экспериментальные данные получены в основном для полных или транспортных сечений, откуда очень сложно извлечь данные для построения дифференциальных сечений.

Удобным для проведения практических расчетов способом описания сечений является построение простых полуэмпирических теорий рассеяния, содержащих некоторое количество констант, определение которых базируется на результатах как экспериментальных, так и теоретических исследований различных авторов. Такой подход, во-первых, позволяет без каких-либо трудностей использовать имеющиеся экспериментальные и теоретические данные, во-вторых, избавляет от необходимости использования в

практических расчетах числовых массивов данных. Вариант такой теории, основанной на полуклассическом описании рассеяния, предлагается в данной работе.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СЕЧЕНИЙ

Применение в квантовой теории рассеяния экранированного кулоновского потенциала $U(r) = -Ze^2 \exp(-r/a)/(4\pi\epsilon_0 r)$ позволяет записать известные выражения для полного σ и транспортного сечений σ_t в виде [7]

$$\sigma = 2\pi r_0^2 \frac{Z(Z+1)}{\beta^2 \bar{\epsilon}_e (\bar{\epsilon}_e + 2)} \frac{1}{2\eta(\eta+1)}, \tag{1}$$

$$\sigma_t = 2\pi r_0^2 \frac{Z(Z+1)}{\beta^2 \bar{\epsilon}_e (\bar{\epsilon}_e + 2)} \left[\ln\left(1 + \frac{1}{\eta}\right) - \frac{1}{\eta+1} \right],$$

где r_0 – классический радиус электрона; Z – заряд ядра; $\beta, \bar{\epsilon}_e$ – соответственно скорость электрона в единицах скорости света и его кинетическая энергия в единицах энергии покоя $m_e c^2$; $\eta = (\lambda/2a)^2$ – параметр экранирования, λ – длина волны де Бройля, $a = a_0 Z^{-1/3}$ – длина экранирования, a_0 – борковский радиус.

Применимость выражений (1) ограничена условием – длина волны λ должна быть меньше характерных размеров области, в которой рассеивающее поле существенно меняется. В данной работе для описания упругого рассеяния электронов с энергией ϵ_e на атоме применяется полуклассический подход, основанный на статистическом рассмотрении рассеяния, согласно которому прицельный параметр b есть случайная величина, равномерно распределенная в интервале значений $0-\lambda$. Такой подход позволяет учесть неоднородность рассеивающего поля на масштабе λ и тем самым применять выражения (1) в области малых энергий электронов, когда $\lambda > a$. Единственным параметром, отвечающим за распределение потенциала взаимодействия на масштабе длины волны, является параметр экранирования. Предлагаемый полуклассический подход описания рассеяния электронов низких энергий (1–1000 эВ) на атоме позволяет учесть влияние различных факторов на величину параметра экранирования.

Важно заметить, что распределение заряда в атоме, которому соответствует распределение экранированного кулоновского потенциала, имеет вид $\rho = -\epsilon_0 \nabla^2 \varphi = Ze\delta(r) + \rho_e(r)$, где электронное распределение заряда описывается выражением

$$\rho_e(r) = \epsilon_0 \varphi(r)/a^2. \tag{2}$$

В случае изотропного распределения заряда в атоме потенциал только вне атома должен обра-

щаться в нуль, в то время, как следует из (2), поведение потенциала определяется лишь константой $a < a_0$, которая не связана с распределением электронного заряда. Чтобы устранить это противоречие, следует длину экранирования приравнять нулю там, где электронная плотность равна нулю. Таким образом, далее полагается, что длина экранирования в атоме определяется электронной плотностью и меняется от нуля до максимального значения $a = a_0 Z^{-1/3}$. В этом случае параметр экранирования находится по выражению

$$\eta = \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{\langle a \rangle} \right)^2, \tag{3}$$

где $\langle a \rangle = \frac{a}{\lambda} \int_0^\lambda F(b) db = a \langle F \rangle$ – осредненная по всем прицельным параметрам длина экранирования; $F(b)$ – функция, описывающая зависимость длины экранирования от прицельного параметра. Учитывая, что на больших расстояниях от ядра уменьшение электронной плотности описывается обычно экспоненциальной зависимостью, в качестве интерполяционной формулы принимается

$$F(b) = 1, \text{ если } b \leq a, \tag{4}$$

$$F(b) = \exp(-(b-a)/\Lambda), \text{ если } b > a,$$

где $\Lambda = \Lambda_0 Z^{-1/3}$, Λ_0 – эмпирический параметр, зависящий от сорта атома.

Значение параметра Λ_0 находится из сравнений экспериментальных сечений с рассчитанными по формулам (1), (3) и (4) в области энергий электронов, где поляризационные эффекты отсутствуют. Для атомов гелия и аргона поляризация атома налетающим электроном существенна при его энергии менее 1 эВ, поэтому для этих газов параметр Λ_0 может быть найден по экспериментальным или теоретическим сечениям в области энергий более 10 эВ.

В переходной области энергий электрона (0.1–1 эВ) аналитические выражения для сечений [2–4] и полуэмпирическая модель (1), (3) и (4) не работают, поэтому для описания сечений рассеяния в этой области применялась сшивка сечений. В данной работе сшивка сечений реализована с помощью аппроксимации кривизны кубическим сплайном с коэффициентами, найденными по значениям функции и ее производных на границах области сшивки.

На рис. 1–3 приводятся сравнения рассчитанных по описанному алгоритму транспортных и полных сечений с экспериментальными и теоретическими данными различных авторов. Продемонстрировано хорошее согласие с данными других авторов в широком энергетическом интервале.

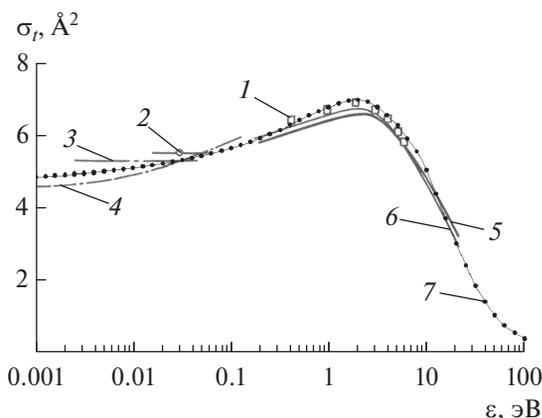


Рис. 1. Транспортное сечение рассеяния электрона на атоме гелия: эксперимент: 1 – [8], 2 – [9], 3 – [10]; теория: 4 – [2], 5 – [11], 6 – [12], 7 – настоящая работа при $\epsilon_e < 0.6$ эВ – фазовая теория рассеяния [3] с $L = 1.16$ и при $\epsilon_e > 7$ эВ – расчет по (1), (3), (4) с $\Lambda_0 = 0.95$ нм; в интервале 0.6–7 эВ – сшивка сечений.

Следует отметить, что эмпирический параметр Λ_0 для аргона, как и ожидалось, дает правильное описание как транспортного, так и полного сечения рассеяния.

Как известно, атомы металлов имеют большую поляризуемость в электрическом поле, что приводит к сильному поляризационному взаимодействию налетающего электрона с атомом. Индуцируемое полем налетающего электрона перераспределение электронной плотности в атоме приводит к увеличению длины экранирования, т.е. к увеличению сечения рассеяния.

Поляризуемость атома определяется главным образом валентными электронами [20], время установления поляризации составляет 10^{-17} – 10^{-16} с [21]. Тем не менее при энергии налетающего электрона 10 эВ и более эффекты запаздывания установления поляризации становятся существенными. Таким образом, поляризационное взаимодействие и конечное время установления поляризации должно быть учтено при вычислении сечения упругого рассеяния электронов.

В рамках классической модели атома установившаяся связь между поляризуемостью атома и собственной частотой валентных электронов. Здесь следует заметить, что обычно в литературе, например в [2, 3, 20], приводятся данные о поляризуемости атомов α_0 в гауссовой системе в единицах a_0^3 (см^3). Легко показать, что поляризуемость в системе СИ связана с α_0 выражением $4\pi\alpha$, где $\alpha = \alpha_0 a_0^3$, a_0^3 определено в м^3 .

Смещение электронной оболочки атома ξ во внешнем однородном постоянном электрическом поле можно найти из уравнения движения

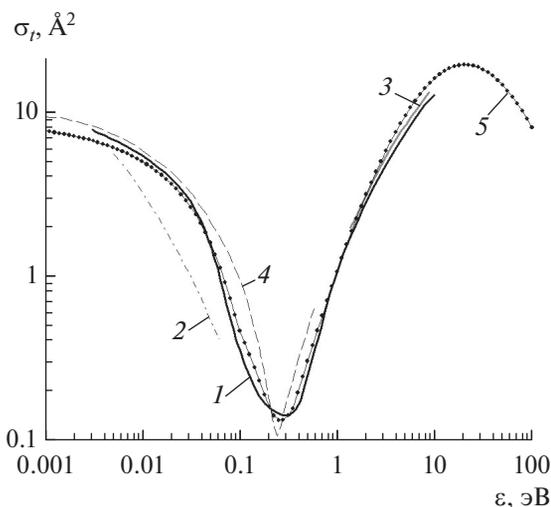


Рис. 2. Транспортное сечение рассеяния электрона на атоме аргона: эксперимент: 1 – [13], 2 – [14], 3 – [15]; теория: 4 – [16], 5 – настоящая работа при $\epsilon_e < 0.11$ эВ – фазовая теория [3] с $L = -1.593$ и $\epsilon_e > 0.35$ эВ – расчет по (1), (3), (4) с $\Lambda_0 = 1.02$ нм; в интервале 0.105–0.35 эВ – сшивка сечений.

$\xi + \omega_0^2 \xi = -eE/m_e$, где ω_0 – частота вращения электрона в атоме. Полагается, что в момент включения поля $\xi(0) = \dot{\xi}(0) = 0$ имеем $\xi(t) = -eE(1 - \cos \omega_0 t)/m_e \omega_0^2$. Осредненный по времени индуцированный дипольный момент атома будет иметь вид $\langle p \rangle = -e \langle \xi \rangle = \epsilon_0 4\pi \alpha E$. Отсюда следует искомое соотношение

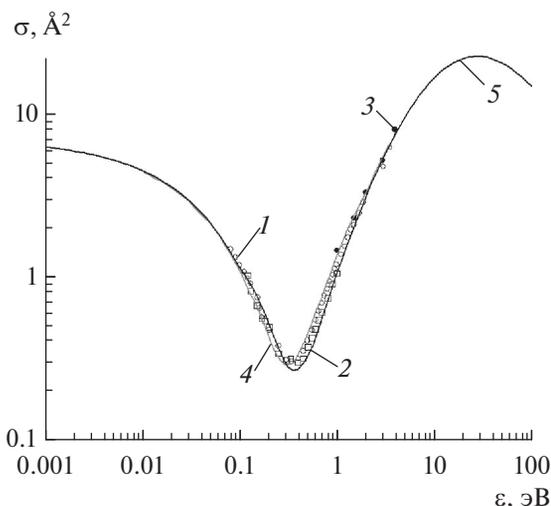


Рис. 3. Полное сечение упругого рассеяния электрона на атоме аргона: эксперимент: 1 – [17], 2 – [18], 3 – [19]; теория: 4 – [5], 5 – настоящая работа при $\epsilon_e < 0.11$ эВ [3], $L = -1.441$ [5] и $\epsilon_e > 0.35$ эВ – расчет по (1), (3), (4), $\Lambda_0 = 1.02$ нм; в интервале 0.105–0.54 эВ – сшивка сечений.

$$\omega_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^3 z m_e \alpha_0},$$

где учтено, что за поляризацию отвечают z валентных электронов.

Пусть атом находится в начале координат. Угловая скорость движущегося вдоль оси x со скоростью v электрона $\dot{\phi} = -bv/r^2$, где ϕ – полярный угол, $r = \sqrt{b^2 + v^2 t^2}$ – расстояние между электроном и атомом, момент $t = 0$ соответствует наибольшему сближению электрона с атомом. Если $|\dot{\phi}| > \omega_0$, то вектор индуцированного дипольного момента атома будет отставать на угол Ω от вектора напряженности электрического поля налетающего электрона. Приращение потенциальной энергии поляризационного взаимодействия электрона с атомом будет иметь вид

$$dU_p = -(\mathbf{E}d\mathbf{p}) = -4\pi\epsilon_0\alpha \cos\Omega EdE, \quad (5)$$

$\Omega \geq 0$. Случай $\Omega = 0$ соответствует полному установлению поляризации при движении частицы.

Скорость изменения угла Ω равна $\dot{\Omega} = b\dot{v}/(r^2 - \omega_0)$, причем должно выполняться условие $\dot{\Omega} \geq 0$. Из данного условия определяется расстояние r_a и момент времени $-t_a$, при которых $\dot{\Omega} > 0$:

$$r_a = \sqrt{bv/\omega_0}, \quad t_a = \sqrt{(r_a^2 - b^2)/v^2}. \quad (6)$$

При $t < -t_a$ поляризация атома устанавливается полностью и $\Omega = 0$. Зависимость $\Omega(t)$ при $t > -t_a$ задается выражением

$$\Omega(t) = \int_{-t_a}^t \dot{\Omega}(t') dt' = \text{arctg}(\bar{t}) + \text{arctg}(\bar{t}_a) - \bar{\omega}_0(\bar{t} + \bar{t}_a), \quad (7)$$

где $\bar{t} = t/t_0$, $\bar{t}_a = t_a/t_0$, $\bar{\omega}_0 = \omega_0 t_0$, $t_0 = b/v$.

Осредняя в (5) $\cos\Omega$ по времени пролета электрона, запишем выражение для поляризационного потенциала в виде [22]

$$U_p(r) = -\frac{e^2 a_0^3 \alpha_0 \langle \cos\Omega(b) \rangle}{8\pi\epsilon_0 r^4}, \quad (8)$$

$$\langle \cos\Omega(b) \rangle = \frac{1}{2t_a} \int_{-t_a}^{t_a} \cos\Omega(t) dt.$$

Величина поляризационного потенциала (8) определяется деформацией электронной плотности в атоме полем налетающей частицы. Этот процесс должен повлечь изменение длины экранирования, которое может быть описано аналогично (4).

Так как поляризационный потенциал есть результат перераспределения зарядов в атоме, обусловленное поляризационным взаимодействием силовое воздействие на налетающую частицу также можно учесть соответствующим изменением длины экранирования.

Таким образом, осредненная по прицельным параметрам длина экранирования может быть представлена в виде

$$\langle a \rangle = a(\langle F \rangle + \langle q \rangle), \quad (9)$$

где $\langle F \rangle$ – осредненный вклад в длину экранирования, обусловленный распределением электронной плотности в атоме с учетом ее поляризации полем налетающего заряда; $\langle q \rangle$ – осредненный по прицельному параметру вклад в длину экранирования, учитывающий поляризационное силовое воздействие.

Для оценки степени деформации электронной плотности найдем область прицельных параметров, при которых поляризационное взаимодействие будет существенным. Следуя классической теории рассеяния [23], для потенциала (8) найдется минимальное расстояние между налетающим электроном и атомом

$$r_{\min}^2 = \frac{b^2}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{b_{\min}^4 \langle \cos\Omega(b) \rangle}{b^4 \langle \cos\Omega(b_{\min}) \rangle}} \right), \quad (10)$$

$$b_{\min}^4 = 2e^2 a_0^3 \alpha_0 \langle \cos\Omega(b_{\min}) \rangle / (4\pi\epsilon_0 \epsilon_e).$$

Последнее равенство представляет собой трансцендентное уравнение для нахождения b_{\min} . Для его решения используются выражения (6), (7).

Из (10) следует, что поляризационное взаимодействие необходимо учитывать при прицельных параметрах $\lambda \geq b \geq b_{\min}$, причем $b_{\min} > a_0$, или $b_{\min} Z^{-1/3} > a$, поскольку при $b < b_{\min}$ рассеяние определяется экранированным кулоновским потенциалом.

Таким образом, деформация электронной плотности в атоме полем налетающей частицы приводит к увеличению области прицельных параметров, в которой длина экранирования имеет максимальное значение $a = a_0 Z^{-1/3}$. Зависимость длины экранирования от прицельного параметра будет выражаться формулой, аналогичной (4), в которой вместо параметра a будет выступать $b_{\min} Z^{-1/3}$ при $b_{\min} Z^{-1/3} > a$:

$$F(b) = 1, \text{ если } b \leq a_p,$$

$$F(b) = \exp(-(b - a_p)/\Lambda), \text{ если } b > a_p,$$

где $a_p = \max(a, b_{\min} Z^{-1/3})$.

Осредненная по прицельным параметрам длина экранирования, обусловленная деформацией электронной плотности в атоме, будет иметь вид

$$\langle F \rangle = \frac{a_p}{\lambda} + \Lambda \frac{1 - \exp(-(\lambda - a_p)/\Lambda)}{\lambda}. \quad (11)$$

Определив область изменения прицельного параметра, в которой необходимо учитывать поляризационное взаимодействие, представим осредненный по прицельному параметру вклад в длину экранирования, учитывающий поляризационное силовое воздействие, в виде

$$\langle q \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_{b_{\min}}^{\lambda} q(b) db, \quad (12)$$

где $q(b)$ – зависимость длины экранирования от прицельного параметра, отвечающего за поляризационное силовое воздействие.

Перепишем поляризационный потенциал (8) в виде

$$U_p(r) = -\frac{\varepsilon_e \langle \cos \Omega(b) \rangle}{4 \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle} \left(\frac{b_{\min}}{r} \right)^4, \quad r \geq r_{\min}. \quad (13)$$

Потенциал (13) быстро убывающая функция и основной вклад в поляризационное взаимодействие дает некоторая малая область $r_{\min} < r < r_{\text{eff}}$. Из (10) следует, что $r_{\min}(b_{\min}) = b_{\min}/\sqrt{2}$ и $r_{\min}(b \gg b_{\min}) = b$, т.е. минимальное расстояние, а следовательно, и r_{eff} определяются прицельным параметром. Данные соображения позволяют для оценки эффективной области использовать соотношение $r_{\text{eff}}^4 \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle \approx b^4$. Данная оценка позволяет представить поляризационный потенциал (13) в виде зависимости от прицельного параметра. Принимая во внимание, что

$$(b_{\min}/\lambda)^4 = \varepsilon_e \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle / \varepsilon_*, \quad \varepsilon_e = h^2/2m_e \lambda^2;$$

$$\varepsilon_* = h^2/2m_e \lambda_*^2, \quad \varepsilon_* = \frac{4\pi\varepsilon_0 h^4}{8e^2 m_e^2 a_0^3 \alpha_0},$$

запишем

$$U_p(b) = -\frac{\varepsilon_* \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle \langle \cos \Omega(b) \rangle}{4} \left(\frac{\lambda_*}{b} \right)^4. \quad (14)$$

Для нахождения длины экранирования, отвечающего за поляризационное силовое воздействие, делается предположение, что относительное приращение длины экранирования пропорционально приращению поляризационного потенциала, т.е. $dq/q = d(U_p(b)/\varepsilon_*)$. Из данного предположения и выражения (14) следует

$$q(b) =$$

$$= q_0 \exp \left(-\frac{1}{4} \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle \langle \cos \Omega(b) \rangle \left(\frac{\lambda_*}{b} \right)^4 \right).$$

Подставляя данную зависимость в (12), получим

$$\langle q \rangle \approx q_0 \left(1 - \frac{b_{\min}}{\lambda} \right) \times$$

$$\times \exp \left(-\frac{\gamma \lambda_*^4}{4 \lambda^4} \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle \langle \cos \Omega(\tilde{b}) \rangle \right), \quad (15)$$

где $\tilde{b} = \lambda \gamma^{-1/4}$; q_0, γ – эмпирические константы.

Таким образом, подстановка выражений (11), (15) в (9) позволяет найти среднюю длину экранирования с учетом поляризационного взаимодействия и параметр экранирования (3).

Установим критерий, при котором необходимо учитывать влияние поляризационного взаимодействия при энергии электрона более 1 эВ. Из условий $b_{\min} Z^{-1/3} > a$ и $b_{\min} \leq b \leq \lambda$ следуют неравенства

$$\left(\frac{b_{\min} Z^{-1/3}}{a} \right)^4 = \frac{2e^2 \alpha_0 \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle}{4\pi\varepsilon_0 a_0 \varepsilon_e} > 1,$$

$$\left(\frac{b_{\min}}{\lambda} \right)^4 = \frac{\varepsilon_e \langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle}{\varepsilon_*} < 1. \quad (16)$$

Максимальная энергия электрона, при которой выполняется второе условие (16), не превышает значения $\varepsilon_*/\langle \cos \Omega \rangle$. Подставляя это значение в первое неравенство (16) и производя вычисления, получим условие на величину поляризуемости атома, при которой влияние поляризационных эффектов на длину экранирования необходимо учитывать:

$$\alpha_0 > 10/\langle \cos \Omega(b_{\min}) \rangle.$$

Из данного выражения следует, что поляризационные эффекты для гелия ($\alpha_0 = 1.4$) и аргона ($\alpha_0 = 11$) в области энергий более 1 эВ несущественны.

Таким образом, для описания сечения упругого рассеяния электрона на атоме здесь требуется знать входящие в выражения (11) и (15) три эмпирических параметра: Λ_0, q_0, γ . Параметр Λ_0 легко находится из экспериментальных данных при энергиях ~ 100 эВ, где влияние поляризационных эффектов на рассеяние отсутствует. Параметр $q_0 \leq 1$ определяет амплитуду поляризационного вклада в сечение рассеяния. Параметр γ определяет область энергии налетающей частицы, в которой поляризационные эффекты существенны. Во всех расчетах поляризуемость атомов вычислялась методом, описанным в [20], ионизационные потенциалы брались из [24].

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанных описанным здесь методом сечений упругого рассеяния электронов с экспериментальными и теоретическими данными различных авторов. Ось абсцисс имеет разный масштаб в различных энергетических интервалах.

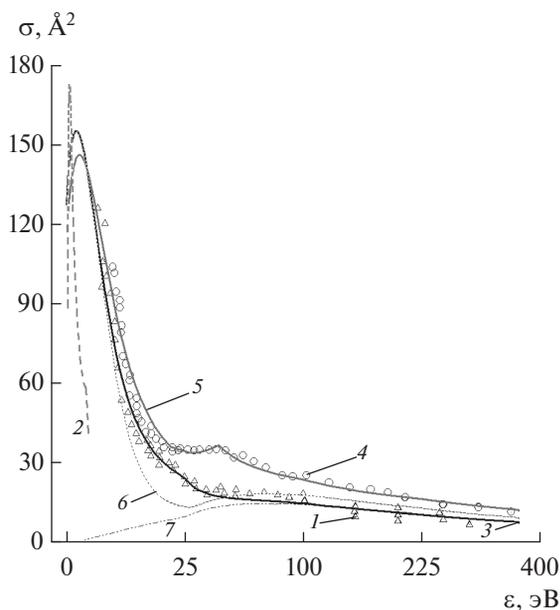


Рис. 4. Полные сечения упругого рассеяния электрона на атомах цинка: 1 – эксперимент [25], 2 – расчет [6], 3 – настоящая работа ($\Lambda_0 = 0.27$ нм, $q_0 = 0.95$, $\gamma = 100$); кадмия: 4 – эксперимент [25], 5 – настоящая работа ($\Lambda_0 = 0.27$ нм, $q_0 = 0.85$, $\gamma = 54$); 6, 7 – результаты расчетов сечения для цинка без учета запаздывания поляризации и поляризационного взаимодействия соответственно.

Для цинка вычисление длины экранирования по формулам (9), (11) и (15) дало вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Для кадмия расчеты по этим же формулам не позволили описать детали экспериментального сечения в интервале энергий $\sim 20\text{--}100$ эВ, где поведение сечения носит немонокотный характер. Вне этого интервала рассчитанное сечение вполне удовлетворительно согласовывалось с экспериментом.

Сделано предположение, что причиной наблюдаемой зависимости сечения рассеяния от энергии налетающих электронов являются процессы возбуждения (ионизации) атома, которые приводят к уменьшению поляризуемости атома подобно тому, как уменьшается с ростом температуры диэлектрическая восприимчивость диэлектрика из полярных молекул [21]. Для описания зависимости поляризации атома от процессов возбуждения и ионизации, т.е. от энергии налетающих электронов, была введена зависимость $\alpha_0(\epsilon_e)$ в виде $\alpha_0(\epsilon_e \leq \epsilon_A) = \alpha_0^A$, где α_0^A – поляризуемость атома в основном состоянии; в интервале $\epsilon_A < \epsilon_e < \epsilon_B$ $\alpha_0(\epsilon_e) = \alpha_0^A \exp[-k(\epsilon_e - \epsilon_A)]$, где k находится по заданной поляризуемости $\alpha_0(\epsilon_B) = \alpha_0^B$, $\alpha_0(\epsilon_e > \epsilon_B) = \alpha_0^B$, где $\epsilon_B' \leq \epsilon_B$. Значения ϵ_A , ϵ_B определяются непосредственно по экс-

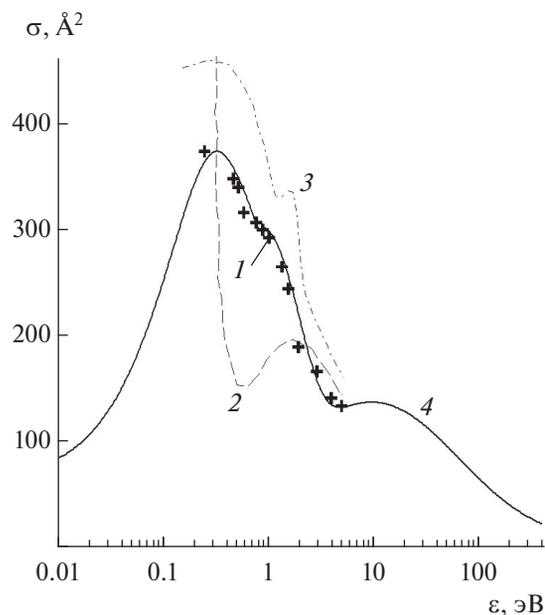


Рис. 5. Полные сечения упругого рассеяния электрона на атоме цезия: эксперимент: 1 – [26]; теория: 2 – [27], 3 – [28], 4 – настоящая работа при $\epsilon_e < 0.01$ эВ [3] и $\epsilon_e > 0.875$ эВ – расчет при $\Lambda_0 = 6.5$ нм, $q_0 = 0.453$, $\gamma = 100$; в интервале $0.01\text{--}0.875$ эВ – сшивка сечений.

периментальным данным, величины α_0^B, ϵ_B' – подгоночные параметры. Приведенная для кадмия рассчитанная кривая получена при $\epsilon_A = 22$ эВ, $\epsilon_B = 55$ эВ, $\epsilon_B' = 0.84\epsilon_B$, $\alpha_0^B/\alpha_0^A = 0.6$.

Для оценки влияния запаздывания индуцированной поляризации на рассеяние выполнен расчет без учета запаздывания (кривая 6 на рис. 4), т.е. среднее значение поляризации полагалось равным максимальному значению для всех энергий налетающей частицы. Видно, что роль запаздывания поляризации атома достаточно велика и заключается в увеличении длины экранирования за счет увеличения времени жизни индуцированного дипольного момента. Кривая 7 рассчитана без учета поляризационного взаимодействия. В отсутствие поляризационного взаимодействия уменьшение сечения рассеяния в низкоэнергетической области обусловлено, как видно из выражения (4), увеличением доли электронов с большим прицельным параметром ($b > a$), что приводит к уменьшению средней длины экранирования. Уменьшение средней длины экранирования является следствием того, что экранирующее действие электронной оболочки атома возрастает с увеличением прицельного параметра.

На рис. 5 приводится сравнение рассчитанного сечения в цезии с результатами эксперимента и теорий различных авторов. Расчеты для цезия проводились при постоянной поляризуемости атома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полуэмпирический метод описания сечения упругого рассеяния электронов на атоме, основанный на полуклассическом рассмотрении, позволил получить простые аналитические выражения для длины экранирования, рассчитанные с помощью которых сечения хорошо согласуются с экспериментальными данными в широком энергетическом интервале.

Алгоритм нахождения эмпирических констант весьма прост, поскольку эти константы отвечают за доминирующие в различных энергетических интервалах процессы. Для нахождения констант можно использовать экспериментальные либо теоретические данные по сечениям.

Поскольку данный метод описания сечений основан только на коррекции длины экранирования, его можно применять для описания дифференциальных сечений, что дает возможность для решения задачи переноса электронов низких энергий в веществе.

Как показали расчеты с кадмием, данный полуэмпирический подход к описанию сечений упругого рассеяния позволяет учесть изменение внутренней энергии атома в результате процессов возбуждения или ионизации.

Предложенный метод описания сечений содержит малый объем вычислений, что делает его применение удобным при решении различного рода практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабиков В.В.* Метод фазовых функций в квантовой механике // УФН. 1967. Т. 92. Вып. 1. С. 3.
2. *Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М.* Явления переноса в слабоионизированной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 333 с.
3. *Храпак А.Г., Якубов И.Т.* Электроны в плотных газах и плазме. М.: Наука, 1981. 282 с.
4. *Друкарев Г.Ф.* Столкновение электронов с атомами и молекулами. М.: Наука, 1978. 256 с.
5. *McEachran R.P., Stauffer A.D.* Relativistic Effects in Low-energy Electron-Argon Scattering // Aust. J. Phys. 1997. V. 50. P. 511.
6. *Zatsarinny O., Bartschat K.* Benchmark Calculations for Electron Collisions with Zinc Atoms // Phys. Rev. A. 2005. V. 71. P. 022716.
7. *Калашиников Н.П., Ремизович В.С., Рязанов М.И.* Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. М.: Атомиздат, 1980. 272 с.
8. *Crompton R.W., Elford M.T., Jory R.L.* The Momentum Transfer Cross Section for Electrons in Helium // Austral. J. Phys. 1967. V. 20. P. 369.
9. *Hirshfield J.L., Brown S.C.* Microwave Method for Measuring the Probability of Elastic Collision of Electrons in a Gas // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 1749.
10. *Pack J.L., Phelps A.V.* Drift Velocities of Slow Electrons in Helium, Neon, Argon, Hydrogen, and Nitrogen // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 798.
11. *Michels H.H., Harris F.E., Scolsky R.M.* Calculation of Cross-sections for Electron-Helium Collisions // Phys. Lett. 1969. V. 28A. P. 467.
12. *Galloway J., La Bahn R.W., Pu R.T., Duxler W.M.* Extended Polarization Potential: Applications to Atomic Scattering // Phys. Rev. 1968. V. 168. P. 12.
13. *Frost L.S., Phelps A.V.* Momentum-Transfer Cross Sections for Slow Electrons in He, Ar, Kr, and Xe from Transport Coefficients // Phys. Rev. 1964. V. A136. P. 1538.
14. *Tice R., Kivelson D.* Cyclotron Resonance in Gases. I. Atoms and Nonpolar Molecules // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4743.
15. *Barbiere D.* Energy Distribution, Drift Velocity, and Temperature of Slow Electrons in Helium and Argon // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 653.
16. *O'Malley T.F.* Extrapolation of Electron-Rare Gas Atom Cross Sections to Zero Energy // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1020.
17. *Ferch J., Granitza B., Masche C., Raith W.* Electron-argon Total Cross Section Measurements at Low Energies by Time-of-flight Spectroscopy // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1985. V. 18. P. 967.
18. *Buckman S.J., Lohmann B.* Low-energy Total Cross Section Measurements for Electron Scattering from Helium and Argon // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1986. V. 19. P. 2547.
19. *Gibson J.C., Gulley R.J., Sullivan J.P., Buckman S.J., Chan V., Burrow P.D.* Elastic Electron Scattering from Argon at Low Incident Energies // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 3177.
20. *Ликальтер А.А.* Поляризуемость атомов металлов // ТВТ. 1985. Т. 23. № 6. С. 1033.
21. *Павлов П.В., Хохлов А.Ф.* Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 767 с.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: Наука, 1988. 215 с.
24. *Carlson T.A., Nestor C.W., Wasserman Jr.N., McDowell J.D.* Calculated Ionization Potentials for Multiply Charged Ions // At. Data. 1970. V. 2. P. 63.
25. *Brode R.B.* The Absorption Coefficient for Slow Electrons in Cadmium and Zinc Vapors // Phys. Rev. 1930. V. 35. P. 504.
26. *Visconti P.J., Slevin J.A., Rubin K.* Absolute Total Cross Sections for the Scattering of Low-energy Electrons by Rubidium, Cesium, and Potassium // Phys. Rev. 1971. V. 3A. P. 1310.
27. *Crown J.C., Russek A.* Electron-alkali-atom Interaction Potential and Elastic-scattering Cross Section // Phys. Rev. 1965. V. 138. P. A669.
28. *Burke P.G., Mitchell J.F.* Low Energy Scattering of Electrons by Cesium Atoms // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1973. V. 6. P. L161.

УДК 532.529

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ВЛИЯНИЯ МАКРО-, МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ НА ЭНЕРГИЮ ТУРБУЛЕНТНОСТИ НЕСУЩЕГО ГАЗА

© 2021 г. А. Ю. Вараксин^{1, 2, *}¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: varaksin_a@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

На основе двухпараметрической k – ε -модели турбулентности для двухфазного потока выполнен анализ влияния макро-, микро- и наночастиц на интенсивность турбулентности несущего газа. Получено выражение, предсказывающее влияние частиц различной инерционности на величину энергии турбулентности несущей фазы. Показано, что турбулизирующий эффект предельно малоинерционных частиц (наночастицы) сменяется ламинаризирующим эффектом малоинерционных частиц (микрочастицы), а затем снова сменяется на турбулизирующий вследствие дополнительной генерации турбулентности в следах за крупными частицами (макрочастицы).

DOI: 10.31857/S0040364421040220

ВВЕДЕНИЕ

Анализ влияния дисперсной примеси в виде частиц (капель) на характеристики турбулентности несущего потока газа является одной из главных проблем в теории двухфазных турбулентных течений [1, 2].

К настоящему времени известно несколько основных механизмов влияния частиц на энергию турбулентности газа: генерация турбулентности за счет снижения энергии мелких вихрей, вовлекающих предельно малоинерционные частицы в мелкомасштабное пульсационное движение и отвечающих за подавление турбулентности [3, 4]; диссипация турбулентности за счет траты энергии крупных вихрей на вовлечение относительно малоинерционных частиц в крупномасштабное пульсационное движение [5–10]; генерация турбулентности несущей фазы в турбулентных следах за движущимися крупными частицами [5–9, 11]; диссипация турбулентности за счет уменьшения порождения турбулентной энергии газа из-за снижения градиента (выполаживания) осредненной скорости вследствие межфазного обмена импульсом в осредненном движении.

Таким образом, присутствие частиц может способствовать как ламинаризации, так и турбулизации потока в зависимости от их инерционности, параметров и типа течения (вырождение однородной изотропной турбулентности, пристенные течения, струйные течения и т.п.).

Целью настоящей работы является совместный анализ процессов дополнительной диссипа-

ции и дополнительной генерации энергии турбулентности в потоках с частицами при изменении инерционности последних в предельно широком диапазоне.

Инерционность частиц определяется не физическим размером и их физической плотностью, а характерными пространственно-временными масштабами того потока, в котором они находятся. В одних условиях одни и те же частицы будут малоинерционными, а в других – обладать большой инерцией. В работе приведены результаты расчетов для условий, при которых предельно малоинерционные частицы имеют субмикрометровые размеры (наночастицы), относительно малоинерционные частицы – микрометровые размеры (микрочастицы), а крупные частицы – миллиметровые размеры (макрочастицы).

ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА

Рассмотрим движение несжимаемого вязкого газа, несущего тяжелые частицы, плотность которых ρ_p намного превышает плотность газа ρ . Объемная концентрация частиц Φ предполагается малой, чтобы можно было пренебречь столкновениями частиц между собой. Массовая концентрация $M = \rho_p \Phi / \rho$ может быть достаточно большой. Примем допущение, что основной силой, определяющей поведение частиц в турбулентном потоке и их обратное влияние на его характеристики, является сила аэродинамического сопротивления.

Для выполнения анализа влияния частиц различной инерционности привлечем двухпараметрическую k - ε -модель турбулентности, модифицированную для двухфазного потока. Указанная модель содержит два основных уравнения переноса: турбулентной энергии и скорости ее диссипации.

Уравнение переноса энергии турбулентности. Для анализа влияния частиц на турбулентность несущего газа воспользуемся дифференциальным уравнением переноса энергии турбулентности газа $k = \sum_i \frac{u_i' u_i'}{2}$ (u_i' – i -я составляющая пульсационной скорости несущего газа) в присутствии частиц в сжатой форме

$$\frac{Dk}{D\tau} = D + P - \varepsilon + A_k. \quad (1)$$

Левая часть уравнения (1) представляет собой изменение во времени и конвективный перенос энергии турбулентности, т.е.

$$\frac{Dk}{D\tau} = \frac{\partial k}{\partial \tau} + \sum_j U_j \frac{\partial k}{\partial x_j}.$$

Члены в правой части описывают соответственно диффузию D , генерацию турбулентности за счет градиентов осредненной скорости P , диссипацию энергии турбулентности вследствие вязкости ε и эффект влияния частиц на энергию турбулентности A_k .

Выражение для генерации энергии турбулентности в однофазном потоке из осредненного движения обычно представляется в следующем виде:

$$P = \frac{C_\mu k^2}{\varepsilon} \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} \right)^2, \quad (2)$$

где $C_\mu = 0.09$, U_x – продольная составляющая скорости газа, y – поперечная координата, направленная от стенки к оси трубы.

Член уравнения A_k , отвечающий за влияние частиц на энергию турбулентности, должен учитывать все известные физические механизмы: дополнительную генерацию из-за траты энергии мелких вихрей на вовлечение предельно малоинерционных частиц в мелкомасштабное пульсационное движение P_{pS} и в следах за движущимися крупными частицами P_{pL} , а также дополнительную диссипацию из-за траты энергии крупных вихрей на вовлечение относительно малоинерционных частиц в пульсационное движение ε_p . С учетом этого (1) приобретает вид

$$\frac{Dk}{D\tau} = D + P - \varepsilon + P_{pS} + P_{pL} - \varepsilon_p. \quad (3)$$

Далее будем рассматривать случай стационарного гидродинамически развитого течения, для

которого левая часть уравнения (1) обращается в нуль. С целью получения простого аналитического соотношения, описывающего влияние частиц на энергию турбулентности, анализ проведем в так называемом бездиффузионном приближении, т.е. при $D = 0$ в (1). В этом случае из (3) получаем

$$P + P_{pS} + P_{pL} = \varepsilon + \varepsilon_p. \quad (4)$$

Таким образом, учет модификации энергии турбулентности в двухфазных потоках предполагает корректное описание членов уравнения P_{pS} , P_{pL} и ε_p , связанных с присутствием частиц.

Уравнение переноса диссипации турбулентности. Для анализа влияния частиц на турбулентность несущего газа воспользуемся также дифференциальным уравнением переноса диссипации турбулентности газа $\varepsilon = \nu \sum_j \sum_i \frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \frac{\partial u_i'}{\partial x_j}$ (ν – кинематическая вязкость несущего газа) в присутствии частиц в сжатой форме с использованием общепринятых градиентных представлений

$$\frac{D\varepsilon}{D\tau} = D_\varepsilon + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + C_{\varepsilon 3} \frac{\varepsilon}{k} A_k, \quad (5)$$

где $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, $C_{\varepsilon 3}$ – постоянные.

Левая часть уравнения (5) представляет собой изменение во времени и конвективный перенос диссипации энергии турбулентности, т.е.

$$\frac{D\varepsilon}{D\tau} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} + \sum_j U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}.$$

Члены в правой части описывают соответственно диффузию диссипации энергии турбулентности D_ε , генерацию диссипации за счет энергии осредненного движения $C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P$, подавление диссипации вследствие вязкости $C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k}$ и эффект влияния частиц на диссипацию турбулентности $C_{\varepsilon 3} \frac{\varepsilon}{k} A_k$.

Отметим, что по сравнению со случаем однофазного потока уравнение (5) содержит дополнительную константу $C_{\varepsilon 3}$. В литературе используются различные значения постоянной $C_{\varepsilon 3}$, например: 1.2 [12], 2.0 [13], 1.9 [14]. В работе [15] значение $C_{\varepsilon 3}$ предполагалось зависящим от массовой концентрации частиц и составляло 1.2 при $M \rightarrow 0$. В [4] $C_{\varepsilon 3}$ определяется из требования, чтобы безынерционные частицы не влияли на деформацию диссипации турбулентности. Для этого нужно принять $C_{\varepsilon 3} = C_{\varepsilon 2}$. В этом случае уравнение (5) приобретает вид

$$\frac{D\varepsilon}{D\tau} = D_\varepsilon + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon(\varepsilon - A_k)}{k}. \quad (6)$$

Для случая стационарного гидродинамически развитого течения левая часть уравнения (6) обращается в нуль. В отличие от уравнения для турбулентной энергии, в уравнении для диссипации (6) необходимо учитывать диффузионный перенос D_ε . В противном случае без учета диффузионного переноса (с учетом сделанных допущений) уравнения для энергии турбулентности и ее диссипации становятся линейно зависимыми.

Пренебрегая конвективным переносом и учитывая $A_k = P_{pS} + P_{pL} - \varepsilon_p$ в предположении о приближенном равенстве порождения и диссипации турбулентной энергии в двухфазном потоке ($P + P_{pS} + P_{pL} = \varepsilon + \varepsilon_p$), из (6) находим

$$D_\varepsilon - \frac{(C_{\varepsilon 2} - C_{\varepsilon 1})\varepsilon P}{k} = 0. \quad (7)$$

Для получения аналитического решения диффузионный перенос в (7) аппроксимируется алгебраическим соотношением [4]

$$D_\varepsilon = \frac{(C_{\varepsilon 2} - C_{\varepsilon 1})C_\mu^{3/2}k^2}{l^2}, \quad (8)$$

где l – интегральный пространственный масштаб турбулентности (длина пути смешения Прандтля–Никурадзе).

Выражение для скорости диссипации турбулентной энергии может быть получено путем приравнивания (7) и (8):

$$\varepsilon = \frac{C_\mu^{3/2}k^3}{l^2P}. \quad (9)$$

Полученное соотношение (9) выражает связь между диссипацией и энергией турбулентности и будет использовано ниже для члена P , отвечающего за генерацию турбулентности из осредненного движения.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ НА ЭНЕРГИЮ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ГАЗА

Уравнение баланса турбулентной энергии в присутствии частиц (4) представим в виде

$$P[1 + (P_{pS} + P_{pL})/P] = \varepsilon(1 + \varepsilon_p/\varepsilon). \quad (10)$$

Подставим в (10) выражения (2) и (9). В результате из (10) имеем

$$\begin{aligned} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} \right)^2 [1 + (P_{pS} + P_{pL})/P] = \\ = \frac{C_\mu^{3/2}k^3}{l^2P} (1 + \varepsilon/\varepsilon_p). \end{aligned} \quad (11)$$

Проведя простые преобразования (11), получаем следующее выражение для турбулентной энергии несущего потока:

$$k = \frac{Pl^2 \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} \right)^2 [1 + (P_{pS} + P_{pL})/P]}{\varepsilon C_\mu^{1/2} (1 + \varepsilon_p/\varepsilon)}.$$

Предположим, что воздействием дисперсной фазы на профиль осредненной скорости газа, так же как и на распределение длины смешения, при анализе влияния на интенсивность турбулентной энергии можно пренебречь, и для равновесного приближения ($P = \varepsilon$) получаем

$$\frac{k}{k_0} = \frac{1 + (P_{pS} + P_{pL})/P}{1 + \varepsilon_p/\varepsilon}, \quad (12)$$

где $k_0 = \frac{l^2}{C_\mu^{1/2}} \left(\frac{\partial U_x}{\partial y} \right)^2$ – турбулентная энергия однофазного потока.

Формула (12) выражает в равновесном приближении влияние частиц на интенсивность пристеночной турбулентности и имеет ясный физический смысл: числитель характеризует увеличение турбулентной энергии благодаря вкладу частиц в порождение турбулентности за счет увеличения эффективной вязкости и турбулизации потока в следах за крупными частицами, а знаменатель описывает ее снижение за счет дополнительной диссипации.

Необходимо отметить, что проведенный в настоящей работе анализ никоим образом не учитывает неоднородность распределения частиц в пространстве. Влияние неоднородности профиля концентрации частиц на транспорт турбулентной энергии в двухфазных потоках рассмотрено в работе [4].

Проанализируем три основных механизма влияния частиц на энергию турбулентности несущего газа.

Генерация энергии турбулентности предельно малоинерционными частицами. Предельно малоинерционные частицы подавляют энергию мелких вихрей, расходуя ее на собственное ускорение (вовлечение в мелкомасштабное пульсационное движение). Это приводит к снижению диссипации энергии турбулентности, т.е. к увеличению энергии.

В [4] получено следующее выражение для определения дополнительной генерации турбулентности предельно малоинерционными частицами:

$$P_{pS} = Mf_\varepsilon P, \quad (13)$$

где f_ε – коэффициент вовлечения частиц в пульсационное движение несущего газа, определяемый как

$$f_\varepsilon = \frac{(2\Omega + z^2)^2 - 2\Omega^2 z^2}{(2\Omega + 2\Omega^2 + z^2)^2}.$$

Здесь $\Omega = \frac{\tau_p}{T_{Lp}}$, $z = \frac{\tau_{Tp}}{T_{Lp}}$; τ_p – время динамической релаксации частиц; T_{Lp} , τ_{Tp} – интегральный и дифференциальный временные масштабы. При рассмотрении малоинерционных частиц данные масштабы могут быть приняты равными соответственно лагранжеву T_L и тейлорову τ_T масштабам турбулентности. В этом случае параметр инерционности частиц Ω будет равен числу Стокса в крупномасштабном пульсационном движении [2], т.е. $\Omega = \text{Stk}_L$.

Диссипация энергии турбулентности относительно малоинерционными частицами. Относительно малоинерционные частицы подавляют энергию крупных вихрей, расходуя ее на собственное ускорение (вовлечение в крупномасштабное пульсационное движение). Это приводит к дополнительной диссипации энергии турбулентности.

В [10] получено выражение для определения дополнительной диссипации турбулентности относительно малоинерционными частицами в уравнении баланса пульсационной энергии:

$$\varepsilon_p = \frac{M}{\tau_p} \sum_i (\overline{u'_i u'_i} - \overline{u'_i v'_i}) = \frac{2M}{\tau_p} (1 - f_k) k, \quad (14)$$

где u'_i, v'_i – i -е составляющие пульсационных скоростей газа и частиц соответственно; f_k – функция вовлечения частиц в крупномасштабное пульсационное движение.

Для коэффициента вовлечения используем аппроксимацию [4]

$$f_k = \frac{2\Omega + z^2}{2\Omega + 2\Omega^2 + z^2}.$$

Учтем, что интегральный лагранжев масштаб турбулентности, характеризующий время жизни энергонесущих турбулентных вихрей, может быть представлен в виде

$$T_L = \frac{c_\mu^{1/2} k}{\varepsilon}. \quad (15)$$

Выражая k из (15) и подставляя в (14), в результате получим отношение дополнительной диссипации турбулентной энергии ε_p к вязкой диссипации ε , характеризующее влияние относительно малоинерционных частиц на турбулентность несущего потока:

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon} = \frac{2M(1 - f_k)}{C_\mu^{1/2} \Omega}. \quad (16)$$

Согласно (16), влияние относительно малоинерционных частиц на турбулентность определяется в первую очередь массовой концентрацией M и инерционностью частиц $\Omega = \text{Stk}_L$ [2]. С уменьшением инерционности частиц (до определенной степени) ламинаризирующее воздействие дисперсной фазы на поток возрастает.

Генерация энергии турбулентности крупными частицами. Движущиеся в потоке крупные частицы ($\text{Re}_p > 400$) вызывают вихри за собой, дестабилизирующие течение и трансформирующие энергию осредненного движения в турбулентную энергию.

В [11] на основе решения для автомодельного осесимметричного турбулентного следа получено выражение для определения дополнительной генерации турбулентности в уравнении баланса пульсационной энергии

$$P_{pL} = a \left(\frac{C_D}{\beta} \right)^{4/3} \Phi \frac{W^3}{d_p}, \quad (17)$$

где $a = 0.027$, $\beta = 0.2$ – постоянные; C_D – коэффициент сопротивления частицы; $W = |\mathbf{U} - \mathbf{V}|$ – модуль относительной осредненной скорости несущего газа и частиц; d_p – диаметр частицы.

Из (17) видно, что влияние крупных частиц на турбулентность определяется, главным образом, объемной концентрацией Φ (а не массовой концентрацией M , как в случае малоинерционных частиц), скоростью межфазного скольжения W и диаметром d_p . С увеличением размера частиц турбулизирующее воздействие дисперсной фазы на поток возрастает, так как величина $C_D^{4/3} W^3 / d_p$ растет.

При проведении анализа влияния частиц на турбулентность несущего потока при течении в вертикальной трубе осредненная скорость межфазного скольжения, входящая в (17), может быть рассчитана по выражению

$$W = \tau_p g, \quad (18)$$

где g – ускорение силы тяжести, а время динамической релаксации частиц определяется известной зависимостью

$$\tau_p = \tau_{p0} / C(\text{Re}_p), \quad \tau_{p0} = \rho_p d_p^2 / 18\mu, \quad (19)$$

$$\text{Re}_p = W d_p / \nu,$$

где τ_{p0} – время динамической релаксации стоксовой частицы; $C(\text{Re}_p)$ – поправочная функция, учитывающая влияние сил инерции на время релаксации нестоксовой частицы; ρ_p – физическая

плотность частиц, μ — динамическая вязкость, ν — кинематическая вязкость.

С учетом (19) коэффициент аэродинамического сопротивления частиц, фигурирующий в (17), равен

$$C_D = 24C(\text{Re}_p)/\text{Re}_p. \quad (20)$$

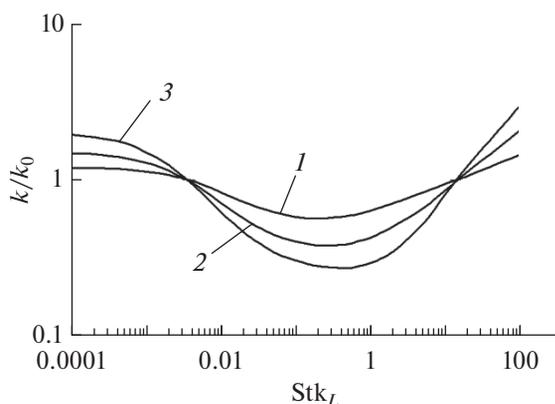
При известной Φ и с использованием (18)–(20) можно рассчитать величину дополнительной генерации турбулентности по соотношению (17) в потоках, содержащих крупные частицы.

Необходимо отметить, что помимо силы тяжести существует много причин, обуславливающих межфазное скольжение, величина которого может значительно превосходить скорость витания частиц. Высокие значения межфазного скольжения реализуются, например, в случае наличия столкновений частиц со стенками канала и с поверхностями обтекаемых двухфазными потоками тел [16–19], а также в вихревых (или закрученных) течениях [20, 21].

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ТУРБУЛЕНТНОСТИ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА

Расчет энергии турбулентности двухфазного потока производился с использованием соотношения (12) с учетом (13), (16) и (17) при $z = 0.2$ для трех значений массовой концентрации частиц. Вычисления выполнены при следующих параметрах однофазного потока: $k_0 = 0.75 \text{ м}^2/\text{с}^2$, $T_L = 0.015 \text{ с}$ и $l = 0.007 \text{ м}$.

На рисунке показано влияние инерционности частиц (числа Стокса в крупномасштабном пульсационном движении Stk_L) на интенсивность турбулентности (отношение энергий турбулентности в двухфазном и однофазном потоках). С ростом числа Стокса турбулизирующий эффект ($k/k_0 > 1$) частиц вследствие их вклада в по-



Влияние инерционности частиц на интенсивность пристеночной турбулентности ($z = 0.2$): 1 — $M = 0.2$, 2 — 0.5, 3 — 1.

рождение турбулентности сменяется на ламинаризирующее влияние ($k/k_0 < 1$) за счет дополнительной диссипации, а затем снова сменяется на турбулизирующий эффект ($k/k_0 > 1$) вследствие генерации турбулентности в следах за крупными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием двухпараметрической k – ε модели турбулентности для двухфазного потока получено выражение, позволяющее анализировать влияние частиц различной инерционности на величину энергии турбулентности несущей фазы. Приведены результаты расчетов для конкретных условий течения, и показано, что с ростом инерционности частиц турбулизирующий эффект предельно малоинерционных частиц сменяется ламинаризирующим эффектом относительно малоинерционных частиц, а затем снова сменяется на турбулизирующий в потоке с крупными частицами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00551).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balachandar S., Eaton J.K. Turbulent Dispersed Multiphase Flow // Annu. Rev. Fluid Mech. 2010. V. 42. P. 111.
2. Вараксин А.Ю. Влияние частиц на турбулентность несущего потока газа // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 441.
3. Druzhinin O.A., Elghobashi S. On the Decay Rate of Isotropic Turbulence Laden with Microparticles // Phys. Fluids. 1999. V. 11. № 3. P. 602.
4. Зайчик Л.И., Алипченков В.М., Козлов И.М. Моделирование влияния мелкодисперсных частиц на турбулентность // ТВТ. 2010. Т. 48. № 2. С. 224.
5. Tsuji Y., Morikawa Y. LDV Measurements of an Air-Solid Two-Phase Flow in a Horizontal Pipe // J. Fluid Mech. 1982. V. 120. P. 385.
6. Tsuji Y., Morikawa Y., Shiomi H. LDV Measurements of an Air-Solid Two-Phase Flow in a Vertical Pipe // J. Fluid Mech. 1984. V. 139. P. 417.
7. Hetsroni G. Particles–Turbulence Interaction // Int. J. Multiphase Flow. 1989. V. 15. № 5. P. 735.
8. Gore R.A., Crowe C.T. Modulation of Turbulence by a Dispersed Phase // Trans. ASME. J. Fluids Eng. 1991. V. 113. № 2. P. 304.
9. Yarin L.P., Hetsroni G. Turbulence Intensity in Dilute Two-Phase Flows. 3. The Particles–Turbulence Interaction in Dilute Two-Phase Flow // Int. J. Multiphase Flow. 1994. V. 20. № 1. P. 27.
10. Вараксин А.Ю., Зайчик Л.И. Влияние мелкодисперсной примеси на интенсивность турбулентности несущего потока в трубе // ТВТ. 1998. Т. 36. № 6. С. 1004.
11. Зайчик Л.И., Вараксин А.Ю. Влияние следа за крупными частицами на интенсивность турбулентности несущего потока // ТВТ. 1999. Т. 37. № 4. С. 683.

12. *Elghobashi S.E., Abou-Arab T.W.* A Two-Equation Turbulence Model for Two-Phase Flows // *Phys. Fluids*. 1983. V. 26. № 4. P. 931.
13. *Rizk M.A., Elghobashi S.E.* A Two-Equation Turbulence Model for Dispersed Dilute Confined Two-Phase Flows // *Int. J. Multiphase Flow*. 1989. V. 15. № 1. P. 119.
14. *Berlemont A., Densjonqueser P., Gousbet G.* Particle Lagrangian Simulation in Turbulent Flows // *Int. J. Multiphase Flow*. 1990. V. 16. № 1. P. 19.
15. *Squires K.D., Eaton J.K.* Effect of Selective Modification of Turbulence on Two-Equation Models for Particle-Laden Turbulent Flows // *Trans. ASME. J. Fluids. Eng.* 1994. V. 116. P. 778.
16. *Kiselev S.P., Kiselev V.P., Klinkov S.V., Kosarev V.F., Zaikovskii V.N.* Study of the Gas-Particle Radial Supersonic Jet in the Cold Spraying // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V. 313. P. 24.
17. *Klinkov S.V., Kosarev V.F., Shikalov V.S.* Influence of Nozzle Velocity and Powder Feed Rate on the Coating Mass and Deposition Efficiency in Cold Spraying // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 367. P. 231.
18. *Fomin V.M., Golyshev A.A., Kosarev V.F., Malikov A.G., Orishich A.M., Filippov A.A.* Deposition of Cermet Coatings on the Basis of Ti, Ni, WC, and B₄C by Cold Gas Dynamic Spraying with Subsequent Laser Irradiation // *Phys. Mesomech.* 2020. V. 23. P. 291.
19. *Takahashi T., Fukudome K., Mamori H., Fukushima N., Yamamoto M.* Effect of Characteristic Phenomena and Temperature on Super-Cooled Large Droplet Icing on NACA0012 Airfoil and Axial Fan Blade // *Aerospace*. 2020. V. 7. Paper 92.
20. *Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Конейцев В.Н.* О возможности воздействия на вихревые атмосферные образования // *ТВТ*. 2010. Т. 48. № 3. С. 433.
21. *Вараксин А.Ю., Ромаш М.Э., Конейцев В.Н., Горбачев М.А.* Метод воздействия на свободные нестационарные воздушные вихри // *ТВТ*. 2012. Т. 50. № 4. С. 533.

УДК 532.529:534.2

АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ В ЖИДКОСТИ С ГАЗОВЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ, ИМЕЮЩИМИ ЖИДКУЮ ПРОСЛОЙКУ И ВЯЗКОУПРУГУЮ ОБОЛОЧКУ

© 2021 г. Д. А. Губайдуллин¹, Ю. В. Федоров¹, *

¹Институт механики и машиностроения – обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

*E-mail: kopperfildd@ya.ru

Поступила в редакцию 28.12.2019 г.

После доработки 26.05.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

В работе выведено модифицированное уравнение Релея–Ламба, учитывающее радиальные колебания пузырька газа, покрытого вязкоупругой оболочкой, на внутренней поверхности которой определен тонкий слой жидкости. Для случая малых возмущений найдено дисперсионное уравнение, учитывающее межфазный теплообмен между газом, жидкой прослойкой, вязкоупругой оболочкой и несущей жидкостью. Выписано аналитическое выражение равновесной скорости звука, и установлена ее зависимость от размеров жидкого слоя, вязкоупругой оболочки и частоты возмущений. Проиллюстрировано различие размера внутреннего жидкого слоя в оболочечном пузырьке на динамику акустических волн. Показано влияние зависимостей модуля сдвига и вязкости бутиловой резины от частоты возмущений при различной температуре на кривые фазовой скорости и коэффициента затухания. Дано сравнение теории с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364421040128

ВВЕДЕНИЕ

Изучение распространения волн в сложных пузырьковых средах по-прежнему актуально, о чем свидетельствуют недавние публикации [1–4]. В частности, в работах [3, 4] исследовано взаимодействие акустических волн с границей между чистой жидкостью и жидкостью с парогазовыми пузырьками с учетом фазовых превращений. Проанализировано влияние концентрации пара в пузырьках и основных параметров смеси на коэффициенты отражения и прохождения. Оценка влияния фазовых превращений на границе парогазожидкостной смеси по упрощенным формулам приведена также в [5], где показана монотонная зависимость коэффициента отражения от концентрации пара для пузырьковой жидкости. В [6] указано на различие во взаимодействии малых возмущений со слоем пузырьковой жидкости и слоем газокапельной смеси. К настоящему времени имеется немало и экспериментальных работ по исследованию акустических свойств пузырьковых сред. Вот лишь некоторые из них [7–9], где определены частотные зависимости фазовой скорости и коэффициента затухания. Основные теоретические модели опубликованы, к примеру, в работах [10–12]. С большим количеством публикаций можно ознакомиться в обзорах [13, 14].

Покрытые упругой оболочкой пузырьки встречаются во многих областях. Но основное применение они нашли в биомедицине, где используются в качестве контрастных веществ для ультразвуковой диагностики [15, 16]. Знание свойств покрытых пузырьков легло в основу создания микророботов, которые имеют огромный потенциал в медицинской практике: от доставки лекарств до диагностики заболеваний. В частности, в работе [17] приведено описание микроробота, способного перемещаться в жидкой среде следующим способом. На поверхности устройства закрепляются пузырьки газа в специальных капсулах. Под воздействием ультразвуковых колебаний пузырьки начинают поочередно расширяться и сжиматься, оказывая давление на стенку, к которой они прикреплены. Частота колебаний зависит от размеров пузырьков, и чем ближе она к их резонансной частоте, тем эффективнее происходит движение микроробота. Существующие теоретические модели основаны на различных формах записи уравнений колебаний сферических пузырьков с учетом упругости, вязкости поверхностного слоя. В работе [18] получено модифицированное уравнение Релея–Плессета, учитывающее радиальные колебания газового пузырька с вязкоупругой оболочкой конечной толщины в жидкости на основе реологического уравнения Кельвина–Фойгта. Проанализирова-

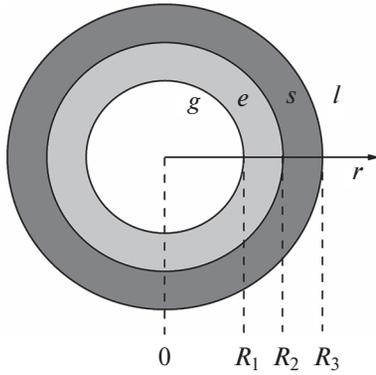


Рис. 1. Схема включения: g – пузырь газа, e – жидкая фаза, s – вязкоупругая оболочка, l – несущая жидкость.

но влияние параметров оболочки. Впоследствии модель [18] была упрощена для случая, когда толщина вязкоупругой оболочки пузырьков близка к нулю [19]. Здесь же теоретически и экспериментально показано влияние полимерной оболочки микропузырьков на затухание импульсного возмущения. В работе [20] на основе результатов [18] представлена математическая модель, определяющая распространение акустических волн в жидкости с пузырьками газа, покрытыми вязкоупругой оболочкой в приближении взаимодействующих и взаимопроникающих континуумов [21]. В [22] же рассмотрены пузырьки газа, находящиеся в вязкоупругой среде, и исследована акустика данной пузырьковой смеси. Из сравнения результатов [20] и [21] следует, что учет вязкоупругости несущей среды или оболочки пузырьков приводит к уменьшению коэффициента затухания возмущений и увеличению резонансной частоты включений, что хорошо подтверждено в приведенных сравнениях с экспериментальными данными. Другое направление применения контрастных веществ – газовая эмболотерапия [23–25]. Данный метод подразумевает введение капель специального вещества, каждая из которых заключена в вязкоупругую биологическую оболочку, в кровеносные сосуды, питающие опухоли. После с внешнего устройства подается ультразвук и внутри капель жидкости образуются пузырьки газа, которые растут и блокируют кровеносные сосуды. Без кровоснабжения опухоли не могут расти и распространяться дальше. В связи с этим в данной работе рассмотрены пузырьки газа, содержащие жидкую прослойку и вязкоупругую оболочку, и исследована динамика акустических волн в жидкости с данными включениями.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕЛЕЯ–ЛАМБА

Рассмотрим сферический пузырь газа, покрытый вязкоупругой оболочкой, внутри которой

распределена жидкая фаза в виде тонкого слоя на поверхности оболочки. Пузырь находится внутри массива неподвижной несжимаемой жидкости (рис. 1).

Ввиду непроницаемости жидкой оболочки скорость изменения ее радиуса $\dot{R}_1 = dR_1/dt$ совпадает с радиальной скоростью движения на поверхности $u(R_1, t)$. Уравнение неразрывности в сферической системе координат при наличии центральной симметрии записывается следующим образом:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 u) = 0,$$

и его решение имеет вид

$$u(r, t) = \frac{R_1^2(t)}{r^2} \dot{R}_1(t). \quad (1)$$

Уравнение сохранения импульса в сферических координатах берется в виде

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\varphi\varphi}}{r}, \quad (2)$$

где ρ – плотность, p – давление, τ – компоненты тензора напряжений. В силу [26] для сферы компоненты тензора связаны соотношением $\tau_{rr} = -(\tau_{\theta\theta} + \tau_{\varphi\varphi})$. Проинтегрируем уравнение (2) от R_1 до ∞ с учетом (1). В этом случае интервал от R_1 до R_2 будет соответствовать параметрам жидкой фазы, от R_2 до R_3 – параметрам вязкоупругого слоя, от R_3 до ∞ – параметрам несущей жидкости:

$$\begin{aligned} \rho_s \left(R_1 F \ddot{R}_1 + \frac{4F - H}{2} \dot{R}_1^2 \right) &= p_e(R_1, t) - p_e(R_2, t) + \\ &+ p_s(R_2, t) - p_s(R_3, t) + p_l(R_3, t) - p_\infty + \\ &+ \tau_{rr,e}(R_2, t) - \tau_{rr,e}(R_1, t) + \tau_{rr,s}(R_3, t) - \tau_{rr,s}(R_2, t) - \\ &- \tau_{rr,l}(R_3, t) + 3 \int_{R_1}^{R_2} \frac{\tau_{rr,e}}{r} dr + 3 \int_{R_2}^{R_3} \frac{\tau_{rr,s}}{r} dr + 3 \int_{R_3}^{\infty} \frac{\tau_{rr,l}}{r} dr, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{где } F &= \frac{\rho_e}{\rho_s} + \frac{\rho_s - \rho_e}{\rho_s} \frac{R_1}{R_2} + \frac{\rho_l - \rho_s}{\rho_s} \frac{R_1}{R_3}, \quad H = \frac{\rho_e}{\rho_s} + \\ &+ \frac{\rho_s - \rho_e}{\rho_s} \frac{R_1^4}{R_2^4} + \frac{\rho_l - \rho_s}{\rho_s} \frac{R_1^4}{R_3^4}. \end{aligned}$$

Запишем граничные условия между двумя движущимися средами при учете сил поверхностного натяжения [26]

$$p_e(R_1, t) - p_g(R_1, t) + \frac{2\sigma_1}{R_1} = \tau_{rr,e}(R_1, t) - \tau_{rr,g}(R_1, t), \quad (4)$$

$$p_s(R_2, t) - p_e(R_2, t) + \frac{2\sigma_2}{R_2} = \tau_{rr,s}(R_2, t) - \tau_{rr,e}(R_2, t), \quad (5)$$

$$p_l(R_3, t) - p_s(R_3, t) + \frac{2\sigma_3}{R_3} = \tau_{rr,l}(R_3, t) - \tau_{rr,s}(R_3, t), \quad (6)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения. Если касательные напряжения отсутствуют ($\tau_{rr} = 0$), то имеет место простое уравнение Лапласа [27, 28]. Компоненты тензора напряжений

для жидкости и газа задаются следующим образом:

$$\tau_{rr,l} = 2\mu_l \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \tau_{rr,e} = 2\mu_e \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \tau_{rr,g} = 2\mu_g \frac{\partial u}{\partial r}, \quad (7)$$

где μ – динамическая вязкость. Отметим, что величина $\tau_{rr,g}$ по порядку меньше, чем $\tau_{rr,l}$, поскольку вязкость газа меньше вязкости жидкости, поэтому в дальнейшем данной величиной можно пренебречь. Вязкоупругость оболочки учитывается на основе реологического уравнения Кельвина–Фойгта, поэтому тензор напряжений задается следующим соотношением [18]:

$$\tau_{rr,s} = -4\left(R_2^2/r^3\right)\left[G_s(R_2 - R_{e2}) + \mu_s \dot{R}_2\right],$$

$$R_{e2} = R_{20}(1 + Z), \quad Z = \frac{1}{4G_s} \frac{R_{30}^3}{V_s} \left(\frac{2\sigma_2}{R_{20}} + \frac{2\sigma_3}{R_{30}}\right), \quad (8)$$

$$V_s = R_{30}^3 - R_{20}^3,$$

где G_s – модуль сдвига оболочки. С учетом (4)–(8) после алгебраических преобразований и по условию несжимаемости оболочки $R_1^2 \dot{R}_1 = R_2^2 \dot{R}_2$ уравнение (3) окончательно примет вид

$$\rho_s \left(R_1 F \ddot{R}_1 + \frac{4F - H}{2} \dot{R}_1^2 \right) = p_g - p_\infty - \frac{2\sigma_1}{R_1} - \frac{2\sigma_2}{R_2} - \frac{2\sigma_3}{R_3} - 4 \frac{G_s V_s}{R_3^3} \left(1 - \frac{R_{e2}}{R_2} \right) - 4 \frac{\dot{R}_1}{R_1} \left(\mu_l \frac{R_1^3}{R_3^3} + \mu_e \left(1 - \frac{R_1^3}{R_2^3} \right) + \mu_s V_s \frac{R_1^3}{R_2^3 R_3^3} \right). \quad (9)$$

Линеаризуем полученное модифицированное уравнение Релея–Ламба (9): $\psi = \psi_0 + \psi'$, $\psi' \ll \psi_0$, $\psi = \{R_1, R_2, R_3, p\}$. Учитывая условие несжимаемости оболочки $R_1^2 \dot{R}_1 = R_2^2 \dot{R}_2 = R_3^2 \dot{R}_3$, находим связь между возмущениями $R_{30}^2 R_3' = R_{20}^2 R_2' = R_{10}^2 R_1'$. После необходимых математических действий линеаризованное уравнение (9) записывается в виде

$$R_{10} \eta \ddot{R}_1' + \frac{4}{\rho_s R_{10}} \left(\mu_l \frac{R_{10}^3}{R_{30}^3} + \mu_e \left(1 - \frac{R_{10}^3}{R_{20}^3} \right) + \mu_s V_s \frac{R_{10}^3}{R_{20}^3 R_{30}^3} \right) \dot{R}_1' + X R_1' = \frac{p_g' - p_\infty'}{\rho_s},$$

$$\eta = \frac{\rho_e}{\rho_s} + \frac{\rho_s - \rho_e}{\rho_s} \frac{R_{10}}{R_{20}} + \frac{\rho_l - \rho_s}{\rho_s} \frac{R_{10}}{R_{30}}, \quad (10)$$

$$X = \frac{1}{\rho_s R_{10}} \left\{ \frac{4V_s G_s R_{10}^3}{R_{20}^3 R_{30}^3} \left(1 + Z \left(1 + 3 \frac{R_{20}^3}{R_{30}^3} \right) \right) - \frac{2\sigma_1}{R_{10}} - \frac{2\sigma_2 R_{10}^3}{R_{20}^4} - \frac{2\sigma_3 R_{10}^3}{R_{30}^4} \right\}.$$

В случае, когда отсутствует жидкая прослойка $R_{10} = R_{20}$, $\rho_e = \rho_g$, линеаризованное уравнение (10) по виду совпадает с уравнением, полученным в работе [20].

МЕЖФАЗНЫЙ ТЕПЛООБМЕН

Для учета межфазного теплообмена запишем уравнения теплопроводности для газа, жидкой прослойки и вязкоупругой оболочки [21, 29]:

$$\rho_g c_{pg} \frac{dT_g}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g r^2 \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) + \frac{dp_g}{dt}, \quad (11)$$

$$0 < r < R_1,$$

$$\rho_e c_{pe} \frac{dT_e}{dt} = \lambda_e \frac{\partial^2 T_e}{\partial r^2}, \quad R_1 < r < R_2, \quad (12)$$

$$\rho_s c_{ps} \frac{dT_s}{dt} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2}, \quad R_2 < r < R_3. \quad (13)$$

Здесь c_p – удельная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности. При отсутствии внешнего подвода тепла среднemasовая температура жидкости принимается постоянной $T_l = T_0 = \text{const}$, а давление p_g в (11) является функцией только времени $p_g(t)$, т.е. выполняется условие гомобаричности [21]. Данное предположение позволит избежать решения уравнения движения газа внутри пузырька и тем самым упростить систему уравнений. При постановке задачи необходимо задать граничные условия, которые для температур имеют вид

$$r = 0 : \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0; \quad r = R_1 : T_g = T_e, \quad (14)$$

$$\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} = \lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial r};$$

$$r = R_2 : T_e = T_s, \quad \lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial r} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial r}; \quad (15)$$

$$r = R_3 : T_s = T_0 = \text{const}.$$

Здесь первое условие (14) означает отсутствие потока тепла в центр сферического пузырька, остальные условия (14), (15) характеризуют равенство температур и потоков на границах. Отметим, что похожие уравнения были выписаны в работе [30] для учета процессов теплообмена трехслойной ячейки пористой среды. Решение поставленной задачи (11)–(15) для случая малых колебаний пузырька с малой амплитудой находится в виде действительных частей комплексных функций

$$T_j = T_0 + T_j' \exp[-i\omega t], \quad j = g, e, s; \quad (16)$$

$$p_g = p_0 + p_g' \exp[-i\omega t],$$

где ω – частота возмущений. Подставив решение вида (16) в уравнение (11), получим

$$\frac{\partial^2 T_g'}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_g'}{\partial r} + \frac{i\omega}{\kappa_g} T_g' = \frac{i\omega}{\lambda_g} p_g', \quad \kappa_g = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_{pg}}. \quad (17)$$

Общее решение дифференциального уравнения второго порядка (17) можно получить в виде суммы частного решения $T'_g = \kappa_g p'_g / \lambda_g$ и линейной комбинации двух независимых решений однородного уравнения

$$T'_g = \frac{\kappa_g}{\lambda_g} \left(1 + G_1 \frac{\sinh(rY_g)}{r} + G_2 \frac{\cosh(rY_g)}{r} \right) p'_g,$$

$$Y_g = \sqrt{-\frac{i\omega}{\kappa_g}}.$$

Здесь G_1, G_2 – неизвестные переменные. Аналогично выписываются решения уравнений (12), (13):

$$T'_e = E_1 \sinh[(r - R_{10})Y_e] + E_2 \cosh[(r - R_{10})Y_e],$$

$$Y_e = \sqrt{-\frac{i\omega}{\kappa_e}},$$

$$T'_s = S_1 \sinh[(r - R_{20})Y_s] + S_2 \cosh[(r - R_{20})Y_s],$$

$$Y_s = \sqrt{-\frac{i\omega}{\kappa_s}}.$$

Неизвестные переменные $G_1, G_2, E_1, E_2, S_1, S_2$ определяются из граничных условий (14), (15).

Получим интеграл энергии для пузырька газа. Предполагается, что область внутри пузырька заполнена совершенным газом, поэтому уравнение состояния берется в виде

$$p_g = \rho_g R T_g = \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_{pg} \rho_g T_g. \quad (18)$$

Здесь R – газовая постоянная, γ – показатель адиабаты.

Уравнение неразрывности в сферических координатах имеет вид

$$\frac{d\rho_g}{dt} + 2 \frac{\rho_g u(R_1, t)}{r} = 0. \quad (19)$$

Продифференцировав уравнение (18) по времени t с учетом (19), имеем

$$\frac{dp_g}{dt} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \rho_g c_{pg} \frac{dT_g}{dt} - 2 \frac{p_g u(R_1, t)}{r}. \quad (20)$$

После интегрирования уравнения притока тепла для газовой фазы (11) от 0 до R_{10} с учетом (20) линеаризованный интеграл энергии примет вид

$$\frac{dp'_g}{dt} = -\frac{3\gamma p_{g0}}{R_{10}} u'(R_1, t) + 3 \frac{\gamma - 1}{R_{10}} \lambda_g \left(\frac{\partial T'_g}{\partial r} \right)_{r=R_{10}},$$

и, подставив выражение для $\left(\frac{\partial T'_g}{\partial r} \right)_{r=R_{10}}$, окончательно получим

$$\frac{dp'_g}{dt} = -\frac{3\gamma p_{g0}}{R_{10}} \frac{dR'_1}{dt} + 3i\omega p'_g (\gamma - 1) \frac{y_g \coth y_g - 1}{y_g^2} \Psi,$$

$$\Psi = \left(1 + \frac{\lambda_g r_e \theta_2}{y_e \lambda_e R_{10}} \frac{y_g \coth y_g - 1}{\theta_1} \right)^{-1},$$

$$\theta_1 = 1 + \frac{\lambda_s y_s r_e}{\lambda_e y_e r_s} \coth y_s \coth y_e,$$

$$\theta_2 = \coth y_e + \frac{\lambda_s y_s r_e}{\lambda_e y_e r_s} \coth y_s, \quad (21)$$

$$y_g = \sqrt{-\frac{i\omega R_{10}^2}{\kappa_g}},$$

$$y_e = \sqrt{-\frac{i\omega r_e^2}{\kappa_e}}, \quad y_s = \sqrt{-\frac{i\omega r_s^2}{\kappa_s}},$$

$$r_e = R_{20} - R_{10}, \quad r_s = R_{30} - R_{20}.$$

ДИСПЕРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ

Представим решения уравнений (10), (21) в виде бегущих волн $R'_1 = \Delta R \exp(-i\omega t)$, $p' = \Delta p \exp(-i\omega t)$, где $\Delta R, \Delta p$ – амплитуды волн, тогда

$$\left(-\omega^2 - i\omega(\delta_l + \delta_e + \delta_s) + \frac{X}{\eta R_{10}} \right) \Delta R = \frac{\Delta p_g - \Delta p_\infty}{\eta R_{10} \rho_s}, \quad (22)$$

$$\Delta p_g = -\frac{p_{g0}}{R_{10}} \Phi \Delta R, \quad (23)$$

$$\delta_l = \frac{4\mu_l}{\rho_s \eta R_{10}^2} \frac{R_{10}^3}{R_{30}^3}, \quad \delta_e = \frac{4\mu_e}{\rho_s \eta R_{10}^2} \left(1 - \frac{R_{10}^3}{R_{20}^3} \right),$$

$$\delta_s = \frac{4\mu_s V_s}{\rho_s \eta R_{10}^2} \frac{R_{10}^3}{R_{20}^3 R_{30}^3}, \quad (24)$$

$$\Phi = \frac{3\gamma}{1 + 3(\gamma - 1)\Psi (y_g \coth y_g - 1)/y_g^2}.$$

Подставим выражение (23) в уравнение (22) с учетом того, что $\Phi = \text{Re } \Phi + i \text{Im } \Phi$, и получим

$$\Delta R = -\frac{1}{\omega_0^2 - i\omega\delta - \omega^2 \rho_s \eta R_{10}} \frac{\Delta p_\infty}{\rho_s \eta R_{10}}, \quad (25)$$

$$\delta = \delta_l + \delta_e + \delta_s + \delta_t + \delta_a,$$

$$\delta_l = -\frac{1}{\rho_s \eta R_{10}^2} \frac{p_{g0}}{\omega} \text{Im } \Phi, \quad \delta_a = \frac{\omega^2 R_{30}}{C_1}, \quad (26)$$

$$\omega_0^2 = \frac{X}{\eta R_{10}} + \frac{p_{g0}}{\rho_s \eta R_{10}^2} \frac{\text{Re } \Phi}{\rho_s \eta R_{10}^2} = \frac{X}{\eta R_{10}} + \frac{3\gamma p_{g0}}{\rho_s \eta R_{10}^2}. \quad (27)$$

Здесь C_1 – скорость звука в жидкости; ω_0 – резонансная частота включения; δ – диссипативные параметры, связанные с вязкостью жидкости δ_l и δ_e , вязкоупругостью оболочки δ_s , тепловыми потерями δ_t и акустическими потерями δ_a . Отме-

тим, что если отсутствует вязкоупругая оболочка и прослойка жидкости, а также не учитываются эффекты поверхностного натяжения $X = 0$, $\rho_l = \rho_s$, то резонансная частота приобретает известное выражение частоты Миннаэрта

$$\omega_0^2 = \frac{3\gamma p_{g0}}{\rho_l R_{l0}^2}.$$

Запишем волновое уравнение для пузырьковой жидкости [10]

$$\frac{1}{C_1^2} \frac{\partial^2 p_\infty}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 p_\infty}{\partial x^2} = 4\pi\rho_l \int_0^\infty R_{l0}^2 \ddot{R}_1 f dR_{l0}, \quad (28)$$

где f – функция распределения пузырьков по размерам. С учетом $\ddot{R}_1 = -\omega^2 \Delta R$, $\frac{\partial^2 p_\infty}{\partial t^2} = -\omega^2 \Delta p_\infty$ и выражения (25) уравнение (28) запишется в виде

$$\frac{\partial^2 \Delta p_\infty}{\partial x^2} + K_*^2 \Delta p_\infty = 0, \quad (29)$$

$$K_*^2 = \frac{\omega^2}{C_1^2} + \frac{4\pi\rho_l \omega^2}{\rho_s \eta} \int_0^\infty \frac{R_{l0} f dR_{l0}}{\omega_0^2 - i\omega\delta - \omega^2}.$$

Здесь K_* – комплексное волновое число, а уравнение (29) является дисперсионным уравнением, характеризующим распространение акустической волны в рассматриваемой полидисперсной пузырьковой среде. Если выбрать $f = n\delta(R - R_{l0})$, где δ – функция Дирака, $n = 3\alpha / (4\pi R_{l0}^3)$ – количество включений в единице объема, α – объемное содержание, то интеграл в (29) можно опустить и включения будут монодисперсными. Следует заметить, что если рассматриваются бегущие волны в другом направлении $\exp(i\omega t)$, то в дисперсионном уравнении (29) перед членом $i\omega\delta$ знак “минус” необходимо заменить на “плюс” и в выражении для тепловых потерь δ , следует опустить знак “минус”.

При предельном переходе $\omega \rightarrow 0$ из дисперсионного соотношения (29) получено выражение равновесной (низкочастотной) скорости звука

$$\frac{1}{C_e^2} = \frac{1}{C_1^2} + \frac{3\alpha(1 - \alpha)\rho_l}{3\gamma p_0 + \rho_s R_{l0} X}. \quad (30)$$

Для случая газовых пузырьков без оболочек $X = 0$ равновесная скорость звука принимает известное выражение [21]

$$\frac{1}{C_e^2} = \frac{1}{C_1^2} + \frac{\alpha(1 - \alpha)\rho_l}{\gamma p_0}. \quad (31)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Рассмотрим распространение акустической волны в воде, содержащей пузырьки воздуха, по-

крытые резиновой оболочкой, на внутренней поверхности которой распределен тонкий слой воды. Давление смеси $p_0 = 0.1$ МПа, температура $T_0 = 293$ К. Параметры оболочки [31]: $\rho_s = 1476$ кг/м³, $\mu_s = 0.99$ Па с, $G_s = 52 \times 10^6$ Па. Примем, что параметры внутреннего и внешнего слоев жидкости равны, в этом случае $\rho_e = \rho_l$, $\mu_e = \mu_l$.

На рис. 2 представлены результаты сравнения диссипативных параметров как функций частоты возмущений при различных размерах включений по формулам (24) и (26). В зависимости от характерных размеров и частоты волны преобладают различные механизмы затухания. Для очень маленьких пузырьков $\sim 10^{-5}$ м в широком диапазоне частот преобладает затухание, связанное с вязкоупругостью оболочки $\delta \approx \delta_s$ (рис. 2а). С увеличением частоты возмущений $f > 7 \times 10^7$ Гц начинают преобладать эффекты затухания, связанные с переизлучением волны $\delta \approx \delta_a$. По мере увеличения размера включений влияние вязкостных эффектов оболочки ослабевает и начинают доминировать термические потери $\delta \approx \delta_t$ (рис. 2б–2г). Однако при высоких частотах независимо от размеров включений все также преобладают акустические потери $\delta \approx \delta_a$, связанные с переизлучением волны. Наглядно влияние теплообмена на зависимость коэффициента затухания от частоты возмущений проиллюстрировано на рис. 3 для параметров включения, представленных на рис. 2в, и при объемном содержании пузырьков $\alpha = 0.01$. Учет теплообмена приводит к заметному увеличению коэффициента затухания на частотах до 5000 Гц. Выше этой частоты влияние теплообмена не существенно. Такая же тенденция независимо от объемного содержания пузырьков наблюдается и на рис. 2в, где $\delta \approx \delta_t$ при частотах до 5000 Гц.

На рис. 4а представлены зависимости фазовой скорости и ее низкочастотные асимптотики, полученные по формуле (30), а на рис. 4б – зависимости коэффициента затухания от частоты возмущений при различных размерах внутреннего водного слоя на поверхности вязкоупругой оболочки.

Во-первых, с увеличением водного слоя на каждые 100 мкм происходит уменьшение фазовой скорости при низких и умеренных частотах примерно на 100 м/с. Коэффициент затухания при этом увеличивается. Во-вторых, происходит уменьшение собственной частоты колебаний пузырьков, так как локальный минимум фазовой скорости и максимум коэффициента затухания смещаются влево с ростом размера водного слоя. Следует обратить внимание также на то, что если для обычных пузырьковых жидкостей равновесная скорость (31) не зависит от размера пузырь-

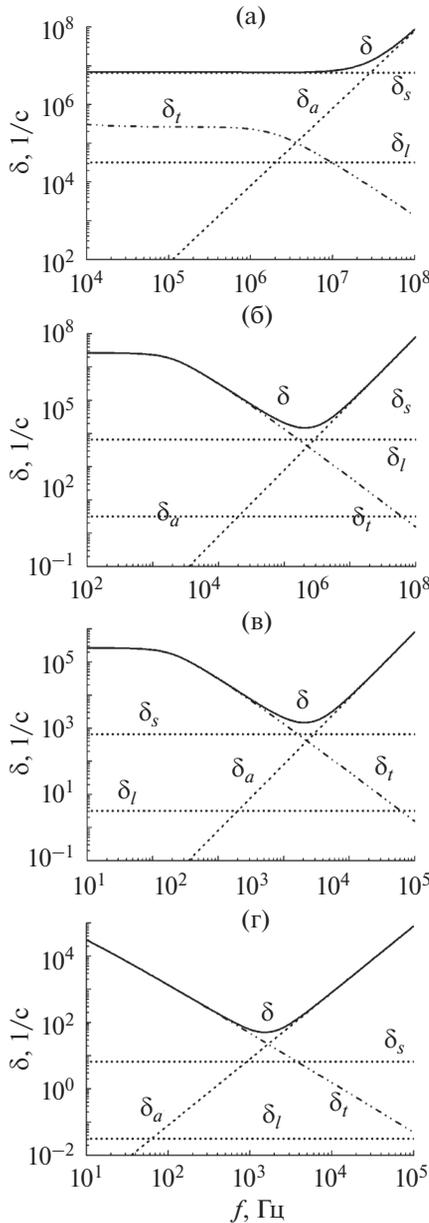


Рис. 2. Зависимости параметров диссипации от частоты возмущений для различных радиусов включений: (а) – $R_{10} = 10^{-5}$, $r_e = r_s = 10^{-6}$ м; (б) – 10^{-4} , 10^{-5} ; (в) – 10^{-3} , 10^{-4} ; (г) – 10^{-2} , 10^{-3} .

ков и частоты возмущений, то для рассматриваемых в данной задаче оболочечных пузырьков равновесная скорость (30) существенно зависит от размера внутреннего слоя жидкости и размера вязкоупругой оболочки, а также модуля сдвига G_s .

В справочнике [32] приведены эмпирические формулы, по которым можно рассчитать зависимости модуля сдвига и вязкости бутиловой резины от частоты возмущений при различных температурах, что и представлено на рис. 5.

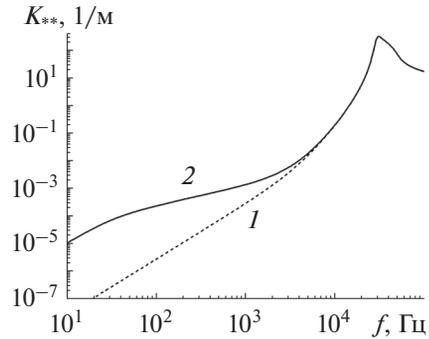


Рис. 3. Зависимости коэффициента затухания от частоты возмущений: 1 – без учета теплообмена $\delta_t = 0$, 2 – с учетом теплообмена $\delta_t \neq 0$.

Видно, что с ростом температуры вязкость и модуль сдвига бутиловой резины уменьшаются. При этом с ростом частоты возмущений модуль сдвига монотонно увеличивается, а вязкость резины имеет немонотонный характер. На малых частотах наблюдается рост вязкости, а затем по мере увеличения частоты возмущений происходит ее снижение. В работе [33] сообщаются экспериментальные данные измерения коэффициента затухания как функции частоты для смеси воды с воздушными шариками, покрытыми бутиловой резиной при температуре $T_0 = 303$ К и давлении $p_0 = 1.21 \times 10^5$ Па. Радиус шара составлял $r_g = 6.08 \times 10^{-2}$ м, толщина резиновой оболочки $r_s = 1.6 \times 10^{-3}$ м, объемное содержание $\alpha = 0.0053$. Длина волны в эксперименте изменяется от 3 до 22 м, что позволяет не учитывать процессы взаимодействия непосредственно между пузырьками и применить полученную теоретическую модель к результатам эксперимента. Ознакомьтесь с работами, где приведены различные механизмы взаимодействия между включениями в двухфазных средах, можно в обзоре [34]. На рис. 6 представлены зависимости фазовой скорости (рис. 6а) и коэффициента затухания (рис. 6б) от частоты возмущений для смеси воды с воздушными шариками, покрытыми резиновой оболочкой. Для коэффициента затухания приведено сравнение с экспериментальными данными [33]. Видно, что учет упругой оболочки пузырьков приводит к увеличению резонансной частоты включения, что также хорошо подтверждается экспериментальными данными. С увеличением температуры от 10 до 30 градусов происходит увеличение коэффициента затухания и уменьшение собственной частоты колебаний пузырьков. Физически это объясняется следующим образом. При более высокой температуре резина становится мягче (уменьшается вязкость, рис. 5), поэтому радиальные колебания пузырьков проходят более интенсивно и происходит большее рассеяние акустической волны, нежели при более жест-

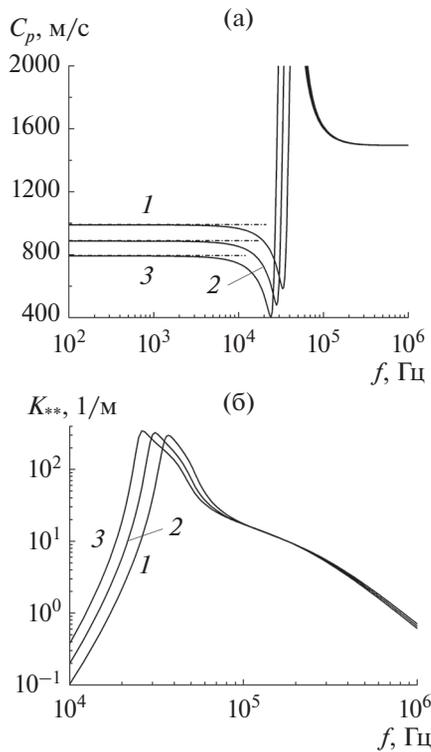


Рис. 4. Зависимости фазовой скорости (а) и коэффициента затухания (б) от частоты возмущений при $r_s = 10^{-4}$ м, $R_{10} = 10^{-3}$ м, $\alpha = 0.01$ и различных размерах водного слоя: 1 – $r_e = 0$, 2 – 10^{-4} , 3 – 2×10^{-4} м.

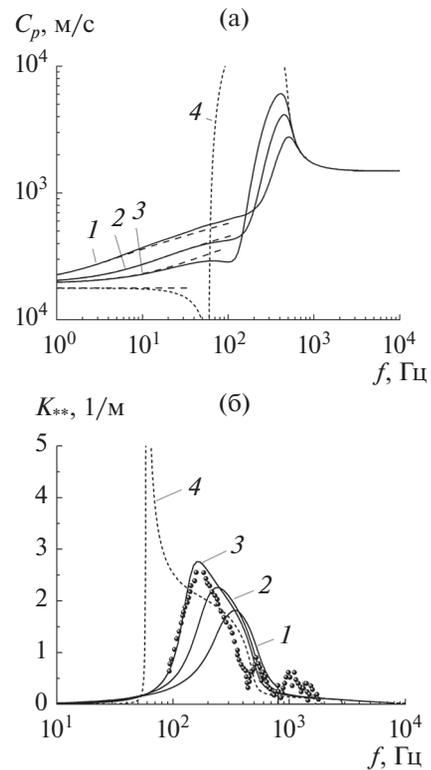


Рис. 6. Частотные зависимости фазовой скорости (а) и коэффициента затухания (б) для различных функций модуля сдвига и вязкости резины: 1–3 – то же, что на рис. 5; 4 – без учета упругой оболочки; пунктиром показаны асимптотики фазовой скорости по формуле (30).

кой резиновой оболочке, которая сдерживает пульсации включений. Что касается уменьшения собственной частоты колебаний пузырьков, то из формулы (27) очевидно, что с уменьшением модуля сдвига упругой оболочки резонансная частота ω_0 уменьшается. Если на рис. 4а продемонстрирована зависимость равновесной (низкочастотной) скорости звука от размеров оболочки и жидкого слоя, то

на данном примере (рис. 6а) показано, что равновесная скорость звука может зависеть, хотя и неявно, также и от частоты возмущений, поскольку модуль сдвига G_s является функцией частоты (рис. 5). Таким образом, показано существенное отличие акустики пузырьков с оболочкой от акустики обычных пузырьков жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дан анализ влияния размеров включений и частоты возмущений на различные механизмы затухания акустической волны. На основании проведенных расчетов показано, что наличие водной пленки на внутренней поверхности вязкоупругой оболочки пузырька газа приводит к уменьшению скорости звука и увеличению коэффициента затухания при низких частотах. Продемонстрирована зависимость равновесной скорости звука от размера жидкой пленки, вязкоупругой оболочки и также частоты возмущений, что существенно отличается от акустических свойств обычной пузырьковой жидкости. Для смеси воды с пузырьками газа, покрытыми бутиловой резиной, найдено удовлетворительное соответствие теоретической зависимости коэффициента затухания от

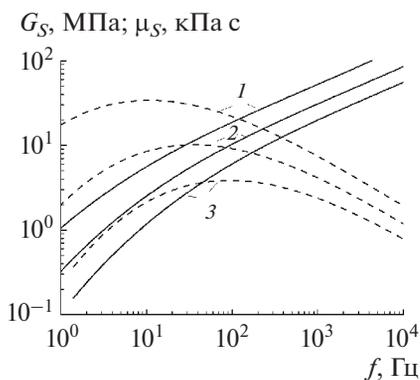


Рис. 5. Зависимости модуля сдвига G_s (сплошные) и вязкости μ_s (штриховые линии) для бутиловой резины при различных температурах: 1 – 283 К, 2 – 293, 3 – 303.

частоты возмущений известным экспериментальным данным.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-11-20070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности устойчивости и акустических свойств перегретой жидкости с газовыми зародышами при повышении давления // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 748.
- Гималтдинов И.К., Лепихин С.А. Особенности влияния скольжения фаз и начального давления на динамику детонационных волн в пузырьковой жидкости // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 459.
- Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения прохождения акустических волн на границе “чистой” и пузырьковой жидкостей при прямом их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 284.
- Шагапов В.Ш., Галимзянов М.Н., Вдовенко И.И. Особенности отражения и прохождения акустических волн на границе “чистой” и пузырьковой жидкостей при “косом” их падении // ТВТ. 2019. Т. 57. № 3. С. 464.
- Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Влияние фазовых переходов на отражение акустических волн от границы парагазожидкостной смеси // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 317.
- Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Особенности отражения акустических волн от границы или слоя двухфазной среды // Акуст. журн. 2018. Т. 64. № 2. С. 162.
- Wilson P.S., Roy R.A., Carey W.M. Phase Speed and Attenuation in Bubbly Liquids Inferred from Impedance Measurements near the Individual Bubble Resonance Frequency // J. Acoust. Soc. Amer. 2005. V. 117. № 4. P. 1895.
- Duro V., Rajaona D.R., Decultot D., Maze G. Experimental Study of Sound Propagation Through Bubbly Water: Comparison with Optical Measurements // IEEE J. Oceanic Eng. 2011. V. 36. № 1. P. 114.
- Leroy V., Strybulevych A., Page J.H., Scanlon M.G. Sound Velocity and Attenuation in Bubbly Gels Measured by Transmission Experiments // J. Acoust. Soc. Amer. 2008. V. 123. № 4. P. 1931.
- Commander K.W., Prosperetti A. Linear Pressure Waves in Bubbly Liquids: Comparison between Theory and Experiments // J. Acoust. Soc. Amer. 1989. V. 85. № 2. P. 732.
- Chung N.M., Lin W.K. Sound Velocity and Its Relationship with Interfacial Area Density in a Steam/Water, Two-phase Bubbly Flow // Flow Measurements and Instrumentation. 1992. V. 3. № 2. P. 65.
- Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Звуковые волны в двухфракционных полидисперсных пузырьковых средах // ПММ. 2013. Т. 77. № 5. С. 743.
- Вараксин А.Ю. Гидрогазодинамика и теплофизика двухфазных потоков: проблемы и достижения // ТВТ. 2013. Т. 51. № 3. С. 421.
- Prosperetti A. Vapor Bubbles // Annu. Rev. Fluid Mech. 2017. V. 49. P. 221.
- Ultrasound Contrast Agents: Basic Principles and Clinical Applications / Eds. Goldberg B.B., Raichlen J.S., Forsberg F. London, UK: Martin Dunitz, 2001.
- Sboros V. Response of Contrast Agents to Ultrasound // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60. P. 1117.
- Ma X., Wang X., Hahn K., Sanchez S. Motion Control of Urea-powered Biocompatible Hollow Microcapsules // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3597.
- Church C.C. The Effects of an Elastic Solid Surface Layer on the Radial Pulsations of Gas Bubbles // J. Acoust. Soc. Amer. 1995. V. 97. № 3. P. 1510.
- Hoff L., Sontum P.C., Hovem J.M. Oscillations of Polymeric Microbubbles: Effects of the Encapsulating Shell // J. Acoust. Soc. Amer. 2000. V. 107. № 4. P. 2272.
- Губайдуллин Д.А., Федоров Ю.В. Акустические волны в жидкости с пузырьками газа, покрытыми вязкоупругой оболочкой // Изв. РАН. МЖГ. 2019. № 2. С. 126.
- Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
- Губайдуллин Д.А., Никифоров А.А. Акустические волны в вязкоупругих пузырьковых средах // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 150.
- Bull J.L. The Application of Microbubbles for Targeted Drug Delivery // Expert. Opin. Drug Deliv. 2007. V. 4. № 5. P. 475.
- Bull J.L. Cardiovascular Bubble Dynamics // Crit. Rev. Bioeng. 2005. V. 33. № 4. P. 299.
- Qamar A., Wong Z.Z., Fowlkes J.B., Bull J.L. Dynamics of Acoustic Droplet Vaporization in Gas Embolotherapy // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 143702.
- Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 736 с.
- Петров А.Г. Аналитическая гидродинамика. М.: Физматлит, 2010. 520 с.
- Синкевич О.А., Глазков В.В., Киреева А.Н. Обобщенное уравнение Рейля–Ламба // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 555.
- Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1988. 247 с.
- Гималтдинов И.К., Дмитриев В.Л., Ситдикова Л.Ф. Динамика звуковых волн в насыщенных парагазовой смесью пористых средах // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 572.
- Sarkar K., Shi W.T., Chatterjee D., Forsberg F. Characterization of Ultrasound Contrast Microbubbles Using In Vitro Experiments and Viscous and Viscoelastic Interface Models for Encapsulation // J. Acoust. Soc. Amer. 2005. V. 118. № 1. P. 539.
- Capps R.N. Elastomeric Materials for Acoustical Applications. Tech. Rep. AD-A216872. Naval Research Laboratory, 1989. P. 336.
- Lee K.M., Wilson P.S., Wochner M.S. Attenuation of Low-frequency Underwater Sound Using an Array of Air-filled Balloons and Comparison to Effective Medium Theory // J. Acoust. Soc. Amer. 2017. V. 142. № 6. P. 3443.
- Вараксин А.Ю. Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 588.

УДК 533.6.011.5

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕТОНАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПАРОВ КЕРОСИНА В СОПЛАХ РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

© 2021 г. Ю. В. Туник¹, *, Г. Я. Герасимов¹, В. Ю. Левашов¹, М. С. Ассад²

¹Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН, Минск, Беларусь

*E-mail: tunik@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 19.06.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

С помощью методов вычислительной гидродинамики проводится сравнительный анализ стабилизации детонационного горения паров керосина в сверхзвуковом потоке воздуха, поступающем в расширяющееся и конвергентно-дивергентное осесимметричное сопло с центральным телом. Математическая модель строится на базе нестационарных двумерных уравнений Эйлера для осесимметричного течения многокомпонентного реагирующего газа и редуцированной детальной схемы химической кинетики воспламенения и горения керосиновой смеси. В расчетах используется модификация численной схемы С.К. Годунова второго порядка аппроксимации гладких решений по пространственным переменным. Определены конфигурации сопловых каналов, которые обеспечивают стабилизацию детонационного горения паров керосина. В условиях приземной атмосферы сравнивается эффективность детонационного сжигания керосина в расширяющемся сопле и конвергентно-дивергентном сопле по удельному импульсу и тяге при числах Маха набегающего потока 7 и 9.

DOI: 10.31857/S0040364421040207

ВВЕДЕНИЕ

Исследования по стабилизации детонационного горения в сопловых прямоточных камерах сгорания остаются актуальными наряду с многочисленными и многообещающими исследованиями по разработке импульсно-периодических детонационных двигателей [1–6], детонационных двигателей “револьверного” типа [7, 8] и непрерывно-детонационных двигателей [9–14]. В [15–17] показана возможность стабилизации детонационного горения водорода с генерацией тяги на высотах до 16 км в одном и том же осесимметричном конвергентно-дивергентном сопле с центральным телом “цилиндр–конус”. На высотах 20–30 км более эффективным оказывается центральное тело “конус–цилиндр–конус” (КЦК) [18, 19].

Теоретические работы по моделированию стабилизации детонационного горения в соплах и каналах переменного сечения, как правило, рассматривают горение водородовоздушных смесей, для которых имеются достаточно надежные схемы химической кинетики. Для практики интерес представляет также и керосин. Однако в настоящее время нет ясности относительно возможности его использования в силовых установках с детонационным горением. Детонационная способность паров керосина или насыщенных углеводородов экспериментально исследована на базе пульсиру-

ющих детонационных двигателей [20–25]. Обычно жидкие углеводородные топлива впрыскиваются в камеру сгорания в дисперсном виде, что дополнительно затрудняет как реальное инициирование детонации, так и моделирование этого процесса [26]. Численные исследования по горению паров керосина в сверхзвуковых потоках, как правило, проводятся на основе глобальных кинетических моделей [27–29]. В [30] на основе редуцированной кинетической модели решается задача инициирования и стабилизации детонационного горения керосина в расширяющемся сопле с центральным телом “цилиндр–конус”.

В данной работе изучается возможность стабилизации детонационного горения смеси керосина и воздуха, поступающей с высокой сверхзвуковой скоростью в расширяющееся сопло и конвергентно-дивергентное сопло с центральным телом “цилиндр–конус” (ЦК) и “конус–цилиндр–конус” в условиях нормальной атмосферы. Для моделирования процессов воспламенения и горения паров керосина используется предложенный в [31] сравнительно простой детальный механизм, который включает 68 реакций и 44 компонента.

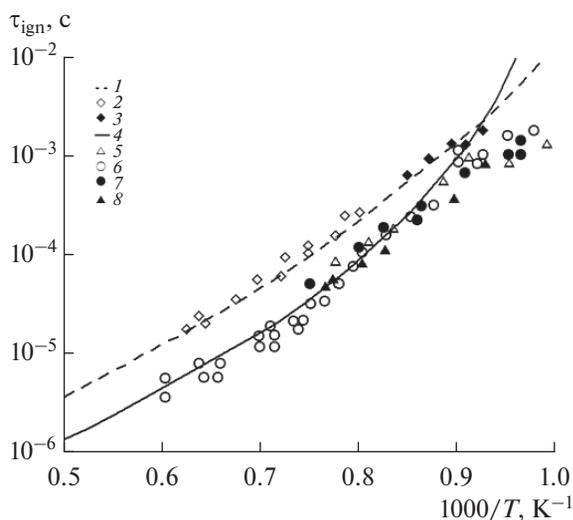


Рис. 1. Расчетное (1, 4) время задержки воспламенения для стехиометрической смеси керосина и воздуха в сравнении с измеренными значениями в ударных трубах при $p = 5$ атм: 2 – данные [43], 3 – [44]; $p = 15$ атм: 5 – [45], 6 – [46], 7 – [47], 8 – [48].

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГОРЕНИЯ КЕРОСИНА И БЕНЗИНА

Реальные реактивные топлива представляют собой сложную смесь из сотен углеводородных соединений, таких как линейные и разветвленные парафины, нафтены, олефины и ароматические соединения [32]. Это создает значительные трудности при моделировании поведения химически реагирующей среды методами вычислительной гидродинамики. Тем не менее горение реальных топлив может быть эффективно воспроизведено более простыми “суррогатными” смесями, содержащими небольшое число компонентов и достаточно точно воспроизводящими физические и химические свойства топлива. Особый интерес при построении кинетических моделей горения керосина представляет *n*-декан, который входит практически во все “суррогатные” смеси, моделирующие горение керосина, и относится к так называемым основным эталонным топливам [33]. Более того, кинетика воспламенения и горения керосина в целом хорошо воспроизводится кинетическими моделями, разработанными для *n*-декана [34].

В настоящее время имеются достаточно детальные кинетические модели горения керосина и бензина, рассматривающие процесс окисления исходного топлива на молекулярном уровне [34–36]. Такие модели содержат несколько тысяч элементарных химических реакций и несколько сотен химических компонентов, что позволяет с достаточно хорошей точностью описать основные характеристики процесса горения. Тем не менее громоздкость таких схем не позволяет их исполь-

зовать при численном моделировании процессов в реальных камерах сгорания. Более простые редуцированные модели разрабатываются на основе детальных кинетических моделей и содержат небольшое число основных химических реакций и компонентов [37–42]. В данной работе для расчета высокотемпературного окисления керосина в сверхзвуковой прямооточной камере сгорания используется редуцированный кинетический механизм [31], который включает 68 реакций и 44 компонента. Механизм основан на кинетической модели горения *n*-декана [41], дополненной иницирующими реакциями высокотемпературного разложения *n*-декана [37].

Тестирование кинетической модели проведено на основе сравнения расчетных зависимостей по времени задержки воспламенения τ_{ign} от температуры и давления с данными измерений в ударных трубах. Результаты сравнения приведены на рис. 1, где линиями показаны результаты расчета величины τ_{ign} в адиабатических условиях при постоянной плотности по принятой в данной работе кинетической модели. Измеренные значения τ_{ign} представлены данными для *n*-декана ($T < 1600$ К при $p = 3–5$ атм) [43], *n*-декана ($T < 1175$ К, $p = 5$ атм) [44], *n*-декана ($T < 1300$ К, $p = 13$ атм) [45], *n*-декана и керосина Jet-A ($T < 1750$ К, $p = 9$ атм) [46], керосина Jet-A ($T < 1320$ К, $p = 11$ атм) [47] и керосина Jet-A ($T < 1380$ К, $p = 10$ атм) [48]. Анализ рис. 1 показывает, что принятая кинетическая модель горения керосина при температурах выше 1250 К, характерных для ударных волн в сверхзвуковых потоках, достаточно хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные.

ЗАДАЧА СТАБИЛИЗАЦИИ ДЕТОНАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ В СОПЛЕ ЛАВАЛЯ

Сопло Лавала представляет удобным устройством для реализации стабильного детонационного горения в сверхзвуковой прямооточной камере сгорания. Торможение сверхзвукового потока в сужающейся части канала облегчает иницирование детонации. Расширение продуктов горения в дивергентной секции сопла способствует стабилизации детонационного горения, предотвращая формирование пересжатой детонационной волны. Коаксиальное центральное тело с торцевой стенкой обеспечивает воспламенение газа за счет трансформации энергии набегающего сверхзвукового потока в энергию иницирования за отошедшей ударной волной.

Однако при решении задачи стабилизации детонационного горения возникает ряд трудностей. Одна из проблем – это частичное сгорание смеси в детонационной волне в случае, когда иницирующей энергии не хватает для того, чтобы обеспечить детонационное горение во всем потоке.

Вторая трудность связана с перемещением детонации вверх по потоку из-за формирования пережатой детонации после воспламенения газа.

Аналогичная задача стабилизации детонационного горения в конвергентно-дивергентном сопле с центральным телом решается в [19], но в случае сжигания водородовоздушной смеси. Сопло с одинаковым радиусом на входе и выходе встроено в цилиндрическое тело с образующей, параллельной оси симметрии сопла. Внешнее тело не имеет аэродинамического сопротивления и не меняет поток до сечения на выходе из сопла. Поэтому в случае сопла Лавала внешнее течение не рассчитывается. Контур конвергентной и дивергентной частей сопла Лавала, как и в [19], задается степенной функцией синусоиды с перегибом в конвергентной секции в точке $X = -5$ и угловой точкой на входе в расширяющееся сопло при $X = 0.5$ (рис. 2а). Здесь и далее все расстояния и длины отнесены к максимальному радиусу центрального тела $r_0 = 5$ см. Уступ на контуре центрального тела КЦК во всех расчетах равен 0.2. Этот уступ, так же как и торцевая стенка центрального тела ЦК, должен обеспечивать прямое инициирование детонации в набегающем потоке.

Расширяющееся сопло получено из сопла Лавала путем замены конвергентной части трубой постоянного сечения. Расширяющееся сопло встраивается в усеченный конус (рис. 2б). В этом случае внешнее тело имеет аэродинамическое сопротивление, которое вычитается при итоговом расчете тяги. Рассчитываются как внутреннее, так и внешнее течения. Сетка задается аналогично тому, как это делается в [30]. Данная работа отли-

чается от [30] увеличенными габаритами сопла и сравнением центрального тела ЦК с телом КЦК. На рис. 3 представлены фрагменты расчетной сетки у торцевой стенки центральных тел ЦК и КЦК.

В основе математической модели – двумерные уравнения движения Эйлера для осесимметричного течения многокомпонентного реагирующего газа с использованием представленной выше детальной кинетической модели горения паров керосина. Вне сопла в расчетную область слева поступает однородный сверхзвуковой поток воздуха при числе Маха M_0 , давлении p_0 , температуре T_0 и скорости u_0 . Скорость u_0 рассчитывается по M_0 и скорости звука набегающего воздушного потока при температуре 300 К. Эти значения остаются постоянными в течение всего расчета. В сопло поступает сверхзвуковой поток воспламеняющейся смеси при тех же значениях давления, температуры и скорости. На оси симметрии и поверхности любого тела выполняются условия непротекания. На правой границе и открытой верхней границе EF (рис. 2б) производные пара-

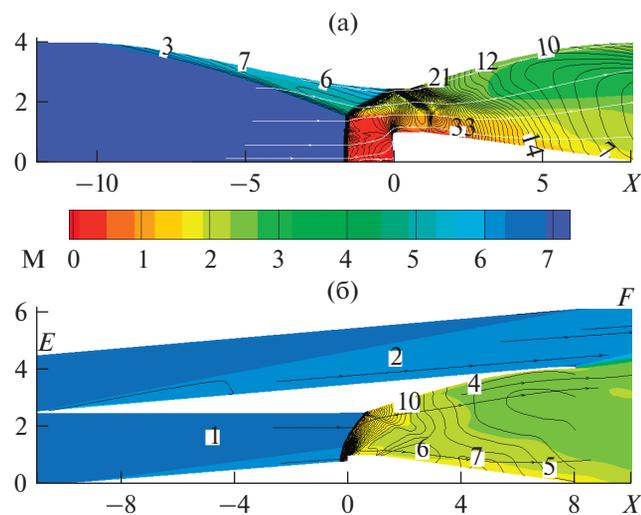


Рис. 2. Линии тока и изобары на фоне поля чисел Маха установившегося течения в сопле с центральным телом при $M_0 = 7$: (а) – обедненная смесь ($\phi = 0.6$) в сопле Лавала; (б) – стехиометрическая смесь ($\phi = 1$) в расширяющемся сопле.

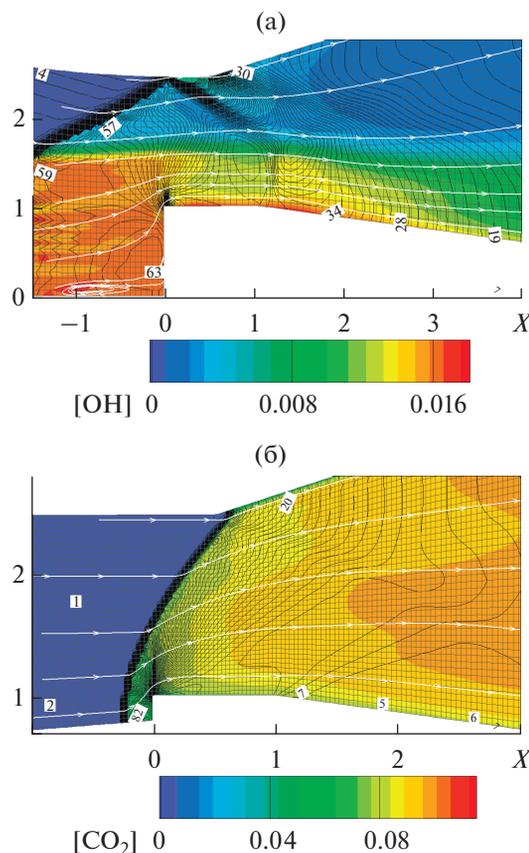


Рис. 3. Фрагмент расчетной сетки, линии тока и изобары на фоне массовой концентрации радикала OH и CO_2 в окрестности торцевой стенки центральных тел ЦК и КЦК при $M_0 = 7$: (а) – сопло Лавала, $\phi = 0.6$, ЦК; (б) – расширяющееся сопло, $\phi = 1$, КЦК.

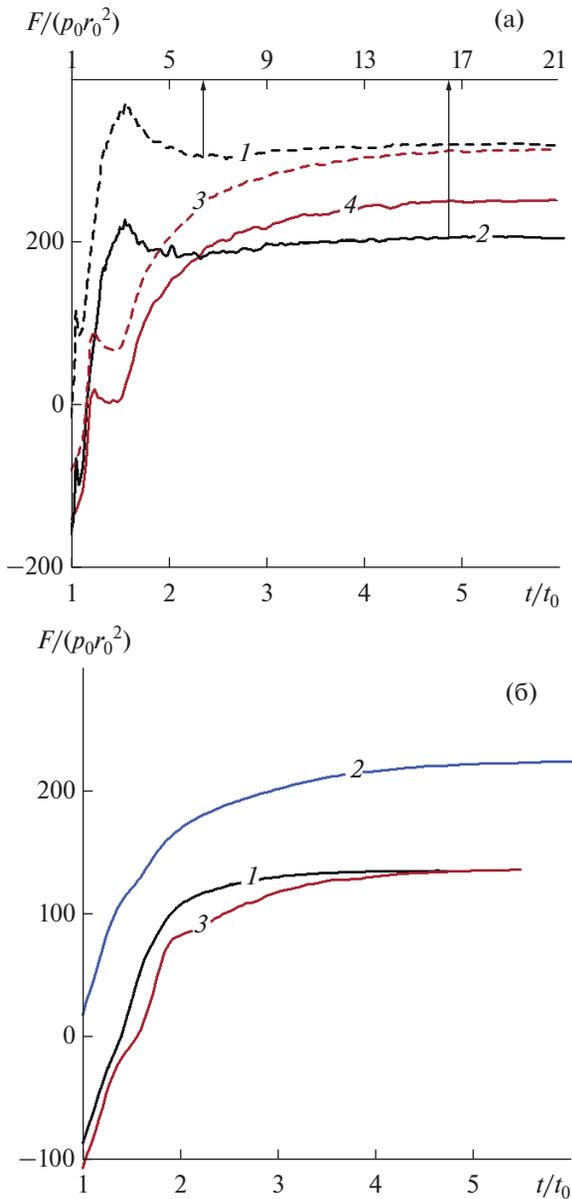


Рис. 4. Изменение силы F , действующей со стороны газа на стенки сопла в процессе стабилизации решения: (а) – $M_0 = 7, \phi = 0.6$: 1 – ЦК, F_p ; 2 – ЦК, F_T ; 3 – КЦК, F_p ; 4 – КЦК, F_T ; (б) – $M_0 = 9, \phi = 1$: 1 – КЦК, $X_T = 0$; 2 – КЦК, $X_T = -1$; 3 – ЦК, $X_T = -1$.

метров течения по соответствующим направлениям считаются равными нулю.

В начальный момент времени, как правило, во всей расчетной области задаются постоянные значения p_0, T_0, u_0 и состав газа. В такой постановке численное моделирование не описывает развития процесса, но позволяет получить решение, соответствующее установившемуся течению. Иногда для проверки справедливости граничных условий на выходе из сопла в качестве начальных условий используется численное решение задачи

о запуске сопла в сверхзвуковом потоке воздуха при заданном M_0 . Затем на входе воздух заменяется воспламеняющейся смесью.

В расчетах используется β -модификация [49] конечно-разностной схемы С.К. Годунова [50], повышающая порядок аппроксимации гладких решений до второго по пространственным переменным. Эффективность и точность β -модификации подробно обсуждается в [51]. Второй порядок точности позволяет использовать сравнительно грубую расчетную сетку.

Далее давление p отнесено к давлению нормальной атмосферы $p_0 = 0.101325$ МПа, время t – к $t_0 = r_0/U_0$, где $U_0 = \sqrt{p_0/\rho_0}$, ρ_0 – плотность воздуха при нормальном давлении и температуре $T_0 = 300$ К.

ДЕТОНАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ КЕРОСИНА В СОПЛЕ ЛАВАЛЯ

В сопле с центральным телом ЦК стабильное детонационное горение керосина при числе Маха набегающего воздушного потока $M_0 = 7$ удается получить в обедненной смеси с коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.6$ (рис. 2а). В установившемся режиме сопротивление центрального тела ЦК уменьшает силу F_p , действующую на сопло со стороны газа, на 36% (рис. 4а, кривые 1, 2). В итоге тяга F_T составляет примерно 5.1 т (рис. 4а, кривая 2), а удельный импульс I (отношение тяги к весовому расходу топлива) – 342.3 с. На повышение эффективности детонационного горения можно рассчитывать, используя центральное тело КЦК вместо ЦК. При $M_0 = 7$ и $\phi = 0.6$ аэродинамическое сопротивление центрального тела КЦК почти в два раза меньше, чем у тела ЦК, – 1.54 вместо 2.86 т, если торцевая стенка центрального тела находится в точке $X_T = 0$. Удельный импульс и тяга увеличиваются на 24.5% (рис. 4а, кривые 2, 4).

В стехиометрической смеси ($\phi = 1$) детонация выходит в конвергентную часть сопла как в случае центрального тела ЦК, так и с телом КЦК, тяга отсутствует.

При $M_0 = 9$ стабильное детонационное горение реализуется в стехиометрической смеси ($\phi = 1$). В сопле с центральным телом КЦК при $X_T = 0$ удельный импульс составляет 106.2 с, тяга – 3.37 т (рис. 4б, кривая 1). Следует, однако, отметить, что за угловой точкой в контуре расширяющейся части канала возникает область вихревого течения с $p \approx 3$ (рис. 5а), которое в два раза ниже, чем у стенки диффузора на том же расстоянии от оси симметрии (рис. 2). Как следствие, большой участок стенки расширяющегося сопла не участвует в генерации тяги. Если изменить положение центрального тела КЦК, переместив торцевую стенку вверх по потоку в точку $X_T = -1$, вихревая об-

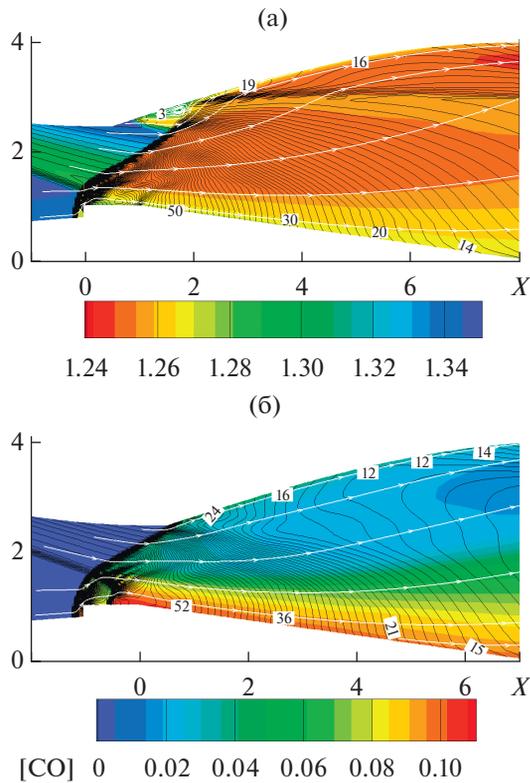


Рис. 5. Линии тока и изобары на фоне показателя адиабаты (а) и массовой доли CO (б) при $M_0 = 9$ и различном положении центрального тела КЦК X_T .

ласть исчезает (рис. 5б), удельный импульс и тяга увеличиваются до значений 176 с и 5.59 т (рис. 4б, кривая 2). В случае центрального тела ЦК при $X_T = -1$ силовые характеристики практически совпадают с теми, что получены в сопле с центральным телом КЦК при $X_T = 0$ (рис. 4б, кривая 3). Максимальные значения удельного импульса и тяги, полученные в сопле Лавалья с центральными телами ЦК и КЦК, собраны в табл. 1.

ДЕТОНАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ КЕРОСИНА В РАСШИРЯЮЩЕМСЯ СОПЛЕ

В расширяющемся сопле детонационное горение стехиометрической смеси стабилизируется и при $M_0 = 9$, и при $M_0 = 7$ (рис. 2б). Однако сила, действующая на сопло со стороны внутреннего

Таблица 1. Тяга и удельный импульс в сопле Лавалья с центральным телом

M_0	F_p , т		F_T , т		I , с	
	ЦК	КЦК	ЦК	КЦК	ЦК	КЦК
7	7.96	7.9	5.1	6.35	342.3	426.0
9	8.43	7.4	3.4	5.6	107.5	176.0

потока, снижается не только из-за аэродинамического сопротивления центрального, но и внешнего тел. При $M_0 = 7$ это снижение составляет 55.5 и 24% от силы F_p , действующей со стороны внутреннего потока на стенки сопла с центральным телом ЦК. В итоге полезная тяга $F_T \approx 1.34$ т, а удельный импульс $I \approx 45$ с. Аэродинамическое сопротивление центрального тела КЦК – это 31.5% от F_p , как следствие, тяга $F_T \approx 2.32$ т, удельный импульс $I \approx 248.9$ с.

При $M_0 = 9$ потери тяги на аэродинамическое сопротивление внешнего и внутреннего тел ЦК превышают сравнительно большое значение силы $F_p \approx 8.2$, полезная тяга отсутствует. В случае центрального тела КЦК $F_p \approx 6.43$ т, $F_T \approx 0.27$ т, $I \approx 22$ с. Низкие показатели обусловлены не только потерями на аэродинамическое сопротивление внутреннего и внешнего тел, но и неудачным расположением центрального тела. Значительная часть внутренней поверхности сопла не испытывает давления со стороны продуктов горения (рис. 6а). Кроме того, у стенки сопла за угловой точкой контура возникает область вихревого течения с пониженным давлением. Сдвиг центрального тела КЦК вверх по потоку (рис. 6б), при котором торцевая стенка попадает в точку $X_T = -0.5$, поз-

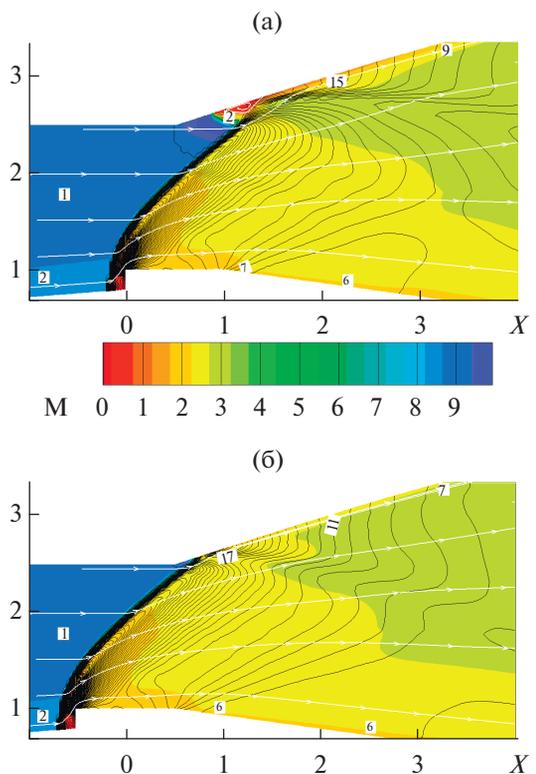


Рис. 6. Линии тока и изобары на фоне числа Маха в установившемся потоке стехиометрической смеси в расширяющемся сопле с центральным телом КЦК при $X_T = 0$ (а) и $X_T = -0.5$ (б).

Таблица 2. Тяга и удельный импульс в расширяющемся сопле с центральным телом

M_0	F_p , т		F_T , т		I , с	
	ЦК	КЦК	ЦК	КЦК	ЦК	КЦК
7	6.5	6.52	1.34	2.32	45	248.9
9	8.2	7.1	<0	0.97	<0	81

воляет убрать вихревую область и увеличить тягу до 0.97 т, а удельный импульс до 81 с. Тем не менее силовые параметры, полученные в расширяющемся сопле (табл. 2), остаются значительно ниже, чем в сопле Лавалья (табл. 1). Следует также отметить, что эффективность детонационного горения падает с ростом числа Маха как в случае расширяющегося, так и конвергентно-дивергентного сопла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Численно показана возможность стабилизации детонационного сжигания смеси паров керосина с воздухом в расширяющемся и в конвергентно-дивергентном сопле с центральным телом “цилиндр–конус” и “конус–цилиндр–конус” в условиях нормальной атмосферы.

2. Центральное тело КЦК оказывается более эффективным как в случае расширяющегося, так и конвергентно-дивергентного сопла.

3. При числах Маха набегающего воздушного потока 7 и 9 сопло Лавалья обеспечивает более высокие показатели по удельному импульсу и тяге, чем расширяющееся сопло с теми же продольными и поперечными габаритами.

4. С увеличением числа Маха набегающего потока с 7 до 9 эффективность детонационного горения керосина падает как в случае расширяющегося, так и конвергентно-дивергентного сопла с центральным телом.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного гранта РФФИ № 20-51-00003 (Бел_а) с использованием суперкомпьютера “Ломоносов” МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nicholls J.A., Wilkinson H.R., Morrison R.B.* Intermittent Detonation as a Thrust-Producing Mechanism // *Jet Propulsion*. 1957. V. 27. № 5. P. 534.
- Eidelman S., Grossmann W., Lottati I.* Computational Analysis of Pulsed Detonation Engines and Applications // *AIAA Paper 90-0460*.
- Aarnio M.J., Hinkey J.B., Bussing T.R.A.* Multiple Cycle Detonation Experiments During the Development of a Pulse Detonation Engine // *AIAA Paper 96-3263*.
- Bratkovich T.E., Aarnio M.J., Williams J.T., Bussing T.R.A.* An Introduction to Pulse Detonation Rocket Engines (PDREs) // *AIAA Paper 97-2742*.
- Ma F., Choi J.-Y., Yang V.* Thrust Chamber Dynamics and Propulsive Performance of Single-tube Pulse Detonation Engines // *AIAA Paper 2004-0865*.
- Wintenberger E., Austin J.M., Cooper M., Jackson S., Shepherd J.E.* Analytical Model for the Impulse of Single-cycle Pulse Detonation Tube // *J. Propul. Power*. 2003. V. 19. № 1. P. 22.
- Hinkey J.B., Williams J.T., Henderson S.E., Bussing T.R.A.* Rotary-valved, Multiple-cycle, Pulse Detonation Engine Experimental Demonstration // *AIAA Paper 97-2746*.
- Ma F., Choi J.-Y., Yang V.* Thrust Chamber Dynamics and Propulsive Performance of Multitube Pulse Detonation Engines // *J. Propul. Power*. 2005. V. 21. № 4. P. 681.
- Быковский Ф.А., Ждан С.А., Ведерников Е.Ф.* Непрерывная спиновая детонация смесей синтезгаз–воздух // *ФГВ*. 2013. Т. 49. № 4. С. 60.
- Frolov S.M., Aksenov V.S., Ivanov V.S.* Experimental Proof of Zel'dovich Cycle Efficiency Gain Over Cycle with Constant Pressure Combustion for Hydrogen-oxygen Fuel Mixture // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 21. P. 6970.
- Frolov S.M., Aksenov V.S., Ivanov V.S., Shamshin I.O.* Large-scale Hydrogen-air Continuous Detonation Combustor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 3. P. 1616.
- Zhou S., Ma H., Liu D., Yan Y., Li S.* Experimental Study of a Hydrogen-air Rotating Detonation Combustor // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 21. P. 14741.
- Yao S., Ma Z., Zhang S., Luan M., Wang J.* Reinitiation Phenomenon in Hydrogen-air Rotating Detonation Engine // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 47. P. 28588.
- Xie Q., Wen H., Li W., Ji Z., Wang B., Wolanski P.* Analysis of Operating Diagram for H_2 /Air Rotating Detonation Combustors Under Lean Fuel Condition // *Energy*. 2018. V. 151. P. 408.
- Туник Ю.В.* Численное моделирование детонационного горения водородовоздушных смесей в сопле Лавалья // *Изв. РАН. МЖГ*. 2010. № 2. С. 107.
- Зубин М.А., Туник Ю.В.* О стабилизации детонационного горения водорода в конвергентно-дивергентном сопле // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2015. Т. 16. № 3. С. 1.
- Туник Ю.В.* Детонационное горение водорода в осесимметричном сопле Лавалья с центральным телом // *ПМТФ*. 2016. Т. 57. № 6. С. 3.
- Tunik Yu.V.* Control of Detonation Combustion of Rarefied Hydrogen-air Mixture in a Laval Nozzle // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 41. P. 19260.
- Туник Ю.В.* Численное моделирование детонационного горения водорода в сопле Лавалья с центральным телом // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2019. Т. 20. № 1. С. 1.
- Fan W., Yan C., Huang X., Zhang Q., Zheng L.* Experimental Investigation on Two-phase Pulse Detonation Engine // *Combust. Flame*. 2003. V. 133. № 4. P. 441.
- Фролов С.М., Аксенов В.С., Иванов В.С.* Экспериментальная демонстрация рабочего процесса в импульсно-детонационном жидкостном ракетном двигателе // *Химическая физика*. 2011. Т. 30. № 8. С. 58.

22. *Kindracki J.* Study of Detonation Initiation in Kerosene–Oxidizer Mixtures in Short Tubes // *Shock Waves*. 2014. V. 24. № 6. P. 603.
23. *Tian Y., Zeng X., Yang S., Xiao B., Zhong F., Le J.* Experimental Study on Flame Development and Stabilization in a Kerosene Fueled Supersonic Combustor // *Aerospace Sci. Technol.* 2019. V. 84. P. 510.
24. *Wang Z., Zhang Y., Huang J., Liang Z., Zheng L., Lu J.* Ignition Method Effect on Detonation Initiation Characteristics in a Pulse Detonation Engine // *Appl. Therm. Eng.* 2016. V. 93. P. 1.
25. *Bachalo W.D.* Injection, Dispersion, and Combustion of Liquid Fuels // *Symp. (Int.) Combust.* 1994. V. 25. P. 333.
26. *Ren Z., Wang B., Xiang G., Zheng L.* Numerical Analysis of Wedge-induced Oblique Detonations in Two-phase Kerosene–Air Mixtures // *Proc. Combust. Inst.* 2019. V. 37. № 3. P. 3627.
27. *Герасимов Г.Я., Лосев С.А.* Кинетические модели горения керосина и его составляющих // *ИФЖ*. 2005. Т. 78. № 6. С. 14.
28. *Федоров А.В., Тронин Д.А.* Математическая модель детонационного сгорания керосина в окислителе // *ФГВ*. 2012. Т. 48. № 1. С. 47.
29. *Franzelli B., Riber E., Sanjosé M., Poinso T.* A Two-step Chemical Scheme for Kerosene–Air Premixed Flames // *Combust. Flame*. 2010. V. 157. № 7. P. 1364.
30. *Туник Ю.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Славинская Н.А.* Численное моделирование детонационного горения паров керосина в расширяющемся сопле // *ФГВ*. 2020. Т. 56. № 3. С. 105.
31. *Туник Ю.В., Герасимов Г.Я.* Воспламенение паров керосина при сверхзвуковом обтекании цилиндра с торцевой наветренной стенкой // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2018. Т. 19. № 2. С. 1.
32. *Maurice L., Edwards T.* Liquid Hydrocarbon Fuels for Hypersonic Propulsion. In: *Scramjet Propulsion* / Eds. E.T. Curran, S.N.B. Murthy. *Prog. Astronaut. Aeronaut.* 2000. V. 189. P. 757.
33. *Yan Y., Liu Y., Fang W., Liu Y., Li J.* A Simplified Chemical Reaction Mechanism for Two-component RP-3 Kerosene Surrogate Fuel and Its Verification // *Fuel*. 2018. V. 227. P. 127.
34. *Тумова Н.С., Торохов С.А., Старик А.М.* О кинетических механизмах окисления *n*-декана // *ФГВ*. 2011. Т. 47. № 2. С. 3.
35. *Bikas G., Peters N.* Kinetic Modeling of *n*-decane Combustion and Autoignition: Modeling Combustion of *n*-decane // *Combust. Flame*. 2001. V. 126. № 1–2. P. 1456.
36. *Westbrook C.K., Pitz W.J., Herbinet O., Curran H.J., Silke E.J.* A Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Combustion of *n*-alkane Hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane // *Combust. Flame*. 2009. V. 156. № 1. P. 181.
37. *Slavinskaya N.A.* Skeletal Mechanism for Kerosene Combustion with PAH Production // *AIAA Paper* 2008-992.
38. *Chang Y., Jia M., Liu Y., Li Y., Xie M.* Development of a New Skeletal Mechanism for *n*-decane Oxidation Under Engine-relevant Conditions Based on a Decoupling Methodology // *Combust. Flame*. 2013. V. 160. № 8. P. 1315.
39. *Zettervall N., Fureby C., Nilsson E.J.K.* Small Skeletal Kinetic Mechanism for Kerosene Combustion // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 11. P. 9801.
40. *Tay K.L., Yang W., Mohan B., An H., Zhou D., Yu W.* Development of a Robust and Compact Kerosene–Diesel Reaction Mechanism for Diesel Engines // *Energy Convers. Manage.* 2016. V. 108. P. 446.
41. *Yan Y., Liu Y., Di D., Dai C., Li J.* Simplified Chemical Reaction Mechanism for Surrogate Fuel of Aviation Kerosene and Its Verification // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 12. P. 10847.
42. *Yao W., Yuan Y., Li X., Wang J., Wu K., Fan X.* Comparative Study of Elliptic and Round Scramjet Combustors Fueled by RP-3 // *J. Propul. Power*. 2018. V. 34. № 3. P. 772.
43. *Olchanski E., Burcat A.* Decane Oxidation in a Shock Tube // *Int. J. Chem. Kinet.* 2006. V. 38. № 12. P. 703.
44. *Haylett D.R., Davidson D.F., Hanson R.K.* Ignition Delay Times of Low-vapor-pressure Fuels Measured Using an Aerosol Shock Tube // *Combust. Flame*. 2012. V. 159. № 2. P. 552.
45. *Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.* Self-ignition of Diesel - Relevant Hydrocarbon-air Mixtures Under Engine Conditions // *Symp. (Int.) Combust.* 1996. V. 26. P. 781.
46. *Dean A.J., Penyažkov O.G., Sevruk K.L., Varatharajan B.* Autoignition of Surrogate Fuels at Elevated Temperatures and Pressures // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31. № 2. P. 2481.
47. *Wang H., Oehlschlaeger M.A.* Autoignition Studies of Conventional and Fischer–Tropsch Jet Fuels // *Fuel*. 2012. V. 98. P. 249.
48. *Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskiy A.Yu.* Autoignition of Kerosene (Jet-A)/Air Mixtures Behind Reflected Shock Waves // *Fuel*. 2014. V. 126. P. 169.
49. *Туник Ю.В.* Численное решение тестовых задач на основе модифицированной схемы С.К. Годунова // *Журн. вычисл. математики и мат. физики*. 2018. Т. 58. № 10. С. 1629.
50. *Годунов С.К.* Разностный метод численного расчета разрывных решений уравнений гидродинамики // *Математический сборник*. 1959. Т. 47(89). № 3. С. 271.
51. *Туник Ю.В.* Проблемы численного моделирования на основе некоторых модификаций схемы Годунова // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2018. Т. 19. № 1.

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГОРЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО МЕТАНА В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

© 2021 г. К. Ю. Арефьев^{1, 2, 3}, В. Ю. Александров^{1, 2}, А. В. Рудинский^{1, 2, 3, *}, К. В. Федотова^{1, 3},
А. И. Крикунова², В. А. Панов²

¹Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: alex_rudinskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2020 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Создана экспериментальная установка на базе модельной камеры сгорания с системой генерации плазменного воздействия в виде поверхностного электрического разряда. Данная установка позволяет проводить исследования влияния плазменного воздействия на горение газообразного метана в высокоэнтальпийном квазिवоздушном потоке в цилиндрическом канале с параметрами на входе: число Маха $M = 2.8-3$, температура торможения $T^* = 1700-2500$ К. Приведены результаты численного моделирования особенностей структуры течения в модельной камере сгорания без горения и при горении газообразного метана. Получены экспериментальные данные по повышению коэффициента полноты сгорания метана в сверхзвуковом квазिवоздушном потоке после плазменного воздействия при варьировании коэффициента избытка воздуха в диапазоне $\alpha = 1.2-2.3$. Получены распределения статического давления по газодинамическому тракту и значения импульса потока в выходном сечении модельной камеры сгорания, реализуемые при плазменном воздействии на реагирующий поток, которые свидетельствуют о реализации эффективного рабочего процесса.

DOI: 10.31857/S0040364421040037

ВВЕДЕНИЕ

Среди методов повышения эффективности горения углеводородных горючих (УВГ) в сверхзвуковом воздушном потоке можно выделить переход к детонационному горению [1–3], воздействие лазерным излучением [4], организацию дополнительных местных препятствий и уступов в каналах [5], воздействие электрическим разрядом [6–8] и внешним магнитным полем [9], а также комплексное применение перечисленных методов в различном их сочетании. Каждый из способов интенсификации горения обладает как преимуществами, так и недостатками. Наибольшее распространение получили газодинамические способы стабилизации процесса горения, которые заключаются в использовании местных препятствий, уступов или гипермиксеров [10] в каналах энергетических установок. Наличие препятствий и уступов ведет к образованию сложных вихревых структур, посредством которых происходит стабилизация горения УВГ. Однако это приводит к значительным потерям полного давления, что негативно сказывается на интегральной эффективности рабочего процесса. Учитыва-

вая вышесказанное, важной научно-технической задачей является поиск методов стабилизации и повышения эффективности горения УВГ при минимизации потерь полного давления в каналах.

Практический интерес представляет электрофизическое воздействие на поток реагирующей смеси, что позволяет интенсифицировать горение, увеличить скорость распространения пламени и минимизировать вероятность “срыва” [11]. Это обуславливает возможность применения такого воздействия при высоких скоростях в каналах различных энергосиловых установок [12, 13]. Так, в результатах экспериментальной работы [14] получено устойчивое горение углеводородных горючих (пропан, метан) в сверхзвуковом воздушном потоке при воздействии электрическим зарядом. В [15] воспламенение метан-кислородной смеси интенсифицировалось электрическим зарядом (3×10^{-2} Дж/см³), что, по мнению авторов, эффективнее классического термического воздействия.

Интегральным параметром, характеризующим экономичность и эффективность камер сгорания перспективных энергосиловых установок,

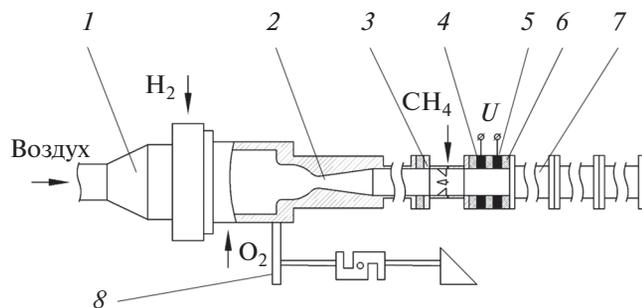


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

является коэффициент полноты сгорания УВГ в воздушном потоке.

Одним из перспективных направлений развития электрофизической интенсификации горения применительно к энергосиловым установкам является плазменное воздействие, реализуемое в виде поверхностного электрического разряда вблизи стенок цилиндрического проточного тракта камеры сгорания.

Способ воздействия электрическим разрядом заключался в следующем. Между двумя кольцевыми электродами, образующими цилиндрический канал, создается периодически изменяющаяся разность потенциалов. Визуальное наблюдение за структурой формирующегося электрического разряда на отдельно стоящей электродной секции, не смонтированной в общий тракт горения, говорит о его внешнем сходстве со скользящим разрядом.

Применяемый способ электрического воздействия в комплексе с акустическим воздействием был экспериментально апробирован при горении гомогенных и гетерогенных метан-воздушных смесей в затопленных дозвуковых струях [11, 16], где была продемонстрирована его эффективность. В частности, электрическое воздействие позволило более чем в два раза увеличить скорость срыва пламени горелки Бунзена.

На основе полученных результатов были сформированы предпосылки для создания способа стабилизации пламени и интенсификации горения метана посредством плазменного воздействия в потоке со сверхзвуковой скоростью на входе. Данное направление является актуальным при создании перспективных энергосиловых установок высокоскоростных летательных аппаратов [17]. Однако на данный момент отсутствует достаточное количество данных, подтверждающих эффективность применения плазменного воздействия и позволяющих получить количественные данные о закономерностях горения метана в высокоэнтальпийном воздушном потоке. Кроме того, практически отсутствуют математические и эмпирические модели для расчетно-аналитического исследования горения УВГ в высо-

коэнтальпийном потоке при плазменном воздействии.

Учитывая вышеизложенное, задачей настоящей работы является экспериментальное исследование влияния плазменного воздействия в виде поверхностного электрического разряда на процессы воспламенения и горения метана в высокоэнтальпийном воздушном потоке со сверхзвуковой скоростью на входе.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из генератора высокоэнтальпийного квазивоздушного потока (ГВКВП) 1, формирователя потока (ФП) 2, узла инжекции горючего 3, модельной камеры сгорания (МКС) 7. Диаметр ГВКВП составляет 120 мм; диаметр критического сечения ФП – 22 мм. МКС 7 имеет цилиндрический проточный тракт с внутренним диаметром 50 мм и длиной около 1500 мм. За узлом инжекции горючего расположена система генерации электрического заряда, состоящая из кольцевых электродов 4 (анод) и 5 (катод), разделенных электрическими изоляторами 6, изготовленными из термостойкого стеклопластика. МКС в сборе с ГВКВП, представляющая собой единый канал, устанавливается на динамометрическую платформу силоизмерительной системы 8, позволяющую измерять осевую составляющую реактивной тяги при истечении рабочего газа в процессе огневых испытаний.

Принцип действия экспериментальной установки заключается в следующем. После генерации в ГВКВП и ускорения до сверхзвуковых скоростей в ФП высокоэнтальпийный квазивоздушный поток поступает в МКС. Через струйные форсунки, расположенные на стенках узла инжекции горючего, в МКС подается метан. Высокая температура торможения квазивоздушного потока ($T^* = 1750\text{--}2500\text{ К}$) обеспечивает самовоспламенение метана. В результате самовоспламенения в высокоэнтальпийном квазивоздушном потоке реализуется процесс горения метана, характеристики которого диагностируются посредством прямых и косвенных измерений [18].

Работа ГВКВП основана на подогреве воздушного потока посредством прямого сжигания в нем водорода с последующей компенсацией кислородного баланса. Это позволяет получать газовую смесь с массовым содержанием кислорода около 23% и примесью продуктов сгорания водорода. Учитывая, что в получаемой смеси газов содержание кислорода близко к его содержанию в воздухе, эту смесь можно называть “квазивоздухом”. Более детальное описание работы используемого ГВКВП приведено в [19], а характеристики газовой смеси – в [20].

МКС присоединена к ФП через цилиндрический участок длиной 200 мм и секцию инъекции газообразного метана. Метан подается через четыре струйные форсунки, направленные перпендикулярно к потоку воздуха в донные области клиньев (рис. 2). Клинья необходимы для повышения “пробивной” способности струйных форсунок и реализации самовоспламенения метана в сверхзвуковом потоке.

Для создания и поддержания разряда использовался повышающий высоковольтный трансформатор на промышленной частоте 50 Гц со средней заземленной точкой. Максимальная разность потенциалов между электродами составила 30 кВ, максимальный ток 45 мА. Использование такого трансформатора со средней заземленной точкой в условиях, близких к натурным, дает ряд преимуществ по сравнению с применением импульсно-периодического напряжения повышенной частоты: 1) подключение средней точки к соседним по отношению к электродам металлическим участкам тракта через шину заземления создает условия для развития разрядных каналов от электродов в сторону соседних участков тракта в дополнение к каналам непосредственно между электродами; 2) использование промышленной частоты упрощает проблему электромагнитной совместимости с диагностическим оборудованием стенда; 3) схемное решение с использованием трансформатора является более надежным по сравнению с полупроводниковыми импульсно-периодическими источниками, что немаловажно в условиях промышленных и полупромышленных испытаний.

Система измерений экспериментальной установки включала в себя измерительные преобразователи давления (в ГВКВП, по тракту МКС), расходов всех газообразных компонентов, а также горизонтальной составляющей реактивной тяги. Предельная погрешность измерения давления составила $\pm 0.3\%$, расхода – 1.0% и силы – не более 5% .

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения особенностей структуры течения и качества смешения метана с квазивоздушным потоком проведено предварительное численное моделирование. Моделирование газовой динамики и теплообмена при течении и взаимодействии двух заранее не перемешанных газовых потоков основано на решении системы уравнений сохранения массы, импульса и энергии, а также уравнений переноса компонентов потока в нестационарной трехмерной постановке. В дифференциальной тензорной форме данная система записывается в следующем виде:



Рис. 2. Фотография секции инъекции горючего.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_j} = \\ = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-p \delta_{ij} + \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \right) + \\ + \rho \sum_{k=1}^N (Y_k f_k)_i, \quad \rho \frac{\partial e_i}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial e_i}{\partial x_i} = -\frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \\ + \frac{\partial \left(-p \delta_{ij} + \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \right) u_i}{\partial x_j} + \\ + \rho \sum_{k=1}^N Y_k f_{k,i} u_{ik}, \quad \rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} + \rho u_i \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D \frac{\partial Y_k}{\partial x_i} \right) + \dot{m}_k, \end{aligned}$$

где i, j – тензоры, принимающие последовательно значения координат; k – тензор, принимающий значение компонента смеси от 1 до N ; ρ – плотность; p – давление; u – скорость; t – время; δ_{ij} – символ Кронекера ($i = j \rightarrow \delta_{ij} = 1, i \neq j \rightarrow \delta_{ij} = 0$); Y – массовая доля компонента смеси; μ – коэффициент динамической вязкости; $f_{k,i}$ – сила, действующая на единицу массы k -го компонента в направлении i ; e_i – полная энергия; \dot{m} – скорость изменения массы k -го компонента в результате химических реакций; D – коэффициент диффузии; q – плотность теплового потока.

При этом система уравнений после осреднения по Фавру произвольных параметров потока (температура, скорость и т.д.) оказывается незамкнутой. Для замыкания применяется уравнение состояния идеального газа и модель турбулентности $k-\epsilon$.

С целью оптимизации использования вычислительных ресурсов газодинамическое течение

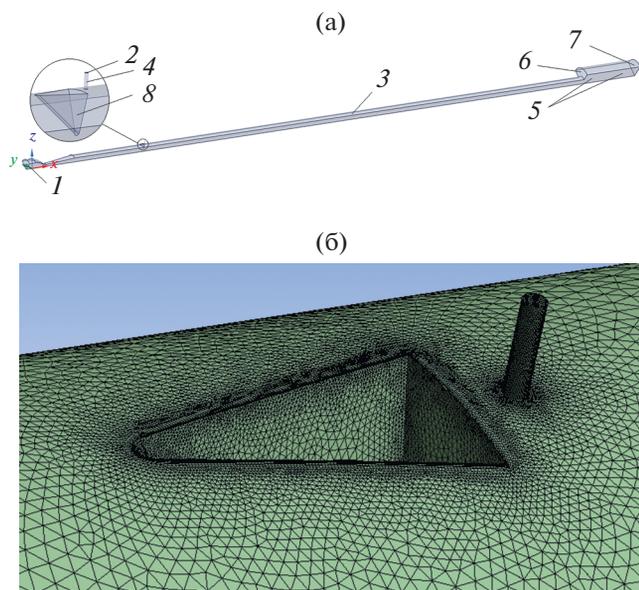


Рис. 3. Расчетная область (а) и расчетная сетка (б): 1 – вход продуктов сгорания ГВКВП; 2 – вход метана; 3, 4 – стенки канала и подводящего патрубка метана; 5 – плоскости симметрии; 6, 7 – границы с параметрами окружающей среды; 8 – стенки клина.



Рис. 4. Распределение чисел Маха.

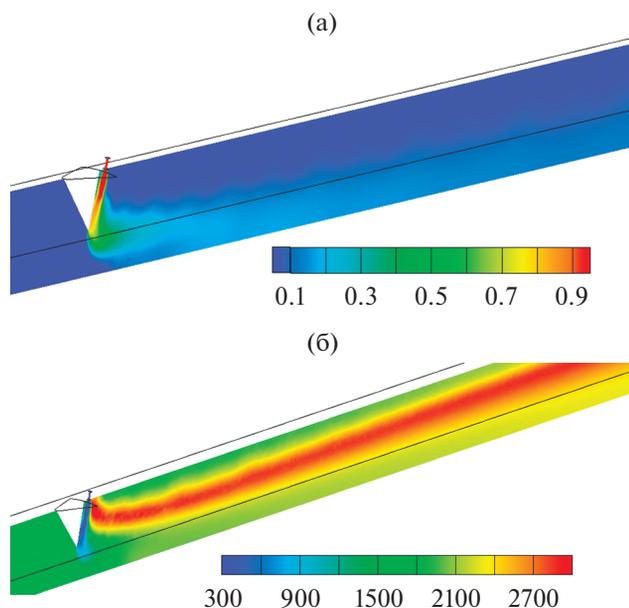


Рис. 5. Распределения концентрации газообразного метана (а) и температуры (б) при горении.

моделировалось в пределах 1/4 части МКС, поскольку исходная геометрия имеет две плоскости симметрии (рис. 1). Расчетная область представлена на рис. 3. Для численного моделирования использовалась неструктурированная тетраэдрическая сетка объемом ~ 4 млн ячеек. На рис. 4 представлена часть расчетной сетки в области вблизи клиньев и форсунки инъекции газообразного метана. Для предложенной конфигурации подтверждена сеточная сходимость.

В качестве компонентов рабочего тела ГВКВП в расчетах принимается воздух с теплофизическими параметрами, соответствующими квазिवоздушному потоку, и газообразный метан. Для моделирования горения используется редуцированный кинетический механизм, основанный на детальном механизме GRI Mech 3.0 [21].

На рис. 4 показано распределение числа Маха, полученное в результате численного моделирования истечения квазिवоздушного потока из ГВКВП с полной температурой $T^* = 1700$ К и расходом $G_2 = 0.693$ кг/с (без горения метана). Полученное распределение параметров по длине канала МКС показывает, что перед узлом инъекции горючего реализуется среднее число Маха $M = 2.8$. Далее поток несколько тормозится до скоростей, соответствующих $M = 1.8-2.2$.

Для оценки возможности воспламенения и стабилизации пламени проводится численное моделирование горения метана в сверхзвуковом воздушном потоке для режима с минимальной температурой квазिवоздушного потока, рассматриваемого в настоящем исследовании (1700 К). На рис. 5 представлено результирующее поле концентрации метана и температуры при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$.

Струя газообразного метана благодаря эффекту Коанда “прилипает” к стенке клина (рис. 5), который является местным препятствием и выполняет функцию стабилизатора. Данный эффект позволяет создать в области с пониженными скоростями и повышенными статическими температурами зону, насыщенную горючим. Это дает реализоваться эффекту самовоспламенения метана и возможность стабилизировать фронт пламени. Наличие клина также способствует увеличению “пробивной” способности форсунки, и метан более равномерно распределяется по сечению канала, нежели в отсутствии клина.

Согласно полученным расчетным оценкам и результатам предварительных экспериментальных исследований, для рассматриваемых конфигураций МКС и режимов ее работы коэффициент полноты сгорания метана оказывается сравнительно невысоким ($\eta = 0.3-0.5$). Это подтверждает необходимость использования способов интенсификации горения метана в потоке со сверхзвуковыми условиями на входе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ СГОРАНИЯ

Методика оценки полноты сгорания газообразного метана в квазивоздушном потоке, создаваемом посредством огневого подогрева, основана на модифицированном энергетическом подходе [18, 22].

Удельный импульс, создаваемый потоком квазивоздуха в результате течения из ГВКВП и МКС без горения метана (далее для краткости описания называется “холодным” потоком), определялся по выражению

$$(I_{y.п})_x = \frac{R_x + p_h F_k}{G_\Sigma}, \quad (1)$$

где R_x – реактивная сила, создаваемая “холодным” потоком”, G_Σ – суммарный массовый расход компонентов через ГВКВП, p_h – давление окружающей среды, F_k – площадь канала МКС в выходном сечении.

Скорость “холодного” потока на выходе из МКС находилась из соотношения

$$(v_a)_x = (I_{y.п})_x - \frac{(p_a)_x F_k}{G_\Sigma}, \quad (2)$$

где $(p_a)_x$ – статическое давление “холодного” потока” на выходе из МКС.

Суммарный расход компонентов газовой смеси через ГВКВП определялся по выражению

$$G_\Sigma = G_{air} + G_{H_2} + G_{O_2}, \quad (3)$$

где G_{air} – массовый расход воздуха в ГВКВП, G_{H_2} – массовый расход водорода в ГВКВП, G_{O_2} – массовый расход кислорода в ГВКВП.

Из уравнения сохранения массы “холодного” потока находилась плотность на выходе из МКС

$$(\rho_a)_x = \frac{G_\Sigma}{(v_a)_x F_k}. \quad (4)$$

Из уравнения состояния определялась статическая температура на выходе из МКС

$$(T_a)_x = \frac{(p_a)_x}{(\rho_a)_x (R_u)_x}, \quad (5)$$

где $(R_u)_x$ – газовая постоянная квазивоздуха.

Число Маха “холодного” потока на выходе из МКС:

$$(M_a)_x = \sqrt{k_x (R_u)_x (T_a)_x}, \quad (6)$$

где k_x – показатель адиабаты квазивоздуха.

Полная температура квазивоздуха на выходе из МКС:

$$(T_a)_x^* = \left[1 + \frac{k_x - 1}{2} (M_a)_x^2 \right] (T_a)_x. \quad (7)$$

В результате термодинамического расчета по полученному значению полной температуры определялась энтальпия квазивоздуха на выходе из МКС $(H_x^*)_w$ с учетом тепловых потерь в стенку.

Количество тепла, отданного “холодным” потоком в стенку МКС, определялось в соответствии с выражением

$$(\Delta Q_x)_w = (H_x^*)_w - H_x^*, \quad (8)$$

где H_x^* – полная энтальпия “холодного” потока квазивоздуха в ГВКВП, которая находилась из термодинамического расчета в программе Тетга в соответствии с массовыми расходами компонентов в ГВКВП, полученными экспериментально.

При определении коэффициента полноты сгорания метана в квазивоздухе потери тепла, обусловленные тепловыми потоками в стенку МКС от продуктов сгорания смеси метан + квазивоздух (далее – “горячий” поток), принимались равными $(\Delta Q_x)_w$, вычисленным по уравнению (8).

Полная температура и энтальпия “горячего” потока на выходе из МКС определялись по аналогичному алгоритму (1)–(7), изложенному выше, с учетом абсолютного значения реактивной силы “горячего” потока, полученной экспериментально:

$$R_r = (I_{y.п})_r (G_\Sigma + G_{CH_4}) - p_h F_k,$$

где $(I_{y.п})_r$ – удельный пустотный импульс, создаваемый “горячим” потоком, G_{CH_4} – массовый расход метана в МКС.

Полная температура “горячего” потока на выходе из МКС:

$$(T_a)_r^* = \left[1 + \frac{k_r - 1}{2} (M_a)_r^2 \right] (T_a)_r.$$

Энтальпия H_r^* “горячего” потока определялась термодинамическим расчетом в соответствии с полной температурой $(T_a)_r^*$.

Полнота сгорания метана в квазивоздухе находилась из зависимости

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_\eta}{H_u},$$

где H_u – низшая теплотворная способность метана, ΔQ_η – потери теплоты на физико-химическое недогорание.

Заметим, что потери тепла ΔQ_η определяются качеством смешения горючего (метана) с высокоэнтальпийным квазивоздушным потоком и хи-

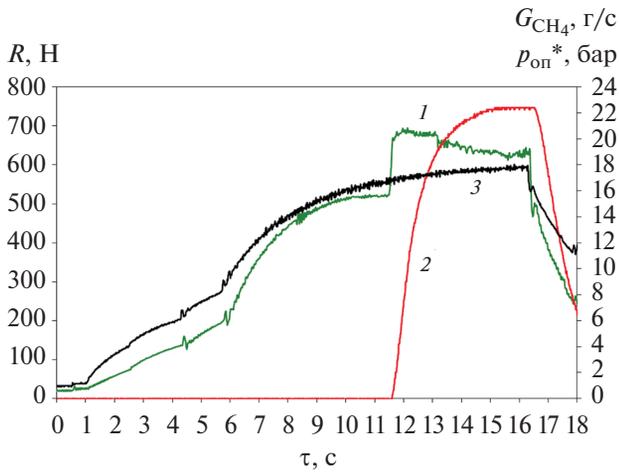


Рис. 6. Изменение реактивной силы (1), расхода метана (2) и давления (3) в ГВКВП в процессе испытания без воздействия.

мической неравновесностью при горении и могут быть вычислены с использованием уравнения сохранения энтальпии потока:

$$\Delta Q_{\eta} = \frac{G_{\Sigma} H_x^* + G_{CH_4} H_{CH_4}^* - (G_{\Sigma} + G_{CH_4}) H_r^*}{G_{CH_4}}$$

где $H_{CH_4}^*$ — энтальпия метана.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ОГНЕВЫХ ИСПЫТАНИЙ

Цикл огневых испытаний состоял из двух этапов: проведение экспериментальных исследований по оценке эффективности сгорания газообразного метана в высокоэнтальпийном потоке квазивоздуха в отсутствие плазменного воздействия и при его наличии. Циклограмма огневого испытания без воздействия электрическим разрядом состояла в следующем: включение системы измерения и регистрации параметров, подача компо-

нентов в ГВКВП и выход на режим по давлению и температуре примерно за 11 с, затем следовала подача метана в МКС продолжительностью ~3 с, отключение подачи метана и практически одновременный останов ГВКВП.

На рис. 6 приведены реализации по времени давления в ГВКВП экспериментальной установки, массового расхода метана в МКС и реактивной тяги, регистрируемой силоизмерительной системой. Полная температура квазивоздуха в ГВКВП в данном испытании составляла $T^* = 1800$ К при коэффициенте избытка окислителя в МКС $\alpha \approx 1.7$. По характеру изменения продольной составляющей силы видно, что в момент подачи метана в МКС тяга возрастает на величину $\Delta R \approx 170$ Н (до подачи метана $R_x \approx 500$ Н; во время подачи $R_r \approx 670$ Н).

Режимы течения в МКС наглядно характеризуются распределениями статического давления по длине канала. Примеры распределений давления для характерных времен до подачи метана и в процессе его подачи в МКС представлены на рис. 7.

При течении через МКС только квазивоздуха (“холодный” режим) давление на входе в МКС составляет ~0.4 бар, что соответствует числу Маха “холодного потока” $M_x \approx 2.8$. Вниз по потоку статическое давление возрастает до ~1.1 бар в результате торможения потока вследствие трения и теплообмена со стенкой. Данные значения давления отличаются не более чем на 8% от результатов предварительного численного моделирования. Число Маха в выходном сечении МКС, оцененное в соответствии с приведенной выше методикой в “холодном” режиме составляет $M_{ax} \approx 1.5$.

Картина течения меняется при подаче метана. Посредством теплового дросселирования поток становится дозвуковым и давление на входе в МКС возрастает до ~1.1 бар. Подвод тепла к рабочему газу в “горячем” режиме осуществляется практически на всей длине МКС, о чем свидетельствует плавное уменьшение статического давления по длине канала (рис. 4). В выходном сечении скорость газа достигает околосвуковых значений $M_{ar} \approx 1$. Оцененное расчетно-экспериментальным способом значение сгорания составило $\eta = 0.502$, что соответствует полной температуре продуктов сгорания $T_{kc}^* \approx 2170$ К.

Данные (рис. 8), полученные при плазменном воздействии, представлены для режима $T^* \approx 1800$ К, $\alpha \approx 1.9$. Особенностью циклограммы испытания с электрическим воздействием являлось включение разряда после подачи метана в МКС продолжительностью ~1 с.

Из рис. 8 видно, что абсолютное значение реактивной тяги при истечении “холодного” потока составило $R_x \approx 500$ Н (12–13 с). При подаче метана в МКС сила тяги скачкообразно возрастает до

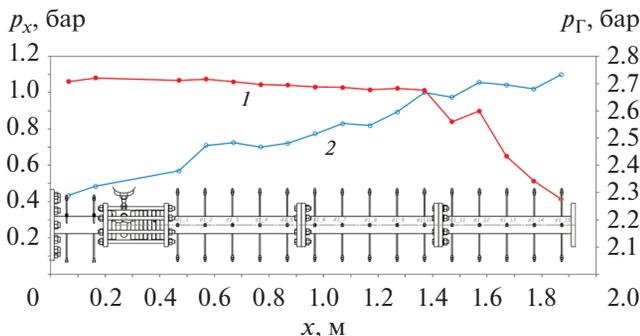


Рис. 7. Распределение статического давления по длине МКС: 1 — квазивоздух, 2 — горение; испытание без электрического воздействия.

максимального значения $R_{г\text{ max}} \approx 750$ Н (13–14 с). После подачи горючего с задержкой на ~ 1 с в соответствии с циклограммой подавалось напряжение на электроды и инициировался электрический заряд. На рис. 8 видны характерные осцилляции тяги в момент включения электрического разряда (~ 15 с), что предположительно связано с переходом к более контрагированным и локальным формам разрядного канала. Далее в течение 0.5–0.7 с следует затухание, что, по-видимому, свидетельствует о переходе к протеканию тока разряда вдоль сажевых каналов, образованных продуктами сгорания метана и квазивоздуха. Уровень тяги, регистрируемый в “горячем” режиме при испытании с воздействием, составил $R_{г} \approx 740$ Н ($\Delta R \approx 240$ Н).

Распределение давлений “холодного” и “горячего” потоков на рис. 9 по характеру совпадает с эпюрой давлений без воздействия. Отличие заключается в давлении “холодного потока” на выходе из МКС, которое составило ~ 1.6 бар, что соответствует числу Маха на выходе $M_{ax} \approx 1.2$ (на входе $M_x \approx 2.8$). В выходном сечении скорость газа так же, как и в испытании без воздействия, достигает околосвуковых значений $M_{ax} \approx 1$. Полнота сгорания при плазменном воздействии составила $\eta = 0.767$, что соответствует полной температуре продуктов сгорания $T_{кс}^* \approx 2347$ К.

Практический интерес представляет сравнение теплового состояния стенки МКС в процессе проведения двух огневых испытаний, описанных выше. Так, на рис. 10 представлены фотографии экспериментальной установки в момент подачи метана.

При подаче горючего с электрическим воздействием интенсифицируется процесс подвода тепла к рабочему газу, что в свою очередь обуславливает увеличение тепловых потоков в стенку МКС и, как следствие, более яркое свечение стенок. При идентичных температурах квазивоздуха в ГВКВП ($T^* \approx 1800$ К) и практически одинаковых коэффициентах избытка воздуха в МКС температура продуктов сгорания и коэффициент полноты сгорания в испытании при плазменном воздействии выше, что подтверждается более высокими значениями температуры стенки (рис. 10б) по сравнению с испытанием без воздействия (рис. 10а).

На рис. 11 представлены обобщенные результаты коэффициента полноты сгорания в зависимости от коэффициента избытка окислителя (квазивоздуха). Данные о полноте сгорания получены при обработке серии огневых испытаний, проведенных на описанной экспериментальной установке при различных значениях полной температуры квазивоздуха в ГВКВП (таблица).

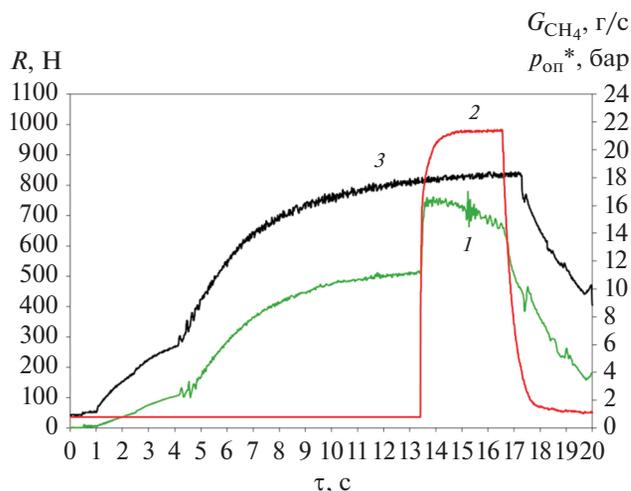


Рис. 8. Изменение реактивной силы (1), расхода метана (2) и давления (3) в ГВКВП в процессе испытания с плазменным воздействием.

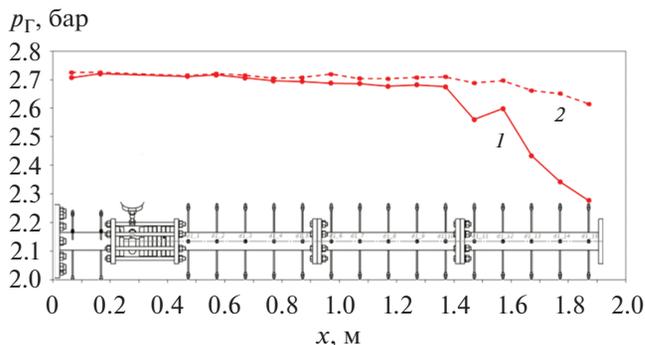


Рис. 9. Распределение статического давления по длине МКС: 1 – без плазменного воздействия, 2 – с воздействием.

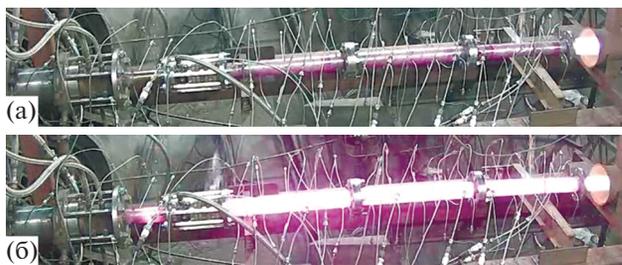


Рис. 10. Фотографии теплового состояния стенки МКС в момент подачи горючего: (а) – горение без воздействия, $\alpha \approx 1.7$; (б) – с воздействием, $\alpha \approx 1.9$.

Из полученных экспериментальных данных следует, что эффективность сгорания метана в квазивоздушном потоке возрастает на 10–15% при плазменном воздействии, что может объяс-

Обобщенные результаты огневых испытаний

T^* , К	α	R_x , Н	R_r , Н	ΔR , Н	M_{ax}	P_{ax} , бар	P_{ar} , бар	T_{ax}^* , К	T_{ar}^* , К	η_u	ЭР
2524	1.22	529	673	144	1.45	1.10	2.28	1068	1558	0.433	–
1775	1.27	586	843	257	1.23	1.35	2.61	1134	1791	0.450	–
2175	1.28	589	723	134	1.23	1.36	2.45	1373	1681	0.361	–
2386	1.59	634	774	140	1.11	1.67	2.43	1806	2185	0.525	–
1810	1.62	590	774	184	1.25	1.48	2.69	1237	1822	0.502	–
2174	1.67	576	802	226	0.96	1.80	2.53	1327	1972	0.743	+
1756	1.75	688	915	227	1.25	1.48	2.69	1237	1822	0.638	+
1838	1.92	691	909	218	1.17	1.65	2.62	1440	2049	0.767	+
1983	2.14	527	718	192	0.98	1.65	2.39	1417	2009	0.787	+
1853	4.70	596	709	113	1.08	1.61	2.07	1238	1594	0.931	+

Примечание: ЭР – электрический разряд.

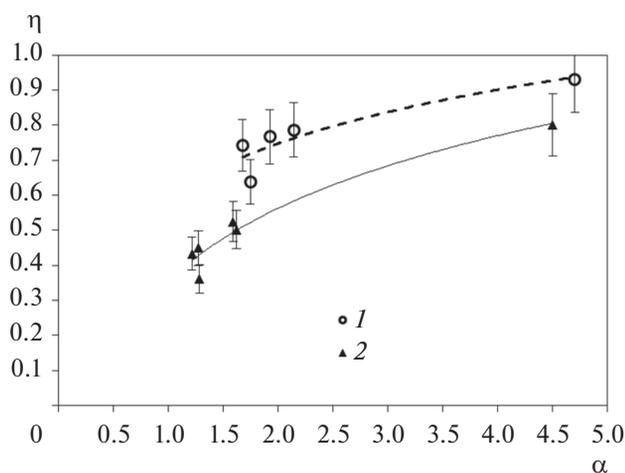


Рис. 11. Полнота сгорания метана в зависимости от коэффициента избытка воздуха: 1 – с воздействием, 2 – без воздействия.

няться как дополнительной генерацией химически активных радикалов во фронте горения в режиме коронного разряда, так и дополнительным локальным тепловыделением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданная экспериментальная установка и разработанная методика позволяют проводить исследования горения метана в высокоэнтальпийном квазिवоздушном потоке с температурами торможения $T^* = 1750–2500$ К при плазменном воздействии и без него.

Предварительные расчеты показали, что перед узлом инъекции горючего реализуется среднее число Маха $M = 2.8$. Далее поток несколько тормозится до скоростей, соответствующих $M = 1.8–2.2$ в

случае отсутствия горения метана и $M \approx 1$ при горении метана.

Проведена серия огневых испытаний по исследованию горения газообразного метана в квазिवоздушном потоке со сверхзвуковой скоростью на входе в диапазоне коэффициента избытка окислителя $\alpha = 1.2–4.5$. Анализ экспериментальных данных показал, что при горении метана без плазменного воздействия коэффициент полноты сгорания составляет 0.361–0.525. В случае плазменного воздействия на реагирующий поток происходит повышение коэффициента полноты сгорания до значений 0.638–0.931. Повышение коэффициента полноты сгорания приводит к увеличению реактивной тяги ΔR на 15–20%.

Численное исследование и анализ результатов огневых испытаний выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10328).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский Ф.А., Клопотов И.Д., Митрофанов В.В. Спиновая детонация газов в цилиндрической камере // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 5. С. 1038.
2. Александров В.Ю., Арефьев К.Ю., Баскаков А.А., Ильченко М.А. Детонация воздушно-метановых смесей в сверхзвуковом сносимом потоке // Известия вузов. Машиностроение. 2017. № 2. С. 98.
3. Полежаев Ю.В., Стоник О.Г. От дефлаграции до детонации – три режима горения // ТВТ. 2010. Т. 48. № 4. С. 561.
4. Зудов В.Н., Грачев Г.Н., Крайнев В.Л., Смирнов А.Л., Третьяков П.К., Тупикин А.В. Иницирование горения оптическим разрядом в сверхзвуковой метановоздушной струе // ФГВ. 2013. Т. 49. № 2. С. 144.
5. Орлик Е.В., Старов А.В., Шумский В.В. Определение газодинамическим способом полноты выгорания в модели с горением // ФГВ. 2004. Т. 40. № 4. С. 23.

6. Александров А.Ф., Бауров А.Ю., Ершов А.П., Логунов А.А., Черников В.А. Горение сверхзвуковой пропан-воздушной смеси в продольно-поперечном разряде постоянного тока // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2008. № 4. С. 65.
7. Старик А.М., Луховицкий Б.И., Титова Н.С. Об инициировании горения смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекул электрическим разрядом // ФГВ. 2008. Т. 44. № 3. С. 3.
8. Моралев И.А., Климов А.И., Преображенский Д.С., Толкунов Б.Н., Кутлалиев В.А. Взаимодействие емкостного ВЧ-разряда с закрученным течением в трубе // ТВТ. 2010. Т. 48. № 1 (доп. выпуск). С. 136.
9. Клементьева И.Б., Битюрин В.А., Толкунов Б.Н., Моралев И.А. Экспериментальное исследование электрических разрядов в газовых потоках во внешнем магнитном поле // ТВТ. 2011. Т. 49. № 6. С. 816.
10. Arai T., Sugano S., Tsukazaki Y., Sakaue S. Interaction between Supersonic Cavity flow and Streamwise vortices for Mixing Enhancement // 20th AIAA Int. Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. 6–9 July 2015, Glasgow, Scotland. AIAA 2015-3613.
11. Arfyev K.Yu., Krikunova A.I., Panov V.A. Complex Effect of Electric and Acoustic Fields on Air-methane Flame Blow-off Characteristics // High Temp. 2019. № 57. P. 909.
12. Щетинков Е.С. Проблемы сверхзвукового горения. В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
13. Segal C. Supersonic Combustion Processes. In the Scramjet Engine: Processes and Characteristics // Cambridge Aerospace Series. 2009. P. 127.
14. Амиров Р.Х., Баренгольц С.А., Коростелев Е.В., Петровский Н.В., Петров А.А., Савинов С.Ю., Самойлов И.С. Влияние потока воздуха на отрицательный коронный разряд // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 17. С. 64.
15. Безгин Л.В., Старик А.М., Титова Н.С. Повышение эффективности сверхзвукового горения водорода в проточном тракте при воздействии на поток лазерного излучения // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4(5). С. 2002.
16. Арефьев К.Ю., Федотова К.В., Крикунова А.И., Панов В.А. Математическое и физическое моделирование влияния пульсаций скорости сносящего потока воздуха на структуру пламени при диффузионном режиме горения метана // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2020. № 2.
<https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-2-65-84>
17. Дегтярь В.Г., Сон Э.Е. Гиперзвуковые, летательные аппараты. Т. 1. М.: Янус-К, 2018. 984 с.
18. Арефьев К.Ю., Кукишинов Н.В., Серпинский О.С. Методика экспериментального определения полноты сгорания потоков топливной смеси в каналах переменного сечения // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2017. № 5. С. 90.
19. Александров В.Ю., Арефьев К.Ю., Ильченко М.А., Ананян М.В. Исследование эффективности рабочего процесса в малогабаритных генераторах высокоэнтальпийного воздушного потока // Электронное научное издание “Наука и образование” (<http://technomag.edu.ru>). 2015. № 8. С. 75.
<https://doi.org/10.7463/0815.0798965>
20. Александров В.Ю., Мосеев Д.С. Сравнение способов имитации условий полета на стендах с огневым подогревом // ФГВ. 2014. № 2. С. 24.
21. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M. et al. GRI-MECH 3.0. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
22. Аверьков И.С., Александров В.Ю., Арефьев К.Ю., Воронецкий А.В., Гуськов О.В., Прохоров А.Н., Яновский Л.С. Влияние полноты сгорания топлива на характеристики прямоточных воздушно-реактивных двигателей // ТВТ. 2016. Т. 54. № 6. С. 939.

УДК 544.452

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМИССИИ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ГОРЕНИИ ЧАСТИЧНО ПЕРЕМЕШАННОЙ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

© 2021 г. В. Е. Козлов*, Н. С. Титова

ФГУП “Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова”, Москва, Россия

*E-mail: vekozlov@ciam.ru

Поступила в редакцию 20.12.2020 г.

После доработки 19.01.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Проведено двумерное моделирование горения бедной метановоздушной смеси в камере сгорания прямоугольного сечения с обратным уступом. Расчеты выполнены на основе разработанного ранее модифицированного квазиламинарного подхода, отличительной особенностью которого является задание нестационарных профилей компонент скорости и концентрации топлива (в случае неполного смешения топлива и воздуха) на входе в расчетную область, и редуцированного кинетического механизма окисления метана, учитывающего термический и N_2O -механизмы образования NO . Проведена валидация как кинетического механизма, так и методики в целом на экспериментальных данных. Расчеты показали, что в случае горения бедной смеси неполнота смешения топлива с воздухом приводит не только к увеличению эмиссии окиси азота, что наблюдалось в экспериментах ранее, но и к увеличению эмиссии окиси углерода. Причем зависимости эмиссии NO и CO от интенсивности пульсаций концентрации топлива имеют нелинейный, нарастающий характер. Влияние неполноты смешения на эмиссию окиси углерода в рассмотренной камере оказалось столь же значительным, как и на эмиссию окиси азота.

DOI: 10.31857/S004036442104013X

ВВЕДЕНИЕ

С целью снижения выброса оксидов азота (NO_x) в атмосферу рассматриваются различные способы организации горения в камерах сгорания. Одним из способов является горение бедной предварительно перемешанной смеси. Уменьшение эмиссии NO_x в этом случае происходит в результате существенного снижения температуры продуктов сгорания за счет сильного разбавления воздухом. Причем для бедных смесей качество предварительного смешения топлива и воздуха очень сильно влияет на эмиссию оксидов азота [1–5]. Минимального количества NO_x можно добиться при сжигании полностью перемешанной смеси, а неполное перемешивание топлива и воздуха ведет к увеличению эмиссии NO_x . Обусловлено это тем, что скорость образования NO_x нелинейно зависит от температуры продуктов сгорания, а следовательно, от коэффициента избытка топлива. Горение чуть более богатой смеси (ближе к стехиометрии) дает большее увеличение концентрации NO_x , чем происходит уменьшение этой концентрации при горении чуть более бедной смеси. Экспериментально показано, что на первый взгляд совсем небольшой уровень флуктуации концентрации топлива $c'/\hat{c} =$

$= 10\%$ (c' – среднеквадратичное отклонение концентрации топлива от среднего значения \hat{c}) удваивает эмиссию NO_x при горении бедной (коэффициент избытка топлива $\phi = 0.5$) метановоздушной смеси [3], а уровень флуктуации $c'/\hat{c} = 30\%$ увеличивает эмиссию NO_x при горении смеси C_3H_8 –воздух более чем на порядок [5].

Существуют различные подходы для моделирования горения предварительно перемешанных смесей. Одним из них является так называемый квазиламинарный метод (КЛ) (см., например, [6]). В этом методе используется модель турбулентности для описания эффектов смешения, но не учитывается взаимодействие химических источников с турбулентностью. Расчеты горения гомогенной метановоздушной смеси с использованием этого метода удовлетворительно описывают как эмиссию оксидов азота, так и эмиссию оксида углерода в модельных камерах [7, 8].

Кроме эмиссионных характеристик, важно правильно описывать и характеристики фронта горения, влияние которых (в том числе и утолщение фронта горения) по мере удаления от его начала тем значимее, чем больше обеднена топливовоздушная смесь. Расчеты V-образного пламени с использованием квазиламинарного метода удовлетворительно описывают положение сере-

дины фронта горения, где уровень температуры соответствует 50% от ее изменения на всем фронте [7]. Однако наблюдаемого в эксперименте увеличения толщины фронта пламени по мере удаления от места стабилизации пламени [9] квазиламинарный метод не воспроизводит [10, 11]. Для устранения этого несоответствия в [11] предложена модификация квазиламинарного метода (КЛ-мод) на основе примененной в [10] методики, использующей алгоритмы искусственной турбулентности для задания нестационарных профилей компонент скорости на входной границе расчетной области. Модифицированный метод с хорошей точностью описывает наблюдаемые в эксперименте угол наклона фронта V-образного пламени и его утолщение по мере удаления от места стабилизации пламени [11].

В данной работе этот модифицированный метод применен для расчета горения в модельной камере сгорания (канал прямоугольного сечения с обратным уступом) и анализа влияния полноты смешения топлива (метана) с воздухом на эмиссию оксидов азота и углерода. Если относительно эмиссии оксидов азота этот вопрос, как упоминалось выше, исследован экспериментально [2–5] и известно, что с увеличением неполноты смешения бедных смесей эмиссия оксидов азота увеличивается, то относительно монооксида углерода таких данных найти не удалось. В то же время актуальность проблемы при горении углеродсодержащих топлив возрастает, так как при отмеченной тенденции к сжиганию все более бедных топливовоздушных смесей эмиссия CO становится преобладающей над эмиссией оксидов азота [12]. Заметим, что в применяемом здесь методе расчета (КЛ-мод) используется ряд упрощений (подробнее см. [11]), из-за которых полученные в данной работе результаты носят, скорее, качественный характер.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ

Образование экологически опасных компонентов (прежде всего, нормируемых NO_x и CO) при горении является сугубо неравновесным процессом и зависит от концентрации таких активных атомов и радикалов, образующихся в процессе окисления топлива, как H, O, OH, HCO и других. Эволюция данных активных компонентов контролируется кинетикой окисления топлива, что требует при моделировании применения достаточно подробных кинетических механизмов. Использование детальных реакционных механизмов, например GRI 2.11 (49 компонента) или GRI 3.0 (53 компонента) [13], даже для двумерных расчетов требует больших вычислительных ресурсов. Поэтому в данной работе применяется новый редуцированный механизм окисления метана, включающий 23 реагирующих компонента:

O, O_2 , H, H_2 , OH, HO_2 , H_2O , H_2O_2 , CH_n ($n = 1-4$), C_2H_m ($m = 1-6$), CO, CO_2 , CHO, CH_2O и CH_3O , которые участвуют в 148 обратимых реакциях. Этот механизм создан на основе детального механизма, разработанного авторами ранее [14], методом последовательного исключения второстепенных и малозначимых компонентов и реакций с их участием. При этом на каждом шаге проводилась проверка способности сокращенного механизма описывать экспериментальные данные по времени воспламенения τ_{in} и скорости ламинарного пламени U_n . Тестирование редуцированного механизма по τ_{in} , U_n и концентрации основных компонентов проведено в диапазоне начальных температур смеси $T_0 = 300-2000$ К, давлений 1–30 атм и $\phi = 0.5-2$.

В качестве примера на рис. 1 представлено сравнение величин τ_{in} и U_n , рассчитанных с использованием детального [14] и редуцированного механизмов окисления метана, с экспериментальными данными [15–18]. Видно, что редуцированный механизм воспроизводит эксперимент с той же точностью, что и детальный.

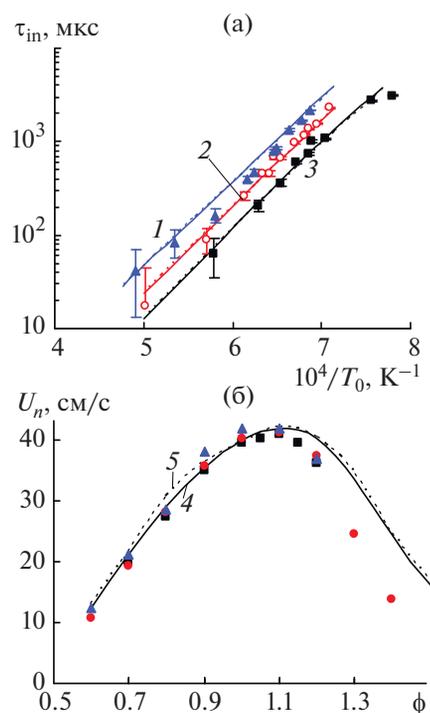


Рис. 1. Зависимость времени индукции τ_{in} от начальной температуры T_0 в смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--Ar}$ при $\phi = 0.5$ и $P_0 = 5$ (1), 10 (2) и 20 (3) атм (а); зависимость скорости ламинарного пламени U_n от ϕ в смеси $\text{CH}_4\text{--воздух}$ при $T_0 = 300$ К и $P_0 = 1$ атм (б): символы – эксперименты [15–18], 4, 5 – результаты расчетов по детальному [14] и редуцированному механизмам соответственно.

Тестирование редуцированного механизма также проведено на распределениях температуры и мольных долей компонентов, полученных в пламени бунзеновской горелки, в которой горение богатой смеси метан–воздух ($\phi = 1.38$) происходит в спутном потоке воздуха [19]. Детальное описание методики таких расчетов приведено в [20]. Так как редуцированный механизм содержит все основные каналы окисления CH_4 и образования CO , то результаты расчета температуры и концентраций OH и CO по детальному и редуцированному механизмам практически совпадают (рис. 2) и описывают эксперимент с приемлемой точностью. Небольшое расхождение рассчитанных и измеренных значений на внутренней границе пламени объясняется некоторым произволом в задании граничных условий при моделировании.

Для предсказания эмиссии оксидов азота редуцированный механизм был дополнен блоком реакций, описывающих образование N -содержащих компонентов [21]. Учтены термический и N_2O -механизмы образования NO . Prompt-механизм образования оксида азота, который вносит заметный вклад в образование NO при горении богатых смесей и особенно в диффузионных пламенах [22], не учитывался, так как в исследованиях данной работы проводится моделирование горения бедных гомогенных смесей. Таким образом, итоговый механизм дополнительно включает реакции с участием еще пяти компонентов: N , N_2 , NO , NO_2 и N_2O . Сравнение профилей мольной доли NO , рассчитанных с использованием детального и редуцированного механизмов при горении метана в бунзеновской горелке [19], также представлено на рис. 2. Видно, что по сравнению с детальным механизмом игнорирование prompt-механизма образования NO приводит к занижению концентрации NO на внутренней границе пламени, где происходит горение богатой смеси ($\phi = 1.38$). В то же время на внешней границе пламени, где первоначально богатая топливно-воздушная смесь разбавляется окислителем при смешении со спутным потоком воздуха, результаты расчета NO по редуцированному механизму, учитывающему термический и N_2O -механизмы образования NO , полностью совпадают с результатами расчета по детальному механизму [14]. Это дополнительно свидетельствует о том, что основными механизмами образования NO при горении бедных заранее перемешанных смесей являются термический и N_2O -механизмы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Численное исследование горения метановоздушной смеси и анализ влияния неполноты смешения на эмиссию оксидов азота и углерода проводит-

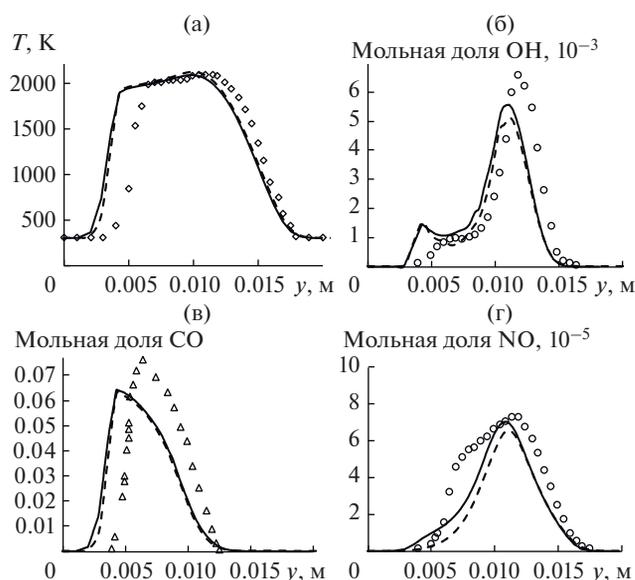


Рис. 2. Распределения температуры (а) и мольных долей OH (б), CO (в) и NO (г) в поперечном сечении пламени, отстоящем на $x = 21$ мм от поверхности горелки Бунзена, измеренные в [19] (символы) и рассчитанные с использованием детального [14] (сплошные линии) и редуцированного механизмов окисления метана (пунктирные).

ся для модельной камеры сгорания, представляющей собой канал прямоугольного сечения с обратным уступом.

Сначала выполняются методические расчеты для оценки влияния конечно-разностной сетки на расчетные параметры и для сравнения с экспериментальными данными. Для этого выбрана модельная камера сгорания (камера I), горение в которой детально исследовано в [23]. Схема этой плоской камеры с указанием геометрических размеров приведена на рис. 3. На вход в камеру подается метановоздушная смесь с $\phi = 0.83$, температурой $T_0 = 550$ К, давлением $P = 0.103$ МПа и скоростью $U_0 = 48$ м/с. Температура стенок камеры в расчетах полагалась равной 550 К.

Моделирование турбулентного горения в данной камере выполнено в двумерной постановке с использованием модифицированного метода (КЛ-мод), описанного в [11]. Отметим, что турбулентные течения являются сугубо трехмерными, поэтому моделирование такого течения в двумерной постановке, проводимое в данной работе, является существенным упрощением. В качестве модели турбулентности используется широко распространенная разновидность $k-\epsilon$ -модели — “Realizable” [24]. Применяемый КЛ-мод-метод использует нестационарные уравнения Рейнольдса, что позволяет получать значения параметров турбулентного течения для каждого момента времени, которые будем называть “мгно-

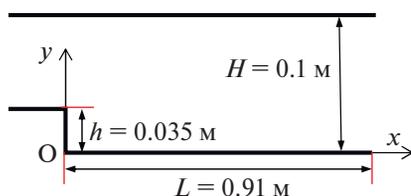


Рис. 3. Схема модельной камеры сгорания [23].

венными значениями”. Эти нестационарные значения подвергались статистической обработке для получения осредненных значений параметров. Осреднение проводилось за интервал времени t длительностью пятнадцать характерных времен $t = 15L/U_0$.

На входе в расчетную область необходимо задать значения интенсивности турбулентных пульсаций $I = u'/U_0$ и интегрального масштаба турбулентности L_t . Лучше всего использовать значения I и L_t , полученные непосредственным их измерением в турбулентном потоке перед уступом. К сожалению, в эксперименте [23] такие измерения не проводились, поэтому приходится определять I и L_t косвенным образом и довольно приблизительно. В [24] предлагается определять величину L_t с использованием выражения

$$L_t = 0.07D_h,$$

где $D_h = 4A/P$ – гидравлический диаметр, A – площадь поперечного сечения потока, P – периметр [25]. Для рассматриваемой камеры сгорания сечением $100 \times 65 \text{ мм}^2$ гидравлический диаметр равен $D_h \approx 79 \text{ мм}$, а определенная косвенным путем величина L_t составляет $\sim 6 \text{ мм}$. Однако ситуация осложняется наличием в камере перед уступом ячейистой структуры, которая используется для снижения турбулентности. Учитывая этот фактор, в расчетах использовалось приблизительно вдвое меньшее значение $L_t \approx 3 \text{ мм}$.

Интенсивность турбулентных пульсаций I оценена следующим образом. В эксперименте [23] многократно измерялся профиль мгновенной скорости. Обработка этих измерений позволила экспериментаторам получить три профиля: с минимальными и максимальными значениями мгновенной скорости, а также с осредненными значениями скорости. В середине канала разница между максимальным и минимальным значениями скорости составила 26.6 м/с . Предположив, что имеет место нормальное распределение скорости, можно воспользоваться приближенным способом определения среднеквадратичного значения пульсации скорости, основанным на правиле “трех сигм”. Согласно этому правилу, среднеквадратичное отклонение некоторой величины от среднего можно определить, разделив максимальное практически возможное отклонение от

среднего на три [26]. Для условий эксперимента [23] получается следующая оценка для среднеквадратичного значения пульсации скорости $u' \approx 4.4 \text{ м/с}$. В итоге косвенная оценка интенсивности турбулентных пульсаций дает $I = u'/U_0 = 0.09$. Заметим, что при $I > 0.1$ интенсивность турбулентности считается высокой [24].

Численное моделирование проводилось с использованием программы Fluent из пакета прикладных программ ANSYS-CFD [24]. Использовались одноблочные сетки с размером ячеек 2×2 и $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Расчеты выполнялись со вторым порядком точности по пространству и времени.

На рис. 4 представлены экспериментальный и расчетные профили температуры в сечении $x = 250 \text{ мм}$. Видно, что профили температуры, рассчитанные по квазиламинарному методу на сетках с ячейками 2 и 1 мм , близки друг к другу, однако фронт горения значительно уже измеренного в эксперименте. При переходе от квазиламинарного метода расчета к модифицированному методу (КЛ-мод) осредненный профиль температуры становится гораздо шире. При этом экспериментальный профиль температуры остается шире расчетного. Причины этого несоответствия, возможно, связаны с: 1) двумерным моделированием трехмерного турбулентного течения; 2) игнорированием пограничного слоя на нижней поверхности канала до уступа при $x < 0$; 3) приближенной оценкой параметров турбулентности потока.

Фронт пламени характеризуется высокой концентрацией CO. На рис. 5 приведены мгновенные (для двух случайно выбранных моментов времени) и осредненный профили концентрации CO в сечении $x = 250 \text{ мм}$. Видно, что толщина мгновенного фронта горения составляет $13\text{--}15 \text{ мм}$ и на него приходится $6\text{--}7$ расчетных ячеек. Заметим, что при тех же параметрах потока, но в ламинарном случае толщина фронта горения всего лишь 0.38 мм . Толщина осредненного фронта горения значительно больше толщины мгновенного фронта.

В связи с тем что ресурсы персонального компьютера не позволяют провести расчет всей рассматриваемой камеры [23], а на ее начальном участке сгорает лишь часть топлива (не более 15%), так как фронт горения еще не достиг верхней стенки камеры, то анализ влияния неполноты смешения на эмиссию оксидов азота и углерода проводится для камеры меньшего размера (камера 2). Геометрические размеры камеры 2 (см. обозначения на рис. 1): $h = 4 \text{ мм}$, $H = 10 \text{ мм}$, $L = 100 \text{ мм}$. Размер расчетных ячеек составлял $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$. Пограничные слои в расчете не учитывались.

Параметры метановоздушной смеси были заимствованы из экспериментальной работы [9]: $P = 101325 \text{ Па}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $\phi = 0.7$, $U_0 = 3 \text{ м/с}$. Задавались следующие параметры турбулентности:

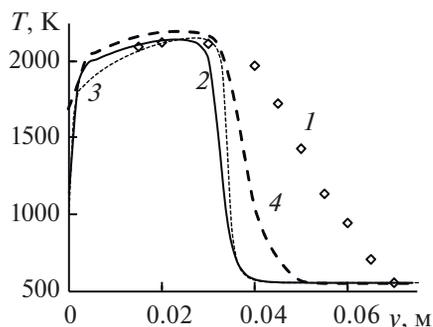


Рис. 4. Профили температуры в сечении $x = 250$ мм камеры: 1 – экспериментальные данные [23], 2 – результаты расчета по КЛ-методу с ячейками 2×2 , 3 – 1×1 мм², 4 – КД-мод-методу с ячейками 2×2 мм².

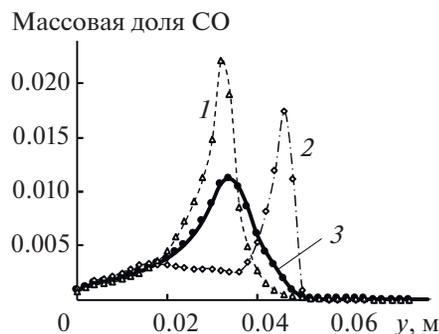


Рис. 5. Профили массовой доли CO в сечении $x = 250$ мм камеры: 1, 2 – мгновенные профили, 3 – осредненный профиль, символы – значения в узлах конечно-разностной сетки.

интенсивность пульсаций скорости $I = 0.13$, интегральный масштаб турбулентности $L_t = 2.4$ мм. При расчете горения частично перемешанной смеси метан–воздух, интегральный масштаб пульсаций мольной доли метана также полагался равным $L_t(\text{CH}_4) = 2.4$ мм, а интенсивность этих пульсаций $I(\text{CH}_4)$ варьировалась в пределах от 0% (гомогенная смесь) до 16%.

Важными параметрами камеры сгорания, во многом определяющими ее эмиссионные характеристики (CO, NO_x), являются: 1) время пребывания газа в камере t_p ; 2) пологость фронта горения; 3) структура фронта пламени. Рассмотрим эти параметры для камеры 2 подробнее.

Время пребывания газа в камере 2 составляет ~33 мс. Эта величина сопоставима с характерным временем пребывания газа в камерах сгорания газотурбинных установок $t_p = 25\text{--}85$ мс [27] и в модельной камере 1, исследованной в [23], $t_p = 19$ мс.

В случае плоского канала положение фронта горения характеризуется углом наклона фронта горения к набегающему потоку свежей смеси α . Для камеры 1 температура вблизи верхней стенки (при $y = 90$ мм) резко возрастает между двумя сечениями: $x = 460$ и 710 мм [23]. Это соответствует углу наклона фронта горения $\alpha = 5.2^\circ\text{--}10^\circ$. Для камеры 2 наклон фронта горения оценивается с помощью эмпирического соотношения Дамкёлера для турбулентной скорости горения U_t (см., например, [7]):

$$U_t = U_n + u'.$$

Здесь u' – среднеквадратичное значение пульсации скорости ($u' = 0.13U_0$), U_n – скорость ламинарного горения ($U_n = 0.19$ м/с для рассмотренных параметров смеси). По этой оценке угол наклона фронта горения составляет $\alpha = 11^\circ$, т.е. значения углов α также сопоставимы по величине.

Структура фронта пламени характеризуется двумя величинами: интенсивностью пульсаций

u' , отнесенной к скорости ламинарного горения U_n , и масштабом турбулентности L_t , отнесенным к толщине ламинарного фронта горения δ_L . Для камеры 1 эти величины имеют следующие значения: $u'/U_n = 4.4/1.046 = 4.2$ и $L_t/\delta_L = 3/0.38 = 7.9$, а для камеры 2: $u'/U_n = 0.39/0.19 = 2.1$ и $L_t/\delta_L = 2.4/0.6 = 4$. На диаграмме режимов горения [28] с осями (u'/U_n) , (L_t/δ_L) соответствующие точки изображены на рис. 6а.

Видно, что параметры u'/U_n и L_t/δ_L для обеих камер принадлежат одной подобласти диаграммы, ограниченной линиями, которые соответствуют критериям $Re_t = 1$, $Ka = 1$ и $Ka = 100$ (рис. 6а), т.е. структура фронта пламени для обеих камер одинакова. Сопоставимость полученных значений α , t_p и структуры пламени позволяет переносить качественные результаты, полученные для камеры 2, на модельную камеру 1 [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 7–9 для камеры 2 приведены мгновенные и осредненные по времени поля температур и массовых долей NO и CO для случая частично перемешанной метановоздушной смеси с $I(\text{CH}_4) = 0.16$. Видно, что для каждого из рассмотренных параметров мгновенное поле отличается от осредненного.

Сравним рассчитанное мгновенное поле температуры (рис. 7а) с мгновенным полем температуры, полученным в эксперименте [28] при турбулентном горении гомогенной метановоздушной смеси (рис. 6б). Режим турбулентного горения, соответствующий этому эксперименту, представлен на рис. 6а квадратным символом и находится в той же подобласти диаграммы, что и режимы камер 1 и 2. Видно качественное соответствие формы фронтов горения на начальном участке течения: фронт горения искривлен и утолщен. Экспериментальный фронт горения искривлен несколько сильнее, чем расчетный, что, возмож-

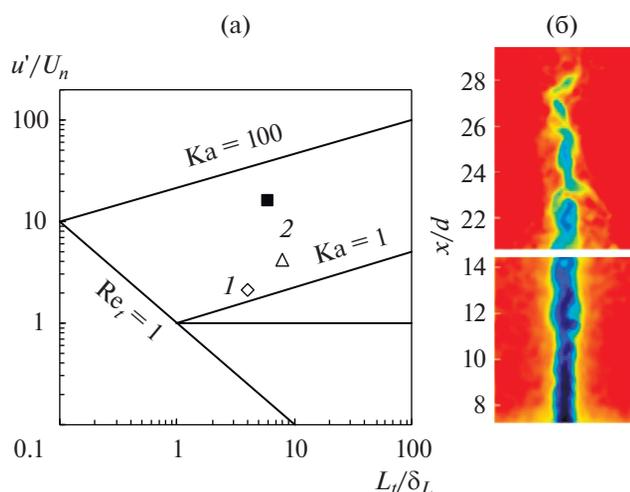


Рис. 6. Диаграмма режимов (а) горения [28]: 1, 2 – режимы горения в камерах 1 и 2 соответственно; (б) мгновенное поле температур, полученное в эксперименте [28] при турбулентном горении гомогенной метановоздушной смеси для режима горения, обозначенного на рис. 6а закрашенным квадратом.

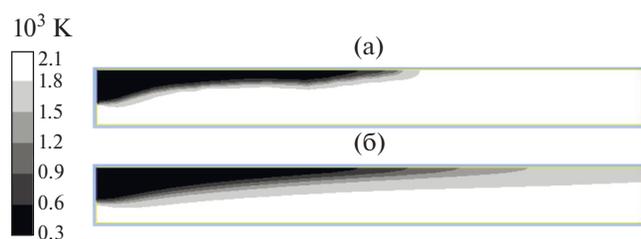


Рис. 7. Поля мгновенной (а) и осредненной (б) температуры в камере 2 при горении частично перемешанной метановоздушной смеси с $I(\text{CH}_4) = 0.16$.

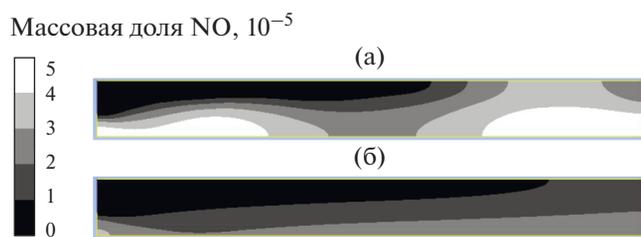


Рис. 8. Поля мгновенной (а) и осредненной (б) массовых долей NO в камере 2 при горении частично перемешанной метановоздушной смеси с $I(\text{CH}_4) = 0.16$.

но, объясняется более высоким значением u'/U_n (см. рис. 6) для этого пламени, а также игнорированием в расчете трехмерных эффектов. Кроме того, введенное здесь понятие мгновенного значения не в полной мере соответствует тому, что мгновенно фиксируется в эксперименте.

На мгновенном поле концентраций CO (рис. 9а) вдоль фронта горения заметны отдель-

ные локальные области с повышенным уровнем концентрации CO. Отметим, что аналогичные цепочки высокотемпературных пятен, распространяющихся вдоль фронтов горения, были получены при горении турбулентной, но гомогенной метановоздушной смеси при тех же условиях (ϕ , P , T_0) [10]. Это обстоятельство трактовалось в [10] как подтверждение высказанного в [29] предположения о том, что распространение пламени в случае критерия Климова–Коважного $K \ll 1$ (K характеризует влияние гидродинамических деформаций на внутреннюю структуру пламени и, следовательно, может быть использован для анализа влияния мелкомасштабной части спектра турбулентности на процесс горения) должно определяться некоторыми избранными, так называемыми лидирующими, точками. Анализ расчетных данных настоящей работы (рис. 9а) позволяет ранее сделанное предположение о лидирующих точках распространить с гомогенного случая на случай частично перемешанной смеси.

Количественные различия мгновенных и осредненных параметров удобно проследивать на соответствующих профилях. В качестве примера на рис. 10 представлены мгновенный и осредненный профили концентрации CO вблизи уступа (в сечении $x = 20$ мм) для случая $I(\text{CH}_4) = 16\%$. Видно, что толщина мгновенного фронта горения составляет ~ 3 мм и на него приходится около 6 расчетных ячеек (в ламинарном случае при тех же параметрах потока толщина фронта горения составляет лишь 0.6 мм). Толщина осредненного фронта горения значительно превышает толщину мгновенного фронта. Максимальная мгновенная концентрация CO может превышать максимальную осредненную концентрацию до 2 раз.

Проанализируем влияние неполноты смешения на эмиссию оксидов азота и углерода в выходном сечении камеры сгорания. На рис. 11 представлены осредненные по времени профили концентрации NO. В осевой области ($y = 0$), где температура продуктов сгорания выше (см. рис. 7), концентрация NO выше, чем вблизи стенки. При увеличении неполноты смешения от $I(\text{CH}_4) = 0$ до $I(\text{CH}_4) = 16\%$ осредненная по времени концентрация NO увеличивается по всему выходному сечению камеры: как вблизи оси, так и вблизи стенок. Причем зависимость концентрации NO от интенсивности пульсаций концентрации топлива $I(\text{CH}_4)$ имеет нелинейный характер: чем больше $I(\text{CH}_4)$, тем сильнее рост концентрации NO.

Осредненные по времени и по расходу значения неполноты сгорания σ температуры T_{ev} и индексов эмиссии NO и CO (EINO, EICO) на выходе из камеры сгорания приведены в таблице. Здесь σ определяется как отношение осредненной по времени и по расходу массовой доли топлива в выходном сечении камеры сгорания к соответствующему значению во входном сечении

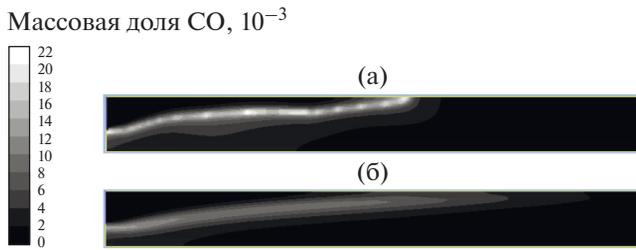


Рис. 9. Поля мгновенной (а) и осредненной (б) массовых долей CO в камере 2 при горении частично перемешанной метановоздушной смеси с $I(\text{CH}_4) = 0.16$.

камеры. При увеличении $I(\text{CH}_4)$ от 0 (гомогенная смесь) до 16% (частичное смешение) индекс эмиссии NO увеличился в 1.7 раза, в то время как осредненная температура на выходе даже немного уменьшилась (на 1.4 К). Увеличение эмиссии NO_x при ухудшении смешения топлива и воздуха в условиях бедного горения было зарегистрировано экспериментально [1–5, 30]. Например, в [30] увеличение эмиссии NO_x составляет ~1.5–1.6 раза при переходе от “почти идеально” к “хорошо” перемешанной смеси при уровне температуры $T \sim 1830$ К, представляющем интерес, что практически совпадает с полученной авторами расчетной оценкой. К сожалению, в [30] не конкретизировано понятие хорошо перемешанной смеси применительно к неполноте смешения. Интенсивность флуктуации концентрации метана $I(\text{CH}_4) = 10\%$ в бедной метановоздушной смеси ($\phi = 0.5$) удваивает эмиссию NO_x [3]. Уровень флуктуации топлива в 15% увеличивает эмиссию NO_x при горении смеси C_3H_8 –воздух ($\phi = 0.5$) в 2–2.5 раз, а при $I \sim 30\%$ – более чем на порядок [5].

Неполнота сгорания σ при увеличении $I(\text{CH}_4)$ от 0 до 16% увеличивается от незначительной величины 0.017% до достаточно большого значения 0.43%, т.е. более чем на порядок (таблица).

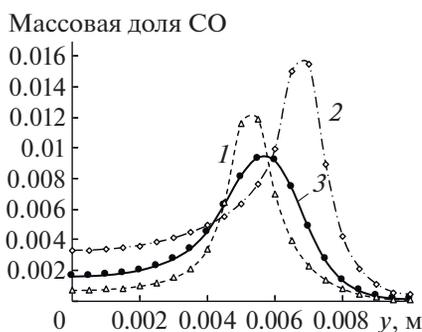


Рис. 10. Профили массовой доли CO в сечении $x = 20$ мм камеры 2: 1, 2 – мгновенные профили; 3 – осредненный профиль; символы – значения в узлах конечно-разностной сетки.

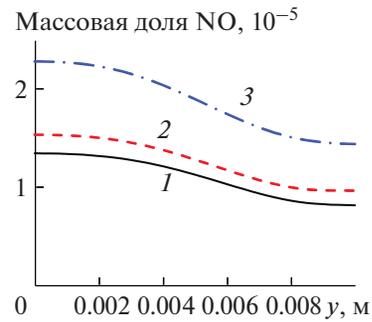


Рис. 11. Профили осредненной массовой доли NO в выходном сечении камеры 2 при $I(\text{CH}_4) = 0$ (1), 8 (2) и 16% (3).

На рис. 12 представлены профили осредненной по времени массовой доли CO в выходном сечении камеры 2. Видно, что при увеличении неполноты смешения осредненная концентрация CO в выходном сечении камеры увеличивается, причем особенно сильно вблизи стенки камеры. Так же как для NO, рост концентрации CO ускоряется с увеличением интенсивности пульсаций концентрации топлива $I(\text{CH}_4)$. Чтобы прояснить ситуацию, рассмотрим распределения концентрации CO вдоль верхней стенки камеры (рис. 13а), куда приходит фронт горения.

Видно, что с увеличением неполноты смешения область с высокой концентрацией CO у верхней стенки расширяется в сторону выходного сечения камеры. В результате осредненная концентрация CO у верхней стенки вблизи выхода из камеры ($x > 0.08$ м) увеличивается с ростом $I(\text{CH}_4)$. Чтобы уменьшить концентрацию CO в этой области за счет доокисления CO до CO_2 в случае не полностью перемешанной смеси, камеру необходимо удлинять. Распределения концентрации окиси углерода вдоль нижней стенки камеры не имеют таких особенностей (рис. 13б). С увеличением неполноты смешения наблюдается

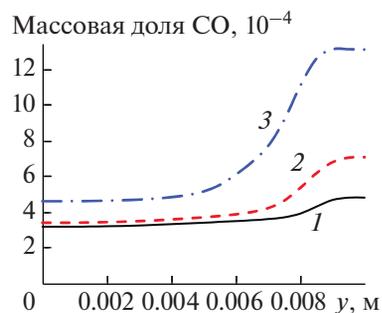


Рис. 12. Профили осредненной массовой доли CO в выходном сечении камеры 2 при $I(\text{CH}_4) = 0$ (1), 8 (2) и 16% (3).

Осредненные значения неполноты сгорания σ , температуры T_{ev} и индексов эмиссии EINO и EICO в выходном сечении камеры 2 при различной интенсивности пульсаций концентрации топлива $I(\text{CH}_4)$

$I(\text{CH}_4)$, %	0	8	16
σ , %	0.017	0.063	0.43
T_{ev} , K	1837.2	1834.7	1835.8
EINO	0.285	0.328	0.488
EICO	9.24	10.95	17.78

лишь незначительный подъем осредненной по времени концентрации CO вдоль нижней стенки.

Из приведенных в таблице данных видно, что с увеличением неполноты смешения от $I(\text{CH}_4) = 0$ до 16% индекс эмиссии CO увеличивается в 1.9 раза, что даже несколько превышает степень роста индекса эмиссии оксида азота (эмиссия NO увеличилась в 1.7 раза). Таким образом, неполнота смешения при горении бедной метановоздушной смеси с температурой продуктов сгорания ~ 1830 K приводит не только к росту эмиссии NO, но и к сопоставимому по величине увеличению эмиссии CO.

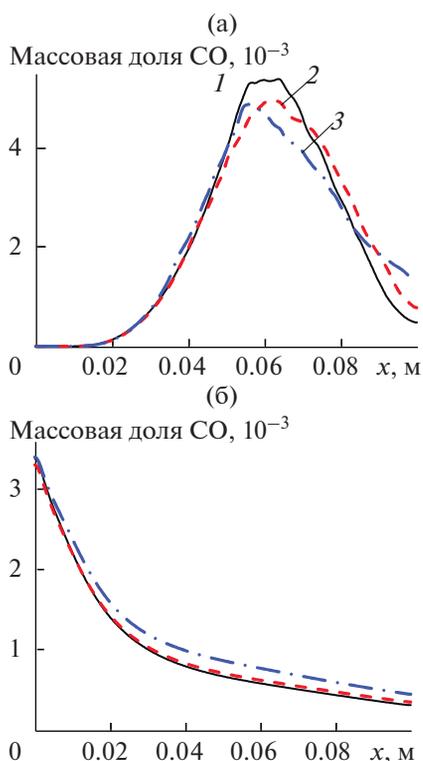


Рис. 13. Распределения осредненной массовой доли CO вдоль верхней (а) и нижней (б) стенок камеры 2 при $I(\text{CH}_4) = 0$ (1), 8 (2) и 16% (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено численное исследование влияния неполноты смешения на эмиссию оксидов азота и углерода при горении бедной метановоздушной смеси ($\phi = 0.7$) в модельной камере сгорания, представляющей собой канал прямоугольного сечения с обратным уступом. Неполнота смешения моделировалась заданием нестационарного профиля концентрации топлива на входе в камеру. Расчет выполнен с использованием нового редуцированного кинетического механизма окисления метана, который содержит реакции с участием 28 реагирующих компонентов, в том числе пяти N-содержащих компонентов: N, N₂, NO, NO₂, N₂O. Механизм включает термический и N₂O-механизм образования NO. Проведено тестирование механизма на экспериментальных данных по времени воспламенения, скорости ламинарного пламени, а также профилям температуры и концентрации компонентов при горении метановоздушной смеси в бунзеновской горелке. Тестирование методики расчета для плоской камеры сгорания с обратным уступом показало удовлетворительное согласие рассчитанного профиля температуры с измеренным в эксперименте.

Результаты вариационных расчетов показали, что неполнота смешения топлива (метана) с воздухом приводит к увеличению эмиссии не только окиси азота, но и окиси углерода. Причем зависимости концентрации NO и CO от интенсивности пульсаций концентрации топлива $I(\text{CH}_4)$ имеют нелинейный, нарастающий характер. Увеличение $I(\text{CH}_4)$ от 0 до 16% приводит к увеличению индекса эмиссии NO в ~ 1.7 раза, а индекса эмиссии CO в ~ 1.9 раза, т.е. влияние неполноты смешения на эмиссию окиси углерода оказалось столь же значительным, как и на эмиссию окиси азота. Анализ показал, что рост эмиссии CO обусловлен расширением области взаимодействия фронта горения и верхней стенки в направлении выходного сечения камеры. В результате CO не успевает доокислиться до CO₂, и для уменьшения его концентрации в случае неполного смешения топлива с воздухом требуется удлинять камеру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-01423).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyons V.J. Fuel/Air Nonuniformity – Effect on Nitric Oxide Emissions // AIAA J. 1981. V. 20. № 5. P. 650.
2. Maughan J.R., Warren Jr. R.E., Tolpadi A.K., Roloff T.P. Effect of Initial Fuel Distribution and Subsequent Mixing on Emissions from Lean, Premixed Flames // ASME Paper № 92-GT121. 1992.
3. Fric T.F. Effect of Fuel-air Unmixedness on NO_x Emissions // AIAA Paper № 92-3345. 1992.

4. *Shih W.-P., Lee J.G., Santavicca D.A.* Stability and Emissions Characteristics of a Lean Premixed Gas Turbine Combustor // Proc. 26th Int. Symposium on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1996. P. 2771.
5. *Boehman A.L., Dibble R.W.* Experimental and Numerical Investigation on the Influence of Temporal Fuel/Air Unmixedness on NO_x Emissions of Lean Premixed Catalytically Stabilized and Non-catalytic Combustion // Catal. Today. 2000. V. 59. P. 131.
6. *Grinstein F.F., Kailasanath K.K.* Three-dimensional Numerical Simulations of Unsteady Reactive Square Jets // Combust. Flame. 1995. V. 100. № 1–2. P. 2.
7. *Козлов В.Е., Лебедев А.Б., Секундов А.Н., Якубовский К.Я.* Моделирование скорости турбулентного гомогенного горения на основе “квазиламинарного” подхода // ТВТ. 2009. Т. 47. № 6. С. 946.
8. *Козлов В.Е., Лебедев А.Б., Секундов А.Н., Якубовский К.Я.* Эмиссия оксидов углерода при сжигании бедных заранее перемешанных метановоздушных смесей // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 37.
9. *Bell J.B., Day M.S., Shepherd I.G. et al.* Numerical Simulation of a Laboratory-scale Turbulent V-flame // Proc. National Academy of Science USA. 2005. V. 102. № 29. P. 10006.
10. *Козлов В.Е.* Расчетное исследование влияния турбулентности набегающего потока на V-образное горение однородной метановоздушной смеси // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 538.
11. *Козлов В.Е., Титова Н.С.* Двумерное моделирование V-образного турбулентного горения метановоздушной смеси // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 106.
12. *Ведешкин С.К., Свердлов Е.Д.* Организация низкоэмиссионного сжигания газа в газотурбинных установках // Теплоэнергетика. 2005. № 11. С. 10.
13. *Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Gardiner W.C., Lissianski V., Smith G.P., Golden D.M., Frenklash M., Goldenberg M.* What's New in GRI-Mech 3.0. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
14. *Starik A.M., Kozlov V.E., Titova N.S.* On the Influence of Singlet Oxygen Molecules on the Speed of Flame Propagation in Methane-air Mixture // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 313.
15. *Zhang Y., Huang Z., Wei L., Zhang J., Law C.K.* Experimental and Modeling Study on Ignition Delays of Lean Mixtures of Methane, Hydrogen, Oxygen, and Argon at Elevated Pressures // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 918.
16. *Yu G., Law C.K., Wu C.K.* Laminar Flame Speeds of Hydrocarbon-air Mixtures with Hydrogen Addition // Combust. Flame. 1986. V. 63. P. 339.
17. *Tanoue K., Goto S., Shimada F., Hamatake T.* Effects of Hydrogen Addition on Stretched Premixed Laminar Methane Flames: 1st Report, Effects on Laminar Burning Velocity // Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B. 2003. V. 69. P. 162.
18. *Huang Z., Zhang Y., Zeng K., Liu B., Wang Q., Jiang D.* Measurements of Laminar Burning Velocities for Natural Gas-hydrogen-air Mixtures // Combust. Flame. 2006. V. 146. P. 302.
19. *Nguyen Q.V., Dibble R.W., Carter C.D., Fiechtner G.J., Barlow R.S.* Raman-LIF Measurements of Temperature, Major Species, OH and NO in a Methane-air Bunzen Flame // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 499.
20. *Козлов В.Е., Старик А.М., Титова Н.С., Ведищев И.Ю.* О механизмах образования экологически опасных соединений в гомогенных камерах сгорания // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49. № 5. С. 17.
21. *Starik A.M., Kozlov V.E., Titova N.S.* On the Influence of Singlet Oxygen Molecules on Characteristics of HC-CI Combustion: A Numerical Study // Combust. Theory. Model. 2013. V. 17. № 4. P. 579.
22. *Glarborg P., Miller J.A., Ruscic B., Klippenstein S.J.* Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 67. P. 31.
23. *Vincent A., Sabelnikov V., Dupoirieux F., Habiballah M.* CIAM-ONERA Cooperation in the Field of Combustion in Gas Turbine Engines. ONERA's Experimental Combustion Database – Backward Facing Step Stabilized Premixed Flame in High-turbulence Flow. The French Aerospace Lab, November 18, 2015.
24. ANSYS FLUENT Theory Guide. Release 14.5. ANSYS Inc. Oct. 2012.
25. *Идельчик И.Е.* Справочник по гидравлическим сопротивлениям / Под ред. Штейнберга М.О. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.
26. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. С. 125.
27. *Свердлов Е.Д.* Разработка концепции рабочего процесса в низкоэмиссионной камере сгорания газотурбинной установки на природном газе. В кн.: Экологические проблемы авиации / Под ред. Халецкого Ю.Д. М.: Торус пресс, 2010. С. 451.
28. *Zhou B., Brackmann C., Wang Z., Li Z., Richter M., Aldén M., Bai X.-S.* Thin Reaction Zone and Distributed Reaction Zone Regimes in Turbulent Premixed Methane/Air Flames: Scalar Distributions and Correlations // Combust. Flame. 2017. V. 175. P. 220.
29. *Кузнецов В.Р., Сабельников В.А.* Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986. 288 с.
30. *Leonard G., Stegmaier J.* Development of an Aeroderivative Gas Turbine Dry Low Emissions Combustion System // Transactions of the ASME. 1994. V. 116. P. 542.

УДК 536.21

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

© 2021 г. В. Ф. Формалев^{1, *}, Р. А. Дегтяренко^{1, **}, Б. А. Гарибян^{1, ***}, С. А. Колесник^{1, ****}

¹Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: formalev38@yandex.ru

**E-mail: dtroma@mail.ru

***E-mail: bagarib@yandex.ru

****E-mail: sergey@oviont.com

Поступила в редакцию 06.02.2021 г.

После доработки 28.02.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В статье поставлена и аналитически решена задача о тепломассопереносе при периодическом напылении высокотемпературной дисперсной фазы в процессе изготовления теплозащитного покрытия, в результате чего возникает тело, увеличивающееся в объеме за счет нестационарного движения высокотемпературной границы. Присоединение к телу горячей массы происходит в течение доли секунды, после чего тело остывает отводом теплоты теплопроводностью и конвекций в окружающую среду. Затем цикл напыления и охлаждения повторяется несколько сот раз до получения необходимой толщины теплозащитного материала. Для решения задачи удалось применить конечное интегральное косинус-преобразование Фурье после предварительного преобразования области с подвижной границей в область с фиксированными границами. Выполнен анализ полученных результатов вычислений.

DOI: 10.31857/S0040364421040104

ВВЕДЕНИЕ

Теплоперенос в областях, подвергающихся фазовым превращениям, имеет место во многих технологических производствах, таких как производство с использованием химических технологий, металлургия, энергетическое машиностроение [1], а также при эксплуатации изделий в условиях высоких температур и давлений, например, в ракетно-космической технике при фазовых превращениях теплозащитных покрытий [2, 3] в условиях аэрогазодинамического нагрева.

В большинстве случаев области, в которых рассматривался тепломассоперенос, имели известные первоначальные границы. Например, в задачах типа Стефана [4–8] возникают подвижные границы фазовых превращений с образованием нескольких фаз, однако первоначальные границы тела известны. В задачах тепломассопереноса в условиях уноса массы теплозащитных покрытий при интенсивном аэродинамическом нагреве гиперзвуковых летательных аппаратов хотя наружная граница подвижна, она всегда ограничена сверху первоначальными (базовыми) границами (масса тепловой защиты убывает). Наличие первоначально фиксированных границ позволяет установить базовые координаты, отно-

сительно которых движутся внутренние и наружные границы фазовых превращений [9].

Во всех таких случаях происходят эндотермические фазовые превращения: оплавление, испарение, возгонка, химическое разложение связующих композиционных материалов.

Иная ситуация возникает при тепломассопереносе в условиях, когда масса тела циклически увеличивается за счет присоединения к нему другой фазы с высокой температурой и когда фазовые превращения протекают с выделением тепловой энергии, в том числе и за счет конденсации аэрозольной фазы. В данном случае граница области прогрева увеличивается пропорционально времени, а время является не фиксированной сверху переменной. К такой области трудно применить известные методы математической физики. В [1] приведены указания, как подобные области трансформировать в области с фиксированными границами. Это позволяет применить к решению таких задач аналитические методы математической физики.

В данной работе сформулирована и аналитически решена задача тепломассопереноса с экзотермическим эффектом при напылении на подложку фиксированной толщины горячей газооб-

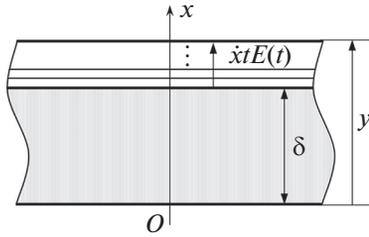


Рис. 1. Схема напыления теплозащитного покрытия.

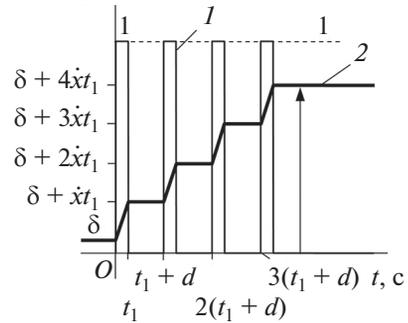


Рис. 2. Циклы нагрев–охлаждение: 1 – $E(t)$; 2 – y , расчет по (1).

разной фазы в циклическом режиме: нагрев за счет конденсации горячей фазы – конвективно-кондуктивное охлаждение. Один цикл “нагрев–охлаждение” определяет временной период. Их количество может составлять десятки (или сотни). Такой тепломассоперенос наблюдается, например, при формировании тепловой защиты ракет из пиролитического графита для гиперзвуковых летательных аппаратов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

На подложку толщиной δ (рис. 1) в циклическом режиме напыляется высокотемпературный аэрозоль, который в конденсированном состоянии имеет те же теплофизические характеристики, что и подложка. При этом толщина увеличивается со скоростью $\dot{x} = \text{const}$. За один цикл газобразная фаза напыляется в течение времени t_1 с температурой $T^*(t)$, а далее в течение времени d поверхность остывает естественной конвекцией в окружающую среду с температурой T_0 и отводом теплоты теплопроводностью внутрь тела. Затем цикл “нагрев–охлаждение” повторяется (рис. 2).

При этом толщина тела в каждом цикле увеличивается линейно в течение времени t_1 , а достигнутая при этом толщина сохраняется постоянной в течение времени d до начала следующего цикла (рис. 2). В результате возникает задача тепломассопереноса в теле с циклически увеличивающейся толщиной и нестационарно подвижной границей.

Таким образом, на наружной подвижной границе

$$x = y(t) = \delta + \dot{x} \int_0^t E(\tau) d\tau \quad (1)$$

(ломаная линия на рис. 2) имеется сложный теплообмен: плотность теплового потока $c\rho\dot{x}T^*(t)$, подводимого горячей газобразной фазой с температурой T^* и тепловыделением за счет конденсации аэрозоля $\rho\dot{x}Q^*$; отвод теплоты конвекцией в окружающую среду с температурой T_0 и теплопроводностью внутрь тела. Внутренняя свободная граница $x = 0$ является теплоизолированной.

Начальная температура в области $x \in [0; \delta]$ полагается постоянной и равной температуре окружающей среды T_0 , т.е. математическая формулировка задачи для определения температуры $T(x, t)$ имеет вид

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha T = \alpha T_0 + c\rho\dot{x}T^*(t) + \rho\dot{x}Q^*, \quad (2)$$

$$x = y(t), \quad t > 0;$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad 0 < x < y(t), \quad t > 0; \quad (3)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t > 0; \quad (4)$$

$$T = T_0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad t = 0; \quad (5)$$

$$T^*(t) = T^*E(t); \quad (6)$$

$$y(t) = \delta + \dot{x} \int_0^t E(\tau) d\tau = \delta + \dot{x} \left\{ kt_1 \eta(t - A_{k+1}) + \sum_{k=1}^K [(t - (k-1)d)(\eta(t - A_k) - \eta(t - B_k)) + t_1 k (\eta(t - B_k) - \eta(t - A_{k+1}))] \right\}; \quad (7)$$

$$A_k = (k-1)(t_1 + d), \quad B_k = kt_1 + (k-1)d;$$

$$E(t) = \sum_{k=1}^K [\eta(t - A_k) - \eta(t - B_k)],$$

где λ – коэффициент теплопроводности; α – коэффициент теплоотдачи; ρ – плотность; $T^* = \text{const}$ – температура аэрозоля; k – параметр цикла, $k = \overline{1, K}$; c – теплоемкость; Q^* – теплота конденсации; $a^2 = \lambda/c\rho$ – температуропроводность; $\eta(z)$ – функция Хевисайда.

ТРАНСФОРМАЦИЯ К ЗАДАЧЕ,
ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ ПОЛУЧИТЬ
АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Для приведения к задаче с фиксированными границами введем следующие безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{x}{y(t)}, \quad 0 \leq \xi \leq 1; \quad \bar{t} = \frac{a^2 t}{(y(t))^2}, \quad \bar{t} > 0; \\ \bar{t}_1 &= \frac{a^2 t_1}{(y(t))^2}, \quad \bar{d} = \frac{a^2 d}{(y(t))^2}, \\ \bar{T}(x, t) &= \frac{T(x, t)}{T_0} \equiv \theta(\xi, \bar{t}). \end{aligned} \quad (8)$$

Следует отметить, что теплота, выделяемая при конденсации, на три порядка меньше теплоты, связанной с температурой $T^*(t)$ напыления, и в дальнейшем ею можно пренебречь. При необходимости ее можно включить в граничное условие (2) в качестве известного слагаемого.

Тогда с учетом равенств

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial x} = \frac{1}{y(t)} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial \bar{T}}{\partial t}(\xi(x, t), t) = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} - \frac{x \dot{x} E}{(y(t))^2} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \xi}$$

задача (2)–(7) трансформируется в задачу относительно функции $\theta(\xi, \bar{t})$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\alpha y}{\lambda} \theta &= \frac{\alpha y}{\lambda} \times 1 + \frac{c p \dot{x} y}{\lambda} \bar{T}^*(\bar{t}), \\ \xi &= 1, \quad \bar{t} > 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \bar{t}} - \frac{x \dot{x} E}{a^2} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}, \quad 0 < \xi < 1, \quad \bar{t} > 0; \quad (10)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 0, \quad \bar{t} > 0; \quad (11)$$

$$\theta(\bar{\delta} \xi, 0) \Big|_{\bar{\delta}=1} = 1, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad \bar{t} = 0, \quad (12)$$

где y определяется выражением (7).

Наконец, чтобы избавиться от конвективного члена в дифференциальном уравнении (10), сделаем подстановку

$$\theta(\xi, \bar{t}) = u(\xi, \bar{t}) \exp(\mu \xi + \nu \bar{t}), \quad (13)$$

в которой параметры μ и ν определяются путем подстановки (13) в уравнение (10) и приравнивания нулю возникающих коэффициентов при $\partial \theta(\xi, \bar{t}) / \partial \xi$ и $\theta(\xi, \bar{t})$. Получим

$$\mu = -\frac{x \dot{x} E}{2a^2}, \quad \nu = -\left(\frac{x \dot{x} E}{2a^2}\right)^2 = -\mu^2,$$

т.е. параметры μ и ν безразмерны и отрицательны. Тогда с учетом подстановки (13) задача (9)–(12) упрощается и приобретает вид

$$\frac{\partial u(\xi, \bar{t})}{\partial \xi} + \left(\mu + \frac{\alpha y}{\lambda}\right) u(\xi, \bar{t}) = \quad (14)$$

$$= \left(\frac{\alpha y}{\lambda} + \frac{c p \dot{x} y}{\lambda} \bar{T}^*(\bar{t}) \exp(-\mu - \nu \bar{t})\right), \quad \xi = 1, \quad \bar{t} > 0;$$

$$\frac{\partial u(\xi, \bar{t})}{\partial \bar{t}} = \frac{\partial^2 u(\xi, \bar{t})}{\partial \xi^2}, \quad 0 < \xi < 1, \quad \bar{t} > 0; \quad (15)$$

$$\frac{\partial u(\xi, \bar{t})}{\partial \xi} + \mu u(\xi, \bar{t}) = 0, \quad \xi = 0, \quad \bar{t} > 0; \quad (16)$$

$$u(\xi, 0) = \exp(-\mu \xi), \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad \bar{t} = 0; \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \bar{T}^*(\bar{t}) &= \frac{T^*}{T_0} \sum_{k=1}^K [\eta(\bar{t} - ((k-1)\bar{t}_1 + (k-1)\bar{d})) - \\ &\quad - \eta(\bar{t} - k\bar{t}_1 + (k-1)\bar{d})], \end{aligned} \quad (18)$$

где $T^* = \text{const}$.

МЕТОД РЕШЕНИЯ

К задаче (14)–(18) применим конечное интегральное преобразование Фурье, для чего необходимо получить собственные значения и собственные функции задачи (14)–(18), т.е. решить следующую задачу для однородного обыкновенного дифференциального уравнения с однородными граничными условиями третьего рода:

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \gamma^2 Y(\xi) = 0, \quad 0 < \xi < 1; \quad (19)$$

$$\frac{dY}{d\xi} + \left(\mu + \frac{\alpha y}{\lambda}\right) Y(\xi) = 0, \quad \xi = 1; \quad (20)$$

$$\frac{dY}{d\xi} + \mu Y(\xi) = 0, \quad \xi = 0. \quad (21)$$

Решением задачи (19)–(21) являются собственные значения γ_n , определяемые из трансцендентного уравнения

$$\text{ctg} \gamma_n = \frac{\gamma_n}{N} + \frac{\mu(\mu + N)}{N} \frac{1}{\gamma_n}, \quad N = \frac{\alpha y}{\lambda}, \quad n = 1, 2, \dots$$

и собственные функции (стационарными)

$$Y_n(\xi) = \sqrt{M} \cos(\gamma_n \xi + \varphi_n), \quad (22)$$

где φ_n определяется из равенств

$$\begin{aligned} \sin \varphi_n &= -\frac{\gamma_n}{\sqrt{M}}, \quad \cos \varphi_n = \frac{\mu}{\sqrt{M}}, \quad \text{tg} \varphi_n = -\gamma_n / \mu, \\ \sqrt{M} &= \sqrt{(\gamma_n^2 + \mu^2) / \mu^2}. \end{aligned}$$

Собственные функции (22) ортогональны на отрезке $\xi \in [0; 1]$ с квадратом нормы [10], т.е.

$$\int_0^1 Y_n(\xi) Y_m(\xi) d\xi = \begin{cases} 0, & \text{если } n \neq m, \\ \frac{M}{2} \left[1 + \frac{N(\gamma_n^2 + \mu^2)(\gamma_n^2 - \mu(\mu + N))}{N^2 \gamma_n^2 + (\gamma_n^2 + \mu(\mu + N))^2} \right] = \\ = \|Y_n(\xi)\|^2, & \text{если } n = m. \end{cases}$$

Таким образом, для решения задачи (14)–(18) применяется конечное интегральное косинус-преобразование Фурье с ядром интегрального преобразования, равным собственным функциям (22), прямое

$$U_c(\gamma_n, \bar{t}) = \int_0^1 u(\xi, \bar{t}) \sqrt{M} \cos(\gamma_n \xi + \varphi_n) d\xi \quad (23)$$

и обратное

$$u(\xi, \bar{t}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sqrt{M} Y_n(\xi)}{\|Y_n(\xi)\|^2} U_c(\gamma_n, \bar{t}). \quad (24)$$

Применяя к задаче (14)–(18) прямое преобразование (23), получим следующую задачу Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dU_c(\gamma_n, \bar{t})}{d\bar{t}} + \gamma_n^2 U_c(\gamma_n, \bar{t}) &= \\ &= \frac{(\mu^2 + N^2) \left[N + \frac{c\rho\dot{x}y}{\lambda} \bar{T}^*(\bar{t}) e^{-\mu - v\bar{t}} \right]}{\mu \sqrt{N^2 + [\gamma_n + \mu(\mu + N)/\gamma_n]^2}}, \\ U_c(\gamma_n, 0) &= -\frac{\mu e^{-\mu}}{\mu^2 + [\gamma_n + \mu(\mu + N)/\gamma_n]^2}. \end{aligned}$$

Ее решением будет функция

$$\begin{aligned} U_c(\gamma_n, \bar{t}) &= Q \exp(-\gamma_n^2 \bar{t}) + \frac{P N e^{-\gamma_n^2 \bar{t}}}{v - \gamma_n^2} \times \\ &\times \left[\exp(-(v - \gamma_n^2) \bar{t}) - 1 \right] + P \frac{c\rho\dot{x}y T^* e^{-\gamma_n^2 \bar{t}}}{\lambda (v - \gamma_n^2)^2} \times \\ &\times \sum_{k=1}^K \left\{ \eta(\bar{t} - A_k) \left[\exp(-(v - \gamma_n^2) A_k) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \exp(-(v - \gamma_n^2) \bar{t}) \right] - \eta(\bar{t} - B_k) \times \right. \\ &\left. \times \left[\exp(-(v - \gamma_n^2) B_k) - \exp(-(v - \gamma_n^2) \bar{t}) \right] \right\}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A_k &= (k - 1)(\bar{t}_1 + \bar{d}); \quad B_k = k\bar{t}_1 + (k - 1)\bar{d}; \\ P &= \frac{(-1)^{n+1} \gamma_n e^{-\mu}}{\sqrt{\gamma_n^2 + (\mu + N)^2}}; \quad Q = \frac{(-1)^{n+1} N \gamma_n e^{-\mu}}{(\mu^2 + \gamma_n^2) \sqrt{\gamma_n^2 + (\mu + N)^2}}. \end{aligned}$$

Обратное преобразование (24) имеет вид

$$\begin{aligned} u(\xi, \bar{t}) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\gamma_n + \varphi_n)}{\|Y_n(\xi)\|^2} \times \\ &\times \left[Q \exp(-\gamma_n^2 \bar{t}) + \frac{P N}{v - \gamma_n^2} \times \right. \\ &\left. \times \left[\exp(-v \bar{t}) - \exp(-\gamma_n^2 \bar{t}) \right] \right] + \\ &+ P \frac{c\rho\dot{x}y T^* e^{-\gamma_n^2 \bar{t}}}{\lambda (v - \gamma_n^2)^2} \sum_{k=1}^K \left\{ \eta(\bar{t} - A_k) \left[\exp(-(v - \gamma_n^2) A_k) - \right. \right. \\ &\left. \left. - \exp(-(v - \gamma_n^2) \bar{t}) \right] - \eta(\bar{t} - B_k) \times \right. \\ &\left. \times \left[\exp(-(v - \gamma_n^2) B_k) - \exp(-(v - \gamma_n^2) \bar{t}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

Итоговое решение формируется с помощью соотношений (8), (13), (25)

$$T(x, t) = T_0 u(\xi, \bar{t}) \exp(\mu \xi + v \bar{t}). \quad (26)$$

Выражения (25), (26) – аналитическое решение задачи (2)–(7).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

По формулам (25), (26) проведены расчеты теплового состояния пластины с увеличивающейся за счет напыления толщиной.

На рис. 3 представлены результаты расчета зависимостей от времени температур в точках $y(t)$, δ , $\delta/2$, 0. Входные данные принимали следующие значения: $T^* 1300$ К; $\lambda = 0.2$ Вт/(м К); $\alpha = 15$ Вт/(м² К); температуропроводность $a^2 = 10^{-6}$ м²/с; $t_1 = 0.2$ с; $d = 1.0$ с; количество циклов $K = 12$; скорость напыления $\dot{x} = 50 \times 10^{-6}$ м/с; начальная температура и температура окружающей среды $T_0 = 300$ К; $c\rho = 10^6$ Дж/(м³ К).

Профиль температуры подвижной границы пластины представляет собой сложный рельеф в соответствии с циклическим подводом теплоты, причем в каждом периоде нагрев осуществляется в течение времени $t_1 = 0.2$ с, а конвективно-кондуктивный отвод теплоты в течение времени $d = 1.0$ с. В каждом периоде длиной 1.2 с температура поверхности на промежутке $0 < t_1 < 0.2$ с растет почти линейно, а остывает по экспоненте с отрицательным показателем.

При этом огибающая максимумов температур (рис. 3) вначале возрастает по экспоненте, достигает максимума, а затем убывает, т.е. вторая производная от функции огибающей отрицательна, а пики циклического нагрева не превышают максимума огибающей. На рис. 3 этот максимум достигается примерно на 12-м цикле, соответствующем времени ~ 14.4 с. Огибающая минимумов в каждом цикле имеет тот же характер, что и для максимумов.

Температура в точке $x = \delta$ (кривая 2) под напыленным слоем из-за малой толщины ($50 \times 10^{-6} \times$

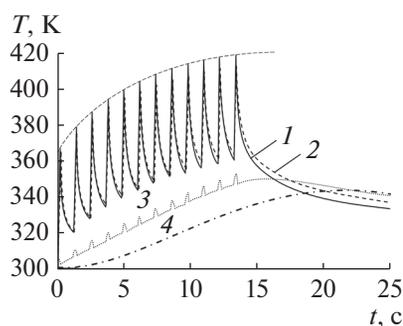


Рис. 3. Зависимости температур от времени в различных точках расчетной области при циклическом тепловом нагружении: 1 – $x = y(t)$, 2 – δ , 3 – $\delta/2$, 4 – 0.

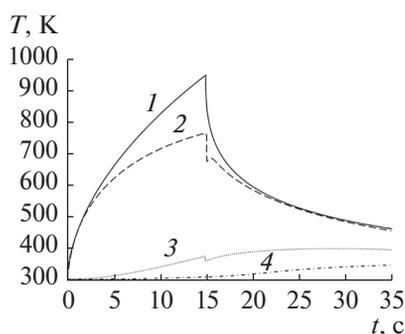


Рис. 4. Зависимости температур от времени при непрерывном тепловом нагружении: 1 – $x = y(t)$, 2 – δ , 3 – $\delta/2$, 4 – 0.

$\times 12 = 6 \times 10^{-4}$ м) повторяет температуру наружной границы, причем в процессе охлаждения температура этой точки может превышать температуру наружной границы, т.е. когда наружная граница остывает, граница $x = \delta$ продолжает нагреваться.

В середине пластины ($x = \delta/2$) температура растет по экспоненте с небольшим максимумом в каждом цикле, возникающим со сдвигом во времени относительно максимума на наружной границе в силу инерционности прогрева.

После окончания циклического нагрева тело остывает за счет конвекции, но продолжает нагреваться за счет теплопроводности, т.е. начиная с $t = 14.4$ с уровень температур в точках $x = \delta, \delta/2, 0$ превышает уровень температур на наружной границе.

На рис. 4 показано тепловое состояние пластины в случае, когда нагрев аэрозольной фазой без циклического охлаждения осуществлялся до времени $t = 15.0$ с, а затем снимался нагрев аэрозолем и наблюдалось конвективно-кондуктивное охлаждение. Входные данные те же, что и для рис. 3, за исключением времени $t_1 = 15.0$ с, $d = 0$. Кривые нагрева гладкие с изломом в момент времени 15.0 с, а в точке $x = \delta$ момент излома темпе-

ратурного профиля сдвинут вправо по времени, причем после излома наблюдается некоторое колебание “спад–возрастание”, которое объясняется инерцией нестационарного прогрева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поставлена задача о циклическом напылении высокотемпературного аэрозоля на пластину с образованием теплозащитного материала.

2. Найден способ аналитического решения сложной задачи теории теплопроводности с циклически возрастающей за счет напыления высокотемпературного аэрозоля толщиной пластины путем применения конечного интегрального косинус-преобразования Фурье.

3. Спомощью найденного аналитического решения проведены расчеты существенно нестационарных температурных полей, показавших сложный характер теплопереноса с пиковыми максимумами и минимумами, огибающие кривые которых являются гладкими с выраженными максимумами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FSFF-2020-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001.
2. *Формалев В.Ф., Кузнецова Е.Л.* Тепломассообмен в анизотропных телах при аэрогазодинамическом нагреве. М.: Изд-во МАИ-Принт, 2010.
3. *Зинченко В.Н., Гольдин В.Л., Зверев В.Г.* Исследование влияния выбора материалов пассивной тепловой защиты на характеристики сопряженного тепломассообмена при пространственном обтекании затупленных тел // ТВТ. 2018. Т. 56. № 6. С. 815.
4. *Формалев В.Ф.* Моделирование тепломассообмена в теплозащитных композиционных материалах на основе универсального закона разложения связующих // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 412.
5. *Формалев В.Ф.* Об универсальном законе разложения связующих теплозащитных композиционных материалов при высоких температурах // ТВТ. 2020. Т. 58. № 1. С. 91.
6. *Карташов Э.М.* Аналитические методы решения краевых задач в областях с движущимися границами // Изв. РАН. Энергетика. 1999. № 5. С. 3.
7. *Лыков А.В.* Тепломассообмен. Спр. М.: Энергия, 1975.
8. *Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л., Рабинский Л.Н.* Тепломассообмен в теплозащитных композиционных материалах в условиях высокотемпературного нагружения // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 415.
9. *Формалев В.Ф., Колесник С.А.* О тепловых солитонах при волновом теплопереносе в ограниченных областях // ТВТ. 2019. Т. 57. № 4. С. 543.
10. *Формалев В.Ф.* Теплопроводность анизотропных тел. Аналитические методы решения задач. М.: Физматлит, 2014.

УДК 532.5:536.25

ЕСТЕСТВЕННАЯ ТЕРМОГРАВИТАЦИОННАЯ КОНВЕКЦИЯ В ПОДОГРЕВАЕМОЙ СНИЗУ ЧАСТИЧНО ПЕРЕГОРОЖЕННОЙ КВАДРАТНОЙ ОБЛАСТИ

© 2021 г. И. А. Ермолаев

Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

E-mail: iermolaev@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.02.2020 г.

После доработки 23.08.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Изучены особенности течения и теплообмена при естественной термогравитационной конвекции воздуха в квадратной области с двумя одинаковыми симметрично расположенными горизонтальными перегородками. Полость подогревалась снизу постоянным однородным тепловым потоком, верхняя стенка изотермическая, горизонтальные стенки и перегородки адиабатические. Методом вычислительного эксперимента выявлены зависимости температурных полей и полей течений от размеров перегородок и значений критерия Грасгофа.

DOI: 10.31857/S0040364421040098

ВВЕДЕНИЕ

Исследование тепловой конвекции в частично перегороденных полостях обусловлено рядом важных технических приложений в строительной теплотехнике, гелиотехнике, атомной энергетике, охлаждении радиоэлектронных устройств и др. Вследствие этого к настоящему времени опубликовано значительное количество работ по данному направлению, как экспериментальных [1–4, 6], так и численных [3, 5–19].

Изучалась естественная конвекция воды [1, 3, 6, 12], воздуха [2, 6–8, 10, 13–15, 17, 19], углекислого газа [2] в областях квадратной [2, 5, 7–9, 16, 18, 19] и прямоугольной [1, 3, 4, 6, 7, 10–15, 17] формы при боковом подогреве [1–13, 16–18] и нагреве снизу [14, 15, 19].

Рассматривалось различное количество вертикальных [1–5, 8–16, 18, 19], горизонтальных [6, 7] и наклонных [17] адиабатических [1–4, 16], теплопроводящих [5, 7–15], изотермических [6, 18, 19] перегородок.

Исследовалась конвекция в интервалах значений числа Рэлея Ra : $10^{10} < Ra < 10^{11}$ [1], $1.7 \times 10^5 < Ra < 3.0 \times 10^6$ [2], $10^9 < Ra < 10^{10}$ [3], $10^{10} < Ra < 10^{11}$ [4], $10^5 < Ra < 10^8$ [6], $10^3 < Ra < 10^5$ [7], $10^4 < Ra < 10^7$ [11], $10^4 < Ra < 10^8$ [12], $3.5 \times 10^3 < Ra < 3.5 \times 10^7$ [13].

В большинстве работ отмечено значительное влияние перегородок на течение и теплообмен в полости. Констатируется существенное снижение теплопереноса в зависимости от количества, расположения, размера и теплопроводящих свойств перегородок, а также от величины критерия Рэлея. Отмечается стабилизирующее влияние перегородок на ламинарный и переходный режимы конвективного течения.

Однако в подавляющем числе исследований рассматривались вертикальные перегородки, лишь в [6, 7] горизонтальные и в [17] наклонные. Также в большинстве работ изучалась конвекция при боковом подогреве, лишь в [14, 15, 19] изотермический источник тепла располагался на нижней стенке. Кроме того, большинство исследователей рассматривали в качестве тепловых граничных условий постоянные различные температуры стенок, только в [8, 12] был задан однородный тепловой поток.

Между тем технические приложения предполагают большее разнообразие геометрий полости. Так, задача охлаждения электронных приборов требует изучения тепловой конвекции в полостях, частично перегороденных сложным образом, имеющих вертикальные, горизонтальные перегородки, выступы и т.д. Тепловые граничные условия, постулирующие постоянную температуру стенок, в этих задачах чрезмерно идеализируют теплообмен. Здесь чаще известен тепловой поток от сосредоточенных либо распределенных источников тепла.

Наконец, интервал чисел Рэлея, соответствующих переходу от режима теплопроводности к режиму пограничного слоя (слабая, или малоинтенсивная, конвекция), не являлся предметом внимания исследователей в перечисленных выше работах. Между тем в данном интервале возникает эффект максимума температурного расслоения [20–23], заключающийся в образовании локальных зон перегрева и переохлаждения с температурой соответственно выше и ниже температуры режима теплопроводности. Длительное время этот эффект связывался в основном с условиями микрогравитации, характерными для орбитальных

космических аппаратов [24]. Однако теплообмен в современных системах микроэлектроники, как следствие миниатюризации, также может сопровождаться указанным эффектом.

Кроме того, аналогичные условия и рассматриваемая геометрическая конфигурация встречаются в микротеплообменниках с микрооребрением, все более широко используемых в охлаждающих системах устройств микроэлектроники, в микрореакторах, испарителях, конденсаторах, микрокриогенных системах и др.

В настоящей работе численно исследуется течение и теплообмен при стационарной естественной тепловой конвекции воздуха в подогреваемой снизу постоянным однородным тепловым потоком квадратной области с симметричными горизонтальными перегородками в интервале числа Рэлея, включающем переход от режима теплопроводности к режиму пограничного слоя.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ, МЕТОД РЕШЕНИЯ

Рассматривалось двухмерное стационарное конвективное течение воздуха в квадратной замкнутой области высотой H с твердыми непроницаемыми стенками (рис. 1). В серединах вертикальных стенок располагались две симметричные горизонтальные перегородки малой толщины с горизонтальным размером h . Среда считалась вязкой, термически сжимаемой с постоянными теплофизическими свойствами, для которой справедливо приближение Буссинеска.

Боковые стенки и перегородки полагались адиабатическими, на нижней границе задан постоянный по времени равномерный тепловой поток, верхняя граница изотермическая, температура ее постоянна. В начальный момент времени поле температур однородно и имеет температуру верхней границы, среда находится в гидростатическом равновесии в поле силы тяжести, направленной вертикально вниз, к нагреваемой нижней стенке подводится поток тепла. Задача решалась в декартовой системе координат, начало которой совпадало с левым нижним углом полости, оси x и y направлены горизонтально и вертикально соответственно.

Для решения задачи использовались нестационарные двухмерные уравнения конвекции в

приближении Буссинеска [25]. В качестве масштабов расстояния, времени, скорости и температуры выбраны H , H^2/ν , ν/H , q_0H/λ . Безразмерные переменные определены как $X = x/H$, $Y = y/H$, $\tau = \nu t/H^2$, $U = uH/\nu$, $V = vH/\nu$, $\theta = \lambda\vartheta/(q_0H)$. Здесь x , y – координаты; t – время; ν – коэффициент кинематической вязкости; u , v – составляющие скорости в проекции на оси x , y соответственно; $\vartheta = T - T_0$, $T_0 = 0$; λ – коэффициент теплопроводности; q_0 – масштаб потока тепла. Таким образом, безразмерные уравнения Буссинеска в переменных вихрь скорости–функция тока–температура записаны как

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \frac{\partial \psi}{\partial Y} \frac{\partial \omega}{\partial X} - \frac{\partial \psi}{\partial X} \frac{\partial \omega}{\partial Y} = \Delta \omega - \text{Gr}_y \frac{\partial \theta}{\partial X}, \quad (1)$$

$$\Delta \psi = \omega, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \psi}{\partial Y} \frac{\partial \theta}{\partial X} - \frac{\partial \psi}{\partial X} \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pr}} \Delta \theta. \quad (3)$$

Здесь ω , ψ – вихрь скорости и функция тока; $\omega = \partial U/\partial y - \partial V/\partial x$, $U = \partial \Psi/\partial y$, $V = -\partial \Psi/\partial x$, U , V – x , y – компоненты скорости; $\text{Gr}_y = g_y \beta q_0 H^4 / (\lambda \nu^2)$ – число Грасгофа; $\text{Pr} = \nu/\chi$ – число Прандтля; g_y – составляющая силы тяжести ($g_x = 0$); β – температурный коэффициент объемного расширения; χ – коэффициент температуропроводности.

Безразмерные граничные условия для системы уравнений (1)–(3) имели вид

$$\psi(0, Y, \tau) = \frac{\partial \psi(0, Y, \tau)}{\partial X} = \frac{\partial \theta(0, Y, \tau)}{\partial X} = 0,$$

$$\psi(H, Y, \tau) = \frac{\partial \psi(H, Y, \tau)}{\partial X} = \frac{\partial \theta(H, Y, \tau)}{\partial X} = 0,$$

$$\psi(X, 0, \tau) = \frac{\partial \psi(X, 0, \tau)}{\partial Y} = 0, \quad \frac{\partial \theta(X, 0, \tau)}{\partial Y} = -1,$$

$$\psi(X, H, \tau) = \frac{\partial \psi(X, H, \tau)}{\partial Y} = \theta(X, H, \tau) = 0.$$

Значения вихря скорости на твердых непроницаемых стенках полости вычислялись по формуле Вудса [26]. В начальный момент времени $\omega(X, Y, 0) = \psi(X, Y, 0) = \theta(X, Y, 0) = 0$. Значение числа Прандтля $\text{Pr} = 0.71$.

Задача (1)–(3) решалась методом конечных элементов Галеркина [27]. Температура, вихрь скорости и функция тока аппроксимировались линейной комбинацией не зависящих от времени базисных функций (функций формы) на линейных треугольных конечных элементах. Для временной аппроксимации использовалась неявная двухслойная схема.

Уравнения решались последовательно, каждый временной шаг начинался с вычисления поля температуры (3), затем определялись граничные условия и поле вихря скорости (1), далее вихрь скорости корректировался и определялось поле функции тока (2). Расчеты проводились с помощью конечно-элементной программы ЕРЕМАІ TERMO (свидетельство № 2012611497 от 09.02.2012). Программа тестировалась на клас-

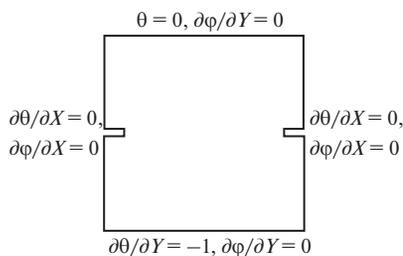


Рис. 1. Расчетная область и условия на границах.

сической задаче о тепловой конвекции в квадратной области, подогреваемой сбоку [27], [28]. Сравнение результатов с результатами метода конечных разностей (МКР) и метода конечных элементов (МКЭ) по интегральному потоку тепла [27] показало наибольшие отличия в 2% от МКЭ и 5.6% от МКР для $Gr = 10^3$ и 4% от МКЭ и 4.5% от МКР для $Gr = 10^4$.

Стационарные решения получены методом установления, критерий установления – неравенство

$$|\theta_m^{k+1} - \theta_m^k| + |\omega_m^{k+1} - \omega_m^k| + |\psi_m^{k+1} - \psi_m^k| < \varepsilon,$$

где θ_m , ω_m , ψ_m – экстремальные значения температуры, вихря скорости и функции тока; k – номер шага по времени, шаг по времени менялся в интервале $10^{-3} - 10^{-4}$; значение ε изменялось в пределах $10^{-5} - 10^{-6}$. Шаг по времени выбирался на основе предварительных и дополнительных расчетов. Расчеты проводились на неравномерной сетке с общим числом узлов 46×46 , проверка на сетке 54×54 показала, что относительное изменение максимума температуры не превосходит 1%. Толщина перегородок выбрана равной $0.02H$, дальнейшее уменьшение толщины изменяло максимум температуры также не более 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные расчеты проведены в интервалах величин $0 < Gr < 10^6$, $0 < h/H < 0.2$, в отдельных случаях относительный размер перегородок увеличивался до 0.3.

В квадратной области, подогреваемой снизу, при малых и умеренных значениях числа Грасгофа существует одновихревое течение, возникающее вследствие кризиса потери устойчивости равновесия [25]. Возможно также метастабильное симметричное двухвихревое течение с вертикальным расположением вихрей [29]. Наличие перегородок усложняет структуру конвективных потоков. На рис. 2 представлены течения, соответствующие различной интенсивности конвекции в рассматриваемой задаче. Теплопроводностный режим сопровождается многовихревым течением, показанным на рис. 2а. Его интенсивность близка к нулю (кривая *a* на рис. 3). Здесь конвективный теплоперенос много меньше переноса кондуктивного. Температурное поле близко к однородному и деформировано лишь вблизи перегородок (рис. 4а) вследствие нерегулярности геометрии области.

При $Gr \approx 8.5 \times 10^3$ возникает одновихревое течение (рис. 2б), аналогичное течению в неперегороденной полости. На рис. 3 этому течению соответствует кривая *b*. В этом интервале значений числа Грасгофа происходит переход от теплопроводностного режима к режиму пограничного слоя, который характеризуется линейной зависимостью критерия Нуссельта от интенсивности конвекции $Nu(Gr)$ в логарифмических координа-

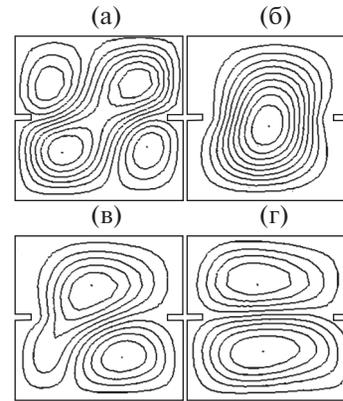


Рис. 2. Линии тока при $h/H = 0.1$: $Gr = 2 \times 10^3$ (а), 10^4 (б), 2×10^5 (в), 10^6 (г).

тах. Величина температурного расслоения проходит через максимум, интенсивность одновихревого стационарного конвективного течения растет, как показано на рис. 3. Соответственно увеличивается тепловой поток в горизонтальном направлении (рис. 4б). Максимум температуры смещается в правый нижний угол области. Изначально равномерный градиент температуры на вертикальных границах перераспределяется, растет тепловой поток вдоль нижней стенки.

При $Gr \approx 8 \times 10^4$ вследствие потери устойчивости одновихревой конвекции формируется двухвихревое асимметричное течение (рис. 2в). В правом нижнем углу полости возникает вторичный вихрь, интенсивности которого соответствует положительная ветвь кривой *c* на рис. 3. Его возникновение сопровождается снижением интенсивности основного вихря – отрицательная ветвь кривой *c* рис. 3. Это приводит к скачкообразному повышению температуры, показанному на рис. 5. Максимум температуры по-прежнему располагается в правом нижнем углу области для всех рассматриваемых чисел Грасгофа (рис. 4в). Температура в левом нижнем углу расчетной области близка к максимальной из-за локально низкой интенсивности течения. В центре растет тепловой поток в горизонтальном направле-

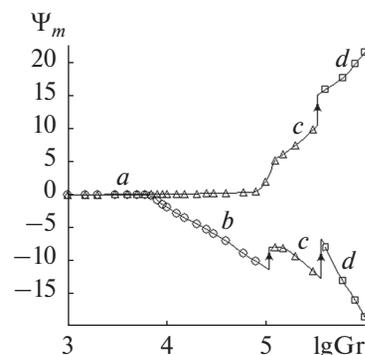


Рис. 3. Изменения экстремальных значений функции тока с ростом интенсивности конвекции при $h/H = 0.1$.

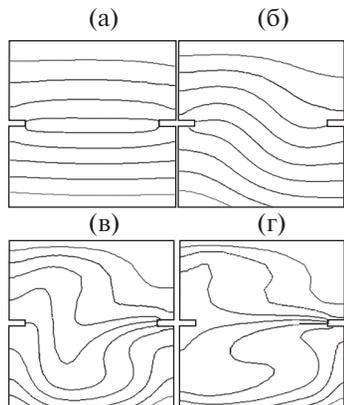


Рис. 4. Изотермы при $h/H = 0.1$: $Gr = 2 \times 10^3$ (а), 10^4 (б), 2×10^5 (в), 10^6 (г).

нии, формируется изотермическое по вертикали ядро течения.

Наконец, при $Gr \approx 3.5 \times 10^5$ образуется двух-вихревое течение с горизонтальными симметрично расположенными вихрями, представленное на рис. 2г. Интенсивность нижнего вихря на рис. 2в существенно увеличивается (положительные ветви кривых c и d на рис. 3), интенсивность верхнего снижается (отрицательные ветви кривых c и d на рис. 3). Это изменение течения также сопровождается скачкообразным увеличением температуры (рис. 5). Аналогично изменяется структура конвективного течения и при $h/H = 0.2, 0.3$. Здесь тепловой поток в горизонтальном направлении преобладает, растет величина теплового потока вдоль нижней границы и вблизи правой перегородки, формируются изотермические зоны на части вертикальных стенок.

Интенсивность конвективного течения в теплопроводном режиме, режиме перехода (малоинтенсивная конвекция) и режиме пограничного слоя показана на рис. 6а. Перегородки снижают интенсивность конвекции и смещают ее возникновение в сторону больших значений числа Грасгофа. Полагая, что вблизи кризиса потери устойчивости равновесия справедлив корневой закон $\Psi_m \sim (Gr - Gr^*)^{1/2}$, и экстраполируя эту за-

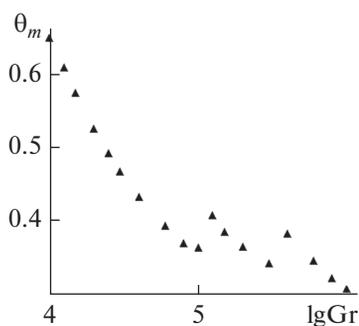


Рис. 5. Зависимость максимума температуры от интенсивности конвекции при $h/H = 0.1$.

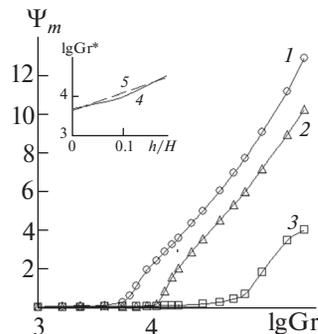


Рис. 6. Зависимость экстремума функции тока от числа Грасгофа: 1 – $h/H = 0$, 2 – 0.1, 3 – 0.2; на вставке – зависимость критического числа Gr^* от размера перегородок: 4 – численный эксперимент, 5 – линейная аппроксимация.

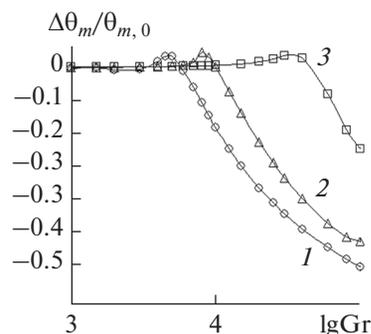


Рис. 7. Изменения относительных величин температурного расслоения с ростом числа Грасгофа: 1 – $h/H = 0$, 2 – 0.1, 3 – 0.2.

висимость на нулевое значение Ψ_m , можно определить критическое число Грасгофа. Критическое число Грасгофа Gr^* увеличивается с ростом относительного размера перегородок (рис. 6, вставка). Эта зависимость может быть приближенно описана формулой $lgGr^* \approx 4.1h/H + 3.616$.

При переходе от теплопроводного режима к режиму пограничного слоя величина температурного расслоения проходит через максимум. Так, на рис. 7 представлены изменения относительного перегрева $\Delta\theta_m/\theta_{m,0}$ в режиме перехода с ростом интенсивности конвекции, где $\Delta\theta_m = \theta_m - \theta_{m,0}$, θ_m – максимум температуры при текущем значении критерия Грасгофа, $\theta_{m,0}$ – максимум температуры режима теплопроводности. Наличие перегородок практически не влияет на величину максимума температурного расслоения, однако смещает этот максимум в сторону больших чисел Gr и, по-видимому, увеличивает интервал чисел Грасгофа, соответствующих режиму перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В подогреваемой снизу однородным и постоянным тепловым потоком квадратной области одинаковые симметричные перегородки на вер-

тикальных стенках существенно влияют на структуру конвективного течения, распределение потоков тепла и общий теплоперенос через полость.

В сравнении с неперегороденной областью наличие перегородок увеличивает интервал существования теплопроводностного режима и смещает как возникновение конвекции, так и переходы между режимами течения в сторону больших чисел Грасгофа.

Перегородки даже небольших размеров приводят к снижению интенсивности теплообмена, появлению двухвихревых течений, переход к которым сопровождается скачкообразным увеличением температуры.

В интервале значений числа Грасгофа, соответствующих слабой конвекции, размер перегородок не влияет на относительную величину максимума температурного расслоения, но смещает интервал существования эффекта перегрева в сторону больших значений критерия Грасгофа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nansteel M.W., Greif R.* Natural Convection in Undivided and Partially Divided Rectangular Enclosures // *J. Heat Transfer.* 1981. V. 103. № 4. P. 623.
2. *Bajorek S.M., Lloyd J.R.* Experimental Investigation of Natural Convection in Partitioned Enclosures // *J. Heat Transfer.* 1982. V. 104. № 8. P. 527.
3. *Nienchuan N. Lin, Adrian Bejan.* Natural Convection a Partially Divided Enclosure // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1983. V. 26. № 12. P. 1867.
4. *Nansteel M.W., Greif R.* Investigation of Natural Convection in Enclosures with Two- and Three-dimensional Partitions // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1984. V. 27. № 4. P. 561.
5. *Zimmerman E., Acharya S.* Free Convection Heat Transfer in a Partially Divided Vertical Enclosure with Conducting End Walls // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1987. V. 30. № 2. P. 319.
6. *Shakerin S., Bohn M., Loehrke R.I.* Natural Convection in an Enclosure with Discrete Roughness Elements on a Vertical Heated Wall // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1988. V. 31. № 7. P. 1423.
7. *Ramon L.F.* Natural Convection in an Inclined Square Enclosure with a Partition Attached to Its Cold Wall // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1989. V. 32. № 1. P. 87.
8. *Acharya S., Jetli R.* Heat Transfer due to Buoyancy in a Partially Divided Square Box // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1990. V. 33. № 5. P. 931.
9. *Kanchan M. Kelkar, Suhas K. Patankar.* Numerical Prediction of Natural Convection in Square Partitioned Enclosures // *Numerical Heat Transfer. Part A.* 1990. V. 17. № 3. P. 269.
10. *Yedder R. Ben, Bilgen E.* Natural Convection and Conduction in Trombe Wall Systems // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1991. V. 34. № 4. P. 1237.
11. *Ciofalo M., Karayiannis T.G.* Natural Convection Heat Transfer in a Partially or Completely Partitioned Vertical Rectangular Enclosure // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1991. V. 34. № 1. P. 167.
12. *Chen K.S., Ko P.W.* Natural Convection in a Partially Divided Rectangular Enclosure with an Opening in the Partition Plate and Isoflux Side Walls // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1991. V. 34. № 1. P. 237.
13. *Karayannis T.G., Ciofalo M., Barbaro G.* On Natural Convection in a Single and Two Zone Rectangular Enclosure // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1992. V. 35. № 7. P. 1645.
14. *Моргунов К.П., Моргунова Т.Ю.* Влияние перегородок на структуру течения при естественной конвекции в замкнутом объеме. I. Одиночная перегородка // *ИФЖ.* 1992. Т. 63. № 2. С. 205.
15. *Моргунов К.П., Моргунова Т.Ю.* Влияние перегородок на структуру течения при естественной конвекции в замкнутом объеме. II. Две вертикальные перегородки // *ИФЖ.* 1992. Т. 63. № 3. С. 339.
16. *Cho Young Han, Seung Wook Baek.* The Effects of Radiation on Natural Convection in a Rectangular Enclosure Divided by Two Partitions // *Numerical Heat Transfer. Part A.* 2000. V. 37. № 3. P. 249.
17. *Avedissian T., Naylor D.* Free Convective Heat Transfer in an Enclosure with an Internal Louvered Blind // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2008. V. 51. № 1. P. 283.
18. *Abdullah Al Amiri A., Khalil Khanafer B., Ioan Pop.* Buoyancy-induced Flow and Heat Transfer in a Partially Divided Square Enclosure // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2009. V. 52. № 15–16. P. 3818.
19. *Terekhov V.I., Chichindaev A.V., Ekaid Ali L.* Buoyancy Heat Transfer in Staggered Dividing Square Enclosure // *Thermal Science.* 2011. V. 15. № 2. P. 409.
20. *Авдуевский В.С., Полежаев В.И.* Некоторые особенности естественной конвекции жидкостей и газов // *Избранные проблемы прикладной механики.* М.: ВИНТИ, 1974. С. 11.
21. *Полежаев В.И.* Эффект максимума температурного расслоения и его приложения // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 218. № 4. С. 783.
22. *Ермолаев И.А., Отпущенников С.В.* Влияние тепловых граничных условий на локальные особенности естественной конвекции малой интенсивности в квадратной области // *ТВТ.* 2009. Т. 47. № 6. С. 914.
23. *Ермолаев И.А., Жбанов А.И., Кошелев В.С., Отпущенников С.В.* Исследование влияния числа Прандтля на локальные свойства малоинтенсивной конвекции в подогреваемой снизу прямоугольной области // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 4. С. 589.
24. *Полежаев В.И., Белло М.С., Везуб Н.А. и др.* Конвективные процессы в невесомости. М.: Наука, 1991. 240 с.
25. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
26. *Тарунин Е.Л.* Вычислительный эксперимент в задачах свободной конвекции. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 225 с.
27. *Полежаев В.И., Бунэ А.В., Везуб Н.А. и др.* Математическое моделирование конвективного тепло-массообмена на основе уравнений Навье–Стокса. М.: Наука, 1987. 271 с.
28. *Берковский Б.М., Полевилов В.К.* Вычислительный эксперимент в конвекции. Минск: Изд-во Минск. ун-та, 1988. 233 с.
29. *Тарунин Е.Л.* О численном исследовании ветвлений при свободной конвекции в замкнутой полости // *Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа.* 1967. № 5. С. 72.

УДК 519.6:533.6

ИССЛЕДОВАНИЕ RANS/ILES-МЕТОДОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕЧЕНИЯ В ПРОСТРАНСТВЕННОМ ВОЗДУХОЗАБОРНИКЕ СВЕРХЗВУКОВОГО САМОЛЕТА БИЗНЕС-КЛАССА В ДРОССЕЛЬНЫХ РЕЖИМАХ

© 2021 г. Д. А. Любимов*, И. В. Кукшинова**, В. А. Виноградов***

Центральный институт авиационного моторостроения, Москва, Россия

*E-mail: lyubimov@ciam.ru

**E-mail: iriska-ip@mail.ru

***E-mail: slavavino@ciam.ru

Поступила в редакцию 29.09.2020 г.

После доработки 29.09.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

С помощью комбинированного RANS/ILES-метода (Reynolds Averaged Navier-Stokes – RANS, Implicit Large Eddy Simulation – ILES) высокого разрешения исследовано течение в пространственном воздухозаборнике самолета бизнес-класса с расчетным числом Маха $M = 1.82$. Рассмотрены два варианта геометрии воздухозаборника: изолированный и с имитатором планера. Расчеты проведены при разной степени дросселирования течения. Для изолированного воздухозаборника расчеты выполнялись для двух вариантов системы слива пограничного слоя. Для улучшения характеристик воздухозаборника с имитатором планера, кроме системы слива, был оборудован окнами перепуска воздуха на боковых щеках. В ходе расчетов получены дроссельные характеристики для обоих вариантов воздухозаборника, зависимости уровня пульсаций давления и продольной скорости в выходном сечении воздухозаборника от степени дросселирования. Показано, что наличие имитатора планера оказывает сильное влияние на течение в воздухозаборнике. Данные расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными для воздухозаборника с имитатором планера при $M_\infty = 2$.

DOI: 10.31857/S0040364421040153

ВВЕДЕНИЕ

При расчете характеристик сверхзвуковых воздухозаборников (ВЗ) успешно применяется численное моделирование. Чаще всего решаются осредненные по Рейнольдсу стационарные уравнения Навье–Стокса (RANS), для замыкания которых используется та или иная модель турбулентности. В тех случаях, когда течение в канале ВЗ может считаться стационарным, удается с приемлемой точностью описать течение на входе в двигатель [1, 2].

Однако в режимах с дросселированием, переходных и близких к помпажным, замыкающий скачок уплотнения большой интенсивности вызывает нестационарный отрыв пограничного слоя. При этом в области взаимодействия пограничного слоя со скачком уплотнения наблюдается наибольший уровень пульсаций статического давления [3–5]. При увеличении интенсивности дросселирования уровень пульсаций во всем канале ВЗ возрастает и может наступить помпаж ВЗ. Для практических приложений важно знать величину турбулентных пульсаций параметров течения на входе в двигатель в дроссельных режимах и

границу помпажа. Проведение экспериментального исследования течения в ВЗ в таких режимах часто затруднительно. По этой причине все большее распространение приобретают методы с явным разрешением турбулентных вихрей (LES, RANS/LES) [4, 5], которые позволяют получить практически значимую информацию о течении в ВЗ во всем диапазоне дросселирования. В статье [5] для исследования помпажа сверхзвукового ВЗ использован метод DDES [6] (Delayed Detached Eddy Simulation), который относится к классу комбинированных RANS/LES-методов. Подобные методы позволяют значительно уменьшить потребные вычислительные ресурсы по сравнению с LES. При этом хорошо описываются отрывные течения, что затруднительно при использовании RANS. Так, в работе [6] с помощью метода DDES удалось получить результаты, которые совпадают с экспериментом значительно лучше, чем результаты RANS.

Эффективным является применение вихре-разрешающих методов в дополнение к экспериментам. Это позволяет уменьшить количество экспериментов, расширить диапазон изменения параметров течения, получить параметры потока

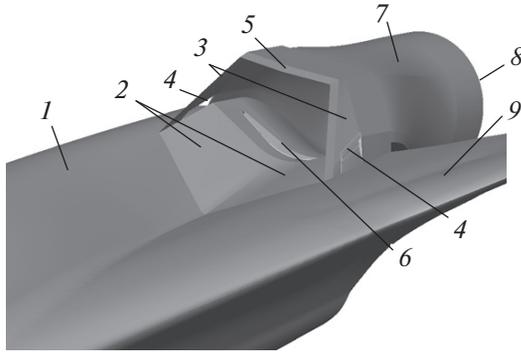


Рис. 1. Схема сверхзвукового ВЗ, интегрированного с планером СБК: 1 – фюзеляж, 2 – поверхности торможения, 3 – боковые стенки, 4 – окна для перепуска воздуха, 5 – передняя кромка обечайки, 6 – щель для слива воздуха в области горла, 7 – дозвуковой диффузор, 8 – выходное сечение канала, 9 – крыло.

с учетом нестационарного характера течения, а также значения турбулентных пульсаций различных параметров в канале и на выходе из ВЗ. Например, в работе [7] представлены результаты расчетов комбинированным RANS/ILES-методом высокого разрешения [8] течения в ВЗ смешанного сжатия с прямоугольным сечением входа и диффузора, оборудованного системой слива пограничного слоя. Продемонстрирована высокая точность расчета дроссельных характеристик ВЗ, а также параметров течения и уровня турбулентных пульсаций на выходе из диффузора ВЗ. Следует отметить, что монотонные разностные схемы высокого разрешения в методах ILES позволяют проводить расчеты течений со скачками уплотнения с высокой точностью без дополнительной настройки метода. Это делает их особенно привлекательными для расчетов течений в сверхзвуковых ВЗ.

У современных сверхзвуковых самолетов бизнес-класса (СБК) наблюдается тенденция интегрирования силовой установки с планером самолета. Как правило, рассматриваются силовые установки, расположенные в хвостовой части планера или на крыле. Ближкое расположение ВЗ к планеру самолета приводит к тому, что на вход в него может попадать пограничный слой, и это ухудшит характеристики ВЗ и изменит режим его работы.

Настоящая работа посвящена численному исследованию влияния имитатора планера на характеристики компактного пространственного ВЗ с расчетным числом Маха $M = 1.82$ для сверхзвукового СБК при дроссельных и близких к помпажным режимам. Геометрия ВЗ предложена в [9] и экспериментально исследована в [10], расчеты выполнены с помощью комбинированного RANS/ILES-метода [8]. Ранее в [11] были представлены результаты применения данного метода

для исследования влияния синтетических струй на течение в ВЗ [9] и показано, что с их помощью можно улучшить характеристики ВЗ.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Общий вид ВЗ сверхзвукового СБК, интегрированного с планером самолета, показан на рис. 1. Экспериментально в [10] исследованы несколько моделей ВЗ. Первоначально был рассмотрен вариант изолированного ВЗ (ВЗ № 1). В этом случае отсутствовали окна перепуска воздуха 4 (рис. 1) на щеках ВЗ. В модели ВЗ с имитатором планера (ВЗ № 2) фюзеляж 1 и крыло 9 были заменены V-образной пластиной с углом развала 120° , установленной перед входом в ВЗ. Длина пластины была в три раза больше высоты входа в ВЗ – H_i . При выполнении расчетов к выходному сечению диффузора ВЗ был пристыкован цилиндрический участок, заканчивающийся соплом Лавала. Площадь его критического сечения S_{thr} определяла режим течения в ВЗ. В ходе расчетов варьировалась величина TR , которая определялась как $TR = 1 - S_{thr}/S_{out}$, где S_{out} – площадь выходного сечения ВЗ. При $TR = 0$ канал ВЗ полностью открыт, при $TR = 1$ – закрыт. Воздухозаборник был оборудован системой слива пограничного слоя через щель в области горла. Полость системы слива соединялась с внешним потоком с помощью сопла Лавала с высотой критического сечения H_{bl} . На выходе из системы слива задавалось давление внешнего потока. При малой степени повышения давления в канале ВЗ истечение из сопла системы слива было дозвуковым, и расход через систему слива мог меняться. При повышении давления, когда замыкающий прямой скачок уплотнения оказывался выше по потоку от входной щели системы слива, происходило запираение течения в выходном сечении системы слива, расход через нее менялся слабо, достигая максимальных значений, и определялся H_{bl} .

Расчеты проводились для чисел Маха набегающего потока $M_\infty = 1.8$ и 2. Статическое давление p и температура T набегающего потока соответствовали условиям эксперимента [10], с данными которого сравнивались результаты расчетов. Для $M_\infty = 1.8$ эти параметры были $p_\infty = 30$ кПа, $T_\infty = 182$ К. Для ВЗ № 2 число Рейнольдса, рассчитанное по высоте входа ВЗ H_i и скорости набегающего потока U_0 , во всех расчетах равнялось $Re = 1.09 \times 10^6$. Для $M_\infty = 2$ эти параметры равны $p_\infty = 25$ кПа, $T_\infty = 167$ К и $Re = 1.14 \times 10^6$. Для изолированного ВЗ № 1 расчеты проводились при $p_\infty = 10^5$ Па, $T_\infty = 300$ К и $Re = 1.6 \times 10^6$.

Использовались следующие граничные условия. На сверхзвуковых границах, через которые поток втекает, фиксировались все параметры потока. На границах, через которые поток вытекает, все параметры принимались равными значениям

изнутри расчетной области. На твердых стенках ставилось комбинированное условие функция стенки/прилипание в зависимости от значения Y^+ в центре соседней со стенкой ячейки.

Расчеты проводились на структурированных расчетных сетках, грани ячеек которых совпадали с границами расчетной области и поверхностью ВЗ. Для ВЗ №1 общее число ячеек расчетной сетки $\sim 3.5 \times 10^6$, для ВЗ №2 – 4.4×10^6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ТЕЧЕНИЯ В ИЗОЛИРОВАННОМ ВОЗДУХОЗАБОРНИКЕ

Вначале исследовалось влияние параметров системы слива на характеристики изолированного ВЗ №1 при $M = 1.82$. Рассматривались два варианта системы слива пограничного слоя с $H_{bl} = 0.05Hi$ и $H_{bl} = 0.1Hi$. Влияние расхода через систему слива на течение в канале ВЗ представлено на рис. 2а и 2б. На рисунках показаны мгновенные поля чисел Маха в продольном сечении ВЗ для систем слива с $H_{bl} = 0.05Hi$ и $H_{bl} = 0.1Hi$ при $TR = 0.2$. Можно видеть, что структура течения в канале ВЗ различна. Во втором случае она более сложная, с интенсивным повторным разгоном потока в канале ВЗ перед замыкающим скачком уплотнения, который имеет λ -форму.

В обоих случаях наблюдается небольшой отрыв пограничного слоя при взаимодействии со скачками уплотнения вблизи нижней стенки диффузора ВЗ.

Влияние увеличения степени дросселирования с $TR = 0.2$ до $TR = 0.45$ при $H_{bl} = 0.1Hi$ на течение в ВЗ показано на рис. 2в–2г. Видно, что при увеличении дросселирования до значения $TR = 0.3$ происходит разрушение системы косых скачков уплотнения, в которых осуществляется оптимальное торможение потока. Соответственно, торможение потока происходит в косом скачке, идущем от носика ВЗ, и в отошедшем прямом скачке уплотнения. Это показано на рис. 2в. В результате возрастают потери полного давления, более интенсивным становится отрыв и увеличивается неравномерность параметров на выходе из ВЗ.

На рис. 2г показано поле мгновенного распределения чисел Маха в продольном сечении ВЗ при $TR = 0.45$. В данном режиме замыкающий скачок уплотнения вызывает заметный отрыв пограничного слоя на поверхности торможения перед входом в ВЗ. Система слива пограничного слоя частично забирает оторвавшийся поток. Скачки уплотнения образуют λ -структуру. В месте слияния косого и прямого скачков уплотнения образуется тангенциальный разрыв. Разрушение тангенциального разрыва вниз по потоку приводит к образованию вихревого следа. В этом режиме распределения параметров течения и турбулентности на выходе из ВЗ отличаются значительной неравномерностью. В распределении

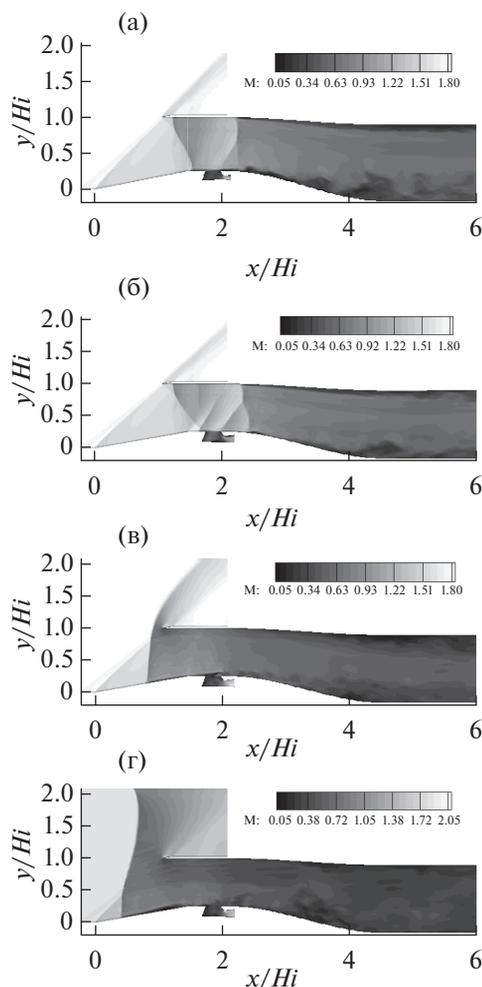


Рис. 2. Влияние дросселирования и H_{bl} на мгновенные поля чисел Маха в продольной плоскости симметрии изолированного ВЗ №1: (а) – $TR = 0.2$ ($\varphi \approx 0.97$), $H_{bl} = 0.05Hi$; (б) – $TR = 0.2$ ($\varphi \approx 0.97$), $H_{bl} = 0.1Hi$; (в) – $TR = 0.3$ ($\varphi \approx 0.84$), $H_{bl} = 0.1Hi$; (г) – $TR = 0.45$ ($\varphi \approx 0.62$), $H_{bl} = 0.1Hi$.

мгновенного поля полного давления неравномерность достигает 10–12%. В нижней части выходного сечения ВЗ уровень полного давления в целом выше, чем в верхней. Уровень пульсаций продольной скорости и статического давления в нижней части выходного сечения выше, чем в верхней, и при этом максимум пульсаций находится около вертикальной плоскости симметрии течения. Он составляет 4.5% от скорости набегающего потока. Уровень пульсаций статического давления в этом сечении не превышает 1.7% от скоростного напора набегающего потока.

Далее представлены параметры течения и турбулентности в выходном сечении ВЗ, осредненные по времени и по площади сечения, в зависимости от степени дросселирования (коэффициента расхода φ) для разных значений H_{bl} системы слива.

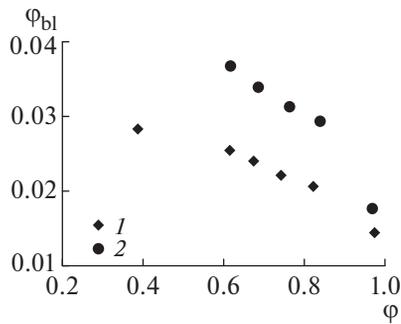


Рис. 3. Зависимость коэффициента расхода воздуха Φ_{bl} через систему слива в горле ВЗ от коэффициента расхода ϕ : 1 – $H_{bl} = 0.05Hi$, 2 – $H_{bl} = 0.1Hi$.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента расхода через систему слива Φ_{bl} от степени дросселирования ВЗ для обоих значений H_{bl} . При малом дросселировании давление в области щели для слива пограничного слоя невелико, поэтому коэффициент расхода через систему слива составляет $\Phi_{bl} = 0.01–0.02$. При повышении степени дросселирования он возрастает до $\Phi_{bl} = 0.02–0.035$ при $\phi = 0.6$. При дальнейшем дросселировании для варианта системы слива с $H_{bl} = 0.05Hi$ расход через нее меняется незначительно, что свидетельствует о заклинивании системы слива. Интересно, что коэффициент расхода Φ_{bl} возрастает менее чем в полтора раза при увеличении H_{bl} в два раза. Это говорит о том, что заметную роль играет сопротивление тракта слива, от которого зависит реальный перепад давления в системе слива.

Дроссельные характеристики ВЗ для двух значений H_{bl} показаны на рис. 4. Видно, что величина H_{bl} влияет на величину σ при дроссельных режимах: при большем расходе через систему слива коэффициент полного давления σ возрастает при $\phi > 0.6$. На рисунке также приведены имеющиеся для этого ВЗ данные эксперимента [10] при $M_\infty = 1.87$. Видно, что качественно расчетные и экспериментальные данные совпадают, однако в эксперименте из-за большего M_∞ потери полного давления несколько выше.

Зависимости уровня осредненных по площади выходного сечения ВЗ пульсаций статического давления p' , отнесенных к скоростному напору набегающего потока q_∞ , от степени дросселирования ВЗ показаны на рис. 5 для двух значений H_{bl} . Для варианта с $H_{bl} = 0.05Hi$ уровень пульсаций несколько выше. Аналогичная зависимость для пульсаций продольной скорости u' , отнесенных к скорости набегающего потока U_∞ , также приведена на рис. 5. Видно, что при увеличении дросселирования (уменьшении ϕ) ВЗ уровни пульсаций статического давления и скорости возрастают, при этом значения выше для варианта системы слива с $H_{bl} = 0.05Hi$, т.е. при меньшем расходе через систему слива. Это обусловлено

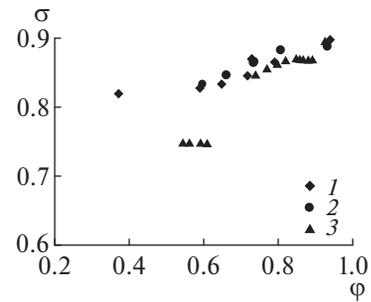


Рис. 4. Дроссельные характеристики ВЗ № 1: 1 – расчет, $M_\infty = 1.82$, $H_{bl} = 0.05Hi$; 2 – расчет, $M_\infty = 1.82$, $H_{bl} = 0.1Hi$; 3 – эксперимент [10], $M_\infty = 1.87$.

тем, что при меньшем расходе через систему слива отрывная зона на нижней стенке диффузора ВЗ больше (рис. 3а и 3б), что приводит к большему уровню пульсаций параметров течения на выходе из ВЗ. Для пульсаций статического давления максимум достигается при $\phi = 0.6–0.72$, а для пульсаций скорости – при $\phi = 0.68–0.75$. При дальнейшем увеличении дросселирования уровень пульсаций снижается. Причиной этого является то, что скорость потока в ВЗ при данных TR уменьшается, вследствие чего снижается уровень турбулентных пульсаций (рис. 2в и 2г). Влияние расхода через систему слива на значение ϕ , при котором наблюдается максимум пульсаций, разнонаправлено для пульсаций скорости и давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ТЕЧЕНИЯ В ВЗ С ИМИТАТОРОМ ПЛАНЕРА ПРИ $M_\infty = 1.8$

Геометрия интегрированного с имитатором планера ВЗ № 2 совпадала с геометрией изолированного пространственного ВЗ № 1. Единственным отличием были окна перепуска на боковых щеках ВЗ. Был исследован только один вариант системы слива с $H_{bl} = 0.05Hi$. Перед ВЗ располагалась V-образная пластина, имитирующая элементы планера самолета: часть фюзеляжа и часть крыла. Полная информация о модели ВЗ № 2

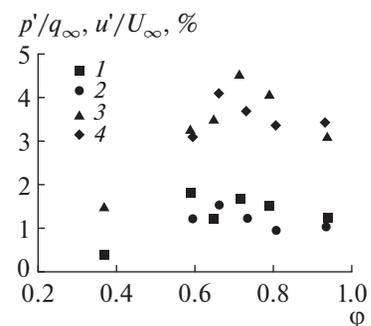


Рис. 5. Влияние дросселирования и H_{bl} на уровень пульсаций статического давления (1, 2) и продольной скорости (3, 4) в сечении выхода ВЗ: 1, 3 – $H_{bl} = 0.05Hi$; 2, 4 – $H_{bl} = 0.1Hi$.

приведена в работе [10]. Как и для изолированного ВЗ, к выходному сечению диффузора было пристыковано сопло Лавала, площадь критического сечения которого менялась в процессе расчетов при моделировании дросселирования.

Наличие имитатора планера приводит к значительному изменению работы ВЗ на дроссельных режимах. Толстый пограничный слой при взаимодействии со скачком уплотнения легче отрывается и образует отрывную зону большего размера. При помпажных режимах выбитая ударная волна выходит из ВЗ и, двигаясь вверх по потоку, вызывает отрыв пограничного слоя на поверхности пластины. Это дополнительно увеличивает размеры отрывной зоны и интенсивность турбулентных пульсаций по сравнению с изолированным ВЗ.

Иллюстрацией влияния имитатора планера на течение в ВЗ могут служить рисунки, на которых показаны поля течения и параметров турбулентности в продольном сечении (рис. 6) и сечении выхода из ВЗ (рис. 7) при различном дросселировании. На рис. 6а видно, что при малой степени дросселирования ($TR = 0.2$) течение близко к расчетному. Отрывная зона в нижней части диффузора невелика, но больше, чем у изолированного ВЗ в этом режиме (рис. 2а). В течении видна система скачков уплотнения и вееров волн разрежения, которые формируют сложный трехмерный поток в сверхзвуковой части ВЗ, где происходит торможение потока. С увеличением дросселирования при $TR = 0.35$ система косых скачков уплотнения, в которых происходит торможение потока в ВЗ, разрушается, а заменивший ее прямой скачок уплотнения вызывает отрыв пограничного слоя, который распространяется до носика ВЗ. Этот режим представлен на рис. 6б. В режиме течения при $TR = 0.55$ отрыв пограничного слоя распространяется еще выше по потоку и начинается уже на пластине/имитаторе (рис. 6в). Отрывное течение в момент времени, показанный на рис. 6в, заполняет практически весь канал ВЗ. Этот режим является началом помпажа.

На рис. 7 показано мгновенное поле полного давления (а) и поле пульсаций статического давления (б) в выходном сечении ВЗ при $TR = 0.2$. В нижней части сечения видна большая область с пониженным уровнем полного давления (рис. 7а). Ее неравномерная структура свидетельствует о вихревом характере течения, обусловленном турбулентными эффектами. Наглядным подтверждением этого может служить рис. 7б, на котором представлено поле пульсаций статического давления p' в процентах от скоростного напора набегающего потока. Наибольший уровень пульсаций наблюдается в нижней половине сечения. Пиковые значения пульсаций статического давления на выходе из ВЗ достигают 4%. Они находятся в нижней части сечения, в области слоя

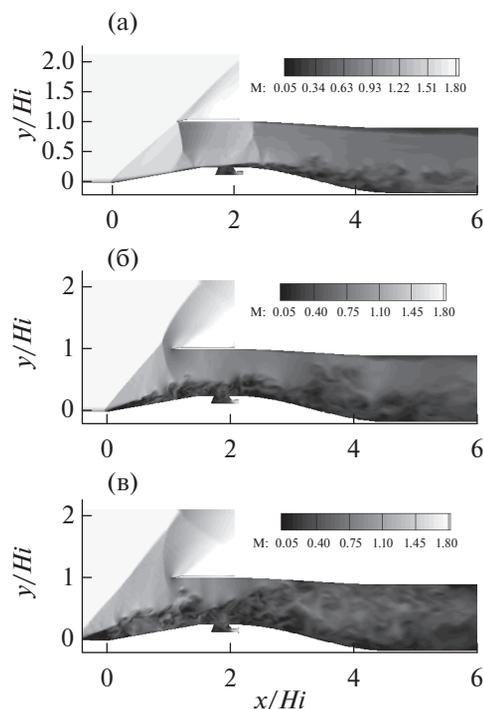


Рис. 6. Влияние дросселирования на мгновенные поля чисел Маха в продольной плоскости симметрии ВЗ: (а) — $TR = 0.2$ ($\varphi \approx 0.92$); (б) — $TR = 0.35$ ($\varphi \approx 0.74$), (в) — $TR = 0.55$ ($\varphi \approx 0.44$).

смещения, отделяющего отрывную зону от ядра потока.

Интересна динамика развития помпажных колебаний в зависимости от степени дросселирования, показанная на рис. 8, где представлена зависимость от времени полного давления P_t , отнесенного к удвоенному скоростному напору набегающего потока, в выходном сечении ВЗ. Видно, что при $TR = 0.55$ характер колебаний значительно меняется по времени: на низкочастотные помпажные колебания с переменной амплитудой произвольным образом накладываются турбулентные высокочастотные колебания.

При дальнейшем увеличении дросселирования до $TR = 0.65$ амплитуда колебаний давления возрастает. На рисунке также видна раскачка колебаний по времени в выходном сечении ВЗ. Такой характер зависимости течения от времени довольно часто наблюдается при помпажных режимах. При максимальной степени дросселирования, которая была исследована в расчетах ($TR = 0.75$), наблюдался типичный помпажный режим. Видно, что характер колебаний близок к регулярному и значения параметров течения в сходственных точках циклов помпажа слабо зависят от времени.

ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ В ВЗ С ИМИТАТОРОМ ПЛАНЕРА ПРИ $M_\infty = 2.0$

Как уже отмечалось во Введении, в условиях эксперимента не всегда возможно получить тре-

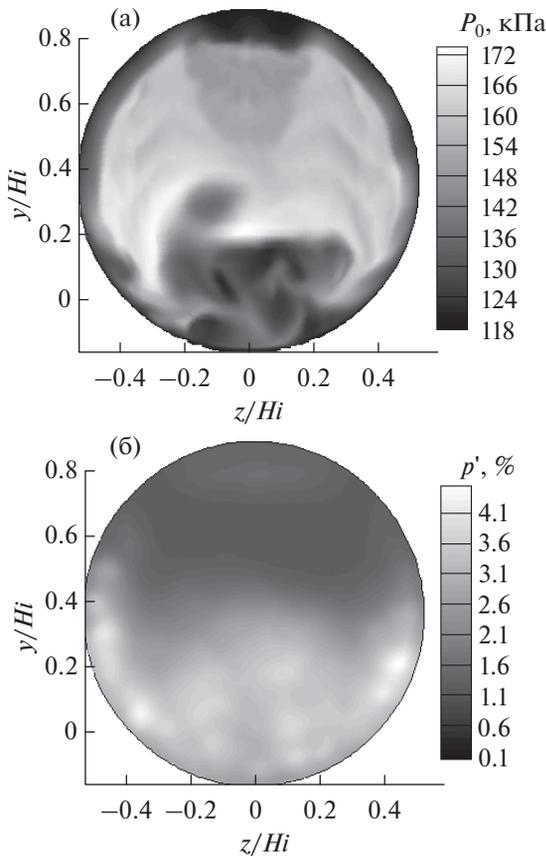


Рис. 7. Мгновенное поле полного давления (а) и поле пульсаций статического давления (б) в выходном сечении ВЗ при $TR = 0.2$.

буемые параметры набегающего потока или режимные параметры ВЗ – степень дросселирования. Минимальное число Маха, которое удалось получить в экспериментах [10] для ВЗ с имитатором планера, составляло около $M_\infty = 2$. Для того чтобы оценить точность расчетов ВЗ с имитатором планера, также были проведены расчеты при $M_\infty = 2$ и $H_{bl} = 0.05H_i$. Вновь было исследовано влияние степени дросселирования на течение и уровень турбулентных пульсаций в ВЗ.

На рис. 9а показаны мгновенные поля M в продольной плоскости симметрии ВЗ № 2 при $TR = 0.2$. Видно, что косой скачок уплотнения от передней кромки обечайки заходит под обечайку. Это происходит вследствие того, что M_∞ набегающего потока больше, чем расчетное число Маха для этого ВЗ. Торможение потока в канале ВЗ происходит в сложной системе косых скачков уплотнения, которая завершается замыкающим нормальным скачком, вызывающим значительный отрыв пограничного слоя на нижней стенке диффузора.

При увеличении дросселирования до $TR = 0.45$ (рис. 9б) в момент времени, показанный на рисунке, замыкающий скачок уплотнения вышел из

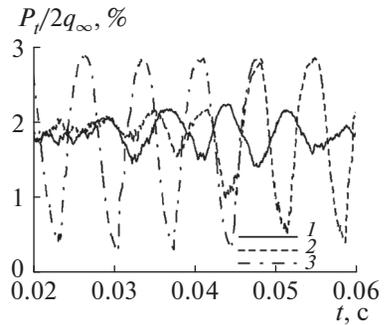


Рис. 8. Влияние дросселирования на осциллограммы полного давления в выходном сечении ВЗ: 1 – $TR = 0.55$ ($\varphi \approx 0.44$), 2 – $TR = 0.65$ ($\varphi \approx 0.33$), 3 – $TR = 0.75$ ($\varphi \approx 0.24$).

канала ВЗ и вызвал интенсивный отрыв пограничного слоя на нижней стенке ВЗ: отрывная зона начинается на пластине перед ВЗ. Вихревой характер слоя смешения и отрывной зоны свидетельствует о том, что течение имеет выраженный турбулентный характер.

Взаимодействие скачков уплотнения с пограничным слоем при $TR = 0.2$ (рис. 9а) ведет к отрыву последнего в нижней части канала ВЗ. Это приводит к пониженному полному давлению в выходном сечении ВЗ, поле которого показано на рис. 10а. Уровень потерь полного давления заметно больше того, который наблюдался для этого дросселирования при $M_\infty = 1.8$ (рис. 7а). Это также является следствием потерь в большем количестве скачков уплотнения, в которых происходит торможение потока. Кроме того, неравномерность в распределении полного давления увеличилась по сравнению со случаем $M_\infty = 1.8$. Уровень пульсаций статического давления высо-

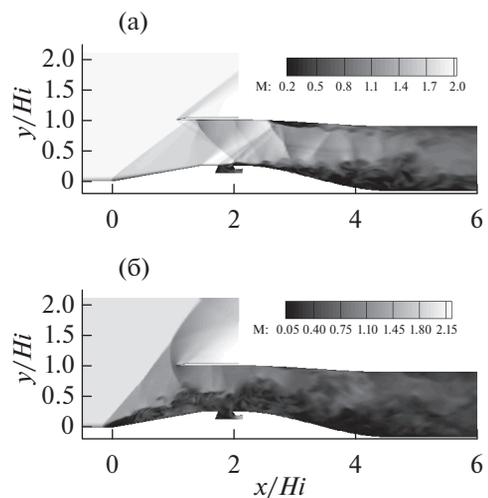


Рис. 9. Влияние дросселирования на мгновенные поля чисел Маха в продольной плоскости симметрии ВЗ при $M_\infty = 2$: (а) – $TR = 0.2$ ($\varphi \approx 0.95$), (б) – $TR = 0.45$ ($\varphi \approx 0.63$).

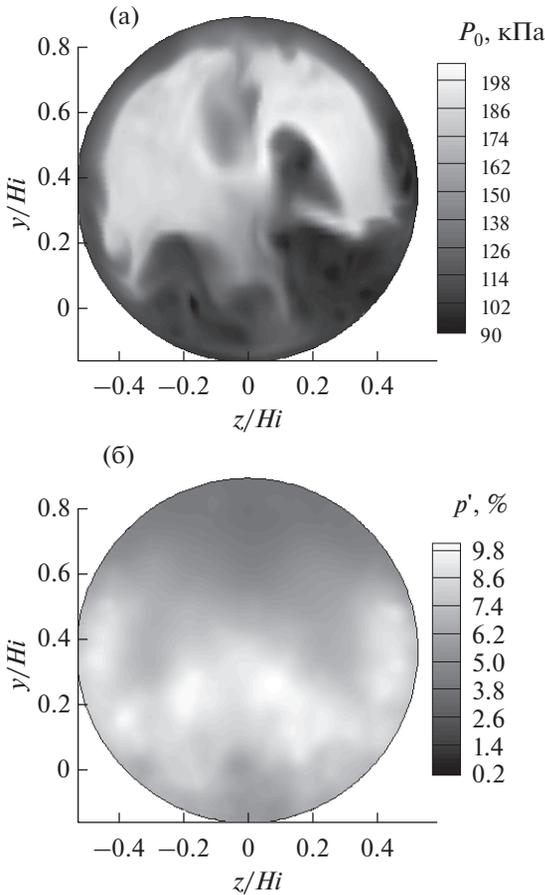


Рис. 10. Мгновенные поля полного давления (а) и пульсаций статического давления (б) в выходном сечении ВЗ при $M_\infty = 2$ и $TR = 0.2$.

кий во всем выходном сечении ВЗ (рис. 10б), а его пиковые значения увеличились примерно в два раза по сравнению с режимом $M_\infty = 1.8$.

Дроссельные характеристики, полученные в расчете и в эксперименте для разных ВЗ и M_∞ , показаны на рис. 11. Наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Видно, что максимальное значение коэффициента восстановления полного давления σ для ВЗ с имитатором планера лишь немного ниже, чем у изолированного ВЗ, что удалось достигнуть с помощью окон перепуска. Однако это привело к некоторому снижению максимального коэффициента расхода ϕ для ВЗ № 2 (рис. 11). Применение окон перепуска у ВЗ с имитатором планера (ВЗ № 2) позволяет сохранить σ на том же уровне, как и у изолированного ВЗ № 1 до значений коэффициента расхода $\phi = 0.6$.

Уровень пульсаций статического давления на выходе из ВЗ № 2 в диапазоне $\phi = 0.6-1$ лишь незначительно превышает уровень пульсаций для изолированного ВЗ. Это можно видеть на рис. 12. Однако, как отмечалось выше, в отличие от изолированного ВЗ, для которого во всем исследо-

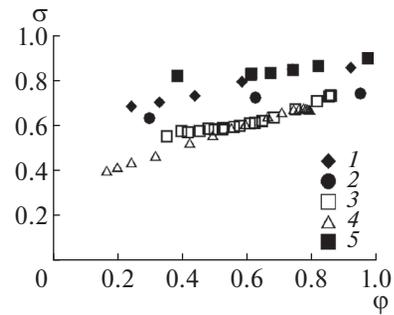


Рис. 11. Влияние M_∞ на дроссельные характеристики ВЗ № 2: 1 – $M_\infty = 1.8$, расчет; 2 – 2, расчет; 3 – 1.96, эксперимент [10]; 4 – 2, эксперимент [10]; ВЗ № 1: 5 – 1.82, расчет.

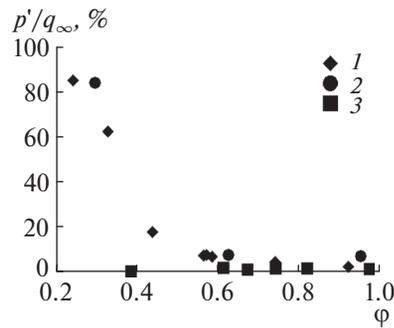


Рис. 12. Зависимость уровня пульсаций статического давления в выходном сечении от ϕ : ВЗ № 2: 1 – $M_\infty = 1.8$, 2 – 2; ВЗ № 1: 3 – 1.82.

ванном диапазоне изменения дросселирования не удалось получить помпажных колебаний, у ВЗ с имитатором планера помпаж достаточно выражен. Подтверждением этого может служить рис. 12, на котором показана зависимость уровня пульсаций статического давления на выходе из ВЗ от степени дросселирования для обоих ВЗ. При $TR > 0.45$, или $\phi < 0.58$, виден заметный рост пульсаций давления на выходе из ВЗ № 2, что свидетельствует о начале предпомпажных и пом-

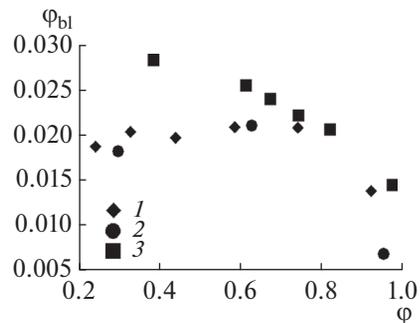


Рис. 13. Зависимость коэффициента расхода воздуха ϕ_{bl} через щель слива в горле для $H_{bl} = 0.05H_i$ от коэффициента расхода ϕ : ВЗ № 2: 1 – $M_\infty = 1.82$, 2 – $M_\infty = 2$; ВЗ № 1: 3 – $M_\infty = 1.82$.

пажных режимов. При этом уровень пульсаций давления практически не зависит от M_∞ .

Наличие имитатора планера и окон перепуска воздуха у ВЗ № 2 значительно повлияло на зависимость положения замыкающего скачка уплотнения в канале ВЗ и, как следствие, на работу системы слива пограничного слоя. На рис. 13 видно, что у изолированного ВЗ не происходит запира- ния системы слива во всем исследованном диапазоне изменения TR : ϕ_{bl} возрастает при уменьше- нии ϕ . Для ВЗ с имитатором планера наступает запира- ние течения в системе слива при довольно большом значении $\phi = 0.75$, и расход через нее остается постоянным, что соответствует значе- нию $\phi_{bl} = 0.016$. При этом, как и в случае pulsa- ций давления, изменение числа Маха набегаю- щего потока в пределах $M_\infty = 1.8-2$ не оказало за- метного влияния на зависимость расхода через систему слива от степени дросселирования ВЗ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для пространственного сверхзвукового ВЗ [9] с помощью RANS/ILES-метода высокого разреше- ния [8] исследовано влияние дросселирования, па- раметров системы слива и наличия имитатора пла- нера на его характеристики. Точность расчетов бы- ла подтверждена сравнением с имеющимися экс- периментальными данными [10] для данного ВЗ. После подтверждения точности метода были выполнены исследования для вариантов геометрии и режимных параметров, которые нельзя было иссле- довать экспериментально. Получены дроссельные характеристики, уровни пульсаций статического давления и скорости для всех исследованных режи- мов и вариантов геометрии.

Расчеты показали, что увеличение расхода че- рез систему слива пограничного слоя позволяет улучшить характеристики течения на выходе из ВЗ: в режимах с дросселированием снижаются уровни потерь полного давления, пульсаций ста- тического давления и продольной компоненты скорости.

Для изолированного ВЗ зависимость уровня турбулентных пульсаций параметров течения от коэффициента дросселирования ϕ носит немо- нотонный характер. Имеется максимум для pulsa- ций статического давления, который достига- ется при $\phi = 0.6-0.72$, а для пульсаций скорости — при $\phi = 0.68-0.75$. Влияние расхода через систему слива на значение ϕ , при котором наблюдается максимум пульсаций, разнонаправлено для pulsa- ций скорости и давления.

При $\phi > 0.7$ дроссельные характеристики и уровень пульсаций давления в изолированном ВЗ и ВЗ с имитатором планера близки.

В воздухозаборнике с имитатором планера при $\phi = 0.74$ наступает запира- ние системы слива по- граничного слоя. Для изолированного ВЗ запира-

ния системы слива с такими же параметрами не наступало.

При увеличении дросселирования у ВЗ с ими- татором планера наступает помпаж, типичный для традиционных прямоугольных и осесиммет- ричных воздухозаборников. Для изолированного пространственного ВЗ помпажа не наступало во всем исследованном диапазоне дросселирования.

Публикация подготовлена в рамках реализа- ции Программы создания и развития научного центра мирового уровня “Сверхзвук” на 2020– 2025 гг. при финансовой поддержке Минобрнау- ки России (соглашение от 24 июня 2021 г. № 075- 15-2021-605).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slater J.W. CFD Methods for Computing the Perfor- mance of Supersonic Inlets // AIAA Pap. 2004. № 3404.
2. Lim S., Koh D.H., Kim S.D., Song D.J. A Computa- tional Study on the Efficiency of Boundary Layer Bleeding for the Supersonic Bump Type Inlet // AIAA Pap. 2009. № 34.
3. Das S., Prasad J.R. Behavior of Flow Unsteadiness in a Supersonic Air-inlet with Throttles // 37th Intern. & 4th National Conf. on Fluid Mech. and Fluid Power. 2010. Chemai, India. Pap. № FMFP-HS-11.
4. Malo-Molina F.J., Gaitonde D.V., Ebrahimi H.B., Ruffin S.M. Three-Dimensional Analysis of a Super- sonic Combustor Coupled to Innovative Inward-turn- ing Inlets // AIAA J. 2010. V. 48. № 3. P. 572.
5. Trapier S., Deck S., Duveau P. Delayed Detached-eddy Simulation and Analysis of Supersonic Inlet Buzz // AIAA J. 2008 V. 46. № 1. P. 118.
6. Spalart P.L., Deck S., Shur M.L., Squires K.D., Strelets M., Travin A. A New Version of DES, Resistant to Ambiguous Grid Densities // Theoretical and Com- putational Fluid Dynamics. 2006. V. 20. P. 181.
7. Любимов Д.А., Потехина И.В. Исследование неста- ционарных режимов работы сверхзвукового возду- хозаборника RANS/ILES-методом // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 784.
8. Любимов Д.А. Разработка и применение метода вы- сокого разрешения для расчета струйных течений методом моделирования крупных вихрей // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 450.
9. Виноградов В.А., Мельников Я.А., Степанов В.А. Вы- бор схемы и проектирование пространственного не- регулируемого воздухозаборника для сверхзвукового делового самолета с крейсерской скоростью полета $M_{кр} = 1.8$ // Уч. зап. ЦАГИ. 2017. Т. XLVIII. № 2. . С. 24.
10. Виноградов В.А., Макаров А.Ю., Мелконян Н.А., Степанов В.А. Экспериментальное исследование нерегулируемого пространственного воздухозабор- ника сверхзвукового делового самолета с крейсер- ской скоростью полета $M_{кр} = 1.8$ // Уч. зап. ЦАГИ. 2017. Т. XLVIII. № 3. С. 42.
11. Кукшинова И.В., Любимов Д.А., Соловьева А.А., Фе- доренко А.Э. Исследование возможностей газоди- намического управления течением в простран- ственном воздухозаборнике легкого сверхзвуково- го самолета бизнес класса RANS/ILES-методом // ТВТ. 2019. Т. 57. № 1. С. 127.

УДК 66.046:519.63

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТРАЕКТОРИИ ПОДВИЖНОГО ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА ПРИ НАГРЕВЕ ОДНОМЕРНОГО СТЕРЖНЯ

© 2021 г. Х. М. Гамзаев¹, *¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан

*E-mail: xan.h@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 26.03.2020 г.

Принята к публикации 18.08.2020 г.

Рассматривается процесс нагрева неоднородного одномерного стержня подвижным точечным источником тепла, описываемым параболическим уравнением с сингулярной правой частью. Поставлена задача идентификации траектории подвижного источника в заданном температурном режиме в заданной точке стержня. Для решения полученного разностного аналога поставленной задачи предлагается специальное представление, позволяющее разделить задачу на две взаимно независимые разностные задачи второго порядка. В результате получена явная формула для определения положения подвижного точечного источника при каждом значении временной переменной.

DOI: 10.31857/S0040364421040116

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что для осуществления ряда технологических процессов применяется нагрев материалов подвижным источником тепла. В технике широко распространены локальные или точечные подвижные источники тепла. Такие технологические процессы, как нагрев лазерным и электронным лучом, пламенем газовой горелки, электрической дугой и другие, характеризуются наличием подвижных источников теплового воздействия. Подвижные источники тепла применяются в процессах плавки и рафинирования металла в металлургии, термообработки, сварки и микрообработки в машиностроении, приборостроении и др. [1, 2].

Одной из основных задач, возникающих при исследовании технологических процессов с подвижными точечными источниками, является определение параметров модели подвижного источника, т.е. формы, мощности источника и закона его движения (траектория источника). В литературе данная задача в зависимости от поставленной цели представляется как задача оптимального управления и в основном исследуются вопросы существования и единственности решения поставленных задач [2–6]. Следует отметить, что при решении задачи оптимального управления требуется большой объем вычислений, связанный с процедурой вычисления градиента функционала, а также поиска нужного значения параметра регуляризации. Кроме того, части решения задачи определяются одновременно, что приводит к потере оперативности получения решения. В связи с этим в

настоящей работе задача об идентификации траектории подвижного точечного источника представляется как обратная задача математической физики. В настоящее время существует обширная литература по теории и методам численного решения обратных задач [7–10]. Однако обратные задачи, связанные с идентификацией траектории подвижных точечных источников, недостаточно исследованы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Пусть рассматривается процесс нагрева неоднородного металлического стержня подвижным точечным источником с мощностью $q(t)$. Предполагается, что концы стержня теплоизолированы, а на боковой поверхности происходит теплообмен по закону Ньютона с окружающей средой, имеющей заданную температуру. Для описания формы подвижного точечного источника используется дельта-функция Дирака. Математическая модель данного процесса представляется в следующем виде:

$$c_p \rho \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right) - \beta(u(x, t) - \theta(x, t)) + q(t) \delta(x - r(t)), \quad 0 < x < l, \quad 0 < t \leq T, \quad (1)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad (2)$$

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial u(l, t)}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

где $u(x, t)$ – температура в сечении стержня с абсциссой x в момент времени t , $\lambda(x)$ – коэффициент теплопроводности стержня, c_p – теплоемкость стержня, ρ – плотность материала стержня, $\theta(x, t)$ – температура окружающей среды, l – длина стержня, β – коэффициент теплообмена с окружающей средой, $\delta(x - r(t))$ – дельта-функция Дирака, $r(t)$ – закон движения точечного источника тепла.

Предполагается, что траектория движения подвижного точечного источника $r(t)$ заранее неизвестна и требуется найти такой закон движения источника, который обеспечивал бы в заданной точке стержня $x = \eta$ заданный температурный режим

$$u(\eta, t) = f(t), \tag{5}$$

где $f(t)$ – заданная функция.

Таким образом, задача заключается в определении функций $u(x, t)$ и $r(t)$, удовлетворяющих уравнению (1) и условиям (2)–(5). Поставленная задача относится к классу обратных задач, связанных с восстановлением правых частей дифференциальных уравнений в частных производных [7, 8].

Для устранения сингулярности в уравнении (1) дельта-функция аппроксимируется непрерывной функцией [11]. Для этого используется следующее соотношение:

$$\delta(x - r(t)) = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon(x-r(t))^2}, \tag{6}$$

где ε – положительное число. Обезразмеривание пространственной переменной x с использованием масштаба l с учетом аппроксимации дельта-функции и условий (2)–(6) позволяет представить уравнение (1) в следующем виде:

$$c_p \rho \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right) - \beta(u(x, t) - \theta(x, t)) + \frac{q(t) \sqrt{\varepsilon}}{l \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon(x-s(t))^2}, \quad 0 < x < 1, \tag{7}$$

$$0 < t \leq T, \quad 0 < x < 1, \quad 0 < t \leq T, \tag{8}$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \tag{8}$$

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial x} = 0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial u(1, t)}{\partial x} = 0, \tag{10}$$

$$u(\xi, t) = f(t), \tag{11}$$

где $\xi = \eta l^{-1}$, $s(t) = r(t) l^{-1}$.

Известно, что одним из распространенных методов решения обратных задач является метод регуляризации Тихонова [7, 8], основная идея которого заключается в сведении обратной задачи к

задаче минимизации некоторого функционала с дополнительным стабилизирующим членом. В основном используются две разновидности метода регуляризации Тихонова: глобальная (интегральная) и локальная (последовательная) [7–10, 12, 13]. В методе регуляризации Тихонова одной из наиболее сложных проблем является определение параметра регуляризации. Значение этого параметра необходимо согласовывать с погрешностью входных данных.

Для численного решения задачи (7)–(11) применяется конечно-разностный метод с использованием естественной регуляризации (саморегуляризация) [7, 8]. Сначала необходимо построить дискретный аналог дифференциальной задачи (7)–(11). С этой целью вводится равномерная разностная сетка

$$\bar{\omega} = \{(t_j, x_i): x_i = i \Delta x, \quad t_j = j \Delta t, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \tag{12}$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, m\}$$

в прямоугольной области $\{0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T\}$ с шагами $\Delta x = 1/n$ по переменной x и $\Delta t = T/m$ по времени t . Предполагается, что точка $x_k = \xi = k \Delta x$ совпадает с одним из внутренних узлов разностной сетки $\bar{\omega}$. С использованием неявной аппроксимации по времени для источников членов дискретный аналог задачи (7)–(11) на сетке $\bar{\omega}$ представляется в виде

$$c_p \rho \frac{u_i^j - u_i^{j-1}}{\Delta t} = \frac{1}{l^2 \Delta x} \left[\lambda_{i+1/2} \frac{u_{i+1}^j - u_i^j}{\Delta x} - \lambda_{i-1/2} \frac{u_i^j - u_{i-1}^j}{\Delta x} \right] - \beta(u_i^j - \theta_i^j) + \frac{q^j \sqrt{\varepsilon}}{l \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon(x_i - s^j)^2}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1, \tag{12}$$

$$\frac{u_1^j - u_0^j}{\Delta x} = 0, \quad \frac{u_n^j - u_{n-1}^j}{\Delta x} = 0, \tag{12}$$

$$u_k^j = f^j, \quad j = 1, 2, \dots, m, \tag{12}$$

$$u_i^0 = \varphi(x_i), \quad i = 0, 2, \dots, n, \tag{12}$$

где $u_i^j \approx u(x_i, t_j)$, $s^j \approx s(t_j)$, $\lambda_{i \pm 1/2} = \lambda(x_i \pm \Delta x/2)$, $q^j = q(t_j)$, $\theta_i^j = \theta(x_i, t_j)$.

Построенная разностная задача представляет собой систему линейных алгебраических уравнений, в которой в качестве неизвестных выступают приближенные значения искомого функции $u(x, t)$ и $s(t)$ в узлах сетки $\bar{\omega}$, т.е. u_i^j, s^j ; $i = 0, 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, 3, \dots, m$.

Данная система разностных уравнений представляется в виде

$$a_i u_{i-1}^j - c_i u_i^j + b_i u_{i+1}^j = -c_p \rho \Delta x^2 u_i^{j-1} - \beta \Delta x^2 \Delta t \theta_i^j - \frac{q^j \sqrt{\varepsilon}}{l \sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon(x_i - s^j)^2} \Delta x^2 \Delta t, \tag{12}$$

$$i = 1, 2, \dots, n - 1, \quad u_0^j = u_1^j, \quad (13)$$

$$u_n^j = u_{n-1}^j, \quad (14)$$

$$u_k^j = f^j, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad (15)$$

$$u_i^0 = \varphi(x_i), \quad i = 0, 2, \dots, n, \quad (16)$$

где $a_i = \frac{\Delta t \lambda_{i-1/2}}{l^2}, \quad b_i = \frac{\Delta t \lambda_{i+1/2}}{l^2}, \quad c_i = a_i + b_i + \Delta x^2 c_p \rho + \beta \Delta x^2 \Delta t.$

С целью разделения задачи (12)–(16) на взаимно независимые подзадачи, каждая из которых может решаться самостоятельно, принимается

$$e^{-\varepsilon(x_{i-1}-s^j)^2} \approx e^{-\varepsilon(x_{i+1}-s^j)^2} \approx e^{-\varepsilon(x_i-s^j)^2}$$

и решение данной системы при каждом фиксированном значении j ($j = 1, 2, \dots, m$) представляется в виде [14, 15]

$$u_i^j = w_i^j + v_i^j e^{-\varepsilon(x_i-s^j)^2}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, n, \quad (17)$$

где w_i^j, v_i^j – неизвестные переменные.

Подставив выражение u_i^j в каждое уравнение системы (12)–(14), получим

$$\begin{aligned} & \left[a_i w_{i-1}^j - c_i w_i^j + b_i w_{i+1}^j + c_p \rho \Delta x^2 u_i^{j-1} + \beta \Delta x^2 \Delta t \theta_i^j \right] + \\ & + e^{-\varepsilon(x_i-s^j)^2} \left[a_i v_{i-1}^j - c_i v_i^j + b_i v_{i+1}^j + \frac{q^j \sqrt{\varepsilon}}{l \sqrt{\pi}} \Delta x^2 \Delta t \right] = 0, \\ & w_0^j + v_0^j e^{-\varepsilon(x_0-s^j)^2} = w_1^j + v_1^j e^{-\varepsilon(x_1-s^j)^2}, \\ & w_n^j + v_n^j e^{-\varepsilon(x_n-s^j)^2} = w_{n-1}^j + v_{n-1}^j e^{-\varepsilon(x_{n-1}-s^j)^2}. \end{aligned}$$

Из последних соотношений получаются следующие разностные задачи для определения вспомогательных переменных w_i^j, v_i^j :

$$\begin{aligned} & a_i w_{i-1}^j - c_i w_i^j + b_i w_{i+1}^j + \\ & + c_p \rho \Delta x^2 u_i^{j-1} + \beta \Delta x^2 \Delta t \theta_i^j = 0, \quad (18) \\ & i = 1, 2, \dots, n - 1, \end{aligned}$$

$$w_0^j = w_1^j, \quad (19)$$

$$w_n^j = w_{n-1}^j, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} & a_i v_{i-1}^j - c_i v_i^j + b_i v_{i+1}^j + \frac{q^j \sqrt{\varepsilon}}{l \sqrt{\pi}} \Delta x^2 \Delta t = 0, \quad (21) \\ & i = 1, 2, \dots, n - 1, \end{aligned}$$

$$v_0^j = v_1^j, \quad (22)$$

$$v_n^j = v_{n-1}^j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, m. \quad (23)$$

Полученные разностные задачи (18)–(20) и (21)–(23) при каждом фиксированном значении $j = 1, 2, \dots, m$ представляют собой систему линейных алгебраических уравнений с трехдиагональ-

ной матрицей, и решения этих систем независимо от s^j можно найти методом Томаса [8].

Подставив представление (17) в (15), будем иметь

$$w_k^j + v_k^j e^{-\varepsilon(x_k-s^j)^2} = f^j.$$

Отсюда можно определить приближенное значение искомой функции $s(t)$ при $t = t_j$, т.е.

$$s^j = x_k - \sqrt{-\frac{1}{\varepsilon} \ln \left| \frac{f^j - w_k^j}{v_k^j} \right|}. \quad (24)$$

Таким образом, полученный алгоритм решения разностной задачи (12)–(16) по определению $u_i^j, i = \overline{0, n}$ и s^j при каждом фиксированном значении $j = 1, 2, \dots, m$ основан на решении двух линейных разностных задач второго порядка (18)–(20) и (21)–(23) относительно вспомогательных переменных $w_i^j, v_i^j, i = \overline{0, n}$, определения s^j из (24) и использовании представления (17) для $u_i^j, i = \overline{0, n}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Предложенный вычислительный алгоритм был опробован на модельных задачах. Численные расчеты проводились по следующей схеме:

для заданной функций $s(t), 0 \leq t \leq T$ определяется решение задачи (7)–(10), т.е. функция $u(x, t), 0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T$;

найденная зависимость $f(t) = u(\xi, t)$ принимается в качестве точных данных для решения обратной задачи по восстановлению $s(t)$. Первая серия расчетов выполнялась с использованием невозмущенных данных. Вторая серия расчетов проводилась при наложении на $f(t)$ некоторой функции, моделирующей погрешность экспериментальных данных

$$\tilde{f}(t) = f(t) + \delta \eta(t) f(t),$$

где δ – уровень погрешности; $\eta(t)$ – случайная величина, моделируемая с помощью датчика случайных чисел.

Результаты численного эксперимента, проведенного для случая $l = 2$ м, $c_p = 450$ Дж/(кг град), $\rho = 7800$ кг/м³, $\lambda(x) = 80$ Вт/(м град),

$s(t) = 0.85e^{-\left(1-\frac{2t}{T}\right)^2}, q(t) = 2 \times 10^8$ Вт/м³, $\theta(x, t) = 25^\circ\text{C}$, $\varphi(x) = 25^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 12.6$; $\xi = 0.95$ м; $\beta = 0.02$ представлены в таблице. Здесь t – время, s^t – точные значения функции $s(t)$, \bar{s} – вычисленные значения $s(t)$ при невозмущенных данных, \tilde{s} – вычисленные значения $s(t)$ при возмущенных данных. Для возмущения входных данных в качестве уровня погрешности использовались $\delta = 0.02, \delta = 0.05$.

Результаты численных расчетов

t, c	s^t	\bar{s}	\tilde{s}	
		$\Delta t = 1 c$	$\Delta t = 10 c$	
			$\delta = 0.02$	$\delta = 0.05$
10	0.338	0.338	0.339	0.339
20	0.365	0.365	0.366	0.366
30	0.392	0.392	0.398	0.405
40	0.420	0.420	0.418	0.414
50	0.448	0.448	0.450	0.451
60	0.477	0.477	0.481	0.485
70	0.506	0.506	0.506	0.504
80	0.535	0.535	0.535	0.535
90	0.564	0.564	0.567	0.570
100	0.593	0.593	0.595	0.597
110	0.621	0.621	0.619	0.616
120	0.649	0.649	0.654	0.660
130	0.675	0.675	0.672	0.665
140	0.700	0.700	0.713	0.730
150	0.724	0.724	0.713	0.695
160	0.747	0.747	0.752	0.761
170	0.767	0.767	0.786	0.814
180	0.786	0.786	0.773	0.754
190	0.802	0.802	0.821	0.853
200	0.817	0.817	0.801	0.779

Результаты численных расчетов показывают, что при использовании невозмущенных входных данных искомая функция $s(t)$ восстанавливается с высокой точностью (второй и третий столбцы таблицы). При этом относительные погрешности восстановления значений функции не превышают 0.0002%. Однако при использовании возмущенных входных данных, в которых погрешность имеет флуктуационный характер, искомая функция восстанавливается с погрешностью. С целью уменьшения погрешности восстановления решения был использован метод саморегуляризации. Известно, что этот метод основан на вязкостных свойствах вычислительных алгоритмов решения системы разностных уравнений и реализуется соответствующим выбором шагов аппроксимации исходной задачи. В качестве параметра регуляризации был выбран шаг дискретизации по времени Δt . Численные расчеты показали, что с ростом шага дискретизации по времени увеличивается точность восстановления решения. Это совершенно противоположный эффект по сравнению с численным решением прямых задач.

Можно предположить, что этот факт связан со структурой самой формулы вычисления s^j . Дело в

том, что переменные w_k^j, v_k^j определяются в ходе решения системы разностных уравнений (18)–(20) и (21)–(23) абсолютно устойчивым методом Томаса. Численные расчеты показывают, что решения этих систем разностных уравнений, а также значения f^j , почти прямо пропорциональны Δt , т.е. при увеличении Δt одновременно увеличиваются и значения переменных w_k^j, v_k^j, f^j . Несложный анализ показывает, что при использовании возмущенных входных данных погрешность при определении s^j будет зависеть от величины $1/v_k^j$. Следовательно, увеличение Δt приводит к уменьшению погрешности в решении.

Результаты численного эксперимента свидетельствуют, что использование метода саморегуляризации может уменьшить влияние погрешности входных данных на точность восстановления значений функции $s(t)$. При уровне погрешности $\delta = 0.02$ максимальная относительная погрешность восстановления значений искомой функции $s(t)$ не превышает 3.5%, а при $\delta = 0.05$ не превышает 7.2% (таблица).

Анализ результатов численных расчетов показывает, что предложенный вычислительный алгоритм можно применять при исследовании процессов нагрева материалов подвижным точечным источником тепла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена обратная задача, связанная с определением траектории подвижного точечного источника, при которой в заданной точке стержня устанавливается требуемый температурный режим. Для численного решения обратной задачи предлагается численный метод, основанный на аппроксимации дельта-функции, дискретизации задачи по времени и по пространству и использовании специального представления для разделения искоемых переменных. Предложенный метод позволяет в каждом временном слое последовательно определить положение подвижного точечного источника и распределение температуры по длине стержня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ready J.F.* Industrial Applications of Lasers. Elsevier Science, 1997. P. 599.
2. *Бутковский А.Г., Пустыльников Л.М.* Теория подвижного управления системами с распределенными параметрами. М.: Наука, 1980. 384 с.
3. *Кубышкин В.А., Финягина В.И.* Подвижное управление в системах с распределенными параметрами. М.: СИНТЕГ, 2005. 232 с.
4. *Кубышкин В.А.* Подвижное управление колебаниями в системах с распределенными параметрами //

- Автоматика и телемеханика. 2011. Т. 72. № 10. С. 117.
5. *Теймуров Р.А.* Об одной задаче оптимального управления подвижными источниками // Автоматика и телемеханика. 2013. Т. 74. № 7. С. 29.
 6. *Бардыбахин А.И.* Оптимальный локальный нагрев полубесконечного стержня подвижным точечным источником тепла // Автоматика и телемеханика. 1997. Т. 58. № 6. С. 27.
 7. *Alifanov O.M.* Inverse Heat Transfer Problems. N.Y.: Springer, 1994.
 8. *Samarskii A.A., Vabishchevich P.N.* Numerical Methods for Solving Inverse Problems of Mathematical Physics. Berlin: Walter de Gruyter, 2007. P. 438.
 9. *Alifanov O.M., Artyukhin E., Romyantsev A.* Extreme Methods for Solving Ill-Posed Problems with Applications to Inverse Heat Transfer Problems. N.Y.: Begell House, 1995.
 10. *Beck J.V., Blackwell B., Clair C.R.* Inverse Heat Conduction: Ill-Posed Problems. N.Y.: Wiley Interscience, 1985.
 11. *Zahedi S., Tornberg A.-K.* Delta Function Approximations in Level Set Methods by Distance Function Extension // J. Computat. Phys. 2010. V. 229. Iss. 6. P. 2199.
 12. *Woodbury K.A., Beck J.V.* Estimation Metrics and Optimal Regularization in a Tikhonov Digital Filter for the Inverse Heat Conduction Problem // Int. J. Heat Mass Transfer. 2013. V. 62(1). P. 31.
 13. *Alifanov O.M., Artyukhin E.A., Gejadze I.Yu.* Iterative Regularized Solution of an Inverse Heat Conduction Problem // Doklady Mathematics (Proc. of the Russian Academy of Science). 1999. V. 59. № 1. P. 145.
 14. *Vabishchevich P.N., Vasil'ev V.I.* Computational Algorithms for Solving the Coefficient Inverse Problem for Parabolic Equations // Inverse Probl. Sci. Eng. 2016. № 1. P. 42.
 15. *Gamzaev Kh.M.* Numerical Solution of Combined Inverse Problem for Generalized Burgers Equation // J. Math. Sci. 2017. V. 221. № 6. P. 833.

ПРОБЛЕМЫ ГЛОБАЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ АТМОСФЕРЫ

© 2021 г. Б. М. Смирнов*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

**E-mail: bmsmirnov@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.09.2019 г.

После доработки 26.12.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Проанализированы изменения атмосферы Земли, влияющие на ее энергетику. Представлены результаты программ NASA по мониторингу углекислого газа в атмосфере и эволюции глобальной температуры, а также данные по измерениям эволюции локальной температуры в прошлом. На основе современной информации проанализированы глобальные энергетические процессы: естественные и в результате деятельности человека. Рассмотрены каналы установления равновесия между изменением массы атмосферного углекислого газа и изменением глобальной температуры, которые включают ослабление суммарной скорости фотосинтеза в результате уничтожения лесов, выбросы углекислого газа в атмосферу при сжигании горючих полезных ископаемых и парниковый эффект. На основе современной информации показано, что ни один из этих каналов не объясняет наблюдаемое накопление углекислого газа в атмосфере. Продемонстрирована несостоятельность климатических моделей изменения глобальной температуры в результате роста концентрации углекислого газа, которые поставлены в основу парижских соглашений по климату. Использование этих моделей основано на предположении, что спектры молекул углекислого газа и воды не пересекаются, и противоречит как данным, вытекающим из измерений по программам NASA, так и расчетам на основе спектроскопических параметров молекул из банка современных данных HITRAN. Представлена концепция Паулинга, согласно которой термодинамическое равновесие устанавливается между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом на поверхности Земли. На основе этой концепции показан разный характер равновесия в прошлом и теперь. Так, в прошлом наиболее медленным процессом окисления связанного углерода на поверхности Земли было испарение растворенных в океане молекул углекислого газа, тогда как в настоящее время лимитирующим процессом является окисление находящихся в океанах карбонатов.

DOI: 10.31857/S0040364421030121

ВВЕДЕНИЕ

Проблема атмосферного углекислого газа заключается в выяснении причины его накопления в атмосфере. Действительно, непрерывный мониторинг атмосферного углекислого газа, проводимый в расположенной на Гавайях обсерватории Мауна Лоа, которая входит в структуру NASA, показывает, что со времени основания этой обсерватории в 1959 г. концентрация молекул углекислого газа в атмосфере монотонно увеличивается (если не учитывать сезонных осцилляций). За время наблюдений эта величина выросла с 316 ppm в 1959 г. до 411 ppm в 2019 г. [1]. В качестве единицы измерения концентрации молекул используются 1 ppm, равный одной молекуле на миллион молекул воздуха, или 1 ГтС, что означает массу углерода в атмосфере, равную гигатонне, или 10^{15} г. При этом 1 ppm = 2.1 ГтС, так что современная атмосфера содержит примерно 880 ГтС.

Углекислый газ находится в равновесии с поверхностью Земли, которая усваивает углекислый газ, переводя его в твердые формы углерода в результате фотосинтеза. При разложении образу-

ющихся в результате этого соединений углерода в растениях и питательной среде этот углерод возвращается в атмосферу в виде углекислого газа. Современное значение скорости фотосинтеза на Земле находится в интервале между 150 и 175 ГтС/год [2]. Поэтому среднее время нахождения молекулы углекислого газа в атмосфере составляет 5–6 лет. За это время углекислый газ перемешивается с атмосферным воздухом, так что концентрация углекислого газа в атмосфере не зависит от места наблюдения, если оно находится вдали от источников и поглотителей углекислого газа.

Концентрация углекислого газа в атмосфере в настоящее время монотонно увеличивается с начала индустриального периода, причем в 1750 г. она составляла (277 ± 3) ppm, а в 1870 г. (288 ± 3) ppm [3]. Можно считать, что в начале индустриального периода концентрация углекислого газа составляла примерно 280 ppm и с тех пор росла с ускорением, увеличившись к настоящему времени почти в полтора раза. Если наблюдающаяся в последние сорок лет скорость роста сохранится, то

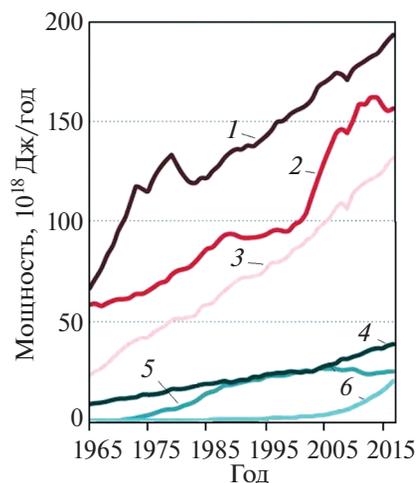


Рис. 1. Типы современной энергетики и их мощность [4, 5]: 1 – нефть, 2 – уголь, 3 – газ, 4 – ГЭС, 5 – АЭС, 6 – солнечная и ветровая энергетика.

время удвоения концентрации углекислого газа в атмосфере составит 120 лет.

Казалось бы, имеются два механизма для роста концентрации углекислого газа. Во-первых, в результате добычи и использования горючих ископаемых углерод из недр Земли включается в равновесие между углекислым газом атмосферы и связанным углеродом на поверхности Земли. Тем самым увеличивается полная масса углерода, участвующая в равновесии, а вместе с ней увеличивается и масса углекислого газа в атмосфере. Во-вторых, вырубка и горение лесов приводит к уменьшению скорости фотосинтеза и, соответственно, к увеличению массы углекислого газа в атмосфере.

Изменения концентрации углекислого газа в атмосфере и глобальной температуры связаны между собой в силу равновесия между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом в соединениях, находящихся на поверхности суши и океана. Цель работы – проанализировать эту связь.

ГЛОБАЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ПЛАНЕТЫ

Мощности различных типов современной энергетики представлены на рис. 1 [4, 5]. Основной вклад в современную энергетику (более 80%) дают горючие ископаемые. Их большая часть используется в энергетических установках, где в конечном итоге это топливо превращается в углекислый газ, который переходит в атмосферу и частично сразу же поглощается поверхностью Земли. Поскольку флуктуации скорости этих процессов большие и могут исказить представление о соотношении скоростей конкурирующих процессов, далее приводятся их значения, осредненные за декаду – с 2008 по 2017 гг. [4, 5].

Итак, в соответствии с [4, 5] поток углерода в результате сжигания ископаемого топлива составляет 9.4 ГтС/год, а в результате аграрной деятельности человека в оборот попадает 1.5 ГтС/год. Далее 4.7 ГтС/год поглощается океаном, 2.4 ГтС/год усваивается сушей, а 3.8 ГтС/год остается в атмосфере. Затем этот углерод перераспределяется между данными каналами, однако это происходит за времена, превышающие характерное время фотосинтеза $t_{\phi} = 5$ лет. Отметим отсутствие баланса между приведенными потоками, поскольку он устанавливается также за счет естественных потоков для рассмотренных каналов.

Полная мощность, расходуемая человеком в настоящее время, не превышает 2×10^{13} Вт, если сюда включить органическую массу, получаемую в результате аграрной деятельности человека (рис. 1). Эта величина на четыре порядка меньше полной мощности солнечного излучения, попадающего в атмосферу Земли. Отсюда можно сделать вывод, что в глобальном плане энергетическая деятельность человека не проявляется в окружающей природе.

Локальная энергетика тем не менее может быть заметной. Для оценки можно отнести расходуемую мощность к числу людей, что дает несколько менее 3 кВт на человека. Если считать, что эта мощность расходуется там, где человек обитает, получается в городах и мегаполисах удельная мощность локального энерговыделения на два порядка величины меньше, чем дает солнечная энергия или тепловое излучение поверхности Земли. Если добавить эту мощность к мощности теплового излучения Земли, то получается, что за счет энергетики, связанной с человеком, локальная температура Земли в области обитания человека возрастет на несколько градусов по сравнению с их окружением. Действительно, такое наблюдается для больших городов и мегаполисов. По мере роста мегаполисов это может превратиться в проблему.

На рис. 2 приводится эволюция скорости выброса углекислого газа в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива [4, 5]. Поскольку флуктуации в изменениях этой величины заметные, следует использовать только среднее значение для наращивания скорости этого процесса. Пусть [6] удвоение скорости рассматриваемого процесса составляет 40 лет. На основе этого определяется полная масса углерода M , взятая из недр Земли и включенная в углерод, находящийся на поверхности Земли и в атмосфере, между которыми поддерживается равновесие:

$$M = \frac{9.4 \times 40}{\ln 2} = 540,$$

где масса углерода, введенного в атмосферу и на поверхность Земли, выражена в ГтС.

Очевидно, часть этой массы углерода переходит в атмосферу в результате равновесия между атмосферой и поверхностью Земли. Эта часть

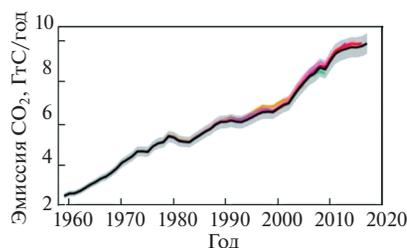


Рис. 2. Суммарная эмиссия углекислого газа в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива [4, 5].

приводит к увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере, которая с 1959 по 2019 гг. изменилась на 220 ГтС. Тем самым на поверхность Земли приходится 320 ГтС. Казалось бы, отсюда можно получить характерное время перехода углерода с поверхности Земли в атмосферу из равновесия между ними, которое составляет 7–8 лет, если время усвоения атмосферного углекислого газа в результате фотосинтеза составляет $t_{\text{ф}} = 5$ лет. Однако полученный результат противоречив. Во-первых, вызывает сомнение столь малое время нахождения связанного углерода на поверхности Земли. Но основное возражение связано с разными временами нарастания концентрации углекислого газа в атмосфере и выброса углерода из недр планеты в систему атмосфера–поверхность Земли. Время удвоения массы углерода в атмосфере Земли в составе углекислого газа составляет сегодня примерно 120 лет, а время удвоения массы углерода, инжектируемой в атмосферу в результате сжигания горючих ископаемых, равно примерно 40 лет. Это означает, что за время удвоения инжектируемой массы углерода время жизни связанного углерода на поверхности Земли существенно уменьшится.

Этот факт можно было бы связать с уменьшением площади лесов на поверхности Земли и, соответственно, с уменьшением скорости фотосинтеза, в результате которого атмосферный углерод переводится в связанные формы на поверхности Земли. Действительно, горение лесов и их вырубка в течение последних десятилетий происходит в больших масштабах [6, 7].

Изменение площади лесов относительно невелико (рис. 3) [8]. При этом основной вклад в процесс фотосинтеза на поверхности Земли, который составляет несколько процентов [9, 10], вносят тропические леса. Тем не менее, согласно рис. 3, это изменение невелико. Действительно, во-первых, наиболее эффективный фотосинтез, который носит сезонный характер, имеет место на определенной стадии развития леса. Во-вторых, наряду со странами с бесхозяйственным отношением к лесу, где они горят каждый год, имеются другие страны, где производится реновация леса и лесопосадки. Рис. 3 отражает среднее положение, где

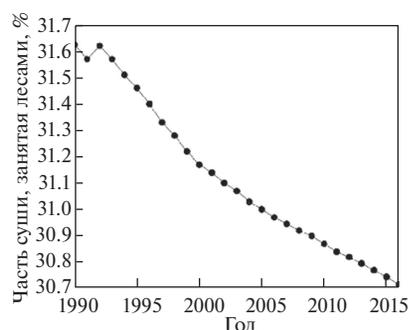


Рис. 3. Данные всемирного банка о доле суши, занятой лесами [8].

за 26 лет площадь лесов уменьшилась на 3%, т.е. характерное время, за которое площадь лесов уменьшается вдвое, составляет сотни лет. Поэтому последующим изменением вклада лесов в изменение массы углекислого газа в атмосфере можно пренебречь.

ГЛОБАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА В НАСТОЯЩЕМ И ПРОШЛОМ

Изменение массы атмосферного газа можно связать с изменением глобальной температуры, т.е. температуры поверхности Земли, осредненной по географическим координатам, времени суток и сезону. Глобальная температура характеризует состояние Земли как планеты в целом, так что изменение глобальной температуры с годами свидетельствует об эволюции теплового состояния планеты. Наиболее подходящий метод определения эволюции глобальной температуры основан на сравнении разности температур для данной точки на поверхности Земли, но в одинаковое время суток и время сезона с последующим осреднением по географической координате и времени [11], а не сравнением средних глобальных температур. Это позволяет уменьшить флуктуации в изменении глобальной температуры на порядок величины.

Рис. 4 показывает изменение глобальной температуры за последние 150 лет. Из этих и других данных следует, что первые сто лет этого временного интервала характеризовались небольшим изменением глобальной температуры, тогда как последние сорок лет наблюдается резкое изменение этого параметра примерно на 0.6 К. В процессе эволюции глобальной температуры наблюдаются ее флуктуации, составляющие 0.1–0.2 К. В дополнение к этому табл. 1 содержит рассматриваемые изменения средней температуры в последние годы для суши и океанов, а также для северного и южного полушарий [13, 14]. Отсюда следует существенно неоднородное изменение глобальной температуры, которое резко зависит от локальных условий. Поэтому все выводы о ха-

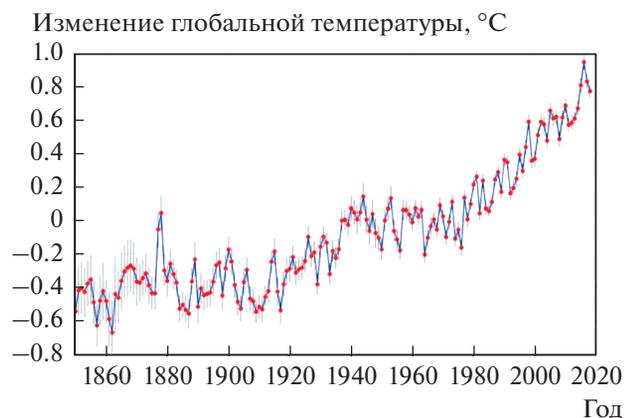


Рис. 4. Изменение глобальной температуры Земли, где в качестве нуля берется средняя температура за 1951–1980 гг. [12].

рактуре эволюции глобальной температуры носят скорее качественный характер.

Эволюция глобальной температуры коррелирует с изменением концентрации углекислого газа в атмосфере, что в первую очередь следует из корреляции эволюций этих параметров в прошлом. В частности, на рис. 5 представлены эволюции локальной температуры Антарктиды и концентрации углекислого газа в этой области на основании данных, полученных из анализа пузырьков воздуха, находящихся в отложениях льда, которые извлечены в районе метеостанции “Восток” [15]. В этом случае полученная концентрация углекислого газа соответствует его концентрации в пузырьках, а температура определяется на основе заселенности изотопа кислорода ^{18}O .

Наряду с корреляцией между изменениями температуры и концентрации атмосферного углекислого газа, рис. 5 показывает, что в прошлом в конце ледникового периода наблюдались резкие изменения температуры, подобные наблюдаемому для глобальной температуры в последние десятилетия. Однако в прошлом скачок температуры был на порядок выше, чем в настоящее время. С другой стороны, концентрации молекул атмо-

сферного углекислого газа в прошлом (рис. 5) были в полтора–два раза ниже, чем в настоящее время. Этот факт можно связать с хозяйственной деятельностью человека.

При этом годовые изменения концентрации молекул атмосферного углекислого газа испытывают большие флуктуации, как это следует из рис. 6 [1, 16], где приводятся результаты измерений в структуре NASA. На основе выполненных измерений в рамках программы NASA можно также определить изменение глобальной температуры при удвоении концентрации молекул атмосферного углекислого газа, которое составляет [17]

$$\Delta T = 2.5 \pm 0.4 \text{ К.} \quad (1)$$

Данное выражение продолжает результаты измерений для эволюции глобальной температуры и концентрации атмосферного углекислого газа в последние десятилетия и поэтому использует предположение, что наряду с удвоением массы атмосферного углекислого газа происходит пропорциональное увеличение содержания других компонент.

Одним из каналов, обеспечивающих рост глобальной температуры в результате изменения состава атмосферы, является парниковый эффект. Действительно, рост концентрации парниковых компонент атмосферы вызывает увеличение потока инфракрасного излучения из атмосферы на поверхность Земли и тем самым увеличение глобальной температуры. Целью последующего анализа является выяснить, какой вклад в это изменение вносит рост концентрации углекислого газа.

ПАРНИКОВЫЙ ЭФФЕКТ В ИЗМЕНЕНИИ ГЛОБАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рост концентрации углекислого газа в атмосфере вызывает увеличение потока инфракрасного излучения на поверхность Земли, что в свою очередь ведет к росту глобальной температуры. На рис. 7 приведен характер приращения потоков излучения на поверхность Земли при удвоении концентрации углекислого газа по мере увеличения частоты излучения [18, 19] за счет молекул углекислого газа и изменение суммарного потока излучения при использовании модели стандарт-

Таблица 1. Изменение глобальной температуры Земли, где в качестве нуля берется средняя температура за 20-й век [13, 14]

	Земля	Северное полушарие	Южное полушарие
Май 2018 г.			
Суша	1.21	1.27	1.06
Океаны	0.60	0.69	0.54
Суша + океаны	0.77	0.91	0.62
Май 2019 г.			
Суша	1.16	1.25	1.13
Океаны	0.73	0.81	0.69
Суша + океаны	0.85	0.93	0.77

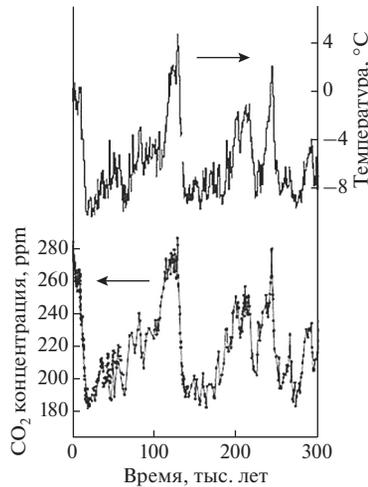


Рис. 5. Эволюция локальной температуры в районе станции “Восток” (Антарктида) и концентрация углекислого газа в этом районе [15].

ной атмосферы. На основании этих данных можно проследить характер увеличения потока излучения на Землю в результате изменения концентрации парникового газа. Основная полоса эмиссии углекислого газа включает три колебательных перехода с изменением на единицу деформационного колебательного состояния. Эта полоса простирается примерно от 580 до 750 см^{-1} .

Изменение потока излучения определяется областью спектра вблизи границы полосы, где оптическая толщина атмосферы порядка единицы. Действительно, для основной части полосы поглощения, где оптическая толщина много больше единицы, температура излучения соответствует температуре области атмосферы вблизи поверхности, откуда излучение способно дойти до поверхности Земли, не поглотившись по дороге. Увеличение потока излучения, создаваемого молекулами углекислого газа, на каждой границе полосы поглощения изменяется примерно на 3 $\text{Вт}/\text{м}^2$ (рис. 7). Однако на красной границе полосы поглощения это увеличение для полного потока излучения в заметной степени компенсируется за счет уменьшения потока излучения, создаваемого молекулами воды, так что изменение суммарного потока излучения за счет этой части спектра составляет примерно 0.1 $\text{Вт}/\text{м}^2$. В области голубой границы полосы поглощения молекул углекислого газа создаваемый ими поток излучения в меньшей степени компенсируется уменьшением благодаря молекулам воды и микрокаплям воды, образующим облака. Поэтому изменение суммарного потока за счет этой границы полосы поглощения существенно больше и составляет примерно 0.8 $\text{Вт}/\text{м}^2$.

Отметим заметный вклад в изменение потока излучения области спектра вблизи лазерных ли-

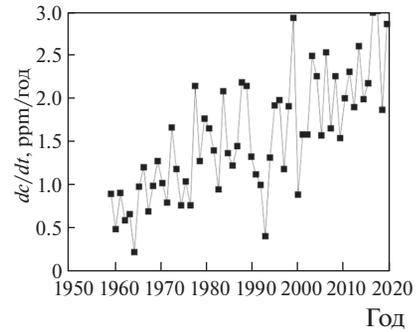


Рис. 6. Годовые изменения концентрации углекислого газа в атмосфере Земли согласно мониторингу, выполняемому в обсерватории Mauna Loa [1, 16].

ний 9.4 $\mu\text{м}$ и 10.6 $\mu\text{м}$, который составляет примерно четверть от суммарного изменения потока. Оптическая толщина атмосферы благодаря молекулам углекислого газа в этой области спектра меньше единицы при существующих температурах, и эта область спектра дает малый вклад как в поток излучения, создаваемый молекулами углекислого газа, так и в изменение этого потока при изменении концентрации этих молекул. Однако в этой области спектра отсутствует поглощение молекулами воды.

Более детальное понимание роли парникового эффекта в тепловом балансе Земли следует из данных табл. 2 [20], где приведены парциальные изменения потоков излучения из атмосферы на поверхность Земли, создаваемых молекулами углекислого газа $\Delta J(\text{CO}_2)$, молекулами воды $\Delta J(\text{H}_2\text{O})$, микрокаплями воды ΔJ_{cl} , которые составляют облака, а также суммарное изменение потока излучения атмосферы на поверхность Земли ΔJ_i при удвоении концентрации молекул углекислого газа в атмосфере. Эти величины для интервала частот между ω_1 и ω_2 вводятся как

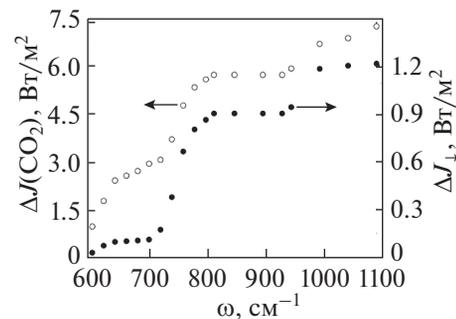


Рис. 7. Изменения потока излучения, создаваемого молекулами углекислого газа $\Delta J(\text{CO}_2)$, и изменение суммарного потока инфракрасного излучения ΔJ_i в результате удвоения концентрации углекислого газа в атмосфере по мере увеличения частоты излучения [18, 19] для модели стандартной атмосферы.

Таблица 2. Изменения парциальных потоков излучения атмосферы на поверхность Земли за счет разных парниковых компонент атмосферы

Область частот, см ⁻¹	$\Delta J(\text{CO}_2)$, Вт/м ²	$\Delta J(\text{H}_2\text{O})$, Вт/м ²	ΔJ_{cl} , Вт/м ²	ΔJ_t , Вт/м ²
580–660	2.55	-2.38	-0.07	0.10
660–740	1.15	-0.46	-0.42	0.27
740–800	1.88	-0.14	-1.25	0.49
800–1000	1.11	-0.04	-0.77	0.30
1000–1100	0.55	0	-0.39	0.16
Сумма	7.24	-3.02	-2.90	1.32

Таблица 3. Изменения парциальных потоков излучения атмосферы на поверхность Земли, рассчитанные по разным моделям

Модель	ΔJ , Вт/м ²
1 [20]	1.3 ± 0.1
2 [21]	1.3 ± 0.3
3 [18, 22]	1.4 ± 0.3
4 [19]	1.3 ± 0.1

$$\Delta J = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \Delta J_{\omega} d\omega, \quad (2)$$

где ΔJ_{ω} – изменение потока излучения за счет данной парниковой компоненты, приходящееся на единицу частот. Кроме того, имеет место следующее соотношение:

$$\Delta J_t = \Delta J(\text{CO}_2) + \Delta J(\text{H}_2\text{O}) + \Delta J_{\text{cl}}.$$

Рассмотрим чувствительность изменения суммарного потока излучения на поверхность Земли в результате удвоения концентрации углекислого газа к используемой модели при расчете этой величины. Такой анализ представлен в табл. 3, где даются значения изменения потока, рассчитанные на основе разных моделей. При этом во всех используемых моделях суммарный коэффициент поглощения является суммой коэффициентов поглощения для трех парниковых компонент, а также для современного содержания парниковых компонент в атмосфере берется за основу энергетический баланс Земли и ее атмосферы, согласно которому полный поток излучения на поверхность Земли составляет $J = 327 \text{ Вт/м}^2$.

При этом модель [20] предполагает, что коэффициент поглощения за счет молекул и микрокапель воды усреднен по спектру, а коэффициент поглощения молекул углекислого газа усреднен по осцилляциям для переходов между соседними вращательными состояниями, тогда как в модели [21] нет такого усреднения. В этих случаях справедлива модель полосы поглощения, согласно которой для частот внутри этой полосы поглощение определяется молекулами углекислого газа, а вне ее молекулы углекислого газа не дают вклада

в излучение атмосферы. Эта полоса поглощения находится в области частот 580–750 см⁻¹, тогда как лазерная область частот дает вклад примерно 30% в изменение потока излучения атмосферы. Чтобы учесть этот факт, значения, полученные на основе моделей 1 и 2, увеличены на 30%.

В модели 3 [18, 22] спектр молекул воды, как и молекул углекислого газа, учитывается и берется из банка спектроскопических данных HITRAN, тогда как используется однородное распределение микрокапель воды по высотам. В модели 4 [19] предполагается, что облака, содержащие микрокапли воды, образуют плотный слой, начиная с некоторой высоты. Эта высота определяется из условия, что полный поток излучения на поверхность Земли при современном содержании парниковых компонент в атмосфере составляет $J = 327 \text{ Вт/м}^2$.

Рассмотренные модели (табл. 3) приводят к близким значениям изменения суммарного потока излучения на поверхность Земли в результате удвоения концентрации углекислого газа, несмотря на существенно разные модельные предположения. Это изменение может быть переведено в изменение глобальной температуры, которая носит название равновесной чувствительности климата и составляет [21]

$$EA = 0.6 \pm 0.3 \text{ К}. \quad (3)$$

Большая ошибка в переходе к глобальной температуре связана с неопределенностью самого переводного фактора между изменением потока излучения и глобальной температурой, который носит название чувствительности климата [23]. Эта величина зависит от ряда факторов и чувствительна к их изменениям.

Выясним, к какому изменению глобальной температуры привело изменение концентрации углекислого газа с конца 19-го века, когда оно было равно 288 ppm [3] до значения 411 ppm в 2019 г. [1]. Это ведет к изменению глобальной температуры

$$\Delta T = 0.30 \pm 0.15 \text{ К}. \quad (4)$$

Реальное изменение глобальной температуры за это время составляет

$$\Delta T = 0.8 \pm 0.1 \text{ К}. \quad (5)$$

Согласно климатологическим компьютерным программам, статистическое усреднение равновесной чувствительности климата соответствует [24]

$$EA = 3.0 \pm 1.5 \text{ К}. \quad (6)$$

Это ведет к следующему изменению глобальной температуры с конца 19-го века до настоящего времени в результате роста концентрации молекул углекислого газа в атмосфере

$$\Delta T = 1.5 \pm 0.8 \text{ К}. \quad (7)$$

Данное значение находится в некотором противоречии с величиной (4), характеризующей реальное изменение глобальной температуры, тем более что имеются другие факторы, ответственные за изменение глобальной температуры. Тем

не менее проанализируем причину, приводящую к столь сильному расхождению значений равновесной чувствительности климата, т.е. различия между (3) и (6).

Если рассматривать противоречие между данными (3) и (6) с позиций табл. 2, возникает подозрение, что в компьютерных климатологических программах вместо изменения полного потока излучения ΔJ используется изменение потока за счет излучения молекул углекислого газа $\Delta J(\text{CO}_2)$. Другими словами, климатологические расчеты основаны на сложных компьютерных программах, в основе которых находится концепция Аррениуса из его работы [25] конца 19-го века. На той стадии понимания процессов эмиссии атмосферы Аррениус отождествлял изменение потока излучения из атмосферы за счет изменения концентрации молекул углекислого газа с изменением потока излучения из атмосферы, создаваемого молекулами углекислого газа. Это означает, что спектры поглощения для молекул углекислого газа и воды разделены, что было правильно для рассмотренных Аррениусом резонансных переходов, отличных от переходов, ответственных за тепловое излучение атмосферы.

Более внимательный анализ данной проблемы был выполнен в 1956 г. в серии работ (в частности, [26]) на основе существовавшей тогда информации о спектроскопии молекул углекислого газа и воды. В [25] сделан вывод, что взаимодействие спектров молекул воды и углекислого газа приводит к уменьшению изменения потока теплового излучения атмосферы на 20%. Далее это было включено в современные климатологические программы. На самом деле поток теплового излучения из атмосферы в результате данного эффекта уменьшается в 5–6 раз, что в корне меняет практическое значение данного эффекта.

ХАРАКТЕР РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Проведенный выше анализ показывает в соответствии с формулами (1) и (2), что парниковый эффект за счет увеличения массы атмосферного углекислого газа не может быть ответственным за наблюдаемое нагревание планеты, но влияет на него. Наблюдаемый рост концентрации углекислого газа в атмосфере в 20-м веке трудно связать с уменьшением скорости глобального фотосинтеза или сжиганием горючих ископаемых, хотя это и представляется наиболее подходящим объяснением накопления углекислого газа в атмосфере. В связи с этим проанализируем изменение концентрации углекислого газа в атмосфере, привлекая к его объяснению другие факты.

Концентрация углекислого газа в атмосфере устанавливается в результате процессов, уравнивающих содержание углерода на поверхности Земли и в атмосфере. Именно в результате

процессов фотосинтеза углекислый газ превращается в твердый углерод, входящий в состав органических соединений на поверхности Земли, а в результате процессов окисления твердый углерод переходит в атмосферу в составе углекислого газа. На рис. 8 приведены скорости соответствующих процессов, относящихся к концу 20-го века. Как видно, вклад деятельности человека в поток углекислого газа в атмосферу составлял примерно 5%. Хотя ревизия скорости фотосинтеза [2] ведет к уменьшению этой величины, а выбросы углекислого газа в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека увеличились, вывод о малом вкладе человека в потоки углерода сохраняется.

Для того чтобы понять, как формируются выбросы углекислого газа в атмосферу, представим на рис. 9 величины этих потоков. Суммарный поток углекислого газа в атмосферу, приведенный на рис. 9 (кривая 1), складывается из потоков за счет промышленной и сельскохозяйственной деятельности человека, причем промышленная (2 на рис. 9) в основном определяется сжиганием горючих ископаемых. Далее этот углекислый газ превращается в твердый углерод в результате фотосинтеза или же остается в атмосфере в виде углекислого газа. Скорость накопления углекислого газа в атмосфере представлена на рис. 9 кривой 3. Как видно, в атмосфере остается более 40% выбросов углекислого газа.

Вклад сельскохозяйственной деятельности человека в выбросы углекислого газа в атмосферу уменьшался со временем. Так, согласно [4, 5], выбросы углекислого газа в атмосферу за период с 1750 г. по 2017 г. за счет индустриальной (сжигание горючих ископаемых), сельскохозяйственной деятельности и суммарные выбросы составили соответственно 430 ± 20 , 235 ± 95 и 680 ± 95 ГтС/год. За период с 1959 г. по 2017 г. эти величины соответствовали 350 ± 20 , 80 ± 40 и 430 ± 45 ГтС/год. Как видно, роль сельского хозяйства в рассматриваемых процессах заметно падает по мере развития цивилизации. Для сравнения отметим также, что современное содержание углерода в атмосфере в виде углекислого газа составляет около 900 ГтС/год. Тем самым, хотя и наблюдается заметное изменение содержания углекислого газа в атмосфере за индустриальный период, оно не столь велико.

ЭВОЛЮЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Чтобы понять характер влияния человека на накопление углекислого газа в атмосфере, построим простую математическую схему, связывающую концентрацию атмосферного углекислого газа и глобальную температуру. Обозначим A массу углерода в атмосферном углекислом газе. Объединим океан и сушу, введя массу углерода m , который находится на поверхности Земли и участ-

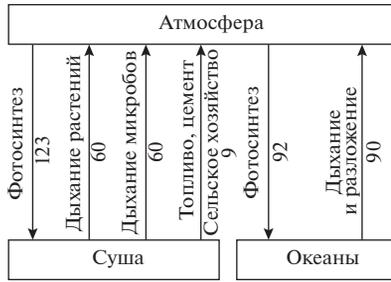


Рис. 8. Баланс углерода в результате химического равновесия между атмосферой и поверхностью Земли [27]; числа – потоки между атмосферой Земли и ее поверхностью в ГтС/год.

ует в обмене углеродом между поверхностью Земли и атмосферой. Можно считать $m \gg A$, поскольку на поверхности Земли находится большое количество связанного углерода. В частности, масса углерода, растворенного в океане и находящегося там в виде соединений углерода, составляет примерно 380000 ГтС.

Вводя скорость окисления углерода j , находящегося в связанном состоянии на поверхности Земли, где скорость окисления нормирована на концентрацию углерода, получим уравнения баланса для концентрации молекул атмосферного углекислого газа c

$$\frac{dc}{dt} = j - \frac{c}{t_{\phi}}.$$

Отсюда для концентрации молекул углекислого газа, находящегося в равновесии со связанным углеродом на поверхности Земли, следует равенство

$$c = jt_{\phi}.$$

Это соотношение справедливо, если масштаб рассматриваемых времен значительно превышает характерное время нахождения молекулы углекислого газа в атмосфере t_{ϕ} . По сути дела, это соотношение описывает равновесие между углеродом, входящим в состав углекислого газа атмосферы, и связанным углеродом в составе органических соединений на поверхности Земли. Оно может быть представлено в виде

$$\frac{A}{t_{\phi}} = \frac{m}{t_{\text{ок}}},$$

где $t_{\text{ок}}$ – время окисления связанного углерода на поверхности Земли.

Пусть между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом, находящимся на поверхности Земли в виде соединений углерода, установлено равновесие. При этом поток углекислого газа в атмосферу создается в результате медленного окисления этих соединений. Очевидно, этот процесс имеет тепловую природу. Тогда можно воспользоваться концепцией Паулинга [28, 29],

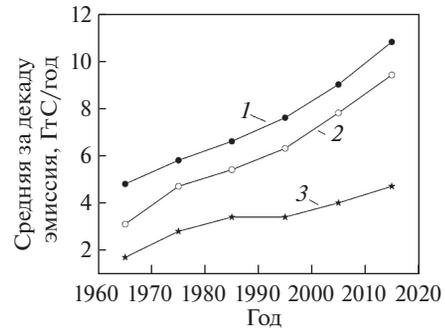


Рис. 9. Глобальная, средняя за десятилетие эмиссия углекислого газа в атмосферу: 1 – суммарная, 2 – в результате сжигания горючего топлива, 3 – остающаяся в атмосфере [4, 5].

согласно которой между связанным и свободным углекислым газом устанавливается термодинамическое равновесие. Поскольку масса углерода в атмосфере мала, зависимость концентрации углекислого газа от глобальной температуры имеет вид

$$c \sim \exp\left(-\frac{\Delta H}{T}\right), \quad \frac{dc}{dt} = c \frac{\Delta H}{T^2} \frac{dT}{dt},$$

где ΔH – энтальпия процесса перехода атома углерода с поверхности Земли в атмосферу. Отсюда получаем следующую связь между энтальпией перехода и изменениями рассматриваемых величин

$$\Delta H = T^2 \frac{d \ln c}{dT}.$$

Проверим в рамках этой формулы данные рис. 6 для Антарктиды в прошлом, а также современные данные. Согласно данным по Антарктиде, на основании рис. 5 в области сильного потепления, когда температура повысилась на величину $\Delta T = 12$ К, средняя температура равна $T = 271$ К, а концентрация углекислого газа изменилась с 180 на 280 ppm. Это дает для энтальпии окисления твердого углерода $\Delta H = 0.21$ эВ, что грубо соответствует растворению молекул углекислого газа в воде.

Теперь рассмотрим с тех же позиций изменение глобальной температуры, а также эволюцию концентрации атмосферного углекислого газа в современной атмосфере. В данном случае

$$\frac{d \ln c}{dt} = (5.02 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ 1/год},$$

$$\frac{dT}{dt} = 18 \pm 3 \text{ мК/год}.$$

Это дает $\Delta H = 2.0 \pm 0.2$ эВ, что соответствует образованию карбонатов в морской воде. Таким образом, в прошлом и в настоящее время наблюдается разный характер равновесия между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом на поверхности Земли.

Как следует из проведенного сравнения, характер установления равновесия между связанным углеродом на поверхности Земли и углекислым газом атмосферы в настоящее время принципиально отличается от того, что было в прошлом. Для определенности в качестве поверхности Земли, с которой устанавливается равновесие углерода, возьмем океан, и, если судить по величине энтальпии окисления углерода, в прошлое время связанный углерод представлял собой растворенный в океане углекислый газ, тогда как в настоящее время связанный углерод входит в состав растворенных в океане карбонатов. Если принять эту точку зрения, можно считать, что в настоящее время в океане растворено достаточное количество катализатора в виде радикалов, которые переводят растворенный углекислый газ в карбонаты. Тем самым разницу между прошлым и настоящим составляет относительно высокая плотность радикалов в природе, которая является результатом деятельности человека.

Можно ожидать, что заметное повышение концентрации химически активных соединений, которое изменило характер химических процессов, ответственных за состояние атмосферы, произошло в конце 20-го века. Действительно, согласно данным рис. 4, высокая скорость изменения глобальной температуры установилась в 1980-е годы. Другой пример такого рода приведен на рис. 10, где изображена эволюция площади нижнего яруса облаков и интенсивности космических лучей [30–33]. Аномалии связаны с той частью космических лучей, которые создаются Солнцем или проходят через него. Космические лучи, которые попадают в атмосферу Земли, вступают в ядерную реакцию в верхней части тропосферы и вызывают ионизацию атмосферы. Образованные под действием космических лучей ионы являются ядрами конденсации в атмосфере.

Как следует из данных рис. 10, влияние изменений интенсивности космических лучей на среднюю облачность проявлялось в 22-м 11-летнем солнечном цикле, тогда как в следующем 23-м солнечном цикле корреляции между этими величинами не наблюдалось. Такой факт можно объяснить появлением в атмосфере достаточной плотности химически активных молекул, которые также становятся ядрами конденсации и конкурируют в 23-м солнечном цикле в этом процессе с атмосферными ионами, образующимися под действием космических лучей.

Из проведенного анализа следует, что глобальные изменения на Земле и в атмосфере происходят за счет химически активных соединений в атмосфере, которые, несмотря на относительно малое их количество в атмосфере, влияют на разные атмосферные процессы, такие как образование смога, процессы конденсации, парниковый эффект и другие. Эти соединения и радикалы образуются в результате хозяйственной и бесхозяй-

ственной деятельности человека. Как показано выше, углекислый газ, образующийся в энергетических процессах при сжигании горючих ископаемых, в основном поглощается растениями и океанами в результате фотосинтеза, а наблюдаемый рост концентрации атмосферного углекислого газа со временем в соответствии с концепцией Паулинга связан с нагреванием Земли, которое в свою очередь определяется более тонкими процессами. Все это требует более детального изучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Согласно представленным выше результатам, имеет место глобальное потепление, а также рост концентрации углекислого газа в атмосфере, которая заметно превышает соответствующие значения в доиндустриальный период. Необходимо понять причины этих изменений, а также степень их опасности. Казалось бы, причину этих изменений можно установить простым способом, исходя из тех изменений, к которым приводит хозяйственная деятельность человека.

Во-первых, бесхозяйственное отношение к лесам в ряде стран сопровождается вырубкой и горением, а сокращение площади лесов уменьшает скорость фотосинтеза на поверхности Земли и тем самым скорость вывода углекислого газа из атмосферы. Однако измерения показывают слишком медленное уменьшение площади лесов со временем, так что рост концентрации углекислого газа в атмосфере не связан с проблемой лесов.

Во-вторых, рост концентрации молекул углекислого газа в атмосфере мог бы быть связан с “углеродной” энергетикой, связанной с добычей горючих ископаемых, которые извлекаются из недр Земли и вовлекаются в процессы, устанавливающие равновесие между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом на поверхности Земли. За последний век в результате сжигания горючих ископаемых в атмосферу Земли выброшено примерно 540 ГтС, т.е. углерода в составе молекул углекислого газа, а содержание углерода в атмосфере в составе указанных молекул увеличилось примерно на 200 ГтС. Поскольку инжектируемый в атмосферу углекислый газ в соответствии с пропорциями углерода в атмосфере и на поверхности Земли далее в основном переходит на поверхность, такой механизм накопления углекислого газа в атмосфере не реализуется. Еще более сильным аргументом против этого механизма является то, что время удвоения массы углекислого газа в атмосфере (примерно 120 лет) заметно превышает время удвоения массы сжигаемых горючих ископаемых в единицу времени (40 лет), что отвергает данный механизм.

В-третьих, за увеличение глобальной температуры мог бы быть ответственным парниковый эффект, если рост массы атмосферного углекислого газа имеет антропогенный характер. Однако

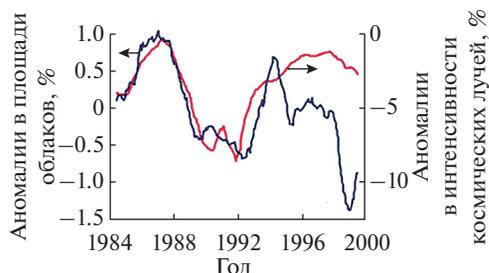


Рис. 10. Корреляция между интенсивностью космических лучей и площадью нижнего яруса облаков [30–33].

современный рост массы атмосферного углекислого газа вызывает повышение глобальной температуры в результате парникового эффекта, который в 4–5 раз меньше наблюдаемого. Тем самым приходится отказаться и от этого механизма как ответственного за наблюдаемое повышение глобальной температуры.

Таким образом, анализ современной информации заставляет отказаться от простых механизмов связи между ростом массы углекислого газа в атмосфере и глобальной температурой. Более вероятно, что равновесие между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом на поверхности Земли изменяется в результате изменения процессов, ответственных за это равновесие. В частности, на основе полученных значений эффективной энтальпии окисления твердого углерода в прошлом и теперь можно считать, что ранее это происходило через растворенный в океане углекислый газ, и именно выход этого углекислого газа в атмосферу лимитировал суммарный процесс окисления углерода. В настоящее время это происходит прямым образом с участием находящихся в океане карбонатов, причем загрязнение океана в результате деятельности человека создает катализаторы, которые становятся определяющими для основного канала окисления.

Теперь рассмотрим опасности, связанные с рассматриваемыми изменениями. Что касается потепления, то, как следует из рис. 5, в прошедшем рост температуры был на порядок величины выше, чем это наблюдается в последние полтора столетия. Данные изменения можно связать с поворотом оси орбиты Земли в результате взаимодействия с окружением, что следует из теории Миланковича [34]. Более того, в недавнем прошлом наблюдалось похожее потепление, а затем похолодание. В связи с этим викинги оккупировали Гренландию в 11-м веке, а в 14-м веке покинули ее из-за похолодания. Как видно, в то время этот материк был свободен ото льдов, хотя теперешнее таяние гренландского ледника беспокоит климатологов.

Произошедшее в последнее время изменение концентрации атмосферного углекислого газа не представляет опасности для человека, поскольку выдыхаемый им воздух содержит 5–8% углекислого газа. Оно может вызывать опасение только в общем плане. В то же время некоторые каналы загрязнения атмосферы и поверхности Земли опасны для человека, особенно фотохимический смог, который наблюдается в промышленных южных городах в течение последнего века. В этом случае в атмосфере Земли под действием солнечного излучения, а также органических веществ, продуктов промышленности и озона образуются канцерогенные вещества, а они влияют на здоровье человека.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что наблюдаемый рост концентрации углекислого газа в атмосфере не объясняется стандартными методами воздействия на атмосферу. Видимо, загрязнение окружающей среды создает новые каналы для установления равновесия между атмосферным углекислым газом и связанным углеродом на поверхности Земли, что и объясняет происходящие изменения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно данным, положенным в основу парижских соглашений и основанным на пренебрежении перекрытием спектров молекул углекислого газа и воды, рост глобальной температуры при наблюдаемом изменении концентрации молекул углекислого газа с конца 19-го века составляет 1.5°C (равенство (7)), а согласно подробным расчетам [19], на основе информации из современного банка спектроскопических данных HITRAN [35, 36] эта величина равна 0.3°C (выражение (4)). Указанные данные относятся к части изменения глобальной температуры за счет молекул углекислого газа, тогда как полное значение этой величины равно 0.8°C (см. (5)) в соответствии с данными нескольких тысяч метеостанций. Отсюда следует ошибочность предположения, заложенного в основу парижских соглашений по климату, как и предсказания на их основе.

В соответствии с данными последних десятилетий примерно 40% выбросов углекислого газа в атмосферу в результате сжигания горючих ископаемых остается в атмосфере. В случае равновесия между атмосферой и поверхностью Земли углерод этого углекислого газа должен перейти в связанное состояние в верхних слоях суши и океана. Рост средней температуры суши примерно вдвое выше, чем для океана. Эти и другие факты, относящиеся к энергетике атмосферы, характеризуют ее эволюцию и требуют дополнительного анализа.

Отметим еще одну особенность рассматриваемых выше проблем. Исследуя научную проблему, ученый стремится к истине, тогда как парижские соглашения по климату инициированы междуна-

родной финансовой группой с целью получения прибыли. Благодаря высокой деловой организации эта группа имеет влияние на основные ин-формационные ресурсы, а также на ряд ведущих климатологов страны, которые могут отыскивать и отвергать публикации, не соответствующие па-рижским соглашениям. Возможность этой фи-нансовой группы можно видеть на примере дав-ления на президента Трампа, который, прокон-сультировавшись с ведущими американскими учеными, вывел США из парижских соглашений. Все это следует учитывать при анализе публикаций, относящихся к атмосферному углекислому газу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Global Monitoring Laboratory. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
2. *Conners D.* Scientists Calculate a New Rate for Global Photosynthesis // *EarthSky*. 2011. <https://earthsky.org/earth/scientists-calculate-a-new-rate-for-global-photosynthesis>
3. *Joos F., Spahni R.* Rates of Change in Natural and Anthropogenic Radiative Forcing over the Past 20,000 Years // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2008. V. 105. P. 1425.
4. *Le Quere C., Andrew R.M., Friedlingstein P. et al.* Global Carbon Budget 2018 // *Earth Syst. Sci. Data*. 2018. V. 10. P. 2141.
5. *Hausfather Z.* Analysis: Fossil-fuel Emissions in 2018 Increasing at Fastest Rate for Seven Years // *Carbon Brief*. 2018. <https://www.carbonbrief.org/analysis-fossil-fuel-emissions-in-2018-increasing-at-fastest-rate-for-seven-years>
6. *Runyan C., D'Odorico P.* Global Deforestation. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 2016. 300 p.
7. *Nunez Ch.* Deforestation // *National Geographic*. 2019. <https://www.nationalgeographic.com/environment/global-warming/deforestation/>
8. Forest Area. The World Bank. <https://data.worldbank.org/indicator/ag.lnd.frst.zs>
9. Эффективность фотосинтеза. Википедия. https://ru.wikipedia.org/wiki/Эффективность_фотосинтеза
10. *Blankenship R.E., Tiede D.M., Barber J. et al.* Comparing Photosynthetic and Photovoltaic Efficiencies and Recognizing the Potential for Improvement // *Science*. 2011. V. 332. P. 805.
11. *Hansen J.E., Johnson D., Lacis A. et al.* Climate Impact of Increasing Atmospheric Carbon Dioxide // *Science*. 1981. V. 213. P. 957.
12. *Rohde R.* Global Temperature Report for 2018. Berkley Earth, 2019. <http://berkeleyearth.org/2018-temperatures/>
13. Global Climate Report – May 2018. National Centers for Environmental Information. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201805>
14. Global Climate Report – May 2019. National Centers for Environmental Information. <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201905>
15. *Lüthi D., Le Floch M., Bereiter B. et al.* High Resolution Carbon Dioxide. Record 650000–800000 Years before Present // *Nature*. 2008. V. 453. P. 379.
16. Mauna Loa Observatory. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Mauna_Loa_Observatory
17. *Смирнов Б.М.* Физика глобальной атмосферы. Долгопрудный: Интеллект, 2017. 250 с.
18. *Смирнов Б.М.* Инфракрасное излучение в энергетике атмосферы // *ТВТ*. 2019. Т. 57. № 4. С. 609.
19. *Smirnov B.M.* Infrared Atmospheric Spectroscopy. Berlin: DeGruyter, 2020. 262 p.
20. *Smirnov B.M.* Microphysics of Atmospheric Phenomena. Switzerland: Springer, 2017. 270 p.
21. *Smirnov B.M.* Collision and Radiative Processes in Emission of Atmospheric Carbon Dioxide // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. 214004.
22. *Krainov V., Smirnov B.M.* Atomic and Molecular Radiative Processes. Switzerland: Springer, 2019. 275 p.
23. Climate Sensitivity. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Climate_sensitivity
24. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K. et al. Cambridge–N.Y.: Cambr. Univ. Press, 2018. 1535 p. https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_all_final.pdf
25. *Arrhenius S.* On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground // *Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1896. V. 41. P. 237.
26. *Plass G.N.* Theory of Climatic Change // *Tellus*. 1956. V. VIII. P. 140.
27. Carbon Cycle. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_cycle
28. *Pauling L.* General Chemistry. San Francisco: Freeman, 1970. 532 p.
29. *Kauffman J.M.* Climate Change Reexamined // *J. Sci. Explor.* 2007. V. 4. P. 723.
30. *Svensmark H., Friis-Christensen E.* Variation of Cosmic Ray Flux and Global Cloud Coverage—a Missing Link in Solar-Climate Relationships // *J. Atm. Terr. Phys.* 1997. V. 59. P. 1225.
31. *Svensmark H.* Experimental Evidence for the Role of Ions in Particle Nucleation under Atmospheric Conditions // *Proc. Roy. Soc.* 2007. V. A463. P. 385.
32. *Svensmark H., Bondo T., Svensmark J.* Cosmic Ray Decreases Affect Atmospheric Aerosols and Clouds // *Geophys. Res. Lett.* 2009. V. 36. P. L151001.
33. *Svensmark H., Englo M.B., Pedersen J.O.P.* Response of Cloud Condensation Nuclei (>50 nm) to Change in Ion-nucleation // *Phys. Lett.* 2013. V. A377. P. 2343.
34. *Milankovich M.* Canon of Insolation and the Ice Age Problem. Belgrade: Agency for Textbooks, 1998. 636 p.
35. HITRAN. <https://hitran.iao.ru/home>
36. HITRAN Online. <https://hitran.org/links/>

УДК 553.924

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕННЫХ РАЗРЯДАХ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

© 2021 г. Н. А. Булычев^{1, 2, *}¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия²Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: nbulyshev@mail.ru

Поступил в редакцию 20.02.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принят к публикации 19.05.2021 г.

Рассмотрены физические методы получения наноразмерных материалов и структур в жидкофазных средах, характеризующиеся воздействием высоких энергий на вещество: синтез наноматериалов в плазме и под действием интенсивных ультразвуковых колебаний выше порога кавитации. Показано, что жидкофазные плазмохимические реакции в определенном смысле похожи на сонохимические реакции, поскольку оба этих вида процессов представляют собой локальную концентрацию высоких энергий в жидких реакционных средах. Проанализированы данные экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей по плазмохимическому и сонохимическому синтезу наноматериалов различного состава и структуры и показано, что приложение источников высокой энергии к химическим процессам способно существенно изменить их ход и дать возможность синтезировать наноразмерные материалы, получение которых в иных условиях невозможно или имеет низкую скорость и малый выход конечного продукта. Показана перспективность продолжения подобных работ в будущем для развития методов синтеза и исследования свойств наноматериалов. Показано, что комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковых колебаний высокой интенсивности выше порога кавитации и импульсных или стационарных электрических полей приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы электрического разряда, до сих пор являющегося малоизученным физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками, и исследование его как метода направленного синтеза наноразмерных материалов представляет собой новую научную задачу.

DOI: 10.31857/S0040364421040074

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

Актуальность разработки и систематизации методов получения наноразмерных материалов

Физические и химические аспекты воздействия ультразвука на материалы

Получение наноразмерных материалов под действием ультразвука

Получение наноматериалов под действием низкотемпературной плазмы

Плазменные разряды в жидкости под действием ультразвука

Роль высокоэнергетических воздействий в формировании свойств наночастиц

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким использованием и исследованиями наноразмерных материалов с самым разным составом и свойствами актуальным явля-

ется развитие методов их направленного синтеза, обеспечивающих требуемые характеристики наночастиц.

Существующие на сегодняшний день методы получения наночастиц можно условно разделить на две группы: химические (или “снизу вверх”, в общем виде подразумевающие “сборку” наночастицы из составляющих ее атомов или молекул) и физические (или “сверху вниз”, заключающиеся в диспергировании материала до нанообъектов). При этом физические методы воздействия на вещество должны обладать достаточной энергией для разрыва межатомных и межмолекулярных связей внутри материала.

Среди физических методов получения наночастиц с высокой локальной концентрацией энергии важное место занимают методы, основанные на использовании интенсивных ультразвуковых колебаний в жидких средах для синтеза и диспергирования наноматериалов. Не менее распространенным является применение электрических разрядов в различных средах: дуга в газовой фазе,

в электролитах и т.д. Обоим этим методам посвящено огромное число экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей. Данные работы нуждаются в обобщении и систематизации по типам и параметрам воздействия, а также по составу и характеристикам получаемых наноматериалов.

Однако в последние 10–15 лет появился ряд экспериментальных работ отечественных и зарубежных авторов, в которых для синтеза наночастиц различного химического состава (металлов и их оксидов, углеродных наночастиц и т.д.) используются одновременно два этих вида физического воздействия на вещество: электрический разряд в жидкой фазе и ультразвуковые колебания высокой интенсивности.

Отличительным признаком и существенным преимуществом данного подхода является то, что одновременное воздействие на зону реакции термически неравновесной плазмы и ультразвуковой кавитации приводит к созданию условий, недостижимых в других случаях и обуславливает протекание реакций при локальной концентрации большого количества энергии и активных частиц. В таком разряде можно впервые осуществить большое количество плазмохимических реакций, характеристики которых, очевидно, будут зависеть от параметров плазменного разряда и ультразвукового поля.

При этом использование ультразвуковой кавитации позволяет также решить задачу предотвращения агломерации синтезированных в разряде частиц и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры, что способствует, например, последующему эффективному взаимодействию таких частиц с органическими соединениями и позволяет создавать гибридные органо-неорганические наноматериалы. Использование при синтезе ультразвуковых колебаний до начала кавитации способствует организации внутри реакционной зоны интенсивных акустических течений, что позволяет немедленно удалять синтезированные частицы из зоны разряда, тем самым предотвращая их спекание и окисление, а также делает возможным подвод в зону разряда новых порций жидкой среды, что гарантирует постоянство состава жидкой фазы в зоне реакции и обеспечивает воспроизводимые условия синтеза.

Вместе с тем, к сожалению, в мировой литературе практически отсутствуют систематические обобщающие исследования, которые помогли бы классифицировать и систематически обосновать наблюдаемые в таких условиях эффекты, которые, очевидно, напрямую зависят от параметров электрического разряда и ультразвукового поля и их взаимного влияния. Существенную по важности задачу представляет собой исследование вли-

яния ультразвуковых колебаний в режиме развитой кавитации и до начала кавитации на условия возбуждения, поддержания и целенаправленного изменения характеристик электрических разрядов в жидких средах с целью синтеза наночастиц с контролируемыми свойствами.

Исходя из этого, систематизация и обобщение результатов работ по получению наночастиц под действием ультразвука и в электрических разрядах являются весьма актуальными, вследствие того что способны дать как классификацию результатов по типам материалов и параметрам воздействий, так и теоретически обоснованную картину явлений, происходящих с веществом в таких условиях.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТКИ И СИСТЕМАТИЗАЦИИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нанонаука и нанотехнологии в последние десятилетия развивались огромными темпами, а недавние достижения в области наноструктурированных материалов открыли новые возможности для различных приложений в электронике, катализе, энергетике, химии материалов и даже биологии.

Отличительным признаком наносостояния вещества является то, что уменьшение размеров частиц твердого вещества ниже определенного порога приводит к значительному изменению их свойств. Материалы нанометрового размера часто проявляют свойства, отличные от их объемных аналогов отчасти потому, что небольшие кластеры имеют электронные структуры с высокой плотностью состояний, но еще не непрерывные полосы. Этот пороговый размер частиц, при котором происходит скачкообразное изменение свойств материала — так называемый размерный эффект — для большинства известных к настоящему времени материалов находится в пределах от 1 до 100 нм.

Наносостояние вещества занимает промежуточное положение между молекулярным и твердотельным состояниями, поскольку на размерах нанометрового порядка формируются свойства твердого тела. Физическая причина того, что значительное скачкообразное изменение свойств наблюдается в нанометровом масштабе и заключается в том, что характерные длины, на которых проявляются основные физические силы и взаимодействия в веществе, находятся в диапазоне как раз от 1 до 100 нм. Необходимо отметить, что разные типы взаимодействий: электрон-электронные, электрон-фононные, фонон-фононные, магнон-магнонные и т.д. — могут распространяться на разные расстояния в одном и том же веществе, поэтому в данном конкретном ве-

шестве они проявляются при разных размерах наночастиц. Очевидно, что одни и те же типы физических взаимодействий в разных веществах будут действовать на разных расстояниях, поэтому характерный размер для наносостояния варьируется в довольно широких пределах в зависимости от типа вещества.

Свойства изолированных наночастиц наряду с их неупорядоченностью и наличием дефектов также в большой мере определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром D и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя (ΔV) в общем объеме частицы (V) равна

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} D^3 - \frac{\pi}{6} (D - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} D^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{D}.$$

При толщине поверхностного слоя, равной 3–4 атомным монослоям (0.5–1.5 нм), и среднем размере нанокристалла 10–20 нм на поверхностный слой приходится до 50% атомов всего вещества частицы [1]. В связи с этим свойства наночастиц определяются их большой удельной поверхностью и сильным влиянием атомов вблизи нее. Такие атомы имеют иную координацию и иные межатомные расстояния по сравнению с атомами, находящимися вдали от поверхности. Часто атомы вблизи поверхности имеют повышенную энергию, что приводит к снижению температуры химических реакций между наночастицами, а вследствие большой удельной поверхности наночастиц увеличивается интенсивность этих реакций.

Как уже указывалось, методы и подходы, направленные на получение наноразмерных материалов, можно условно разделить на две группы по принципу образования наночастиц: “снизу вверх” и “сверху вниз”. Такая классификация проводится исходя из ключевой стадии процесса, на которой образуется наноструктура. К первой группе относятся методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул, т.е. происходит “сборка”, укрупнение исходных объектов до наноразмерного состояния; ко второй – методы, в которых наноразмерные частицы образуются с помощью измельчения, диспергирования более крупных частиц, порошков или зерен. Методы первой группы в основном базируются на химических процессах, а второй – на физических. Типичными примерами химических методов являются методы коллоидной химии (осаждение) и плазмохимический синтез, а физических – механодеструкция и деформационные методы. Важно отметить, что, используя эти две принципиально разные группы методов, можно получить наноматериалы одного и того же химического состава, но с разными свойствами.

Наноразмерные и наноструктурированные материалы к настоящему времени могут быть получены с помощью большого количества самых различных методов синтеза, включая газофазные методы (например, испарение расплавленного металла, термическое разложение летучих металлоорганических соединений в вакууме и лазерный пиролиз), жидкофазные методы (например, восстановление галогенидов металлов различными сильными восстановителями, коллоидные методы с контролируемым зародышеобразованием) и методы в смешанных фазах (например, синтез обычных гетерогенных катализаторов на оксидных подложках, осаждение атомов металла из паровой фазы в криогенные жидкости, синтез взрывного удара) [2–8]. Недавние достижения в области получения наноразмерных и наноструктурированных материалов обусловлены разработкой новых синтетических методов, которые обеспечивают контроль над размером, морфологией и нано/микроструктурой материала [3, 7]. Можно утверждать, что выбор подходящего пути синтеза в конечном итоге определяет успех или неудачу синтеза наноструктурированных материалов, потому что физические свойства и применение наноструктурированных материалов в значительной степени зависят от того, как они получены. Важность выбора правильного пути синтеза при разработке наноструктурированных материалов была движущей силой для создания новых подходов и методологий на протяжении нескольких десятилетий. Действительно, это вызвало интерес ученых к освоению универсальных и многофункциональных синтетических методов, легко адаптируемых для получения разнообразных наноструктурированных материалов [9].

Химические реакции в любом случае требуют для протекания некоторой формы энергии (например, тепла, света, излучения, электрического потенциала и т.д.) В классических химических реакциях синтеза наноструктурированных материалов выбор характеристик процесса ограничивается манипуляциями с различными параметрами реакции, включая время, подвод энергии и давление. Однако эти параметры можно регулировать только в определенных границах в зависимости от источника энергии, используемого в реакциях. У каждого типа энергии есть своя область условий реакции, определяемая присущими ему параметрами реакции.

Исходя из этого, полезным и актуальным является использование таких видов высокоэнергетического воздействия на реакционные системы, которые, с одной стороны, обеспечивали бы воспроизводимые и масштабируемые условия протекания процессов, а с другой – обеспечивали бы высокую частоту и требуемые характеристики получаемых материалов. Одним из таких воздействий является механохимическое воздействие.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА МАТЕРИАЛЫ

Механохимический синтез наноматериалов – один из наиболее производительных физико-химических методов, не требующих (или минимизирующих) использование растворителей для проведения химических реакций. При механическом воздействии на твердые тела происходят измельчение вещества, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смесей веществ на атомарном уровне и, как следствие, активация их химического взаимодействия [10, 11]. Механизмы механохимических реакций отличаются многостадийностью; наиболее важные этапы при этом следующие: начальная деформация кристаллической структуры исходных веществ, образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, измельчение вещества на отдельные агрегаты, образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз, химическая гомогенизация и релаксация продуктов реакции до равновесного состояния [12]. Изучением реакционной способности твердых тел при их деформировании и разрушении занимается механохимия.

Механическое диспергирование – производительный способ получения больших количеств нанопорошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, композитов. В результате механического размола и механического сплавления может быть достигнута полная растворимость в твердом состоянии элементов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях пренебрежимо мала [13, 14]. Наиболее распространенным оборудованием для механической активации порошков и осуществления механохимических процессов являются мельницы (реакторы) различного типа, в которых значение удельной механической энергии, передаваемой порошку, может достигать 10^2 – 10^3 кДж/г.

Путем механического размола размер микрокристаллических первичных частиц можно уменьшить до 10 нм и менее, что эквивалентно сокращению необходимой для реакции длины диффузии [10]. При совместной механической обработке нескольких компонентов смеси происходят деформационное перемешивание и механохимические реакции. Особенности низкотемпературного перемешивания твердых реагентов, обусловленные образованием промежуточных метастабильных состояний, и возможности механохимического синтеза различных соединений подробно обсуждены в обзорах [10, 11].

При механическом диспергировании твердых частиц пластическая деформация развивается по дислокационному механизму и первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций. По достижении опреде-

ленного уровня напряжений эти дислокации объединяются и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, захватывая атомы примесей. На этом этапе диспергирования образуются частицы диаметром 20–30 нм и их количество растет по мере истирания. В пластичных металлах межзеренные границы обычно формируются по механизму полигонизации [15]. На следующем этапе размола ориентация отдельных кристаллитов относительно друг друга становится случайной вследствие скольжения по границам зерен. Такое поведение при размоле типично для металлов и интерметаллидов с ОЦК-решеткой [14].

Механическое воздействие при диспергировании материала является импульсным, поэтому поле напряжений действует не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент их соударения. За короткое время после соударения происходит частичная релаксация. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Механическое воздействие является не только импульсным, но и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а только там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Среди множества таких подходов использование ультразвука для механохимического синтеза материалов широко изучалось на протяжении многих лет и теперь позиционируется как один из самых мощных инструментов в синтезе наноструктурированных материалов [4–8].

Впервые действие ультразвуковых волн на химические реакции было обнаружено в 1927 г. Число публикаций, посвященных изучению реакций, значительно изменяющих свою скорость или направление в ультразвуковом поле увеличивается с каждым годом. По отношению к воздействию акустических колебаний сонохимические реакции можно разделить на две группы: одни из них ускоряются в ультразвуковом поле, но могут идти и в его отсутствие, хотя и с меньшей скоростью, а другие без воздействия ультразвуковых колебаний не протекают совсем. Для осуществления обеих групп реакций применяют высоко- (2–10 МГц), средне- (20–100 кГц) и низкочастотные (от 10 Гц) колебания [16–20]. Классификация сонохимических реакций, предложенная в работе [17], предусматривает следующее их деление:

– окислительно-восстановительные реакции в водных растворах между растворенными веществами и продуктами ультразвукового расщепления воды (H^+ , OH^- , H_2 , H_2O_2);

– реакции между растворенными газами и веществами, находящимися в виде пара под высо-

ким давлением внутри кавитационных пузырьков;

– цепные реакции, инициируемые не радикальными продуктами расщепления воды, а другим присутствующим в системе веществом, которое расщепляется при кавитации;

– реакции с участием макромолекул, в том числе получившие в последнее время широкую известность колебательные реакции [21];

– сонохимические реакции в неводных системах;

– инициирование взрыва в жидких и твердых взрывчатых веществах.

Согласно этой классификации почти все процессы получения наночастиц могут быть отнесены к числу окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, реакций расщепления (диспергирования) веществ при кавитации и частично к реакциям в неводных системах, так как основным растворителем или реагентом в них выступает вода, хотя может участвовать и органическое вещество. Поэтому процессы получения наночастиц целесообразно подразделять по видам реакций (например, гомогенные, гетерогенные), а также классифицировать по типам веществ и составу получаемых наночастиц. Данный подход использован в основных трудах по сонохимии [16–20]. Результаты воздействия акустических колебаний на химические процессы предложено делить на так называемые эффекты первого и второго порядка. Это нелинейные эффекты, развивающиеся в жидкостях при распространении мощных акустических волн. По сравнению с традиционными источниками энергии ультразвуковое воздействие обеспечивает довольно необычные условия реакции (короткая продолжительность чрезвычайно высоких температур и давлений в жидкостях), которые не могут быть реализованы другими методами.

Однако при таком подходе невозможно оценить степень влияния отдельных параметров ультразвука на химические реакции. Тем не менее, уравнения, описывающие каждый из этих параметров и эффектов, могут быть использованы для формализации задач математического моделирования соответствующих химических процессов [21–27].

Действие акустических колебаний отличается большим разнообразием. Ультразвуковые волны могут ускорять химические реакции благодаря эмульгированию жидкостей и их компонентов [28], диспергированию твердых компонентов, эрозии их поверхности, дегазации, предотвращению осаждения или коагуляции продуктов, интенсивному перемешиванию и т.д. [29]. Действие ультразвука на твердые вещества далеко не всегда сводится только к диспергированию, так как при определенных условиях активность оказывается

намного больше той, которой следовало бы ожидать после простого измельчения частиц. В результате диспергирования возрастает площадь поверхности раздела фаз реагирующих компонентов. Диспергирование при этом происходит как за счет разрушения частиц твердой фазы, так и вследствие поверхностного трения между твердой и жидкой фазами. В результате уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя растет число результативных соударений молекул реагирующих компонентов [30]. Процесс эрозии твердых тел под воздействием низких звуковых частот имеет следующую особенность: если при использовании средних и высоких частот из поверхности выкрашиваются довольно крупные частицы, в результате чего она становится шероховатой, то под действием низких частот происходит сглаживание и своеобразная полировка поверхности, по-видимому, вследствие выкрашивания из нее микроскопических частиц.

В связи с этим крайне полезно рассмотреть методы синтеза наноматериалов с использованием ультразвука, чтобы обеспечить фундаментальное понимание их основных принципов и продемонстрировать мощные и уникальные аспекты ультразвука в синтезе наноструктурированных материалов.

Ультразвук высокой интенсивности нашел множество возможностей применения в органическом синтезе, науке о материалах и металлоорганической химии, а также в промышленных производственных процессах. Использование ультразвука высокой интенсивности дает простой и универсальный инструмент для синтеза наноструктурированных материалов, которые часто недоступны при обычных методах. Основные физические явления, связанные с ультразвуком, которые имеют отношение к синтезу наноматериалов, это кавитация и распыление. Акустическая кавитация (образование, рост и мгновенное схлопывание пузырьков в жидкости) создает экстремальные условия внутри схлопывающегося пузырька и служит источником большинства сонохимических явлений в жидкостях или жидкотвердых суспензиях. Другим вариантом является распыление (создание тумана из-за прохождения ультразвука через жидкость и попадания на границу раздела жидкость–газ), что является основой процесса ультразвукового распыления (ultrasonic spray pyrolysis, USP) с последующими реакциями, происходящими в нагретых каплях тумана. Сонохимические явления возникают из-за экстремальных переходных условий, вызванных ультразвуком. Создаются уникальные условия, когда температуры могут достигать выше 5000 К, давление превышает 1000 атмосфер, а скорость нагрева и охлаждения превышает 10^{10} К/с.

Эти необычные условия отличаются от других традиционных синтетических методов, таких как фотохимия, мокрая химия, гидротермальный синтез или пламенный пиролиз, и позволяют получить доступ к ряду обычно недоступных возможностей для химических реакций, что позволяет синтезировать большое количество необычных наноструктурированных материалов. В дополнение к кавитационной химии реакторы с микрокаплями, созданные USP, способствуют формированию широкого спектра нанокомпозитов. Таким образом, крайне важным является рассмотрение фундаментальных принципов как синтетических методов, так и последних разработок в области применения ультразвука в синтезе наноструктурированных материалов.

Скорость звука в типичной жидкости составляет от 1000 до 1500 м/с, а длины ультразвуковых волн могут варьироваться от примерно 10 см до 100 мкм в диапазоне частот от 20 кГц до 15 МГц, что намного больше, чем характерные размеры молекул [16–20]. Таким образом, химические и физические эффекты ультразвука возникают не из прямого взаимодействия между химическими веществами и звуковыми волнами, а скорее, из физического явления акустической кавитации: образования, роста и схлопывания кавитационных микропузырьков. При распространении продольных акустических колебаний определенной амплитуды через жидкость жидкость находится под динамическим растягивающим напряжением, а плотность изменяется с чередующимися волнами расширения и сжатия. Разрывы сплошности среды (пузырьки) часто образуются из уже существующих примесей (например, заполненных газом щелей в пылинках) и колеблются вместе с приложенным звуковым полем. Пузырьки могут расти за счет медленной откачки газа из объема жидкости в колеблющийся пузырь (выпрямленная диффузия). Пузырьки критического размера (обычно десятки микрометров) могут сильно влиять на акустическое поле и подвергаться быстрому инерционному разрастанию во время расширения с последующим мгновенным схлопыванием. Процесс коллапса пузырьков почти адиабатичен на своих конечных стадиях и является причиной экстремальных условий, характерных для сонохимии.

Имеется два основных подхода к объяснению энергоемких химических и физико-химических эффектов, вызываемых кавитацией: тепловой и электрический [31]. При тепловом подходе эти эффекты связывают с достигаемой в процессе адиабатического сжатия пузырька с непрерывно возрастающей скоростью высокой температурой внутри кавитационного пузырька, а при электрическом – с разрядом внутри пузырька вследствие накопления на его стенках электрических зарядов. Электрическое действие ультразвука можно

проиллюстрировать на примере получения пероксида водорода. Пероксид образуется в микропузырьках при возникновении электрического разряда в парах воды. Сначала происходят элементарные процессы ионизации и возбуждения, и пероксид водорода образуется в результате рекомбинации ионов.

Получить пероксид водорода путем адиабатического сжатия паров воды и благородного газа невозможно, так как процесс протекает при высокой температуре. Пероксид водорода разлагается при более низкой температуре, чем вода, и поэтому не накапливается в значительном количестве, если при адиабатическом сжатии кавитационного пузырька под влиянием ультразвука действуют только термические факторы.

Согласно теоретическим представлениям, химическое действие ультразвука ограничивается переносом неспаренного электрона [31]. В данном случае механизм реакции включает только ионные частицы, поэтому действие ультразвука имеет здесь физическую природу. Ультразвук фактически увеличивает площадь поверхности наноматериалов, так как кавитация препятствует агрегации частиц.

В большинстве экспериментальных работ лишь констатируются факты интенсификации процессов, повышения выхода продуктов и увеличения их активности, но не рассматриваются механизмы ультразвукового воздействия, приводящие к таким эффектам. Исследование механизма сонохимических реакций осложняется тремя обстоятельствами: на результатах таких реакций одновременно сказываются обычные термические и сонохимические эффекты; подобные процессы протекают в весьма разнообразных системах; под действием ультразвука возникают другие сопутствующие физико-химические и коллоидно-химические эффекты, например эмульгирование, диспергирование твердых тел, образование микроскопических пузырьков и т.д.

Именно акустическая кавитация (то есть образование, рост и схлопывание пузырьков в жидкостях), вызванная ультразвуком высокой интенсивности, объясняет химические эффекты ультразвука. Когда жидкости облучаются ультразвуком, чередующиеся расширяющие и сжимающие акустические волны создают пузыри (т.е. полости) и заставляют пузыри колебаться. Колеблющиеся пузырьки могут эффективно накапливать ультразвуковую энергию, увеличиваясь до определенного размера (обычно десятки мкм). При правильных условиях пузырек может разрастаться и впоследствии схлопнуться, высвобождая концентрированную энергию, хранящуюся в пузыре, за очень короткое время (при скорости нагрева и охлаждения свыше 10^{10} К/с). Эта кавитационная энергия

очень сильно локализована и кратковременна с температурой ~ 5000 К и давлением ~ 1000 бар.

Экстремальные переходные условия, возникающие во время акустической кавитации, позволяют формировать уникальные материалы, а также проводить химические реакции синтеза в жидкости комнатной температуры, что без использования ультразвука потребовало бы высоких температур и давления или длительного времени реакции. Когда жидкость облучается ультразвуком высокой интенсивности, происходят высокоэнергетические химические реакции [32]. Сонохимия может быть использована в синтезе материалов из летучих или нелетучих реагентов, но с помощью различных механизмов. В первом случае летучий прекурсор (например, летучее металлоорганическое соединение) будет образовывать свободные атомы металла, генерируемые диссоциацией связи из-за высоких температур, создаваемых во время схлопывания пузырька. Эти атомы могут быть введены в жидкую фазу и формировать зародыши с образованием наночастиц или других наноструктурированных материалов, если в растворе присутствуют соответствующие матрицы или стабилизаторы. Нелетучие реагенты могут по-прежнему подвергаться сонохимическим реакциям даже за пределами схлопывающихся пузырьков, вступая в реакции с радикалами или другими высокоэнергетическими частицами, образующимися в результате сонолиза молекул пара внутри схлопывающихся пузырьков, которые затем диффундируют в жидкую фазу, инициируя серию реакций (например, восстановление катионов металлов).

Различают процессы первичной и вторичной сонохимии для получения наноматериалов. Примером первичной сонохимии является генерация атомов металлов в результате сонолиза слабых связей металл–углерод из летучих металлоорганических соединений внутри схлопывающегося пузыря, которые затем диффундируют в объем жидкости с образованием функциональных наноматериалов [33–36]. Вторичные сонохимические продукты могут возникать из химически активных частиц (например, органических радикалов в результате сонолиза пара), образующихся внутри пузырька, но затем диффундируют в жидкую фазу и впоследствии реагируют с компонентами реакционной среды с образованием множества различных наноструктурированных материалов.

Физические эффекты, вызванные ультразвуком высокой интенсивности, также часто сопровождаются химическими явлениями и находят все более частое применение в синтезе материалов [2]. Тривиальным примером является простой нагрев объема жидкости: типичные погружные ультразвуковые излучатели лабораторного

масштаба подают в жидкость примерно от 10 до 100 Вт акустической энергии во время обработки ультразвуком. Эта выходная мощность ультразвука должна быть откалибрована, чаще всего с помощью калориметрии, для точного определения условий эксперимента, но, к сожалению, многие исследователи упускают из виду этот критический параметр. Обычная альтернатива ультразвуковым излучателям — ванны для ультразвуковой очистки — широко используется в исследовательских лабораториях и легко доступна. Фактическая плотность мощности ультразвуковой ванны для ультразвуковой очистки обычно составляет всего несколько процентов от мощности, создаваемой погружным ультразвуковым излучателем. Ванны для очистки часто являются второстепенными для многих сонохимических реакций, но могут быть полезны для физических эффектов ультразвука, скажем, для активации высокорективных металлов (например, Li или Mg), образования эмульсий, ускорения растворения твердых веществ, облегчения кристаллизации и расслаивания слоистых материалов.

Наиболее важными физическими явлениями для синтеза или модификации наноматериалов являются микроструи и ударные волны [31]. Микроструи возникают, когда пузырьки схлопываются около протяженной поверхности (т.е. поверхности, в несколько раз превышающей радиус пузырька). Неоднородность окружающей среды пузырька вызывает его асферичность, которая самоусиливается во время схлопывания; что похоже на действие кумулятивного взрывчатого вещества. Эти высокоскоростные микроструи воздействуют на поверхность и могут вызывать точечную коррозию и эрозию поверхностей, что приводит к модификации поверхностей и образованию поверхностных наноструктур.

Если поверхность не возмущает кавитационный пузырек, то в результате быстрого отскока от нее он будет сферическим. Сжатие окружающей жидкости распространяется наружу как ударная волна от отскакивающего пузыря. Ударная волна, генерируемая коллапсирующим пузырем, вызванным ультразвуковым воздействием, может достигать давления 60 кбар и скорости 4 км/с в воде [4, 5]. Эти ударные волны могут вызывать несколько различных физических эффектов и химических процессов, включая усиление массопереноса из-за сильного турбулентного перемешивания и акустического потока. Кроме того, ударные волны могут ускорять взвешенные в жидкости твердые частицы [9]. Столкновения между частицами могут достигать скорости сотен метров в секунду, вызывая изменения в гранулометрическом составе, морфологии частиц и составе поверхности. Характерными следствиями являются также дезагломерация частиц (для пластичных материалов), фрагментация частиц (для

хрупких материалов) и расслоение слоистых материалов.

В настоящее время имеется множество сонохимических аппаратов с несколькими конструкциями: распространенными примерами являются ванны для ультразвуковой очистки, ультразвуковые излучатели с прямым погружением и проточные реакторы. Ванны для очистки имеют недостаточную интенсивность для большинства применений, но они полезны для реакций жидкость–твердое тело с легкопассивируемыми, но реакционноспособными твердыми частицами (например, Li, Mg). Типичный лабораторный сонохимический аппарат состоит из высокоинтенсивного ультразвукового титанового излучателя, приводимого в действие пьезоэлектрическим преобразователем, который непосредственно вводится в термостатированный стеклянный реактор, имеющий входы и выходы для газа. Кавитация происходит в очень широком диапазоне частот от десятков Гц до десятков МГц; выше этого частотного режима характерная вязкость жидкости предотвращает возникновение кавитации. Большинство ультразвуковых излучателей высокой интенсивности работают на частоте 20 или 40 кГц, большинство ванн для очистки – около 40 кГц, и также имеется специализированное оборудование с диапазоном рабочих частот от нескольких сотен кГц до нескольких МГц. В целом, физические эффекты ультразвука (например, эмульгирование и деструкция поверхности) преимущественно доминируют на более низких частотах, тогда как кавитационный эффект от схлопывающихся пузырьков происходит во всем частотном диапазоне.

Химические эффекты ультразвука исследовались в течение многих лет и почти всегда в воде [16–20]. Ультразвуковое облучение водных сред генерирует свободные радикалы, и образование свободных радикалов при сонолизе воды было хорошо изучено. Первичные продукты сонолиза в воде – это радикалы H и OH. Данные радикалы могут рекомбинировать, чтобы вернуться к своей исходной форме, или объединяться с образованием H_2 и H_2O_2 . Они также могут образовывать радикал HO_2 в сочетании с O_2 . Эти сильные окислители и восстановители используются для различных сонохимических реакций в водных растворах [37–44].

Хорошим примером использования физических эффектов ультразвука является усиление интеркаляции посторонних веществ в слоистые материалы. В ряде работ показано, что графит с его слоистой планарной структурой может являться матрицей для слоистых композиционных материалов [45–50]. Каждая молекула оксида графена или атом графенового слоя способны образовать интеркаляционные соединения графита,

но образование таких интеркаляционных соединений обычно является очень медленным процессом. Однако ультразвуковое облучение может значительно увеличить скорость реакции. Например, соединения с интеркалированным калием (KC_8) могут быть получены обработкой ультразвуком графита с калием в атмосфере аргона за 3 мин, в то время как обычные методы получения требуют 1–8 ч, при этом необходимо провести реакцию при высокой температуре в инертной атмосфере. Причина образования таких углеродных наноструктур на основе графена до конца не изучена, но ультразвук обеспечивает необходимую механическую энергию для преодоления силы Ван-дер-Ваальса между каждым слоем графена. Затем отдельные слои расслоенного графена могут складываться за счет межслоевых взаимодействий для образования стабильной структуры в растворителе.

Этот подход может быть распространен и на другие слоистые материалы, такие как $MoSe_2$, $MoTe_2$, MoS_2 , WS_2 , $TaSe_2$, $NbSe_2$, $NiTe_2$, BN и Bi_2Te_3 , каждый из которых может быть подвергнут расслоению в жидкой фазе для получения однослойных нанопластинок [51–53]. Во всех этих случаях ультразвук является необходимым инструментом для преодоления сил притяжения между отдельными слоями, чтобы разбить материалы со слоистой трехмерной структурой до двухмерных плоских структур.

Микроструи и ударные волны, создаваемые ультразвуком высокой интенсивности вблизи твердых поверхностей, также могут вызывать физические изменения на поверхности частиц и подложек. Например, ультразвук высокой интенсивности применялся для улучшения свойств антикоррозионных покрытий поверхности [54, 55]. Обычно даже чистый металлический алюминий покрывается оксидным слоем толщиной в несколько нанометров. Этот слой не может полностью защитить от коррозионных агентов и часто не имеет прочного сцепления с основным металлом. Однако защита от коррозии и адгезионные свойства могут быть улучшены с помощью ультразвуковой обработки. После ультразвукового облучения существующий оксидный слой удаляется и образуется новый активный оксидный слой, который, как было показано, демонстрирует превосходную устойчивость к коррозии.

Сила физических эффектов ультразвука высокой интенсивности хорошо иллюстрируется межахимическими реакциями полимеров, которые включают вызванные силой кавитации разрывы ковалентных связей. С 1950-х годов было хорошо известно, что ультразвуковое облучение растворов высокомолекулярных полимеров (как биополимеров, так и синтетических) приводит к

разрыву цепи и образованию макрорадикалов [56–58]. Обработка ультразвуком ускоряет реакции перегруппировки со смещением в сторону механизмов реакций, дающих молекулы, которые не могут быть получены в результате чисто термических или индуцированных светом реакций. Таким образом, механическая сила, индуцированная ультразвуком, может изменять форму кривых потенциальной энергии химических реакций, так что реакции, которые в противном случае невозможны, могут протекать в более мягких условиях. Ультразвук дает возможность реализовать механизмы реакций, способных резко отличаться от тех, что достигаются простым изменением химических или физических параметров. Если чувствительные к механическому воздействию и ударным волнам и расщепляемые группы интегрированы в полимерную цепь, обработка ультразвуком может привести к точечному разрыву полимерных цепей. Некоторые слабые ковалентные связи, такие как пероксидные и азосвязи, напряженные циклы и слабые координационные связи (например, связи палладий–фосфор), могут быть разорваны ультразвуком.

Ультразвук также влияет на процесс кристаллизации (за счет ускорения зародышеобразования, увеличения массопереноса к поверхности кристалла и сонофрагментации более крупных кристаллов). Обработка ультразвуком использовалась для получения наноструктурированных органических кристаллов, хотя в ряде работ сообщается об образовании наноразмерных кристаллов; типичные кристаллы, полученные таким способом, имеют субмикронный размер [59–62]. По сравнению с обычными методами повторного осаждения кристаллы, полученные с помощью сонохимии, были меньше и более однородны по размеру. Наноразмерные органические кристаллы самоорганизующегося гексамера также были получены с помощью процесса кристаллизации, индуцированного ультразвуком. Механизм образования полых органических кристаллов объясняется обратным механизмом роста кристаллов, описанным ранее только в синтезе материалов на неорганической основе.

В дополнение к этому явление пиролиза с ультразвуковым распылением материалов (*ultrasonic spray pyrolysis*, USP) также можно рассматривать как пример использования физических эффектов ультразвука для синтеза наноматериалов [7]. В сонохимии ультразвук непосредственно дает начало химическим реакциям, в то время как в процессах USP обработка ультразвуком не вызывает образования химических соединений и, следовательно, к химическим реакциям не приводит. Фактически ультразвуковые колебания на поверхности жидкости используются для создания изолированных микрокапель из-за поверхностных капиллярных волн. Эти микрокапли дей-

ствуют как отдельные микрореакторы с серией термодинамически обусловленных реакций, происходящих внутри микрокапель, когда они проходят через нагретую зону. Применение метода USP для синтеза наноструктурированных материалов было рассмотрено в ряде работ [7, 8].

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Традиционные методы химического осаждения наночастиц из коллоидных растворов широко применяются для синтеза высокодисперсных порошков, а также сплошных и дискретных пленок. Для получения наночастиц из коллоидных растворов химическую реакцию между компонентами раствора прерывают в определенный момент времени [9], после чего систему переводят из жидкого (коллоидного) в твердое (дисперсное) состояние. Впервые метод получения и оптические свойства стабильных коллоидных растворов золота были описаны еще Фарадеем.

Нанокристаллические оксиды титана, циркония, алюминия, иттрия и других металлов можно получить гидролизом соответствующих хлоридов или гипохлоритов. Наночастицы оксида титана получают также гидролизом титанилсульфата с последующим прокаливанием аморфного осадка при 1000–1300 К. Во избежание коагуляции наночастиц в коллоидных растворах используют добавки полифосфатов, аминов, гидроксид-ионов. Метод осаждения из коллоидных растворов для синтеза изолированных наночастиц является высокоселективным и позволяет получать наночастицы с очень узким распределением по размерам [9].

Методом осаждения из коллоидных растворов можно синтезировать нанокристаллические гетероструктуры – наночастицы смешанного состава типа “ядро–оболочка”, или “core–shell”, ядро и оболочку которых создают из полупроводниковых веществ с разным строением электронных уровней, например CdSe/ZnS или ZnS/CdSe, HgS/CdS, ZnS/ZnO, TiO₂/SnO₂ и т.д. Для этого проводят контролируемое осаждение полупроводника одного типа на предварительно синтезированные наночастицы полупроводника другого типа [63, 64].

Для получения высокодисперсных порошков осадки коллоидных растворов, состоящие из агрегированных наночастиц, прокаливают при 1200–1500 К. Например, нанокристаллический порошок карбида кремния (с диаметром порядка 40 нм) получают гидролизом кремнийорганических соединений с последующим прокаливанием в аргоне при 1800 К [65]. Для синтеза высокодисперсных порошков оксидов титана и циркония часто проводят осаждение с помощью оксалатов.

Важная проблема, с которой часто сталкиваются при использовании традиционного химического метода осаждения из коллоидных растворов, – предотвращение коагуляции и агломерации полученных частиц и кластеров. Часто коллоидные частицы и кластеры стабилизируют с помощью лигандов, в качестве которых используют полимеры. Химический синтез больших стабилизированных металлических кластеров с применением коллоидных растворов подробно рассмотрен в обзоре [66].

Однако применение коллоидных стабилизаторов не всегда допустимо с точки зрения дальнейшего использования наночастиц, особенно если важна химическая чистота получаемого нанопорошка. В этом случае необходимо применение методов, предотвращающих образование агломератов или обеспечивали бы их эффективное диспергирование до первичных частиц.

Одним из таких методов является воздействие интенсивных ультразвуковых колебаний. Изолированные наночастицы также можно получить путем ультразвуковой обработки коллоидных растворов, содержащих крупные синтезированные частицы. В этом случае мощность ультразвукового воздействия должна быть достаточной для дезинтеграции частиц и разрыва образующих их связей.

Важный аспект сонохимического синтеза заключается в его универсальности; различные формы наноструктурированных металлов, оксидов, сульфидов и карбидов могут быть получены простым изменением условий реакции. Например, сонохимическое разложение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в гексадекане дает аморфный порошок металлического железа [67, 68]. В присутствии органических или полимерных стабилизаторов (например, олеиновой кислоты или поливинилпирролидона) вместо них получают коллоидные наночастицы железа. Добавление источника серы в раствор прекурсора дает нанофазный сульфид железа, а замена газообразного аргона кислородом в качестве продувки приводит к образованию наноразмерного оксида железа. Кроме того, когда $\text{Fe}(\text{CO})_5$ облучают ультразвуком вместе с твердым материалом носителя (например, кремнеземом), частицы железа нанометрового размера осаждаются на носителе.

Сонохимический синтез наночастиц металлов (например, Au, Ag, Pt и Pd) исследовался рядом групп [69–72]. Сонохимическое восстановление солей благородных металлов имеет преимущества по сравнению с другими традиционными методами восстановления (например, борогидридом натрия, водородом и спиртом): не требуется химический восстановитель, скорость реакции достаточно высока и образуются очень мелкие частицы металла. Как было указано выше, соно-

лиз воды объясняет эти сонохимические превращения более конкретно: считается, что генерируемые сонохимически радикалы $\text{H}\cdot$ действуют как восстановители. Часто органические добавки (например, 2-пропанол или поверхностно-активные вещества) добавляют для образования вторичных радикалов, которые могут значительно повысить скорость восстановления.

Коллоиды различных металлов были получены сонохимическим путем многими исследовательскими группами. Среди них интересно отметить систематическое исследование сонохимического восстановления, чтобы раскрыть его механизм и понять влияние каждого параметра (например, времени, концентрации, частоты ультразвука и различных органических добавок) на размер и форму частиц [72, 73]. Одно из интересных наблюдений заключается в том, что размер частиц обратно зависит от концентрации спирта и длины алкильной цепи. Это тесно связано с тем фактом, что спирты, адсорбированные на поверхности зародышей металла, могут ограничивать скорость роста, а также стабилизировать частицы меньшего размера для предотвращения дальнейшего роста. Кроме того, скорость сонохимического восстановления сильно зависит от частоты ультразвука, по крайней мере, в пределах диапазона конкретного экспериментального оборудования, используемого в этих исследованиях. Это позволяет предположить, что частота может играть роль в контроле размера частиц. Однако происхождение частотного эффекта, как правило, не является однозначным и обычно влияет на частотно-зависимую эффективность конкретного устройства. Поскольку сонохимические реакторы подвержены воздействию стоячих волн, особенно на более высоких частотах, объем, в котором возникают активные кавитирующие пузырьки, и, следовательно, количество кавитирующих пузырьков зависят от частоты и конструкции реактора. Поэтому влияние частоты трудно оценить независимо от самого устройства.

В ряде исследований наноструктурированные частицы металлов впервые были получены в неводных растворах. Некоторые исследователи разработали новый способ получения наноструктурированного аморфного металлического железа и коллоидных наночастиц железа [73–76]. Легколетучий пентакарбонил железа разлагается на атомы железа во время обработки ультразвуком, и в зависимости от присутствия органических или органических веществ и полимерных стабилизаторов образуются либо агломераты наночастиц, либо коллоидные наночастицы. Стабилизаторы (например, олеиновая кислота или поливинилпирролидон) могут покрывать сонохимически диспергированные нанокластеры железа перед агрегацией, что приводит к образованию коллоидных наночастиц. Порошок аморфного метал-

лического железа имеет высокую площадь поверхности $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ благодаря своей пористой и коралловидной структуре, а полученные сонохимическим способом коллоидные наночастицы железа демонстрируют узкое распределение по размерам с пиком на $\sim 8 \text{ нм}$ и, как обнаружено, являются парамагнитными. Аморфная природа железа, полученного сонохимическим способом, является результатом чрезвычайно высокой скорости охлаждения горячих точек во время акустической кавитации (то есть затвердевание предшествует кристаллизации).

В целом, сонохимический синтез способствует получению в основном сферических металлических наночастиц и поэтому применение сонохимических подходов было ограничено при получении других металлических наноструктур (например, наностержней, нанопроволок и т.д.). Однако в ряде недавних работ было показано, что ультразвуковое облучение водного раствора HAuCl_4 , содержащего $\alpha\text{-D}$ -глюкозу, дает золотые наноленты шириной $30\text{--}50 \text{ нм}$ и длиной в несколько микрометров [2]. Исследование показало, что ультразвуковое облучение резко усиливает процесс созревания Освальда за счет турбулентности, вызванной акустической кавитацией (например, микропотоков и ударных волн). Таким образом, с $\alpha\text{-D}$ -глюкозой в качестве управляющей структурой агента наноленты могут быть сформированы путем слияния наночастиц золота, полученных на ранней стадии обработки ультразвуком.

В дополнение к монометаллическим наночастицам с помощью методов сонохимического синтеза были получены коллоидные биметаллические наночастицы, которые вызывают большой интерес из-за их все более широкого использования в катализе и оптоэлектронных приложениях. Несколько американских исследователей продемонстрировали использование ультразвука для получения биметаллических наночастиц [77, 78]. В их синтезе сонохимическое разложение пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и трикарбонилнитрозила кобальта $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ дает наноразмерные сплавы $\text{Fe}\text{--}\text{Co}$, а состав сплавов $\text{Fe}\text{--}\text{Co}$ легко регулируется путем изменения стехиометрических соотношений двух прекурсоров в газовой фазе с помощью их соответствующих давлений пара. Показано, что сплавы очень активны в отношении дегидрирования алканов, в то время как железо или кобальт сами по себе являются плохими катализаторами этой реакции. Другие исследователи также получили наночастицы из металлических сплавов в результате сонохимического разложения прекурсора из одного источника [79]. Они сначала синтезировали $\text{Pt}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_{15}$ – полигетероядерный кластерный комплекс путем взаимодействия $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и трис-(норборнилен)-плати-

ны(0). Ультразвуковое воздействие на этот раствор в присутствии олеиновой кислоты и олеиламина дает наночастицы FePt , которые имеют высокую коэргитивную силу при комнатной температуре.

Ультразвуковое воздействие может также оптимизировать процесс золь-гель синтеза – универсального метода получения наноструктурированных оксидов металлов. Применение ультразвука при золь-гель синтезе наночастиц может ускорить процесс гидролиза с получением наночастиц оксидов металлов с более узким распределением по размерам, большей площадью поверхности и улучшенной чистотой фазы. Сонохимическими методами было получено множество разнообразных наноразмерных оксидов металлов. В ряде работ сообщается о синтезе различных наноструктурированных оксидов металлов, включая TiO_2 , Mn_3O_4 , ZnO , ZrO_2 [80–83]. В этих процессах синтеза обработку ультразвуком водных растворов солей металлов проводят в условиях окружающей среды (обычно в присутствии воздуха) для получения различных форм наноструктурированных оксидов металлов. Например, гидроксид α -никеля нанометрового размера был получен просто обработкой ультразвуком водного раствора нитрата никеля и мочевины. Считается, что ультразвуковое облучение значительно увеличивает скорость гидролиза, а ударные волны могут вызывать необычные морфологические изменения в оксидах металлов.

В ряде работ наночастицы TiO_2 , ZnO , CeO_2 , MoO_3 , V_2O_5 и In_2O_3 были получены путем ультразвуковой обработки их соответствующих растворов-прекурсоров [84, 85]. Наночастицы TiO_2 , полученные ультразвуковым облучением раствора-прекурсора, фотокаталитически более активны, чем полученные традиционным способом или коммерческие наночастицы TiO_2 (например, Degussa P25). Повышение фотокаталитической активности объясняется улучшенной кристаллическостью TiO_2 , которая достигается за счет ускоренного гидролиза под действием ультразвука. Ультразвук также может вызывать образование уникальной морфологии поверхности во время синтеза наноструктурированных оксидов металлов в присутствии мягких матриц. Например, полые шпинели из PbWO_4 были получены обработкой ультразвуком раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NaWO_4 и плюрониона $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, ($M_n = 5800$).

Сонохимическое получение оксидов металлов было также применено для синтеза мезопористых (т.е. с порами диаметром от 2 до 50 нм) оксидов металлов. Несколько исследователей групп продемонстрировали, что ультразвуковое облучение значительно сокращает время золь-гель реакции, необходимое для сборки мезоструктур, (до нескольких часов) [87]. Принимая во внимание,

что время реакции, требуемое в обычных методах, часто составляет несколько дней, такое резкое сокращение времени реакции может быть большим преимуществом. Ряд групп опубликовали результаты о сонохимическом синтезе мезопористого диоксида титана с каркасными структурами [88]. Они обработали ультразвуком раствор этанол/вода, содержащий изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$) и структурирующие агенты (например, дециламин, додециламин или октадециламин) в условиях окружающей среды в течение шести часов. Уменьшение времени реакции объяснялось чрезвычайно высокой температурой на границе раздела между схлопывающимся пузырьком и объемным раствором, что, как предполагалось, ускоряло гидролиз и конденсацию реагента. Другие исследователи сообщили об иерархически пористых сферах диоксида титана, синтезированных с помощью сонохимического метода, где раствор этанол/вода, содержащий изопропоксид титана, подвергали ультразвуковому облучению в течение трех часов в присутствии блок-сополимера [89]. При этом наблюдалась повышенная фотокаталитическая активность пористых сфер диоксида титана. Их синтетический подход развивался в дальнейшем для получения мезопористого диоксида титана, имеющего бикристаллический (анатаз и брукит) каркас с использованием и без использования блок-сополимера. Этот сонохимический подход был развит до получения нанопористых (т.е. с порами в нанометровом диапазоне между 100 и 0.2 нм) частиц оксида церия, твердых растворов оксида церия—диоксида циркония и даже нанопористых оксидов типа перовскита (например, SrTiO_3) [90].

В дальнейшем ультразвук использовался для получения направленно ориентированных наночастиц оксидов металлов. Ряд исследователей описывают надежный и быстрый способ синтеза для получения вертикально ориентированных наностержней ZnO на подложке как полезную возможность использования ультразвука для прямого роста наноструктурированных материалов на подложке [91]. В этой работе ультразвуковое облучение быстро индуцировало анизотропный рост ZnO в заданном направлении на различных подложках (например, листе Zn, Si-пластине, стекле и поликарбонате). Предполагается, что процесс ориентации частично происходит из-за относительного уменьшения концентрации Zn^{2+} у основания растущих стержней по сравнению с открытыми верхушками стержней. По сравнению с традиционными подходами, такими как гидротермальный метод, скорость роста ZnO была увеличена более чем в десять раз при средней скорости роста ~ 500 нм/ч. Благодаря совместности этого нового способа синтеза с различными подложками (особенно Si-пластиной), формирование рисунка наностержней ZnO может

быть легко достигнуто, когда этот сонохимический синтез сочетается с традиционными процессами фотолитографии для локализации начального этапа затравки. Такие ориентированные стержневые материалы имеют интересные потенциальные применения в преобразовании солнечной энергии.

Ультразвук также можно использовать для ускорения диффузии ионов легирующей примеси в сферические наночастицы [92, 93]. Например, ультразвук высокой интенсивности используется для получения наночастиц ZnO, легированных ионами Mg^{2+} с перестраиваемой фотолюминесценцией (от желтой до синей). Квантовый выход таких легированных наночастиц ZnO очень высок, свыше 60% при оптимальных условиях. Результаты исследований методом рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что в наночастицах ZnO отсутствует фаза MgO. Ультразвуковое воздействие на суспензии, содержащие коллоиды Au и частицы TiO_2 , может привести к образованию наночастиц Au, интеркалированных в мезопористую структуру TiO_2 , которая демонстрирует улучшенные фотокаталитические свойства [94].

Воздействие ультразвуковых ударных волн на уже существующие частицы в жидкости также представляет собой интересное использование физических эффектов ультразвука. Турбулентный поток и микропотоки делают ультразвуковое облучение эффективным средством для перемешивания жидкостей, эрозии твердых поверхностей и облегчения межчастичных столкновений в суспензиях твердых частиц в жидкостях [95–98].

Например, ультразвук высокой интенсивности может перемещать металлические микрочастицы, взвешенные в жидкофазной суспензии, друг к другу на высоких скоростях (сотни метров в секунду), вызывая локальное плавление в точке столкновения и последующую агломерацию частиц металлов с относительно низкой температурой плавления (например, Sn, Zn, Cr). Если температура плавления металла выше ~ 3000 К, плавления в точке удара не происходит. Кроме того, агломерация металлических частиц наблюдается лишь в довольно узком диапазоне радиусов в диапазоне нескольких микрон. Ни слишком большие, ни слишком маленькие частицы не могут набрать скорость, достаточную для того, чтобы вызвать локальное плавление и последующую агломерацию.

Ультразвуковая обработка порошков оксидов металлов (т.е. суспензий порошков в жидкофазных средах, облученных ультразвуком высокой интенсивности) может привести к неожиданным улучшениям их физических свойств. В ряде работ авторы сонохимически модифицировали Fe_2O_3 с помощью Mn(III) путем обработки ульт-

тразвуком суспензии аморфных наночастиц Fe_2O_3 и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в декагидронафталине [99]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, допированный Mn(III) и полученный путем последующего прокаливания, демонстрирует необычную стойкость к фазовому переходу от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в более стабильный $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ во время высокотемпературной термообработки.

Другим интересным результатом явилось значительное улучшение сверхпроводящих свойств $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ путем обработки суспензии порошка $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ в декане высокоинтенсивным ультразвуком [100]. Индуцированные ультразвуком столкновения между частицами привели к значительному усилению межзеренного взаимодействия, определяющего критическое магнитное поле, ограничивающее поля, которые могут быть созданы с использованием сверхпроводника $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Сонохимические методы также оказались полезными синтетическими инструментами для производства полых металлических халькогенидных наноструктур. Полые неорганические сферы привлекли внимание из-за их потенциального использования в различных приложениях (например, катализ, фотонные материалы и даже доставка лекарств). Типичные пути синтеза включают использование расходных материалов-матриц, таких как предварительно сформированные коллоиды диоксида кремния или полимера, что делает процесс синтеза сложным и неэффективным с точки зрения времени и стоимости. Однако сонохимический синтез обеспечивает простой и быстрый способ получения полых неорганических сфер, часто без использования носителей.

Обнаружено, что сонохимический синтез превосходит традиционные методы даже в производстве высококачественных полупроводниковых наночастиц (т.е. квантовых точек). В недавних работах было выделено несколько преимуществ сонохимической процедуры по сравнению с термическим синтезом: лучший контроль над скоростью роста нанокристаллов с помощью интенсивности ультразвука и значительно более низкие температуры реакции [101]. Квантовые точки ядра/оболочки CdSe/ZnS , полученные с помощью двухэтапного сонохимического метода, демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию с квантовой эффективностью 50–60% и узким распределением по размерам (~10%). Этот простой путь синтеза обеспечивает альтернативный способ крупномасштабного синтеза высоколюминесцентных полупроводниковых наночастиц.

Сонохимический синтез также дает преимущества при синтезе карбидов тугоплавких металлов. Карбиды металлов (например, карбиды молибдена и вольфрама), как правило, получают реакцией металла и углерода при чрезвычайно высокой температуре, а сами карбиды по своей

природе тугоплавкие. По этим причинам получение наноструктурированных карбидов металлов с большой площадью поверхности и высокой пористостью остается серьезной проблемой для материаловедов. Был разработан простой сонохимический способ получения наноструктурированных карбидов молибдена и вольфрама (Mo_2C и W_2C соответственно) [102]. При их синтезе аморфные оксикарбиды были впервые получены сонохимическим разложением гексакарбонила молибдена или гексакарбонила вольфрама в гексадекане. Затем кислород удаляли термообработкой в газовой смеси CH_4/H_2 1 : 1. Этот альтернативный путь не только позволяет проводить низкотемпературный синтез, но также позволяет получать уникальные наноструктуры карбидов. Данные электронной микроскопии показали, что полученные продукты представляют собой пористую совокупность частиц нанометрового размера, а площадь поверхности Mo_2C и W_2C составила 130 и 60 м²/г соответственно.

Физические эффекты ультразвука часто используются для осаждения наночастиц на поверхность подложек. Ряд исследователей сообщили о сонохимическом осаждении образовавшихся *in situ* наночастиц благородных металлов на различных субстратах (например, диоксид кремния, углерод или полимер) [103, 104]. Этот сонохимический процесс значительно сокращает время реакции, обеспечивая равномерное покрытие наночастиц на субстратах. Кроме того, наночастицы благородных металлов можно легко закрепить на различных подложках без изменения свойств поверхности (например, прикрепления тиолов к поверхности подложки) с помощью этой процедуры.

Помимо осаждения благородных металлов, был продемонстрирован сонохимический способ покрытия наночастиц оксидов металлов кремнеземом или сульфидами металлов (например CdS). В ряде исследований описано сонохимическое покрытие кремнезема наночастицами Fe_3O_4 [105]. В этой работе ультразвуковое облучение в значительной мере способствует однородности гидролиза тетраэтилортосиликата и предотвращает агломерацию золь кремнезема за счет улучшения массопереноса золь кремнезема на поверхности наночастиц Fe_3O_4 , что приводит к получению наночастиц типа ядро-оболочка с однородным покрытием. Мало того, что время золь-гель реакции значительно сокращается, но также можно легко изменять толщину покрытия из диоксида кремния на наночастицах Fe_3O_4 с помощью времени обработки ультразвуком в этом синтетическом пути. Ряд авторов также сообщили о сонохимическом покрытии силаном наночастиц TiO_2 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [106]. Было синтезировано и покрытие из диоксида кремния на наночастицах

оксида индия, а также олова с помощью сонохимического метода. Сонохимическое осаждение сульфидов металлов на оксиды металлов представляют собой альтернативный способ производства гетероструктурированных композитов ядро/оболочка [107, 108]. Так, были сонохимически синтезированы гетероструктуры ядро/оболочка SnO_2/CdS и ZnO/CdS . Ультразвуковое облучение также улучшает полимерные покрытия на подложках — продемонстрировано, что турбулентность, вызванная ультразвуком, приводит к равномерному покрытию наночастиц [109, 110].

Для получения наноструктурированного слоя ZnO в качестве матрицы в электрохимических сенсорах, наностержни и наночешуйки ZnO были выращены на подложке Si путем обработки соли цинка с гексаметилентетрамином, который служил в качестве агента, определяющего форму [111].

Объединив физические и химические эффекты ультразвука, был успешно получен бифункциональный катализатор, в котором внешняя поверхность цеолита допирована частицами катализатора Mo_2C нанометрового размера [112]. При приготовлении катализатора Mo_2C /цеолит суспензию гексакарбонила молибдена и цеолита в гексадекане облучали ультразвуком высокой интенсивности в потоке аргона. Этот простой сонохимический путь дает равномерно диспергированные наночастицы Mo_2C диаметром ~ 2 нм на внешней поверхности цеолита, значительно улучшая дисперсность полученных обычными методами (например, адсорбцией или ионным обменом) наночастиц, образованных в катализаторах на носителе. Хотя Mo_2C сам по себе не катализирует ароматизацию метана, обнаружено, что полученный сонохимическим путем бифункциональный катализатор чрезвычайно активен для этой реакции.

Сонохимическое осаждение неорганических наночастиц на твердые подложки (например, диоксид кремния или углеродные нанотрубки) использовалось для создания полых наноструктур. Был разработан сонохимический синтез полых сфер MoS_2 и MoO_3 [113]. Ультразвуковое облучение суспензии наносфер гексакарбонила молибдена, серы и кремнезема в потоке Ag дает композит $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$. Аналогичная процедура, выполняемая в присутствии воздуха и в отсутствие серы, дает композит $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. Последующая обработка HF выщелачивала сферы кремнезема, в результате чего образовывались полые сферы из MoS_2 и MoO_3 . Из-за значительного увеличения количества краевых дефектов и улучшенной доступности как внутренней, так и внешней поверхности полых наносфер MoS_2 каталитическая активность полого MoS_2 в отношении гидродесульфуризации тиофена превосходит таковую у

сонохимически приготовленных наноструктурированных и обычных аналогов микронных размеров. Интересно, что при термообработке полые сферы MoO_3 претерпевают необычное фазовое превращение в усеченные кубические полые кристаллы, в результате чего получают первые полые монокристаллы.

Помимо покрытия объемных материалов, сонохимические подходы также могут использоваться для покрытия наноструктурированных поверхностей наночастицами. Иерархически структурированные микросферы ZnO были покрыты сонохимически полученными наночастицами CdS в качестве фотосенсибилизатора для получения иерархического фотокатализатора, который был бы более активен за счет поглощения видимого света, чем один ZnO [114]. В то время как ZnO получен путем гидротермального синтеза, наночастицы CdS были получены обработкой ультразвуком водного раствора хлорида кадмия и тиомочевины с диспергированными микросферами ZnO . Тиомочевина была восстановлена сонохимически с образованием сульфидных анионов, которые осаждались водным раствором кадмия с образованием сферических наночастиц CdS размером 50–100 нм. Граница между ZnO и наночастицами CdS чистая, без буферной зоны между двумя материалами, как было показано методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ. Было высказано предположение, что физические эффекты ультразвука могут играть роль в очистке поверхности ZnO и обеспечении мест для кристаллизации CdS . В тестах на фотодеградацию с родамином В иерархический ZnO/CdS показал улучшенную активность при солнечном облучении по сравнению с каждым материалом по отдельности, что авторы объяснили более эффективным разделением зарядов в композитном материале.

Точно так же наночастицы ZnO получены сонохимически и одновременно нанесены на поверхность текстиля для создания антимикробной поверхности в одну стадию [115]. Наночастицы серебра и CuO [116] также были сформированы сонохимически на текстильных и бумажных поверхностях аналогичным образом. Конкретный механизм, с помощью которого эти наночастицы подавляют рост микробов, пока не совсем понятен, хотя хорошо известно, что эти ионы металлов токсичны для бактерий. Простота покрытия различных материалов неорганическими наночастицами с помощью ультразвука может быть полезна для других применений, помимо антибактериальной активности, таких как изменение гидрофобности поверхности.

Сонохимические подходы предлагают альтернативный путь синтеза для получения различных наноструктурированных углеродных материалов

(например, углеродных нанотрубок, нанопластинок, наносвитков и т.д.). В то время как традиционные методы синтеза таких углеродных наноструктур требуют сложных условий (например, высокой температуры, высокого вакуума, высоковольтного дугового разряда или высокоэнергетического электронного пучка), недавно разработанный сонохимический метод можно проводить в условиях окружающей среды (например, при комнатной температуре и атмосферном давлении), а иногда и без использования металлического катализатора.

Ультразвук стал мощным инструментом для химического приготовления однослойного и многослойного графена [117]. При типичном синтезе оксида графена чистый графит окисляется методом Хаммерса с образованием оксида графита, который имеет увеличенное межслоевое расстояние по сравнению с графитом и, следовательно, сила Ван-дер-Ваальса меньше. После мягкой обработки ультразвуком (достаточно обработки ультразвуком в ванне) могут быть получены однослойные структуры оксида графена, которые затем могут быть химически восстановлены до графена. Более простой метод получения графена — прямое жидкофазное расслоение графита обработкой ультразвуком. Для получения высоких выходов расслоенного графена из графита поверхностная энергия растворителя должна соответствовать поверхностной энергии графита, т.е. 40–50 мДж/м². Обработка графита ультразвуком в подходящих растворителях (например, N-метилпирролидоне) может привести к образованию однослойных и нескольких слоев графена. Ультразвук также часто используется для распуывания однослойных углеродных нанотрубок, которые обычно образуют пучки из-за сил Ван-дер-Ваальса.

Помимо прямого синтеза углеродных наноструктур из прекурсора, ультразвук может вызывать сильные изменения морфологии предварительно синтезированных углеродных материалов. Обнаружено, что обработка ультразвуком дисперсии расслоенного графита в этаноле дает углеродные наносвитки с высокой эффективностью преобразования (80%). Контрольные эксперименты показали, что обработка ультразвуком важна и для образования наноспиралей.

Сонохимический синтез углеродных материалов с большой площадью поверхности также представляет интерес, о чем недавно подробно рассказано в работе [118]. Как и в примерах, упомянутых выше, были предприняты попытки нанести наночастицы, полученные с помощью сонохимии, на графеновую подложку. Получены наночастицы TiO₂ размером 5 нм, нанесенные на пластинки графена путем ультразвукового облучения суспензии оксида графена с TiCl₄ в этаноле

с последующим восстановлением оксида графена [119]. Композит показал улучшенную активность по сравнению с одним TiO₂ в фотокаталитическом разложении метиленового синего. Авторы объясняют это улучшение отчасти способностью графена уменьшать рекомбинацию электронно-дырочных пар. Сонохимия использовалась для связывания оксида графена и графена с другими наночастицами, включая Au [120] и Fe₃O₄ [121]. Сами графеновые нанопластины получены из восстановления оксида графена с помощью ультразвукового облучения [122]. Было высказано предположение, что в дополнение к диспергированию и активации поверхности оксида графена радикалы, образующиеся во время коллапса кавитационных пузырьков, также могут играть роль в ускорении восстановления оксида графена гидразином.

Вместо того чтобы получать графен путем восстановления оксида графена, ряд авторов использовали сонохимический метод для отделения графена от графита и одновременной его функционализации с помощью полистирола для улучшения его дисперсности [123]. Стирол был выбран в качестве подходящего растворителя для расслоения графита, так как он имеет поверхностное натяжение 35 дин/см, что хорошо соответствует поверхностной энергии графита. Кроме того, в сонохимических условиях стирол будет производить радикалы, которые могут химически прикрепляться к поверхности пластинок расслоенного графена и функционализировать их, улучшая таким образом их диспергируемость. С помощью этого метода были получены коллоидные системы из однослойного и многослойного графена, как показано методом ПЭМ. Функционализированный полистиролом графен был растворен в диметилформамиде, тетрагидрофуране, толуоле и хлороформе, и растворы были стабильными в течение нескольких месяцев без осаждения. Другие полимеризуемые растворители, такие как 4-винилпиридин, также были способны производить функционализированный графен.

Получение люминесцентных углеродных наноточек (CD) с помощью ультразвука является еще одним примером другого возможного углеродного материала, полученного с помощью сонохимии, а также примером, когда разграничение первичной и вторичной сонохимии становится неоднозначным [124]. Углеродные наноточки были изготовлены обработкой ультразвуком водного раствора лимонной кислоты в качестве источника углерода и этилендиамина в качестве источника азота, оба в довольно высокой концентрации (0.5–1 М). Обработка раствора ультразвуком в течение восьми часов давала частицы размером 3–7 нм, как показано с помощью ПЭМ. Рентгеновская дифракция показала, что частицы были аморф-

ными. Углеродные наноточки имели полосу поглощения при 354 нм и люминесценцию при 450 нм при возбуждении светом 360 нм. Путем оптимизации соотношения и концентрации лимонной кислоты/этилендиамина были получены частицы с квантовым выходом до 77%. Это высокий показатель по сравнению с другими известными методами синтеза углеродных наноточек.

Акустические колебания используют также в процессе получения наноразмерных катализаторов и для повышения их активности. Ультразвук успешно используют для получения нанесенных катализаторов (носители – силикагель, оксид алюминия, слоистые неорганические материалы).

Систематическое исследование воздействия ультразвука на новые полимерные палладиевые каталитические системы, содержащие наноразмерные коллоиды металлов, позволило сделать вывод о значительном влиянии акустических колебаний на активность этих катализаторов в реакциях селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов в двойную [125]. Высокая дисперсность активной фазы катализатора достигалась и в результате использования ультразвука на стадии приготовления нанесенных рутениевых катализаторов. Ультразвук оказывает сильное влияние на генезис и свойства алюмогеля, широко применяемого в качестве носителя катализаторов гидрирования и дегидратации, а также носителя активной фазы адсорбционных катализаторов. В ультразвуковом поле ускоряется кристаллизация алюмогеля, его поверхность возрастает на 40% по сравнению с образцами, не обработанными ультразвуком. В результате формируется вторичная структура, состоящая из более мелких агрегатов с сильно развитой поверхностью, и повышается гидрофильность частиц, что препятствует их укрупнению.

Улучшение каталитических свойств оксидов при применении ультразвукового воздействия может быть вызвано изменением количества и структуры (состава) активных центров, что согласуется с выводами, сделанными при исследовании окисления этанола на платине и палладии. Электронно-микроскопический анализ образцов, приготовленных с использованием и без использования ультразвукового воздействия, показал, что применение ультразвука обеспечивает более однородное распределение компонентов. Этот вывод соответствует результатам анализа палладиевых катализаторов [125].

Существует возможность звукохимического синтеза различных наноструктурных каталитических материалов с применением высокоинтенсивного ультразвука [126]. При распаде металлоорганических соединений под действием ультразвука удельная поверхность твердой фазы, состоящей из агломератов нанокластеров, увеличивается. Таким

способом были синтезированы, например, наноструктурированные металлы и сплавы пентакарбонила железа и трикарбонилнитрозилкобальта, получен карбид металла из гексакарбонила молибдена. Эти материалы являются активными гетерогенными катализаторами риформинга углеводородов и гидрирования CO.

Методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии было показано, что действие акустического поля не изменяет размера наночастиц, однако заметно влияет на морфологию поверхности. Так, сонолиз позволяет получить наноразмерный никель, удельная поверхность которого близка к удельной поверхности никеля Ренея [125]. Вначале поверхность, имеющая кристаллическое строение, под действием звука сглаживается, а затем происходит “слипание” частиц, которое, как полагают, и является главной причиной понижения скорости гидрирования при длительном действии ультразвука. Однако с физической точки зрения эффект “слипания” частиц трудно объяснить, поскольку для осуществления этого процесса необходимо нагреть частицы до температуры плавления, а это возможно при их минимальной относительной скорости в момент столкновения, равной ~15000 м/с, что в 30 раз больше реально наблюдаемой (~500 м/с) и почти в 10 раз превышает скорость звука в жидкости.

Повышение скорости и селективности большинства химических каталитических реакций в ультразвуковом поле, вероятно, обусловлено возникновением кавитации: под действием акустических волн в жидкости происходят образование и рост парогазовых пузырьков, которые осциллируют, пульсируют и “схлопываются”.

Установлено, что ультразвук увеличивает удельную поверхность наноматериалов, так как кавитация препятствует агломерации частиц. При действии ультразвука на твердые тела, в том числе на наночастицы, увеличивается содержание мелких частиц (3–5 нм), изменяется их лиофильность. Возрастание активности и реакционной способности наночастиц при ультразвуковом воздействии зачастую на несколько порядков превышает возрастание их удельной поверхности. Это может быть связано со специфическим действием ультразвука на природу активных центров. Изменение природы активных центров влияет не только на реакционную и физическую способность, но и на селективность реакций, которые могут происходить в присутствии наночастиц. Скорость реакций в ультразвуковом поле в течение длительного времени остается постоянной. т.е. увеличивается стабильность наночастиц. Помимо этого, акустические волны способны изменять энергию активации и порядки реакций. Применение ультразвука позволяет в ряде случаев проводить реакции без межфазного катализатора.

Актуальной задачей является использование ультразвукового воздействия и резонансных колебаний для создания гетерогенных наноразмерных и наноструктурированных частиц с искусственно контролируруемыми функциями. Гетерогенные реакции с участием наночастиц в жидкой фазе лимитируются диффузией реагентов и/или продукта к поверхности наночастиц. Применение ультразвуковых колебаний приводит к возрастанию скорости реакции в несколько раз в зависимости от размера частиц.

Оптимальные параметры ультразвукового воздействия индивидуальны для каждого типа наночастиц и каждой реакции. Явление дезактивации наночастиц, которое иногда наблюдается при увеличении длительности и интенсивности ультразвуковой обработки, можно объяснить перестройкой активных центров, которая в свою очередь связана со значительным изменением морфологии поверхности частиц.

Обобщая приведенный выше материал, необходимо выделить следующие важные моменты. Применение ультразвука в химии, в частности, в получении наночастиц – один из наиболее удачных примеров использования нетрадиционных физических методов воздействия на реакционную систему. В настоящем разделе отражены лишь основные результаты изучения возможности применения ультразвукового воздействия для приготовления, активации и регенерации различных наноразмерных систем, а также для проведения физико-химических реакций. Уникальные результаты воздействия ультразвука делают весьма привлекательными перспективы его технологического использования, а также представляют значительный интерес для фундаментальных исследований [127–130].

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

В предыдущих разделах было показано, что синтез функциональных наноразмерных материалов и гибридных наночастиц с заданными свойствами путем контролируемого диспергирования материалов в ультразвуковой кавитации и активированного ультразвуком взаимодействия с неорганическими и органическими соединениями может служить основой направленного получения и модификации поверхностей микро- и наночастиц в гетерофазных системах. Полученные результаты по действию ультразвука на дисперсные системы открывают новые подходы к получению частиц с контролируемыми характеристиками и параметрами поверхностного слоя, что имеет большое практическое значение для повышения качества получаемых на их основе композиционных материалов.

Однако в этом случае возможности синтеза лимитируются чисто физическими принципами ультразвукового воздействия, кроме того, ультразвуковая кавитация в ряде случаев не способна разрушать прочные кристаллические структуры. Такой способностью обладает плазма.

Плазменный синтез наночастиц является одним из наиболее распространенных методов, поскольку может обладать высокой производительностью при высоком качестве наночастиц. Наночастицы синтезируются в условиях, где плазма термодинамически нестабильна относительно формирования конденсированной фазы, например в условиях пересыщенного пара, создаваемого при испарении материала в плазме и его последующем охлаждении (однако это понятие включает также “химическое пересыщение”, при котором фазным молекулам термодинамически предпочтительно вступать в химические реакции с формированием конденсированной фазы). Основным физическим механизмом синтеза частиц в таких условиях является процесс гомогенной нуклеации с формированием первичных ядер. Ядра с размерами более некоторого критического значения уменьшают свою свободную энергию путем дальнейшего роста в зоне нуклеации. Однако дополнительными механизмами укрупнения размеров частиц являются, как правило, коалесценция и коагуляция. В практических условиях пересыщение пара, как правило, достигается при его быстром охлаждении. Охлаждение в свою очередь может осуществляться, в основном, либо контактом с холодным газом, либо при расширении паровой смеси (в том числе через аэродинамические сопла).

Плазмохимический синтез часто используется для получения наноразмерных частиц оксидов, боридов, карбидов, нитридов и т.д. В этом методе используют низкотемпературную (4000–10000 К) азотную, аммиачную, водородную, углеводородную либо аргоновую плазму, которую создают с помощью дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов [9]. Характеристики получаемых нанопорошков зависят от используемых реагентов, технологии синтеза и типа оборудования. Частицы таких порошков чаще всего представляют собой монокристаллы размерами от 10 до 100–200 нм и более. Основные условия получения наночастиц в плазме – протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей твердой фазы при малой скорости их роста. При плазмохимическом синтезе обеспечиваются высокие скорости образования и конденсации соединения и достаточно высокая производительность. Основные недостатки этого метода – широкое распределение синтезирующихся частиц по размерам (т.е. низкая селективность процесса), а также большое содержание примесей в получаемых наночастицах. С ис-

пользованием плазмохимического синтеза могут быть получены высокодисперсные порошки нитридов и карбидов металлов, а также оксидов магния, иттрия, алюминия и т.д. [131–133].

Процесс плазмохимического синтеза наночастиц происходит следующим образом. При высокой температуре плазмы все исходные вещества переходят в газообразное ионизированное состояние. Наличие ионов приводит к большим скоростям взаимодействия и короткому ($\sim(10^3-10^6)$ с) времени реакций. Активные частицы образуются в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах. Наиболее высокие мощность и коэффициент полезного действия у дуговых плазменных реакторов, однако полученные в них материалы часто загрязнены продуктами эрозии электродов, в то время как безэлектродные высокочастотные и плазменные СВЧ-реакторы лишены этого недостатка. На следующем этапе в результате закалки происходит выделение продуктов взаимодействия. Варьируя место и скорость закалки, можно получать нанопорошки с заданными составом, формой и размером частиц [9].

Наночастицы, синтезированные плазмохимическим методом, имеют большую избыточную энергию, поэтому их химический и фазовый состав может не соответствовать равновесной фазовой диаграмме. Получить наночастицы требуемой стехиометрии помогает кратковременный дополнительный отжиг продукта в контролируемой атмосфере.

Разновидностью плазмохимического синтеза является газо(паро)фазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей смеси [134, 135]. Конкурентоспособность этого метода обусловлена его надежностью и экономичностью. При лазерном нагреве исключено загрязнение смеси и обеспечена возможность контроля гомогенного зародышеобразования. Другие преимущества лазерного нагрева: отсутствие поверхностей, вызывающих гетерогенное зародышеобразование и возможность управления процессом. Лазер – источник монохроматического излучения с большой яркостью, благодаря чему достигается высокая степень его преобразования в тепло.

Термические способы формирования наночастиц в плазме можно охарактеризовать как интенсивные, т.е. обладающие высокой производительностью. К таким способам относится, например, испарение рабочего материала под воздействием плазменных факелов, искровой эрозии, электрического взрыва проводников, мощных источников сфокусированного лазерного излучения [136] и электронных пучков [137]. К достоинствам двух последних способов можно отнести возможность получения ультрачистых нанопроductов, в том числе тугоплавких металлов и соединений при

синтезе в вакууме. Однако высокая стоимость оборудования и относительно небольшая производительность определяют их ограниченное использование.

Взрывное испарение металлических проводников при пропускании мощных коротких импульсов тока (электрический взрыв), сопровождающееся электрическим разрядом в парах проводника, способно обеспечить дешевый синтез нанопорошков ($40-200$ г/кВт · ч) с производительностью, лимитируемой скоростью замены проводника [138]. Однако качество наночастиц при этом невысокое (неправильная форма, большой разброс размеров), что значительно сужает область их использования.

Наиболее высокопроизводительными являются способы, основанные на использовании квазистационарной плазмы для испарения или разложения материала, в том числе мощные плазменные струи (факелы), плазма высокочастотных индукционных разрядов, электродуговые разряды и др.

При использовании термической плазмы, формируемой в буферном газе, для испарения и разложения рабочего материала последний может вводиться в нее в виде твердых микрочастиц – прекурсоров, очень маленьких капелек (спрей, аэрозоль), а также газов. В электродных разрядах этот материал может быть помещен в полости одного из электродов, либо является материалом одного из электродов. После термическом разложении рабочего материала его атомы могут либо предварительно химически реагировать с окружающей средой, либо непосредственно конденсироваться в форме наночастиц при охлаждении пара.

Известен способ получения нанопорошков [139], использующий плазменный синтез, включающий зажигание дуги между материалом и электродом для генерации плазмы с температурой, достаточно высокой для испарения или разложения материала и формирования пара, инжекцию разжижающего газа с температурой по крайней мере около 1000 К в плазменный реактор (производится через отверстие, физически отделенное от рабочего газа плазменного факела), транспортировку пара с помощью плазменного и разжижающего газов в охлаждающую трубу (где пар охлаждается и конденсируется с формированием порошка), которая состоит из первой секции для непрямого охлаждения или нагревания пара, вызывающих рост частиц и кристаллизацию, и второй секции, связанной с первой, для охлаждения частиц и сбора их в коллектор. Способ позволяет получать порошки различных проводящих материалов (чистых металлов, сплавов, керамик, композитов). Эти материалы могут служить расходуемым анодом, либо размещаться в проводящем (или непроводящем) охлаждаемом

тигле. Производительность способа может составлять около 2 кг/час при мощности 50–100 кВт.

Тем не менее, существенным недостатком этого и подобного способов является сложность технической реализации, а также низкое качество частиц (количество частиц с размером менее 200 нм составляет около 10% при широком распределении по размерам). Низкое качество частиц этого способа является следствием трудностей контроля роста и коагуляции частиц, например из-за неоднородности условий охлаждения паровой фазы при турбулентном смешивании с охлаждающим газом. Это делает невозможным их использование, в частности, для нанесения высокоэффективных каталитических покрытий и в нанoeлектронных устройствах.

Снижение турбулентности в потоке испаренного материала и/или охлаждающего газа делает процесс охлаждения пара более однородным, что приводит к более узкому распределению частиц по размерам. Для реализации такого процесса известны способ и устройство для его реализации [140]. Способ включает подачу рабочего материала в нагревательный элемент, размещенный в изолированной камере для испарения этого материала; обеспечение возможности потоку пара течь вверх в ламинарном режиме под действием свободной конвекции; инъекцию охлаждающего газа вверх от точки ниже нагревательного элемента параллельно и в контакте с потоком пара при одинаковой скорости; регулирование потока охлаждающего газа для обеспечения ламинарности потоков пара и газа; создание условий для газа и пара подниматься и эффективно перемещаться достаточно долгое время для синтеза наноразмерных частиц; направление потока газа с частицами в коллектор внутри камеры. Способ позволяет несколько сузить распределение синтезируемых наночастиц по размерам, однако величина и размер частиц остаются на уровне, не удовлетворяющем требованиям для создания высокоэффективных каталитических покрытий и высокоплотных устройств памяти, в основном, вследствие неопределенности времени нахождения частиц в протяженных зонах нуклеации и коагуляции. Однако свободное расширение пара способно обеспечить его быстрое охлаждение, достаточное для процесса нуклеации с последующим ростом частиц путем коалесценции [141].

Более быстрое охлаждение пара может быть достигнуто при адиабатическом и изоэнтропийном его расширении в соплах [142, 143]. При достаточно больших градиентах давления скорость истечения потока пара может достигать сверхзвукового уровня, а скорость охлаждения при этом свыше 10^8 К/с. Это позволяет синтезировать наночастицы с более узким распределением по размерам, чем при использовании охлаждающего газа.

Однако получение таких параметров требует использования очень мощных и дорогих насосов. Кроме того, поскольку характерные размеры зоны охлаждения пара и синтеза частиц находятся, как правило, в сантиметровом диапазоне, время нахождения отдельных наночастиц в зоне нуклеации и коагуляции может значительно различаться, что приводит к уширению величины распределения частиц по размерам.

Одним из эффективных способов уменьшения размеров синтезируемых частиц, а также сужения распределения по размерам, является уменьшение размеров зоны синтеза (реактора), что позволяет на порядок уменьшить время нахождения частицы в этой зоне микрореактора (миллисекунды вместо секунд) по сравнению с обычными устройствами синтеза наночастиц. Формирование микроплазмы может производиться, например, при использовании абляции материала под воздействием мощных импульсов сфокусированного лазерного излучения [144], микрозарядов в жидкости [145], высокочастотного разряда в микрокапиллярах [146].

В методе получения наночастиц в плазменном микрореакторе с атмосферным давлением ограничение времени нахождения наночастиц в зоне нуклеации, роста и коагуляции достигается путем использования термической плазмы микрозарядов [147]. Этот способ синтеза наночастиц включает использование плазменного микрореактора, содержащего катод, анод и контейнер, имеющий впуск газа. Катод и анод разделены промежуточком внутри контейнера. При этом реализуется подведение первого газового потока через катод в промежуток и подведение второго газового потока через анод, по крайней мере, в первую часть промежутка, затем поджиг плазменного разряда при величине давления, равном или выше атмосферного, и поддержание плазменного разряда при величине давления, так же равном или выше атмосферного. В этих условиях наночастицы образуются при поддержании плазменного разряда. Предложены также варианты реализации способа, различающиеся составом газа первого и второго потоков, величиной их давления, материалом синтезируемых частиц и их размерами, особенностями сбора частиц (в жидкости, на субстрате), введением непрерывного процесса анализа частиц по размеру, величине квантового выхода синтезируемых кремниевых наночастиц.

В работе [148] приведено описание одного из вариантов экспериментального устройства для реализации этого метода. Электрический разряд формируется между капиллярным трубчатым катодом из нержавеющей стали с внутренним диаметром 180 мкм и металлическим трубчатым анодом с внутренним диаметром 1 мм. Эти электроды помещены в пирексовую трубку с зазором

между ними 0.5–2.0 мм. Постоянные напряжение и ток могут варьироваться в диапазонах 0–1000 В и 3–10 мА соответственно. Газ-прекурсор, в данном случае SiH_4 , чистый или в смеси с Ag вводится в межэлектродный разряд через капилляр катода. Второй поток Ag, охлаждающий, вводимый снаружи электродов, примерно в три раза выше, чем первый поток через катод, что позволяет снизить коагуляцию частиц в плазменной зоне синтеза. Время нахождения частиц в зоне синтеза не превышает в оптимальных условиях 1 мс. Синтезируемые частицы поступают через трубчатый анод на коллектор.

Данный способ имеет ряд преимуществ перед обычными. Например, некоторые варианты предусматривают использование высокоплотных микроразрядов для синтеза наночастиц кремния. В этом случае микрореактор при атмосферном давлении используется как реактор с ограниченным временем пребывания частиц в зоне реакции. Так, время пребывания частиц в зоне нуклеации может быть ограничено миллисекундами, что позволяет, например, производство ультрадисперсных частиц с узким распределением по размерам. В случае использования в качестве первого газа смеси аргон/силан (SiH_4) можно синтезировать наночастицы кремния с размерами в несколько нанометров, в том числе менее 2 нм. Сбор этих частиц возможно осуществлять на коллекторе, или на субстрате, или в жидкости непосредственно после синтеза. В еще одном варианте исполнения использование высокоплотного режима ускоряет рост частиц. В некоторых вариантах парофазный синтез наночастиц сочетается с *in situ* измерениями размеров и распределения частиц по размерам. Для этого может использоваться, например, радиальный дифференциальный анализатор мобильности (RDMA) частиц.

К недостаткам этого способа следует отнести, прежде всего, низкую производительность, обусловленную очень низкими значениями разрядных токов между электродами (в основном в миллиамперной области) [148]. Малая величина потока частиц и низкая производительность существенно затрудняют возможность промышленного использования данного метода. Кроме того, синтез чистых наноматериалов в таком микрореакторе требует использования особо чистых газов (99.9995% для аргона) с дополнительной системой очистки в прогреваемом медном резервуаре и прецизионной системы напуска газов, что усложняет систему и удорожает синтез.

Известен также метод получения наночастиц путем электродиспергирования жидких макрокапель, генерируемых катодными пятнами вакуумной дуги [149]. В этом способе, в отличие от описанных ранее, наночастицы образуются не в результате их синтеза из паровой фазы, а в

результате деления макрокапель в плазме с определенными параметрами за счет приобретения ими заряда и развития Рэлеевской (капиллярной) неустойчивости относительно процесса деления. Сформированные в результате такого деления жидкие наночастицы затвердевают при прохождении через плазму и осаждаются на носителе. Генерация макрокапель осуществляется в результате поджига и поддержания дуговых плазменных микроразрядов между катодом и анодом в катодных пятнах в предварительно вакуумированной камере. Этот способ получения наночастиц достаточно прост, но, тем не менее, его существенным недостатком является низкая производительность, обусловленная низкой эффективностью генерации капельной фазы при использовании вакуумно-дугового разряда. Доля капельной составляющей в продуктах эрозии катода чрезвычайно низка для тугоплавких материалов (0.83% для Mo) и невысока для легкоплавких материалов (35.6% для Al) [150]. Остальная часть продуктов эрозии катода в вакуумном дуговом разряде приходится на паровую фазу (ионизированную и нейтральную).

Перспективами развития этих подходов должны являться устранение указанных недостатков и создание сравнительно простого, дешевого и высокопроизводительного плазмохимического метода получения наночастиц, в том числе особо чистых, с узким распределением по размерам при их синтезе путем испарения материала катода, естественного расширения образовавшегося пара из катодных пятен в вакуум и/или низкоплотную холодную плазму межэлектродного промежутка, его охлаждения и нуклеации в зоне или зонах первичного синтеза и/или путем транспортировки при помощи электромагнитных полей непревращенной при испарении и естественном расширении в вакуум ионизированной части пара в зону или зоны вторичного синтеза и его обработки в этих зонах низкотемпературной плазмой и/или химическим газообразным агентом, и/или ионным, и/или электронным, и/или молекулярным пучком [151].

При этом поддержание дуговых плазменных микроразрядов между катодом и анодом в катодных пятнах возможно при приложении напряжения не менее 10 В, осаждении наночастиц на коллектор или носитель при давлении в камере не более 10 Па, а синтез наночастиц путем испарения материала катода при разрядном токе должен быть не менее 1 А. Управление производительностью процесса синтеза наночастиц возможно осуществлять изменением величины разрядного тока между катодом и анодом.

В частных случаях реализации такого метода для поджига и поддержания вакуумного дугового разряда используют постоянное или импульсно-периодическое напряжение между катодом и

анодом с произвольным соотношением длительностей импульса и паузы (скважностью импульсов). В качестве расходоуемого рабочего материала катода могут быть использованы чистые металлы, в том числе тугоплавкие, полупроводники, сплавы, графит и другие электропроводящие материалы. Величина рабочего давления определяется либо остаточным давлением в камере после вакуумирования, либо величиной потока инертного газа или газа-реагента, в частности азота, или кислорода, или метана, или ацетилена, или смеси инертного газа и газа-реагента. При этом производительность процесса синтеза наночастиц меняется при изменении величины разрядного тока между катодом и анодом, либо при изменении соотношения длительностей импульса напряжения и паузы, либо при изменении того и другого [152].

Данный подход использует уникальные свойства вакуумной (катодной) дуги. Характерной особенностью развития межэлектродного разряда вакуумной дуги является концентрация разрядного тока в микроскопических нестационарных каналах, где плотность тока и мощности может достигать значений 100 MA/cm^2 и 10^9 Вт/cm^2 соответственно в силу малых размеров каналов ($\sim 10 \text{ мкм}$) и длительности их существования ($\sim 10^{-7} \text{ с}$) [153]. Формирование таких микроарядов является следствием взрывной электронной эмиссии из микронеоднородностей (геометрических и структурных) поверхности катода под действием сильного ($\sim 10 \text{ МВ/м}$) локального электрического поля. Высокая плотность мощности микроаряда обеспечивает интенсивное испарение участка поверхности катода (катодного пятна) размером порядка 10 мкм , частичную ионизацию пара и поддержание сильноточного разряда. При этом давление в плазменном микроаряде (катодном пятне) может достигать уровня 10^{10} Па , что определяет очень быстрое (взрывное) расширение микроаряда и ограничивает его длительность [154]. Скорость охлаждения нейтрального пара и плазмы катодных пятен определяется не только свободным их расширением в межэлектродный промежуток, но и высокими радиационными потерями, что в итоге ограничивает время жизни катодного пятна до $10^{-7} - 10^{-8} \text{ с}$ и соответствует скорости охлаждения 10^8 К/с [153]. При завершении микровзрыва из одного участка поверхности катода (катодного пятна) напряжение на промежутке катод-анод возрастает и микроаряд возникает на другом участке поверхности катода (другом катодном пятне). Таким образом, движение катодного пятна по поверхности катода является не материальным движением, а процессом, связанным с генерацией и распадом плазменных микроарядов на поверхности катода.

Чрезвычайно важным обстоятельством при этом являются малые характерные размеры таких

микроарядов ($\sim 10 \text{ мкм}$, как указывалось выше), что резко ограничивает длительность нахождения частиц в зонах нуклеации и роста. В сочетании с однородным по объему интенсивным охлаждением нейтрального пара и плазмы это позволяет достигать предельно низких значений размеров синтезируемых наночастиц и их узкого распределения по размерам. Кроме того, интенсивность коагуляции частиц понижается наличием на частицах одноименного заряда, который они получают естественным образом при движении в высокоплотной холодной плазме межэлектродного промежутка. Известно, что частицы в плазме приобретают отрицательный заряд в результате столкновений с электронами [155]. Непревращенная в наночастицы при испарении и естественном расширении в вакуум ионизированная часть пара может быть транспортирована при помощи электромагнитных полей в зону или зоны вторичного синтеза, где может быть реализован вторичный синтез наночастиц. Физические механизмы такой транспортировки и конструктивные схемы ее реализации известны и изложены, например, в работе [156].

Транспортируемые потоки плазмы материала катода могут также подвергаться фокусировке при помощи электромагнитных полей. Таким образом может производиться сжатие транспортируемых частиц и их последующее расширение в зоне или зонах вторичного синтеза наночастиц. Зоны вторичного синтеза могут быть отделены от области, в которой поддерживается вакуумный дуговой разряд и происходит первичный синтез наночастиц при расширении пара из микроарядов (катодных пятен) в вакуум диафрагмами, обеспечивающими, если необходимо, перепад давлений между зонами первичного и вторичного синтеза. В зонах вторичного синтеза наночастиц может быть использована обработка поступающей плазмы материала катода низкотемпературной плазмой и/или химическим газообразным агентом, а также и/или ионным, и/или электронным, и/или молекулярным пучком. Для некоторых материалов катода поддержание вакуумного дугового разряда в собственных парах в условиях вакуума затруднено. В этом случае в камеру после вакуумирования может быть введен поток инертного газа, стабилизирующего разряд. Инертный газ может вводиться в камеру также при одновременном напуске реактивного газа [151, 157]. Диапазон материалов синтезируемых наночастиц может быть существенно расширен использованием соответствующего реактивного газового наполнения в вакуумной камере, в том числе кислорода, или азота, или метана, или ацетилена. При этом возможно протекание соответствующих химических реакций в плазме или на поверхности носителя с образованием наночастиц оксидов, нитридов или карбидов металлов соответственно.

Такой метод обладает большей простотой и производительностью по сравнению с описанными выше аналогами, не требует использования газа-прекурсора и охлаждающего газа, а также эффективно использует продукты эрозии катода. Хотя процесс протекания отдельного микроарряда является сугубо импульсным ($\tau_p \sim 10^{-7}$ с), в целом режим работы устройства для реализации заявляемого способа можно характеризовать как высокопроизводительный стационарный процесс с ресурсом непрерывной работы, определяемым запасом материала катода (100 ч и более). Производительность этого процесса может легко регулироваться величиной разрядного тока. Кратное увеличение разрядного тока приводит также к "делению" катодного пятна, т.е. увеличению числа одновременно существующих микроаррядов, где каждое из них имеет примерно одинаковые параметры [158]. Использование вместо постоянного напряжения импульсно-периодического предоставляет дополнительную возможность вариации производительностью процесса синтеза наночастиц путем изменения соотношения длительности импульса напряжения и паузы. Таким методом можно воспроизводимо синтезировать наночастицы металлов, их соединений, полупроводников, графита и других электропроводящих материалов с высокой производительностью и длительным ресурсом работы устройства на основе использования эффективной конденсации паровой фазы в микроаррядах вакуумной дуги. Кроме того, возможно также проводить транспортировку непревращенной при естественном расширении в вакуум ионизированной части пара в зону или зоны вторичного синтеза наночастиц для повышения величины конверсии.

Чрезвычайно высокие значения плотности мощности в отдельно взятом микроарряде обеспечивают высокую скорость испарения материала в катодном пятне, а высокая скорость охлаждения при естественном расширении канала микроарряда в вакуум — интенсивный синтез наночастиц. Синтезируемые таким образом наночастицы осаждаются на коллектор камеры первичного синтеза наночастиц. Непрореагировавший поток плазмы фокусируется при помощи электромагнитных полей и транспортируется в камеру вторичного синтеза наночастиц, где он может расширяться, взаимодействовать с подаваемым технологическим газом (газами), и/или низкотемпературной плазмой, и/или электронным, и/или ионным, и/или молекулярным пучком. В результате осуществляется вторичный синтез наночастиц, осаждающихся на коллектор камеры вторичного синтеза. Однородность охлаждения при естественном расширении высокоплотной плазмы в вакуум и очень малое время жизни катодного пятна (микроарряда) обеспечивают высокое качество образующихся наноча-

стиц. Кроме того, за относительно большое время пролета через зону холодной низкоплотной плазмы межэлектродного промежутка наночастицы приобретают одноименный заряд (отрицательный), что препятствует укрупнению их размеров за счет коагуляции [151].

Для некоторых материалов катода (например, графита) поддержание устойчивого вакуумно-дугового разряда при низком уровне давления в вакуумной камере (менее 1 Па) может быть затруднено. Введение в камеру потока инертного газа, например аргона, может стабилизировать вакуумно-дуговой разряд. Использование в качестве технологической среды вакуума или инертного газа также исключает загрязнение нанопродуктов посторонними примесями [159]. Введение в камеры первичного и вторичного синтеза наночастиц потока газа-реагента, например азота или кислорода, или углеродосодержащих газов позволяет существенно расширить диапазон синтезируемых наноматериалов (например, нитрид титана TiN при использовании титанового катода и напуска азота). В некоторых случаях для обеспечения устойчивости вакуумно-дугового разряда и синтеза наночастиц химических соединений применяется одновременный ввод потоков инертного газа и газа-реагента. Геометрия катода может быть различной (планарная, цилиндрическая, конусная, полый катод и прочее). В качестве электропроводящего материала катода могут быть использованы металлы, в том числе тугоплавкие, полупроводники, графит или другие электропроводящие (как твердые, так и жидкие) материалы [160].

Наряду с широко используемыми методами плазмохимического синтеза наночастиц в газовой фазе интересным подходом является реализация плазмохимических реакций в жидкофазных средах. В этом случае, подбирая состав жидкой среды, возможно влиять на состав синтезируемых наночастиц.

В настоящее время известным видом стационарного плазменного разряда в жидких средах является широко используемый в технике дуговой разряд в водных электролитах. В последние годы такой разряд находит применение в физико-химических исследованиях и для синтеза различных материалов. В ряде работ предложен метод эффективного синтеза наноматериалов в дуговом разряде в жидких средах [161, 162]. Формирование наночастиц предположительно происходит в пограничной зоне парогазового пузыря, окружающего столб дуги. Особенностью дугового разряда в жидких средах является локализация плазменной области вблизи торцов стержневых электродов и падающий характер вольт-амперной характеристики.

Дуговой разряд в жидких средах (например, органическая жидкость и деионизированная вода) не требует вакуумных систем, но для генерации разряда нужна большая электрическая мощность [163]. Дуговой разряд в газовых и жидких средах инициируется контактом анода с катодом, без этого контакта для генерации плазменного разряда в жидкости необходимо высокое напряжение пробоя. Например, значения напряжения для электрического пробоя жидких углеводородов довольно высокие, порядка нескольких десятков киловольт, с межэлектродным расстоянием 0.5–8 мм.

Очевидно, что жидкофазные плазмохимические реакции в определенном смысле похожи на рассмотренные выше сонохимические реакции, поскольку оба этих вида процессов представляют собой локальную концентрацию высоких энергий в жидких реакционных средах.

ПЛАЗМЕННЫЕ РАЗРЯДЫ В ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

В последние 10–15 лет появился ряд экспериментальных работ, в которых для синтеза наночастиц различного химического состава (металлов и их оксидов, углеродных наночастиц и т.д.) используются одновременно два вида физического воздействия на вещество: электрический разряд в жидкой фазе и ультразвуковые колебания высокой интенсивности (см., например, [164, 165]). В таком разряде можно впервые осуществить большое количество плазмохимических реакций, характеристики которых очевидно будут зависеть от параметров плазменного разряда и ультразвукового поля. Поэтому исследование такого разряда представляет собой актуальную научную задачу.

При этом использование ультразвуковой кавитации позволяет также решить задачу предотвращения агломерации синтезированных в разряде частиц и активирует их поверхность, создавая на ней дополнительные активные центры адсорбции, что способствует, например, последующему эффективному взаимодействию таких частиц с органическими соединениями и позволяет создавать гибридные органо-неорганические наноматериалы [166]. Использование при синтезе ультразвуковых колебаний до начала кавитации способствует организации внутри реакционной зоны интенсивных акустических течений, что позволяет немедленно удалять синтезированные частицы из зоны разряда, тем самым предотвращая их спекание и окисление, а также обеспечивает подвод в зону разряда новых порций жидкой среды, что создает условия для постоянства состава жидкой фазы в зоне реакции и обеспечивает воспроизводимые условия синтеза.

В ряде работ плазмохимический синтез наночастиц металлов проводился в жидкой фазе под действием ультразвука. Поскольку ультразвуковое поле увеличивает электропроводность жидкости за счет формирования радикалов и свободных электронов, электрический плазменный разряд может генерироваться при относительно низкой электрической мощности даже в непроводящих органических жидкостях, таких как бензол [166]. Без ультразвукового облучения плазменный разряд не может быть реализован при низких уровнях мощности.

Было показано, что электрический плазменный разряд может возникать при напряжении и мощности, например, 55 В постоянного тока и 87 Вт соответственно [167]. Металлические электроды при этом действуют как прекурсоры для синтеза наночастиц типа металлическое ядро/графитовая оболочка. Этот метод синтеза не требует вакуума, поскольку плазменный разряд возникает в жидкости при атмосферном давлении. Кроме того, жидкость, обладающая высокой теплопроводностью и умеренной температурой, обеспечивает скоростную закалку образующихся наночастиц, которая может способствовать их высокой однородности.

В ряде работ [168] был продемонстрирован новый метод синтеза наночастиц карбида железа, завернутых в многослойные графитовые оболочки. В этом методе используется тот факт, что электрическая плазма может быть получена в органической жидкости под действием ультразвукового облучения.

Ряд авторов использовали метод искрового разряда для приготовления наночастиц золота в этаноле и воде [169]. Они обнаружили, что наночастицы коллоидного золота, изготовленные в этаноле, имеют меньшие размеры и более высокий дзета-потенциал поверхности, чем в воде. Более высокий дзета-потенциал наночастиц золота в этаноле приводит к увеличению стабильности суспензии в этаноле по сравнению с водой. Для получения наночастиц золота были также использованы электрические импульсы с короткой продолжительностью (около 1 мкс) и переменной амплитудой и внешний источник ультразвуковых колебаний. Кроме того, было показано, что наночастицы золота в воде имеют тенденцию к образованию овальной формы, в то время как в этаноле они ближе к сферической форме. Есть также ряд сведений об улучшении свойств наночастиц золота (таких как размер и распределение) с помощью ультразвуковых волн при синтезе [170].

Есть ряд работ, описывающих ультразвуковое воздействие на процессы химического или электрохимического синтеза наночастиц металлов, при этом параметры ультразвукового поля, приводимые авторами, очевидно, лежат ниже порога

начала кавитации в соответствующих средах. Однако сведения об исследованиях влияния интенсивного ультразвукового поля выше порога кавитации на дуговой разряд с целью получения новых наноматериалов в современной мировой литературе практически отсутствуют. Одними из наиболее интересных по данной тематике работ являются работы по синтезу наноразмерных карбидов металлов в плазменных разрядах под действием ультразвука. Также значительный интерес представляют работы по электрохимическому синтезу оксидов цинка и кобальта под действием ультразвука [171, 172].

Однако опять же следует отметить, что тщательный пересчет значений интенсивности ультразвуковых колебаний, который авторы приводят в своих работах, не позволяет говорить о реализации режимов развитой ультразвуковой кавитации в реакционных системах. Вместе с тем, как известно, ультразвуковые воздействия на среду имеют пороговый характер, для чего необходимо исследование широкого диапазона интенсивностей, заведомо превышающих кавитационный порог.

В связи с изложенным метод синтеза наноматериалов при сочетании воздействия электрического разряда и акустических колебаний является безусловно новой актуальной возможностью получения наноразмерных частиц с требуемыми свойствами.

Комбинированное воздействие на жидкую среду ультразвуковых колебаний высокой интенсивности выше порога кавитации и импульсных или стационарных электрических полей приводит к возникновению в кавитирующей жидкой среде особой формы электрического разряда. Данный тип разряда является новым, малоизученным до сих пор физическим явлением, обладающим оригинальными электрофизическими и оптическими характеристиками. Поэтому исследование такого разряда представляет собой, безусловно, новую научную задачу.

В ряде экспериментальных работ были предприняты попытки комбинировать преимущества плазменного и ультразвукового воздействия на вещество. В ходе развития данного направления были проведены эксперименты по возбуждению квазистационарного плазменного разряда в зазоре между электродами в воде в режиме развитой кавитации, возбуждаемой ультразвуковым акустическим полем. При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде, заполняющей всю область между электродами.

В ходе исследований электрофизических характеристик такого разряда и построении теоре-

тических моделей показано, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации действительно может существовать особая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [173].

Если верна гипотеза о том, что в проведенных экспериментах мы имеем дело с аномальным тлеющим разрядом в пузырьково-жидкостной кавитирующей среде, то можно предложить следующий сценарий развития такого разряда. В среде с развитой кавитацией могут присутствовать множественные неустойчивые пузырьки, у которых на стадии роста многократно увеличивается их радиус, при этом в период отрицательного давления ультразвукового поля давление газа и пара в пузырьках может падать до очень малой величины. Электрическое поле может способствовать выстраиванию таких пузырьков в цепочки с образованием множественных газовых микроканалов в зазоре между электродами, где при пониженном давлении газа выполняются условия пробоя Пашена и поддержания аномального тлеющего разряда в этих микроканалах. Указанные микроканалы могут быть динамическими образованиями, которые непрерывно рождаются и гибнут в ультразвуковом акустическом и квазистационарном или стационарном электрическом полях, создавая усредненную картину свечения объемного разряда [174].

Реализация такого разряда в жидкой фазе открывает возможности немедленного воздействия на синтезированные частицы ультразвукового поля. Существенным преимуществом этого подхода является то, что синтезированные таким образом наночастицы обладают активированной поверхностью в результате действия на них интенсивного ультразвука и тем самым способны к эффективному взаимодействию с органическими и неорганическими соединениями, матрицами и т.д., что дает возможность создавать новые гибридные функциональные материалы с самыми разными свойствами [175].

Для более полного понимания данного явления было необходимо провести элементарный теоретический анализ причин возникновения такого разряда. Ультразвуковое поле, генерируемое колеблющимся упругим волноводом в жидкости, приводит к появлению кавитации в этой жидкости. Кавитационная область характеризуется наличием большого количества пузырьков, возникших в результате разрыва жидкости. Внутри этих пузырьков находятся пар и газ при высокой температуре и давлении, когда идет процесс ионизации, сопровождающийся возникновением электронов. Следует определить наименьшее значе-

ние напряжения, при котором возможно появление разряда, т.е. выполнение условий, когда в электрическом поле за время между столкновениями электрон успевает набрать энергию, превышающую соответствующее значение, необходимое для ионизации атомов, образующих жидкость (в случае воды это энергия ионизации водорода или кислорода).

Вместе с тем эксперименты по возбуждению интенсивных ультразвуковых колебаний в жидкофазных средах в гидродинамических излучателях [176, 177] дают основания полагать, что возможно также сконструировать проходящей через камеру и зону разряда под высоким давлением проточный акустоплазмохимический реактор для осуществления плазмохимических реакций в потоке реакционной смеси. При определенных величинах тока разряда в смешанном паро-газо-жидкостном потоке будет происходить ионизация молекул жидкости, как это имело место в стационарном разряде [178].

При теоретическом исследовании электродинамических процессов с участием кавитации одной из основных задач является определение зависимости радиуса пузырька от времени, времени схлопывания пузырька и скорости движения его границы. Одной из наиболее точных моделей для описания процесса пульсации пузырька является модель Кирквуда–Бёте. Она содержит нелинейное дифференциальное уравнение, решение которого может быть получено только с использованием численных методов, при этом может быть реализован численный алгоритм решения уравнения Кирквуда–Бёте, основанный на методе Рунге–Кутты–Фельберга 4–5-го порядка с адаптивным подбором шага интегрирования [179–181]. На основании такого решения были проведен расчет и параметрический анализ процесса кавитации одиночного пузырька в воде.

РОЛЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать заполняющий всю область между электродами плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде (рис. 1). Такой разряд в жидкости с развитой поверхностью микропузырьков представляет большой интерес для создания новых наноматериалов, так как развитая поверхность раздела плазма–гетерогенная система жидкость/газ–пар должна привести к увеличению диффузионных потоков химически активных частиц в системе. Было установлено, что в таком акустоплазменном разряде синтезируются наночастицы оксидов металлов, из которых изготовлены электро-

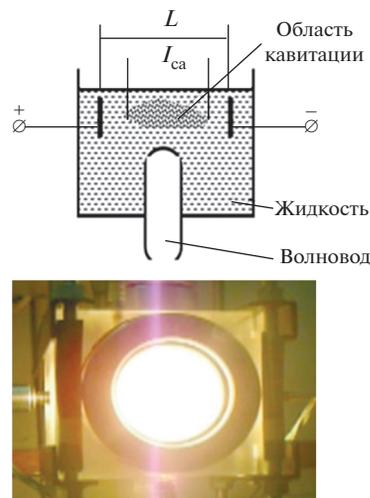


Рис. 1. Схема реализации электрического разряда в кавитирующей жидкости и фотография свечения плазменного разряда в поле ультразвука в режиме кавитации (экспериментальная установка).

ды. При этом размер первичных наночастиц находился на уровне 2–30 нм в зависимости от материала. В некоторых случаях частицы были агрегированы. При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать более узкие размерные фракции наночастиц. В ходе экспериментов была также показана возможность синтезировать наноразмерные материалы типа core-shell [182].

При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать заполняющий всю область между электродами плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде.

Для проверки применимости такого разряда для направленного получения наноматериалов были синтезированы наночастицы оксидов вольфрама и цинка и подробно исследованы их физико-химические свойства [183–185]. Окисление и диспергирование вольфрамовых и цинковых электродов под действием плазменного разряда приводит к образованию суспензии наночастиц их оксидов в жидкой среде. При этом проводилось сравнение свойств частиц, полученных в разряде под действием ультразвуковой кавитации, и частиц, полученных без кавитации.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают наличие в образцах частиц с размерами от 10 до 100 нм с различной морфологией. Также наблюдается присутствие частиц с различной пространственной симметрией кристаллической решетки. Анализ химического состава образцов показал, что если для образцов частиц, синтезированных без кавитации соотноше-

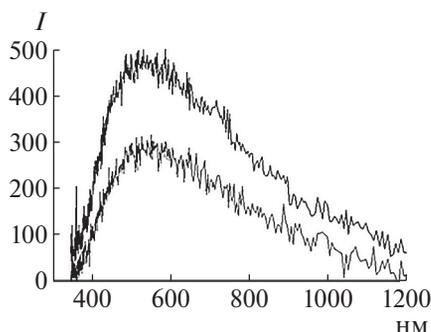


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука. Нижняя кривая соответствует интенсивности ультразвука ниже порога кавитации, верхняя – выше порога кавитации.

ние вольфрама к кислороду близко к $1/3$, то для частиц, синтезированных в присутствии кавитации, такое соотношение варьируется от $2/5$ до $1/3$. Это может приводить к возникновению различных типов симметрии кристаллической решетки и различной морфологии таких частиц [183–185].

Сравнивая ИК-спектры больших и малых частиц, можно отметить сильные различия в области $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям $\text{W}\text{--}\text{O}$. Для частиц, синтезированных под действием ультразвука, интенсивность колебаний связи $\text{W}\text{--}\text{O}$ заметно выше, причем для малых частиц наблюдается заметное сужение полос колебаний и рост их относительной интенсивности. Это может указывать на более сильную зависимость оптических свойств наночастиц от способа синтеза.

При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать узкие размерные фракции наночастиц, что согласуется с результатами, полученными нами ранее при синтезе и стабилизации частиц оксидов других металлов [186–190]. В ходе экспериментов была также обнаружена возмож-

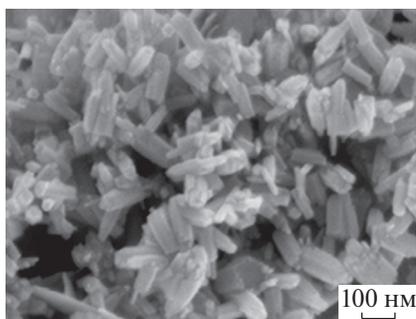


Рис. 3. Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

ность синтезировать наноразмерные материалы с покрытием типа “core-shell”.

Как было показано, синтезированные частицы оксида вольфрама обладают оптическими характеристиками, зависящими от интенсивности ультразвукового поля при синтезе. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции водных дисперсий оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде в отсутствие и в присутствии ультразвуковой кавитации.

Разницу в интенсивности люминесценции можно объяснить, по-видимому, разным химическим составом образующегося оксида вольфрама (WO_3 без кавитации и $\text{WO}_{2.3}$ в присутствии кавитации, что способствует большей делокализации электронов в молекулах и, следовательно, большей интенсивности люминесценции). Результаты также согласуются с обнаруженной методом ИК-спектроскопии разницей в интенсивности колебаний связей $\text{W}\text{--}\text{O}$ в частицах, полученных без ультразвуковой кавитации и с кавитацией.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью получения наночастиц оксида цинка. Для этого плазменный разряд был инициирован на цинковых электродах [185]. На первой стадии интенсивность ультразвукового поля при синтезе была ниже порога кавитации в воде. При этом были получены агломераты первичных частиц.

Исследование наночастиц методом электронной микроскопии (рис. 3) показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получают частицы палочковидной формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты. Установлено, что образец состоит из отдельных частиц или их мелких ассоциатов размером от 20 до 60 нм и агрегатов данных частиц с широким диапазоном размеров, которые могут быть легко редиспергированы с помощью ультразвукового воздействия малой интенсивности.

При синтезе наночастиц в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации агломераты частиц не образовывались и пик распределения по размерам значительно сужался (рис. 3). Таким образом, были получены практически монодисперсные наночастицы оксида цинка, устойчивые к агрегации и седиментации в течение достаточно длительного времени (до двух месяцев) и со средним размером частиц менее 50 нм.

Как видно из расшифровки результатов рентгенофазового анализа (рис. 4), образец состоит из цинкита с гексагональной сингонией (пространственная группа $R\bar{6}3m$) и объемом ячейки от 47.11 до 47.62. Детальное исследование образцов показало, что палочкообразные частицы имеют гексагональную сингонию (1D).

Это означает, что акустоплазменный метод позволяет получить химически чистые кристаллы оксида цинка. При синтезе под действием ультра-

звуковой кавитации образуются стабильные суспензии отдельных частиц. Рост интенсивности люминесценции наночастиц, полученных под действием ультразвуковой кавитации, можно объяснить образованием дефектов в кристаллах оксида под действием интенсивного механического воздействия. В процессе синтеза частицы подвергаются не только действию электромагнитных полей, но и ударным нагрузкам при схлопывании кавитационных пузырьков, что приводит к образованию дефектных валентных структур и делокализации электронов [191].

На последующих этапах методом динамического рассеяния света были исследованы распределения по размерам частиц оксида вольфрама, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвука [192]. Сравнивались частицы, полученные таким способом при наличии ультразвуковой кавитации, в отсутствие кавитации и без кавитации с последующей обработкой ультразвуком. С использованием приближения Релея–Ганса–Дебая по данным о размерах частиц и интенсивности рассеяния дана сравнительная оценка поведения концентраций частиц разных размерных групп.

В результате исследований, проведенных на частицах оксида вольфрама, можно заключить, что, во-первых, ультразвуковая обработка суспензии частиц оксида металла, полученных в акустоплазменном разряде, улучшает дисперсность и стабилизирует дисперсную систему. Во-вторых, применение мощного ультразвука, создающего кавитацию, при синтезе наночастиц оксида вольфрама позволяет получить более высокодисперсную и более стабильную суспензию наночастиц по сравнению с суспензией, полученной в отсутствие кавитации, что согласуется с данными наших предыдущих работ [193].

Таким образом, установлено, что комбинированное воздействие на жидкую среду электрического разряда и ультразвукового воздействия выше порога кавитации оказывает специфическое воздействие на вещество. Синтезируемые в таком акустоплазменном разряде наночастицы оксидов металлов обладают специфическими физико-химическими и оптическими характеристиками, отличными от тех, которые можно получить без использования ультразвука.

Это перекликается с результатами ряда недавно опубликованных работ, где показан синергический эффект плазмы и иных физических воздействий (нагрев, магнитное поле) на вещество в конденсированном состоянии и параметры протекающих при этом физико-химических реакций [194–196].

Дальнейшие работы также были направлены на исследования плазмохимических превращений в жидких средах в периодическом режиме и в потоке жидкофазной среды, оптических свойств

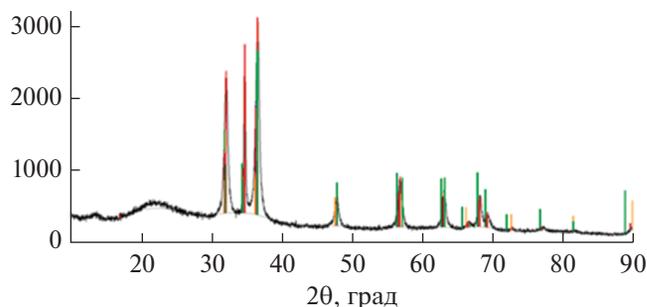


Рис. 4. Рентгенограмма образца оксида цинка, полученного в плазменном разряде с ультразвуковой кавитацией.

наноразмерных частиц, синтезируемых в акустоплазменном разряде.

Разработаны методики синтеза наночастиц оксидов металлов, легированных примесными ионами другого металла. На примере оксида цинка синтезированы наночастицы оксида цинка, легированные ионами алюминия и вольфрама. Инфракрасная катодолюминесценция легированных наночастиц отличалась от люминесценции образцов наночастиц на основе одного оксида цинка [197].

Исследование нелинейно-оптических свойств коллоидных систем наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом, позволило установить механизмы однофотонного и двухфотонного поглощения, обнаружить введенное поглощение и рассчитать значения действительной и мнимой части нелинейных восприимчивостей третьего порядка.

Реализовано вынужденное рассеяние Релея–Ми (SRMS) в жидкостях с двухфотонным поглощением (2PA) при помощи импульсного Nd-стеклянного лазера с Фурье-преобразованием. Впервые были измерены антистоксовы спектральные сдвиги SRMS в суспензиях наночастиц серебра, полученных в акустоплазменном разряде в толуоле и гексане, а также в чистом толуоле. Эти значения заметно превышают ширину линии Релея в этих жидкостях [198, 199].

В водной суспензии наночастиц оксида меди, синтезированных в акустоплазменном разряде, было зарегистрировано вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР), возникающее в результате взаимодействия лазерных импульсов с акустическими колебаниями наночастиц [200, 201]. Показано, что сдвиги частот ВНКР от возбуждающего излучения лежат в гигагерцовом диапазоне. Ширина линии и расходимость рассеяния были близки к соответствующим величинам возбуждающего излучения. Был объяснен физический механизм возбуждения и усиления ВНКР. Возбуждение ВНКР позволяет получить электромагнитное поле, состоящее из двух волн (лазерной и ВНКР) с

близкими интенсивностями и длинами волн. Частотный сдвиг между этими волнами зависит от размера наночастиц и свойств образца, таким образом, его величиной легко можно управлять [202]. Это дает возможность создать источник бигармонической накачки, который можно использовать как в фундаментальных исследованиях, так и для большого числа приложений. Благодаря малым длительностям импульса ВНКР может быть использовано для определения свойств наночастиц в реальном времени, например в аэрозолях сверхмалых концентраций, для создания чувствительных детекторов.

Полученные суспензии наночастиц металлов (в том числе благородных) и их оксидов, работающие при уровнях лазерной накачки гораздо ниже порога вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ), были использованы как альтернативные оптические среды для обращения волнового фронта. Создание веществ с низким по сравнению с ВРМБ порогом генерации обращенной (по отношению к лазерной накачке) волны и определение свойств этого нового необычного явления позволяет упростить применение мощного механизма адаптивной настройки регистрации слабых сигналов от удаленных (авиационных или космических) слабоотражающих объектов, т.е. во столько же раз повысить чувствительность зондирующих оптических систем. Это привело к пионерскому исследованию нового когерентного состояния, так как наблюдаемое вынужденное рассеяние происходит без сдвига частоты.

Созданы подходы к математическому моделированию и возможности расчетов характеристик полос спектров люминесценции синтезированных наночастиц оксидов металлов, легированных примесными ионами другого металла [203–205]. Разработан и запатентован программный комплекс для таких расчетов. Предложен метод прямого матричного расчета энергетических характеристик ионов переходной группы железа с электронными конфигурациями 3d7, 3d8, 3d6, учитывающий электростатические и спин-орбитальные взаимодействия, а также взаимодействие с кристаллическим полем при различных симметриях окружения. Созданная методика расчета спектрально-люминесцентных свойств ионов в кристаллах может быть использована при исследовании областей люминесценции других ионов в иных кристаллических материалах в других спектральных областях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные выше сведения, можно заключить, что приложение источников высокой энергии к химическим процессам способно существенно изменить их ход и дать возможность синтезировать наноразмерные материалы, полу-

чение которых в иных условиях невозможно или имеет низкую скорость и малый выход конечного продукта. Рассмотренные методы физического воздействия с высокой энергией на процессы получения наночастиц: ультразвуковая кавитация, плазма и, в особенности, их сочетание — являются перспективными и многообещающими путями получения функциональных наночастиц с особыми свойствами, очевидно, зависящими от условий протекания процесса, параметров приложенного воздействия и таким образом способными регулироваться. При этом особенно важно, что воздействие интенсивной ультразвуковой кавитации позволяет создавать наночастицы с активированной поверхностью с большим количеством нескомпенсированных связей, зарядов, дефектов и активных центров, которые могут быстро и эффективно взаимодействовать с неорганическими и (био)органическими агентами. Таким образом возможно существенно повысить скорость и конверсию физико-химических реакций, где участвуют такие наночастицы. Нет сомнений, что продолжение этих работ в будущем внесет существенный вклад в развитие методов синтеза и исследования свойств наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 2020-1902-01-288 (соглашение № 075-15-2020-775).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* Наноструктура и атомное упорядочение в карбиде ванадия // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69. № 6. С. 436.
2. *Bang J.H., Suslick K.S.* Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. Iss. 10. P. 1039.
3. *Costa J.M., Neto A.F.D.* Ultrasound-assisted Electrodeposition and Synthesis of Alloys and Composite Materials: A Review // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 68. P. 105193.
4. *Islam M.H., Paul M.T.Y., Burheim O.S., Pollet B.G.* Recent Developments in the Sonoelectrochemical Synthesis of Nanomaterials // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 59. P. 104711.
5. *Ashokkumar M.* Introductory Text to Sonochemistry // *Chemtexts.* 2018. V. 4. Iss. 5. P. 7.
6. *Valange S., Chatel G., Amaniampong P.N., Behling R., Jerome F.* Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanostructured Oxide Materials: Basic Concepts and Applications to Energy // *Advances in Chemical and Materials Engineering Book Series.* 2018. P. 177.
7. *Hinman J.J., Suslick K.S.* Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. Iss. 1. P. 12.
8. *Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S.* Sonochemical Synthesis of Nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. Iss. 7. P. 2555.
9. *Ремпель А.А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 5. С. 474.

10. *Бутягин П.* Проблемы и перспективы развития механохимии // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
11. *Болдырев В.В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
12. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
13. *Yavari A.R., Desre P.J., Benameur T.* Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2235.
14. *Fecht H.-J.* Nanostructure Formation by Mechanical Attrition // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 33.
15. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 5. С. 830.
16. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Luxembourg: Gordon and Breach, 1995. 235 p.
17. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. 430 с.
18. *Mason T.J., Lorimer J.Ph.* Sonochemistry. Theory, Application and Uses of Ultrasound in Chemistry. London: Ellis Horwood, 1988. 340 с.
19. *Ultrasound, Its Chemical, Physical and Biological Effects* / Ed. Suslick K.S. N.Y.: VCH, 1988. 385 с.
20. *Мейсон Т., Линдли Д., Дэвидсон Р.* Химия и ультразвук. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 190 с.
21. *Новицкий Б.Г.* Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1983. 280 с.
22. *Иванский В.И.* Катализ в органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 268 с.
23. *Gates B.C.* Catalytic Chemistry. London: Wiley, 1992. 365 с.
24. *Ультразвук.* Маленькая энциклопедия / Под ред. Голяминой И.П. М.: Сов. энц., 1979. 183 с.
25. *Эльпинер И.Е.* Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М.: Физматгиз, 1963. 328 с.
26. *Кардашев Г.А.* Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии. М.: Физматгиз, 1985. 166 с.
27. *Сулман М.Г., Янов И.Ю., Косивцов Ю.Ю.* Программные и технические средства медико-биологических и технических систем. Тверь: Изд-во ТГУ, 1998. 108 с.
28. *Abismail B., Canselier J.P., Wilhelm A.M., Delmas H., Gourdon C.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports*. Toulouse, 1997. P. 151.
29. *Margulis M.A.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports*. Toulouse, 1997. P. 87.
30. *Фридман В.М.* Физико-химическое действие ультразвука и ультразвуковая аппаратура для интенсификации химико-технологических процессов. М.: НИИХМ, 1965. 230 с.
31. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. 180 с.
32. *Manickam S., Ying T.S., Ashokkumar M.* Development of Multifunctional Nanomaterials by Cavitation // *Cavitation*. 2014. V. 1. P. 1.
33. *Okitsu K., Cavalieri F.* Synthesis of Metal Nanomaterials with Chemical and Physical Effects of Ultrasound and Acoustic Cavitation // *Briefs in Molecular Science*. 2018. V. 1. P. 19.
34. *Skorb E.V., Mohwald H., Andreeva D.V.* Effect of Cavitation Bubble Collapse on the Modification of Solids: Crystallization Aspects // *Langmuir*. 2016. V. 32. Iss. 43. P. 11072.
35. *Racca L., Limongi T., Vighetto V., Dumontel B., Ancona A., Canta M., Canavese G., Garino N., Cauda V.* Zinc Oxide Nanocrystals and High-Energy Shock Waves: A New Synergy for the Treatment of Cancer Cells // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020. V. 8. P. 577.
36. *Bhangu S.K., Ashokkumar M., Cavalieri F.* Synthesis of Bio-functional Nanoparticles from Sono-responsive Amino Acids Using High Frequency Ultrasound // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 63. P. 104967.
37. *Shirsath S.R., Sable S.S., Gaikwad S.G., Sonawane S.H., Saini D.R., Gogate P.R.* Intensification of Extraction of Curcumin from Curcuma Amada Using Ultrasound Assisted Approach: Effect of Different Operating Parameters // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 38. P. 437.
38. *Sheychenko S.N., Burkhardt M., Sheval E.V., Natashina U.A., Grosse C., Nikolaev A.L., Gopin A.V., Neugebauer U., Kudryavtsev A.A., Sivakov V., Osminkina L.A.* Antimicrobial Effect of Biocompatible Silicon Nanoparticles Activated Using Therapeutic Ultrasound // *Langmuir*. 2017. V. 33. Iss. 10. P. 2603.
39. *Magdziarz A., Colmenares J.C.* In Situ Coupling of Ultrasound to Electro- and Photo-Deposition Methods for Materials Synthesis // *Molecules*. 2017. V. 22. Iss. 2. P. 216.
40. *Kollath A., Andreeva D.V.* Use of High-intensity Ultrasound for Production of Antimicrobial and Self-cleaning Surfaces, Food Preservation // *Nanotechnol. Agri-Food Ind.* 2017. V. 6. P. 229.
41. *Martina K., Tagliapietra S., Barge A., Cravotto G.* Combined Microwaves/Ultrasound, a Hybrid Technology // *Top. Curr. Chem.* 2016. V. 374. Iss. 6. P. 79.
42. *Rastgoo M., Montazer M., Malek R.M.A., Harifi T., Rad M.M.* Ultrasound Mediation for One-pot Sonosynthesis and Deposition of Magnetite Nanoparticles on Cotton/Polyester Fabric as a Novel Magnetic, Photocatalytic, Sonocatalytic, Antibacterial and Antifungal Textile // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 31. P. 257.
43. *Pitt W.G., Singh R.N., Perez K.X., Husseini G.A., Jack D.R.* Phase Transitions of Perfluorocarbon Nanoemulsion Induced with Ultrasound: A Mathematical Model // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. Iss. 2. P. 879.
44. *Pinjari D.V., Gogate P.R., Prasad K., Pandit A.B.* Synthesis of Nanomaterials Using Hydrodynamic Cavitation // *Cavitation*. 2014. V. 1. P. 119.
45. *Choudhari A., Bhanvase B.A., Saharan V.K., Salame P.H., Hunge Y.* Sonochemical Preparation and Characterization of rGO/SnO₂ Nanocomposite: Electrochemical and Gas Sensing Performance // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. Iss. 8. P. 11290.
46. *Potle V.D., Shirsath S.R., Bhanvase B.A., Saharan V.K.* Sonochemical Preparation of Ternary rGO-ZnO-TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst for Efficient Degradation of Crystal Violet Dye // *Optik*. 2020. V. 208. P. 164555.
47. *Муаро П.* Способ приготовления слоистых наночастиц и полученные наночастицы. Патент на изобретение RU2429261C2. 2011.

48. Zhang Z.B., Liu X.Y., Li D.W., Lei Y.Q., Gao T.T., Wu B.G., Zhao J.W., Wang Y.K., Zhou G.Y., Yao H.M. Mechanism of Ultrasonic Impregnation on Porosity of Activated Carbons in Non-cavitation and Cavitation Regimes // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 206.
49. Leveque J.M., Duclaux L., Rouzaud J.N., Reinert L., Komatsu N., Desforges A., Afreen S., Sivakumar M., Kimura T. Ultrasonic Treatment of Glassy Carbon for Nanoparticle Preparation // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 615.
50. Abulizi A., Okitsu K., Zhu J.J. Ultrasound Assisted Reduction of Graphene Oxide to Graphene in L-ascorbic Acid Aqueous Solutions: Kinetics and Effects of Various Factors on the Rate of Graphene Formation // *Ultrason. Sonochem.* 2014. V. 21. Iss. 3. P. 1174.
51. Kim J., Lee C., Kim M. ZnO Nanostructure Growth Method Using Focused Ultrasound from Cylindrical Piezoelectric Vibrator // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. Iss. 4. P. 45502.
52. Guillemain J.P., Schaer E., Marchal P., Lemaitre C., Nonnet H., Ledieu A. A Mass Conservative Approach to Model the Ultrasonic De-agglomeration of ZnO Nanoparticle Suspension in Water // *Powder Technol.* 2012. V. 219. P. 59.
53. Pinjari D.V., Pandit A.B. Room Temperature Synthesis of Crystalline CeO₂ Nanopowder: Advantage of Sonochemical Method over Conventional Method // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. Iss. 5. P. 1118.
54. Stubbings J., Brown J., Price G.J. Sonochemical Production of Nanoparticle Metal Oxides for Potential Use in Dentistry // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 646.
55. Shchukin D.G., Radziuk D., Mohwald H. Ultrasonic-Fabrication of Metallic Nanomaterial and Nanoalloys // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. V. 40. P. 345.
56. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1975. 145 с.
57. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Пер. с англ. Л.: Химия, 1983. 178 с.
58. Stengl V., Subrt J. Power Ultrasound and its Applications // *Chemicke Listy.* 2004. V. 98. P. 324.
59. Geng J., Jiang L.P., Zhu J.J. Crystal Formation and Growth Mechanism of Inorganic Nanomaterials in Sonochemical Syntheses // *Science China-chemistry.* 2012. V. 55. Iss. 11. P. 2292.
60. Nikolaev A.L., Gopin A.V., Severin A.V., Rudin V.N., Mironov M.A., Dezhkunov N.V. Ultrasonic Synthesis of Hydroxyapatite in Non-cavitation and Cavitation Modes // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 44. P. 390.
61. Deng S.T., Yu H., Liu D., Bi Y.G. Comparison of Morphology and Phase Composition of Hydroxyapatite Nanoparticles Sonochemically Synthesized with Dual- or Single-frequency Ultrasonic Reactor // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 2017. V. 123. Iss. 10. P. 642.
62. Shimpi N.G., Mishra S. Sonochemical Synthesis of Mineral Nanoparticles and Its Applications in Epoxy Nanocomposites // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2012. V. 512. Iss. 1. P. 11.
63. Kortan A.R., Hull R., Opila R.L., Bawendi M.G., Steigerwald M.L., Carroll P.J., Brus L.E. Nucleation and Growth of Cadmium Selenide on Zinc Sulfide Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 1327.
64. Bedja P., Kamat V. Capped Semiconductor Colloids: Synthesis, Characterization and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂ Capped SnO₂ // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9182.
65. Hatakeyama F., Kanzaki Sh. Synthesis of Monodispersed Spherical β -Silicon Carbide Powder by a Sol-Gel Process // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. P. 2107.
66. Schmid G. Chemical Synthesis of Large Metal Clusters and their Properties // *Nanostruct. Mater.* 1995. V. 6. P. 15.
67. Dheyab M.A., Aziz A.A., Jameel M.S., Khaniabadi P.M., Mehrdel B. Mechanisms of Effective Gold Shell on Fe₃O₄ Core Nanoparticles Formation Using Sonochemistry Method // *Ultrason. Sonochem.* 2020. V. 64. P. 104865.
68. Pollet B.G. The Use of Ultrasound for the Fabrication of Fuel Cell Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. Iss. 21. P. 11986.
69. Dzhimak S.S., Sokolov M.E., Basov A.A., Fedosov S.R., Malyshko V.V., Vlasov R.V., Lyasota O.M., Baryshev M.G. Optimization of Physicochemical Conditions to Produce Silver Nanoparticles and Estimation of the Biological Effects of Colloids Synthesized // *Nanotechnologies in Russia.* 2016. V. 11. Iss. 11. P. 835.
70. Yusof N.S.M., Ashokkumar M. Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles by Using High Intensity Focused Ultrasound // *ChemPhysChem.* 2015. V. 16. Iss. 4. P. 775.
71. Zin V., Campadello E., Zanella A., Brunelli K., Dabala M. Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticles Produced by Sonoelectrochemistry // *Metallurgia Italiana.* 2010. V. 1. P. 29.
72. Watt J., Austin M.J., Simocko C.K., Pete D.V., Chavez J., Ammerman L.M., Huber D.L. Formation of Metal Nanoparticles Directly from Bulk Sources Using Ultrasound and Application to E-Waste Upcycling // *Small.* 2018. V. 14. Iss. 17. P. 1703615.
73. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T. Sonochemical Synthesis of Iron Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11960.
74. Das J., Moholkar V.S., Chakma S. Structural, Magnetic and Optical Properties of Sonochemically Synthesized Zr-ferrite Nanoparticles // *Powder Technol.* 2018. V. 328. P. 1.
75. Guo Y.Q., Yang X.G., Li G., Dong B., Chen L.M. Effect of Ultrasonic Intensification on Synthesis of Nanosized Particles with an Impinging Jet Reactor // *Powder Technol.* 2019. V. 354. P. 218.
76. Mizukoshi Y., Hori F., Okitsu K. Comparison of Reductive Nanoparticle Preparation Using Plasma and Ultrasound Irradiation in Aqueous Solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018. V. 57. Iss. 1. P. 102.
77. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T., Cichowlas A.A. Molecularly Designed Nanostructured Materials // *MRS Symp. Proc.* 1994. V. 351. P. 443.
78. Suslick K.S., Hyeon T., Fang M. Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2172.
79. Rutledge R.D., Morris W.H., Wellons M.S., Gai Z., Shen J., Bentley J., Wittig J.E., Lukehart C.M. Formation of FePt Nanoparticles Having High Coercivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 14210.
80. Bigdeli F., Ghasempour H., Tehrani A.A., Morsali A., Hosseini-Monfared H. Ultrasound-Assisted Synthesis

- of Nano-Structured Zinc(II)-based Metal-organic Frameworks as Precursors for the Synthesis of ZnO Nano-structures // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 37. P. 29.
81. *Pinjari D.V., Prasad K., Gogate P.R., Mhaske S.T., Pandit A.B.* Intensification of Synthesis of Zirconium Dioxide Using Ultrasound: Effect of Amplitude Variation // *Chem. Eng. Process. Intensification.* 2013. V. 74. P. 178.
 82. *Bastami T.R., Entezari M.H.* Sono-synthesis of Mn₃O₄ Nanoparticles in Different Media Without Additives // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 164. Iss. 1. P. 261.
 83. *Prasad K., Pinjari D.V., Pandit A.B., Mhaske S.T.* Synthesis of Titanium Dioxide by Ultrasound Assisted Sol-gel Technique: Effect of Amplitude (Power Density) Variation // *Ultrason. Sonochem.* 2010. V. 17. Iss. 4. P. 697.
 84. *Yu J.C., Yu J., Ho W., Zhang L.* Preparation of Highly Photocatalytic Active Nano-sized TiO₂ Particles via Ultrasonic Irradiation // *Chem. Commun.* 2001. V. 19. P. 1942.
 85. *Qian D., Jiang J.Z., Hansen P.L.* Preparation of ZnO Nanocrystals via Ultrasonic Irradiation // *Chem. Commun.* 2003. V. 9. P. 1078.
 86. *Geng J., Zhu J.J., Lu D.J., Chen H.Y.* Hollow PbWO₄ Nanospindles via a Facile Sonochemical Route // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 8403.
 87. *Yan Q., Qiu M.H., Chen X.F., Fan Y.Q.* Ultrasound Assisted Synthesis of Size-Controlled Aqueous Colloids for the Fabrication of Nanoporous Zirconia Membrane // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 337.
 88. *Wang Y., Tang X., Yin L., Huang W., Hacoheh Y.R., Gedanken A.* Sonochemical Synthesis of Mesoporous Titanium Oxide with Wormhole-like Framework Structures // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 1183.
 89. *Yu J.C., Zhang L., Yu J.* Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 4647.
 90. *Yu J.C., Zhang L., Li Q., Kwong K.W., Xu A.W., Lin J.* Sonochemical Preparation of Nanoporous Composites of Titanium Oxide and Size-Tunable Strontium Titanate Crystals // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 7673.
 91. *Jung S.H., Oh E., Lee K.H., Park W., Jeong S.H.* A Sonochemical Method for Fabricating Aligned ZnO Nanorods // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 749.
 92. *Stucchi M., Cerrato G., Bianchi C.L.* Ultrasound to Improve both Synthesis and Pollutants Degradation based on Metal Nanoparticles Supported on TiO₂ // *Ultrason. Sonochem.* 2019. V. 51. P. 462.
 93. *Baidukova O., Skorb E.V.* Ultrasound-assisted Synthesis of Magnesium Hydroxide Nanoparticles from Magnesium // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 31. P. 423.
 94. *Belova V., Borodina T., Mohwald H., Shchukin D.G.* The Effect of High Intensity Ultrasound on the Loading of Au Nanoparticles into Titanium Dioxide // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. P. 310.
 95. *Seeharaj P.* Surface Modification of TiO₂ Particles with the Sono-assisted Exfoliation Method // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 39. P. 733.
 96. *Masoomi M.Y., Bagheri M., Morsali A.* High Adsorption Capacity of two Zn-based Metal-organic Frameworks by Ultrasound Assisted Synthesis // *Ultrason. Sonochem.* 2016. V. 33. P. 54.
 97. *Badgajar N.P., Bhoge Y.E., Deshpande T.D., Bhanvase B.A., Gogate P.R., Sonawane S.H., Kulkarni R.D.* Ultrasound Assisted Organic Pigment Dispersion: Advantages of Ultrasound Method over Conventional Method // *Pigm. Resin Technol.* 2015. V. 44. Iss. 4. P. 214.
 98. *Shimpi N.G., Mishra S.* Ultrasonic-assisted Synthesis of Nano-BaSO₄ and its Effect on Thermal and Cross-linking Density of Epoxy Nanocomposites // *J. Reinforced Plastics Composites.* 2013. V. 32. Iss. 12. P. 947.
 99. *Lai J., Shafi K.V.P.M., Loos K., Ulman A., Lee Y., Vogt T., Estournes C.* Doping γ -Fe₂O₃ Nanoparticles with Mn(III) Suppresses the Transition to the α -Fe₂O₃ Structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 11470.
 100. *Prozorov T., McCarty B., Cai Z., Prozorov R., Suslick K.S.* Effects of High-intensity Ultrasound on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} Superconductor // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 3513.
 101. *Murcia M.J., Shaw D.L., Woodruff H., Naumann C.A., Young B.A., Long E.C.* Facile Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent ZnS-Shelled CdSe Quantum Dots // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 2219.
 102. *Hyeon T., Fang M., Suslick K.S.* Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5492.
 103. *Pol V.G., Motiei M., Gedanken A., Calderon-Moreno J., Mastai Y.* Sonochemical Deposition of Air-Stable Iron Nanoparticles on Monodispersed Carbon Spherules // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1378.
 104. *Pol V.G., Grisaru H., Gedanken A.* Coating Noble Metal Nanocrystals (Ag, Au, Pd, and Pt) on Polystyrene Spheres via Ultrasound Irradiation // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 3635.
 105. *Morel A.-L., Nikitenko S.I., Gionnet K., Wattiaux A., Lai-Kee-Him J., Labrugere C., Chevalier B., Deleris G., Petitbois C., Brisson A., Simonoff M.* Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄ · SiO₂ Core-shell Nanoparticles with Tunable Properties // *ACS Nano.* 2008. V. 2. P. 847.
 106. *Chen Q., Boothroyd C., Tan G.H., Sutanto N., Soutar A.M., Zeng Z.T.* Silica Coating of Nanoparticles by the Sonogel Process // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 650.
 107. *Chakma S., Moholkar V.S.* Synthesis of Bi-metallic Oxides Nanotubes for Fast Removal of Dye using Adsorption and Sonocatalysis Process // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 37. P. 84.
 108. *Sodipo B.K., Aziz A.A.* Non-seeded Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Incorporated into Silica Nanoparticles via Ultrasound // *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 23. P. 354.
 109. *Poddar M.K., Sharma S., Pattipaka S., Pamu D., Moholkar V.S.* Ultrasound-assisted Synthesis of Poly(MMA-co-BA)/ZnO Nanocomposites with Enhanced Physical Properties // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 39. P. 782.
 110. *Belova V., Gorin D.A., Shchukin D.G., Mohwald H.* Controlled Effect of Ultrasonic Cavitation on Hydrophobic/Hydrophilic Surfaces // *ACS Appl. Mater. Int.* 2011. V. 3. Iss. 2. P. 417.
 111. *Chatakondur K., Green M.L.H., Thompson M.E., Suslick K.S.* The Enhancement of Intercalation Reactions by Ultrasound // *Chem. Commun.* 1987. V. 12. P. 900.

112. *Dantsin G., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of a Nanostructured Bifunctional Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 5214.
113. *Dhas N.A., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of Hollow Nanospheres and Hollow Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2368.
114. *Xu F., Yuan Y., Han H., Wu D., Gao Z., Jiang K.* Synthesis of ZnO/CdS Hierarchical Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Efficiency under Nature Sunlight // *Cryst. Eng. Comm.* 2012. V. 14. P. 3615.
115. *Singh G., Joyce E.M., Beddow J., Mason T.J.* Evaluation of Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticles Coated Sonochemically onto Textile Fabrics // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2012. V. 2. P. 106.
116. *Gottesman R., Shukla S., Perkas N., Solovyov L.A., Nitzan Y., Gedanken A.* Sonochemical Coating of Paper by Microbiocidal Silver Nanoparticles // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 720.
117. *Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari V.A.C., Coleman J.N.* High-yield Production of Graphene by Liquid-phase Exfoliation of Graphite // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563.
118. *Skrabalak S.E.* Ultrasound-assisted Synthesis of Carbon Materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 4930.
119. *Guo J., Zhu S., Chen Z., Li Y., Yu Z., Liu Q., Li J., Feng C., Zhang D.* Sonochemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles on Graphene for Use as Photocatalyst // *Ultrason. Sonochem.* 2011. V. 18. P. 1082.
120. *Cui Y., Zhou D., Sui Z., Han B.* Sonochemical Synthesis of Graphene Oxide-wrapped Gold Nanoparticles Hybrid Materials: Visible Light Photocatalytic Activity // *Chin. J. Chem.* 2014. V. 33. P. 119.
121. *Zhu S., Guo J., Dong J., Cui Z., Lu T., Zhu C., Zhang D., Ma J.* Sonochemical Fabrication of Fe₃O₄ Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Biosensors // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 872.
122. *Krishnamoorthy K., Kim G.-S., Kim S.J.* Graphene Nanosheets: Ultrasound Assisted Synthesis and Characterization // *Ultrason. Sonochem.* 2013. V. 20. P. 644.
123. *Xu H., Suslick K.S.* Sonochemical Preparation of Functionalized Graphenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 9148.
124. *Wei K., Li J., Ge Z., You Y., Xu H.* Sonochemical Synthesis of Highly Photoluminescent Carbon Nanodots // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 52230.
125. *Sulman M.O., Pirog D.N., Matveeva V.G., Sulman E.M.* Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing // *Abstracts of Reports Toulouse.* 1997. V. 1. P. 1.
126. *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M.* Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2172.
127. *Shen Z.Y., Shen B.Q., Shen A.J., Zhu X.H.* Cavitation-Enhanced Delivery of the Nanomaterial Graphene Oxide-Doxorubicin to Hepatic Tumors in Nude Mice Using 20 kHz Low-Frequency Ultrasound and Microbubbles // *J. Nanomater.* 2020. V. 2020. P. 3136078.
128. *Kolosov A.E., Sivetskii V.I., Kolosova E.P., Vanin V.V., Gondlyakh A.V., Sidorov D.E., Ivitskiy I.I., Symonuk V.P.* Use of Physicochemical Modification Methods for Producing Traditional and Nanomodified Polymeric Composites with Improved Operational Properties // *Int. J. Polymer Sci.* 2019. V. 2019. P. 1258727.
129. *Montes D., Taborda E.A., Minale M., Cortes F.B., Franco C.A.* Effect of the NiO/SiO₂ Nanoparticles-Assisted Ultrasound Cavitation Process on the Rheological Properties of Heavy Crude Oil: Steady State Rheometry and Oscillatory Tests // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. Iss. 10. P. 9671.
130. *Pankaj A., Sahu S., Misra S., Srivastava H.* Role of Ultrasound in the Synthesis of Nanoparticles and Remediation of Environmental Pollutants // *Mater. Res. Foundation.* 2018. V. 27. P. 433.
131. *Muhlbusch J., Recknagel E., Sattler K.* Synthesis and Processing of Nanostructured Materials // *Surface Sci.* 1981. V. 106. P. 188.
132. *Gunther B., Kampmann A.* Ultrafine Oxide Powders Prepared by Inert Gas Evaporation // *Nanostruct. Mater.* 1992. V. 1. Iss. 1. P. 27.
133. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. М.: Наука, 1991. 245 с.
134. *Хэггерти Дж., Кеннон У.* Индуцируемые лазером химические процессы. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 183 с.
135. *Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. № 3. С. 223.
136. *Gaertner G.F., Miquel P.F.* Particle Generation by Laser Ablation from Solid Targets in Gas Flows // *Nanostr. Mater.* 1993. V. 4. P. 559.
137. *Bardakharov S.P.* Nanopowder Production Based on Technology of Solid Raw Substances Evaporation by Electron Beam Accelerator // *Mater. Sci. Eng.* 2006. V. 132. P. 204.
138. *Kinemuchi Y.* Particle Size Distribution of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Pulsed Wire Discharge // *J. Ceramic Soc. Jpn.* 2004. V. 112. P. 355.
139. *Sesur C.* Method and Transferred Arc Plasma System for Production of Fine and Ultrafine Powders. US Patent 6379419 B1. 1998.
140. *Choban E.R.* Method and Apparatus for Forming Nanoparticles. US Patent 7282167 B2. 2007.
141. *Wegner K.* Design of Metal Nanoparticles Synthesis by Vapor Flow Condensation // *Chem. Eng. Sci.* 2002. V. 57. Iss. 10. P. 1753.
142. *Detering B.A., Donaldson A.D.* Fast Quench Reactor Method. US Patent 5935293. 1999.
143. *Detering B.A., Donaldson A.D.* Fast Quench Reactor and Method. US Patent 5749937. 1998.
144. *Perriere J.* Nanoparticles Formation by Femtosecond Laser Ablation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 7069.
145. *Chhowalla M.* Method of Producing Nanoparticles. Patent WO/2003/024585. 2003.
146. *Nozaki T., Okazaki K.* Atmospheric Pressure Non-equilibrium Microplasma and Application for Si Nanoparticles Synthesis // *Microplasma, Ann. Progress Rep.* 2006. V. 3. P. 196.
147. *Sankaran R.M.* System and Method for Making Nanoparticles using Atmospheric-pressure Plasma Microreactor. US Patent 2006/0042414. 2006.
148. *Sankaran R.M., Holunga D., Flagan R.C., Giapis K.P.* Synthesis of Blue Luminescent Si Nanoparticles using

- Atmospheric-pressure Microdischarges // *Nano Lett.* 2005. V. 5. P. 537.
149. *Карпов Д.А.* Способ получения осажденных на носителе наночастиц металла или полупроводника. Патент на изобретение RU2380195C1. 2010.
 150. *Хороших В.М.* Капельная фаза эрозии катода в стационарной вакуумной дуге // *Физ. инженерия поверхности.* 2005. Т. 2. № 4. С. 200.
 151. *Калачев А.А.* Способ получения наночастиц. Патент на изобретение RU2455119C2. 2012.
 152. *Литуновский В.Н.* Способ модификации поверхности материала плазменной обработкой. Патент на изобретение RU2478141C2. 2011.
 153. *Anders A.* Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition: a Review // *Sci. Coat. Technol.* 1997. V. 93. P. 158.
 154. *Mesyats G.A.* Pulsed Electrical Discharge in Vacuum. Berlin: Springer Verlag, 1989. 275 с.
 155. *Олеванов М.А.* Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. № 10. С. 51.
 156. *Карпов Д.А.* Cathodic Arc Sources and Macroparticle Filtering // *Sci. Coat. Technol.* 1997. V. 96. P. 22.
 157. *Карпов Д.А., Литуновский В.Н.* Универсальная нейтронная трубка с электротермическими инжекторами рабочего газа. Патент на изобретение RU2601961C1. 2015.
 158. *Anders A.* Cathodic Arc Plasma Deposition // *Vac. Technol. Coating.* 2002. V. 3. P. 27.
 159. *Шестопалов В.Ю.* Способ синтеза углеродсодержащих наночастиц и попутного получения технического водорода. Патент на изобретение RU2616040C1. 2016.
 160. *Снесаревский В.П.* Устройство для нанесения покрытий путем электрического взрыва фольги. Патент на изобретение RU2526334C1. 2013.
 161. *Ishigami M., Cumings J., Zettl A., Chen S.* Plasma in Liquids // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 319. P. 457.
 162. *Hsin Y.L., Hwang K.C., Chen F.R., Kai J.J.* Nanoparticles Obtained by Plasma Discharge // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 830.
 163. *Sergiienko R., Shibata E., Zentaro A., Shindo D., Nakamura T., Qin G.* Formation and Characterization of Graphite-encapsulated Cobalt Nanoparticles Synthesized by Electric Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field of Liquid Ethanol // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 3671.
 164. *Balek R., Pekarek S., Bartakova Z.* Power Ultrasound Interaction with DC Atmospheric Pressure Electrical Discharge // *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 44. P. 549.
 165. *Sano N., Wang H., Alexandrou I., Chhowalla M., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J.* Properties of Carbon Onions Produced by an Arc Discharge in Water // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. Iss. 5. P. 2783.
 166. *Shibata E., Sergiienko R., Suwa H., Nakamura T.* Synthesis of Amorphous Carbon Particles by an Electric Arc in the Ultrasonic Field of Liquid Benzene // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 885.
 167. *Sergiienko R., Shibata E., Akase Z., Suwa H., Nakamura T., Shindo D.* Carbon Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles Synthesized in Ethanol by an Electric Plasma Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 98. P. 34.
 168. *Sergiienko R., Shibata E., Akase Z., Suwa H., Shindo D., Nakamura T.* Synthesis of Fe-filled Carbon Nanoparticles by an Electric Plasma Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field of Liquid Ethanol // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 2524.
 169. *Tseng K.H., Liao C.Y., Huang J.C., Tien D.C., Tsung T.T.* Characterization of Gold Nanoparticles in Organic or Inorganic Medium (Ethanol/water) Fabricated by Spark Discharge Method // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. Iss. 19. P. 3341.
 170. *Dadras S., Jafarkhani P., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J.* Effects of Ultrasound Radiation on the Synthesis of Laser Ablated Gold Nanoparticles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 1.
 171. *Ghomi H., Yousefi M., Shahabi N., Khoramabadi M.* Ultrasonic-assisted Spark Plasma Discharge for Gold Nanoparticles Synthesis // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2013. V. 168. Iss. 11. P. 881.
 172. *Askarinejad A., Alavi M.A., Morsali A.* Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: a Novel Direct Method // *Iran J. Chem. Chem. Eng.* 2011. V. 30. Iss. 3. P. 75.
 173. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С., Муравьев Э.Н., Солинов В.Ф., Кошелев К.К., Кошелева О.К., Сачков В.И., Чен С.Г.* Плазменный разряд с объемным свечением в жидкой фазе под действием ультразвука // *Краткие сообщения по физике.* 2012. Т. 39. № 7. С. 39.
 174. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Ивашкин П.И., Захарян Р.А., Аверюшкин А.С., Чернов А.А.* Влияние ультразвуковой кавитации на динамику и характеристики электрического разряда в жидкости // *Краткие сообщения по физике.* 2017. Т. 44. № 2. С. 33.
 175. *Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E.* Laser and Electric Arc Synthesis of Nanocrystalline Scintillators // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2010. V. 57. P. 1377.
 176. *Bulychev N.A.* Hydrogen Production in Acousto-Plasma Discharge in A Liquid-Phase Medium Flow // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. Iss. 57. P. 29899.
 177. *Bulychev N.A.* Experimental Studies on Hydrogen Production in Plasma Discharge in a Liquid-Phase Medium Flow // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. Iss. 57. P. 29933.
 178. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Averyushkin A.S., Chernov A.A., Gusev A.L.* Hydrogen Production by Low-Temperature Plasma Decomposition of Liquids // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 20934.
 179. *Пирсол И.* Кавитация. М.: Мир, 1975. 95 с.
 180. *Рождественский В.В.* Кавитация. Л.: Судостроение, 1977. 248 с.
 181. *Розенберг Л.Д.* Кавитационная область. В кн.: Физика и техника мощного ультразвука. Кн. II. Мощные ультразвуковые поля. М.: Наука, 1968. 267 с.
 182. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Бурханов И.С., Красовский В.И.* Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц // *Краткие сообщения по физике.* 2014. Т. 41. № 9. С. 18.
 183. *Булычев Н.А., Казарян М.А., Никифоров В.Н., Шевченко С.Н., Якунин В.Г., Тимошенко В.Ю., Быченко А.Б., Средин В.Г.* Особенности наночастиц ок-

- сидов металлов, полученных в акустоплазменном разряде // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 9. С. 105.
184. *Ivanov A.V., Nikiforov V.N., Shevchenko S.V., Timoshenko V.Yu., Pryadun V.V., Bulychev N.A., Vychenko A.B., Kazaryan M.A.* Properties of Metal Oxide Nanoparticles Prepared by Plasma Discharge in Water with Ultrasonic Cavitation // *Int. J. Nanotechnol.* 2017. V. 14. Iss. 7/8. P. 618.
185. *Шкинев В.М., Дженлода Р.Х., Булычев Н.А., Казарян М.А., Вошкин А.А., Заходяева Ю.А., Мирзоева Ф.Ю.* Наноразмерные частицы оксида цинка, полученные в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации в жидкой фазе и методом осаждения // *Химия и биология.* 2015. № 11. С. 3.
186. *Bulychev N., Dirnberger K., Reimann H., Schaller C., Schauer T., Zubov V., Eisenbach C.D.* Ultrasonic Treatment Enhanced TiO₂ Surface Modification with Tailored Amphipolar Copolymers // *Europ. Coat. J.* 2007. V. 3. P. 34.
187. *Bulychev N., Confortini O., Kopold P., Dirnberger K., Schauer T., Du Prez F.E., Zubov V., Eisenbach C.D.* Application of Thermo-Responsive Poly(methylvinylether) Containing Copolymers in Combination with Ultrasonic Treatment for Pigment Surface Modification in Pigment Dispersions // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 2636.
188. *Bulychev N., Dirnberger K., Arutunov I., Kopold P., Schauer T., Zubov V., Eisenbach C.D.* Effect of Ultrasonic Treatment on Structure and Properties of Ethylhydroxyethylcellulose Polymer Adsorption Layer on Inorganic Pigments in Aqueous Dispersion // *Prog. Org. Coat.* 2008. V. 62. P. 299.
189. *Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Урьев Н.Б.* Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбции этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности оксидов титана и железа под действием механоактивации // *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 2. С. 2359.
190. *Булычев Н.А., Фомин В.Н., Малюкова Е.Б., Урьев Н.Б.* Строение адсорбционных слоев и конформационные превращения этилгидроксиэтилцеллюлозы на поверхности оксидов титана и железа // *ЖФХ.* 2011. Т. 85. № 1. С. 90.
191. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A.* Physical and Chemical Properties of Tungsten Oxide Nanoparticles Obtained in Plasma Discharge under Ultrasonic Action // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9810. P. 36.
192. *Бурханов И.С., Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л., Красовский В.И.* Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 2. Размеры и устойчивость. Исследования методом динамического рассеяния света // *Краткие сообщения по физике.* 2014. Т. 41. № 10. С. 34.
193. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kirichenko M.N., Ivanov A.V.* Study of Acoustoplasma Discharge as a Technique for Synthesis of Optically Active Materials // *Int. J. Nanotechnol.* 2019. V. 16. Iss. 1/2/3. P. 34.
194. *Струлёва Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И.* Термомеханическая абляция титана при фемтосекундном лазерном воздействии // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 4. С. 529.
195. *Урусов Р.М., Урусова И.Р.* О механизмах формирования винтовой формы электрической дуги во внешнем аксиальном магнитном поле // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 328.
196. *Mahmoodi A., Ghoranneviss M., Asgary S.* Preparation and Antibacterial Activity Studies of TiO₂ Nanostructured Materials // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 2. С. 289.
197. *Bulychev N.A., Danilkin M.I., Vereshchagina N.Yu., Kazaryan M.A.* Luminescent Properties of ZnO Nanoparticles Doped by W Obtained in Plasma Discharge in Liquid under Ultrasonic Cavitation // *Proc. SPIE.* 2019. V. 11322. P. 113221.
198. *Erokhin A.E., Smetanin I.V., Mikhailov S.M., Bulychev N.A.* Spectral Shifts of Stimulated Rayleigh – Mie Scattering in Ag Nanoparticle Colloids // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 1570.
199. *Averyushkin A.S., Bulychev N.A., Efimkov V.F., Erokhin A.I., Kazaryan M.A., Mikhailov S.I., Saraeva I.N., Zubarev I.G.* Stimulated Scattering in Ag Nanoparticles Colloids // *Russ. Laser J.* 2017. V. 27. Iss. 5. P. 55041.
200. *Averyushkin A.S., Baranov A.N., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Strovov M.A., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Stimulated Low Frequency Raman Scattering in Cupric Oxide Nanoparticles Water Suspension // *Opt. Comm.* 2017. V. 389. P. 51.
201. *Averyushkin A.S., Baranov A.N., Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Strovov M.A., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Stimulated Low-frequency Raman Scattering in Aqueous Suspension of Nanoparticles // *Proc. SPIE.* 2018. V. 10614. P. 106140.
202. *Bulychev N.A., Kazaryan M.A., Kudryavtseva A.D., Kuznetsova M.V., Limonova T.F., Tcherniega N.V., Zemskov K.I.* Anti-Stokes Luminescence in Nanoscale Systems // *Proc. SPIE.* 2018. V. 10614. P. 106140.
203. *Курчатов И.С., Булычев Н.А., Бундюк А.В., Казарян М.А., Кустов Д.М.* Исследование спектральных характеристик материалов для ИК-лазеров на основе полупроводников АПБVI, легированных ионами группы железа // *Краткие сообщения по физике.* 2015. Т. 43. № 4. С. 25.
204. *Kurchatov I.S., Bulychev N.A., Kolesnik S.A.* Obtaining Spectral Characteristics of Semiconductors of АПБVI Type Alloyed with Iron Ions Using Direct Matrix Analysis // *Int. J. Recent Technol. Eng.* 2019. V. 8. I. 3. P. 8328.
205. *Kurchatov I.S., Bulychev N.A., Kolesnik S.A., Muravev E.N.* Application of the Direct Matrix Analysis Method for Calculating the Parameters of the Luminescence Spectra of the Iron Ion in Zinc Sulfide Crystals // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2181. P. 20015.

УДК 537.525

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РАЗРЯДЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2021 г. Р. И. Валиев¹, А. А. Хафизов¹, Л. Н. Багаутдинова^{2, *}, Ф. М. Гайсин², Р. Ш. Басыров²,
Аз. Ф. Гайсин³, Ал. Ф. Гайсин⁴

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань, Россия

³Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

⁴Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: lilup@bk.ru

Поступило в редакцию 03.03.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принято к публикации 19.05.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований электрического разряда переменного тока ($f = 50$ Гц) в газожидкостной среде электролита с пузырьками для межэлектродных расстояний 50–150 мм внутри диэлектрической трубки. Наличие пузырьковой структуры с микроразрядами влияет на характер пульсаций тока и напряжения разряда. Установлен частотный спектр колебаний напряжения и тока разряда с использованием быстрого преобразования Фурье. На основе анализа экспериментальных данных установлен механизм развития электрического разряда переменного тока в среде с микропузырьками.

DOI: 10.31857/S0040364421040219

ВВЕДЕНИЕ

Исследования электрических разрядов переменного тока в газожидкостной среде с пузырьковой структурой имеет большой практический и научный интерес. Газожидкостные среды и течения представляют, как правило, двухфазную систему “газ–жидкость”, с помощью которой можно решить многие промышленные, бытовые и экологические проблемы. Использование в таких структурах электрических разрядов вносит новые эффекты и возможности применения. В [1] исследуется возможность эффективного применения импульсных электрических разрядов в газожидкостных средах с пузырьками, в том числе для защиты высоковольтного оборудования в энергетике. Формированию разряда, как правило, предшествует пробой, механизм которого изучается как для газовых систем, так и для жидкостей. Механизмы импульсных разрядов в диэлектриках (жидкие углеводороды) изучается в [2–4], где рассматривается общая картина явлений при низкой вероятности пробоя. Наличие пузырьковой структуры под действием ультразвука [5] влияет на динамику тока и напряжения разряда, а также на скорость развития разряда [6]. В [7–11] рассмотрены установки по получению газожидкостных систем, использующихся во многих областях промышленности. В частности, важную роль они

играют в инженерной экологии применительно к водоочистке, в том числе к интенсификации биологической очистки стоков. В [12] проведено исследование метода получения газожидкостных смесей с пузырьковой структурой повышенной устойчивости на универсальном лабораторном стенде. Установлены зависимости диаметра пузырьков воздуха от расхода жидкости и воздуха, а также получены данные по гидродинамическому режиму двухфазной системы “газ (воздух) – жидкость (вода)”.

Целью данного исследования является изучение электрических разрядов переменного тока частотой 50 Гц в газожидкостной среде хлорида натрия в дистиллированной воде с пузырьковой структурой и микроразрядами. В данном случае сплошной фазой является раствор хлорида натрия в воде, а дисперсной – воздух.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная установка (рис. 1а) для исследования электрических разрядов переменного тока в газожидкостной среде 1%-ного раствора хлорида натрия в дистиллированной воде при атмосферном давлении состоит из разрядной

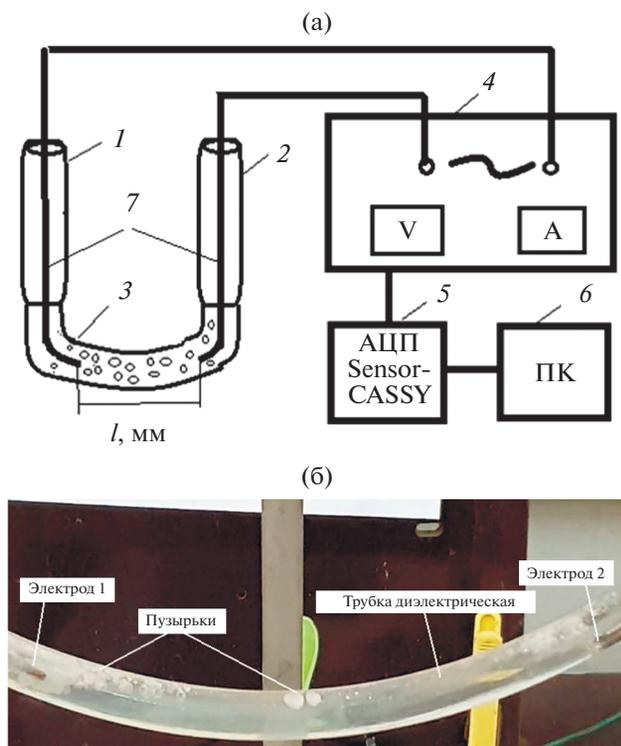


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения и исследования электрического разряда переменного тока частотой 50 Гц при атмосферном давлении: (а) – функциональная схема, (б) – диэлектрическая трубка с электролитом и электродами.

камеры, источника питания переменного тока 4, универсального аналого-цифрового преобразователя Sensor-CASSY 5 и компьютера 6. Разрядная камера включает в себя две капельные воронки 1 и 2, соединенные между собой диэлектрической трубкой 3 диаметром 10 мм и поставленные на два штатива. В верхние открытые части воронок погружены медные проволоки 7 диаметром 1.5 мм для подачи потенциала. Межеlectродное расстояние в данных экспериментах составляло 50, 100 и 150 мм. Для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда, а также зависимостей пульсаций напряжения и тока разряда от времени использовался универсальный аналого-цифровой преобразователь Sensor-CASSY, который подключался ко USB-входу компьютера с помощью кабеля. Полученные с преобразователя данные обрабатывались на компьютере в программе CASSY Lab. Для увеличения пределов измерения напряжения Sensor-CASSY подключался через делитель напряжения. Для измерения силы тока применялся трансформатор тока фирмы TALEMA INDIA марки AC 1010. Для фото- и видеofиксации использовалась цифровая видеокамера 4K Canon XC10. Скорость видеосъемки – 50 кадр/с.

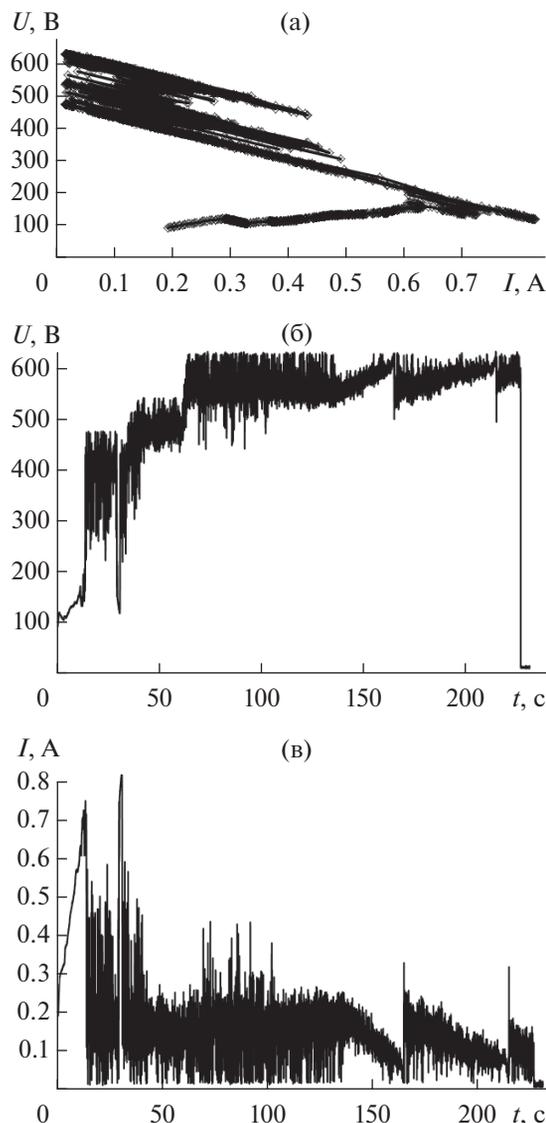


Рис. 2. Электрические характеристики разряда переменного тока в 1%-ном электролите NaCl при межэлектродном расстоянии 50 мм: (а) – ВАХ; (б), (в) – зависимости напряжения и тока от времени соответственно.

На рис. 1б представлен фрагмент диэлектрической трубки с электролитом и электродами. Внешний диаметр трубки – 10 мм. Размеры пузырьков и их число оценивались визуально по данным видеofиксации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты экспериментальных исследований электрического разряда переменного тока в газожидкостной среде с пузырьковой структурой и микроразрядами представлены на рис. 2–4.

На рис. 2 приведены ВАХ разряда переменного тока и зависимости напряжения и тока разряда от

времени при межэлектродном расстоянии 50 мм. Как видно из ВАХ (рис. 2а), в интервале тока от 0.2 до 0.8 А наблюдается увеличение напряжения на 120 В. Этот интервал роста напряжения и тока определяется электролизом внутри диэлектрической трубки, что подтверждается зависимостями напряжения (рис. 2б) и тока (рис. 2в) в начале разряда: зависимость $U(t)$ имеет экспоненциальный характер с пульсациями относительно среднего значения напряжения. Кроме того, зависимость $U(t)$ растет ступенчато от 0.12 до 55 с. В указанном интервале времени в пористой среде происходят пробои с последующими микроразрядами, что подтверждается зависимостью $I(t)$ (рис. 2в). Здесь наблюдается первичный пробой пористой среды при напряжении 400 В и токе 0.75 А. Второй пробой происходит в среде с пузырьками и микроразрядами при $U = 400$ В и $I = 0.85$ А. В диапазоне времени от 55 до 140 с пульсации напряжения стабилизируются в пределах $\Delta U = 100$ В. Однако в интервале времени между 140 до 225 с напряжение начинает пилообразно пульсировать. Пульсации напряжения и тока характеризуют пробой и зажигание микроразрядов.

С ростом межэлектродного расстояния от 50 до 150 мм ВАХ зависимости $U(t)$ и $I(t)$ имеют свои особенности. Анализ ВАХ при всех межэлектродных расстояниях показывает, что они имеют возрастающий характер в период электролиза и падающий при разряде. С ростом межэлектродного расстояния от 50 до 150 мм разброс значений ΔU относительно среднего значения существенно увеличивается, так как вероятность пробоя уменьшается.

На основе анализа данных видеофиксации разряда и электрических характеристик удалось установить механизм развития электрического разряда переменного тока в газожидкостной среде с пузырьками и микроразрядами при атмосферном давлении. После включения высоковольтного источника питания переменного тока начинается процесс электролиза с возрастающей ВАХ. Начало процесса можно видеть на рис. 1б. За счет электролиза внутри диэлектрической трубки между электродами образуются пузырьки различных размеров и форм. Их размеры составляют от 0.5 до 12 мм. Пузырьки воздуха скапливаются вверху средней части диэлектрической трубки, движутся к электродам и схлопываются. Перед пробоем и зажиганием разряда наблюдается бурное перемешивание пузырьков, а также образование больших пузырьков овальной формы и их деление. Зажигание разряда происходит около одного из медных электродов. С течением времени разряд перемещается вдоль диэлектрической трубки от одного электрода к другому. Образование структуры с пузырьками происходит в течение всего процесса горения электрического разряда.

Идеальный разрядный промежуток можно рассматривать как нелинейный элемент (НЭ), который характеризуется напряжением пробоя

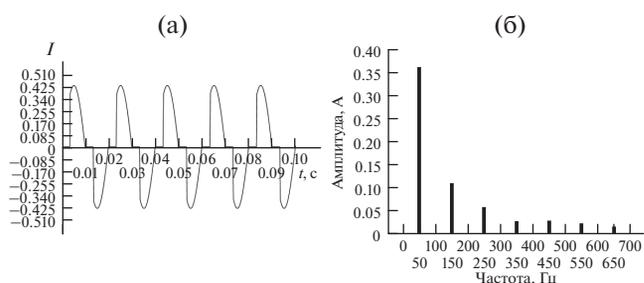


Рис. 3. Зависимость тока от времени (а) и спектр тока (б) для идеального НЭ.

$U_{пр}$, напряжением горения $U_{гор}$ и напряжением гашения $U_{гаш}$. Когда напряжение на НЭ меньше чем $U_{пр}$, при его нарастании ток через НЭ не протекает, далее ток определяется согласно формуле

$$I(t) = \frac{U(t) - U_{гор}}{R}$$

При убывании напряжения и $U(t) < U_{гаш}$ также $I = 0$.

Зависимость тока от времени для идеального НЭ с постоянными параметрами $U_{пр}$, $U_{гор}$ и $U_{гаш}$ при приложении синусоидального напряжения с частотой 50 Гц показана на рис. 3а. Спектр данного сигнала, полученный разложением $I(t)$ в ряд Фурье, приведен на рис. 3б. Спектр имеет составляющие с частотами, нечетно кратными основной частоте 50 Гц.

Реальный разрядный промежуток между двумя медными электродами внутри диэлектрической трубки можно рассматривать как НЭ со стохастически меняющимися параметрами $U_{пр}$, $U_{гор}$ и $U_{гаш}$. На рис. 4 приведены осциллограммы напряжения и тока разряда. Флуктуациям в большей степени подвержены значения тока.

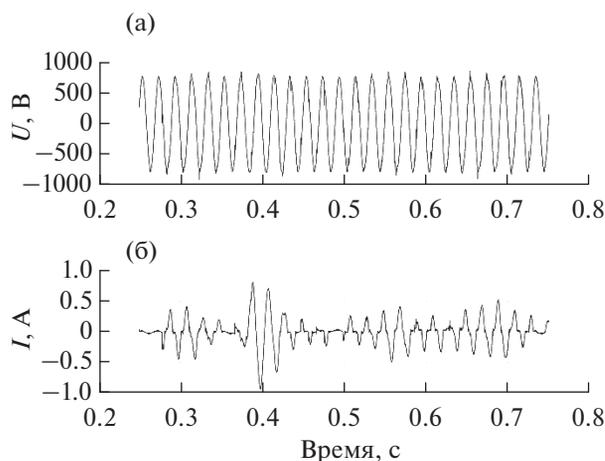


Рис. 4. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б).

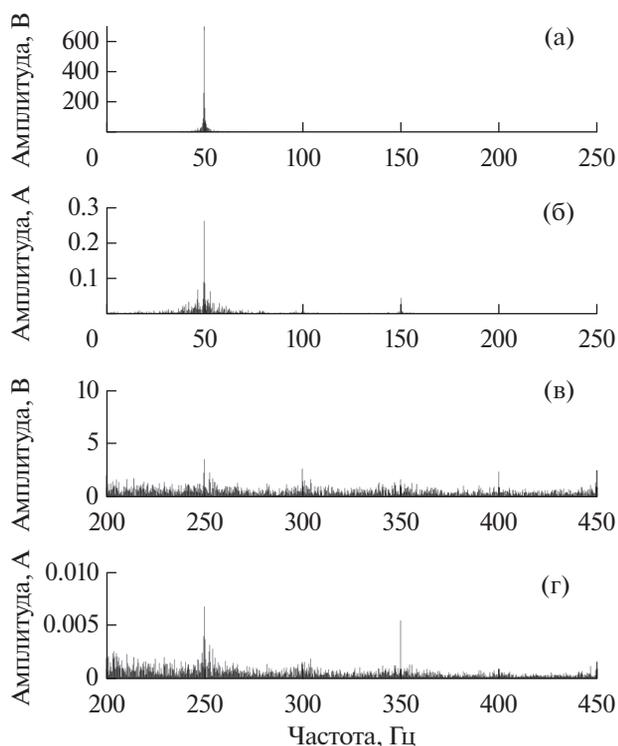


Рис. 5. Спектры напряжения (а), (в) и тока (б), (г) для интервалов частот 0–250 Гц (а), (б) и 200–450 Гц (в), (г).

Для получения спектров пульсаций были проведены измерения напряжения и тока через интервал времени 50 мкс. С помощью быстрого преобразования Фурье получены спектры напряжения и тока (рис. 5). В спектре напряжения проявляется то, что напряжение мало подвержено флуктуациям. В спектре тока наблюдаются пики, соответствующие частотам 50, 150, 250, 350 Гц и т.д., аналогично рис. 3б. Помимо этих частот имеются промежуточные частоты, составляющие практически сплошной спектр. Они возникают в результате стохастических пробойно-разрядных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлено, что разряд переменного тока в среде с пузырьками и микроразрядами нестабилен за счет пульсаций напряжения и тока разряда.
2. Установлено, что вероятность пробоя в электролите существенно зависит от межэлектродного расстояния и наличия пузырьковой структуры с микроразрядами.
3. Определен механизм развития разряда переменного тока внутри диэлектрической трубки в газожидкостной среде с пузырьками и микроразрядами.
4. Установлен частотный спектр колебаний напряжения и тока разряда с использованием быстрого преобразования Фурье: в спектре тока

наблюдаются пики, соответствующие частотам 50, 150, 250, 350 Гц и т.д., тогда как напряжение разряда мало подвержено флуктуациям.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фортон В.Е., Сон Э.Е., Исакаев М.-Э.Х., Карпухин А.В. Способ защиты маслонаполненного трансформатора от взрыва и маслонаполненный трансформатор с защитой от взрыва. Патент РФ № 2516307. 2012.
2. Торшин Ю.В. Импульсный электрический пробой жидких углеводородов. Картина явления в резко неоднородном поле при низкой вероятности пробоя // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 662.
3. Торшин Ю.В. Физические процессы формирования электрического пробоя конденсированных диэлектриков. М.: Энергоатомиздат, 2008. 212 с.
4. Гайсин Аз.Ф., Садриев Р.Ш., Багаутдинова Л.Н., Насибуллин Р.Т., Гайсин Ф.М., Мастюков Ш.Ч. Электрические разряды малой мощности с металлическими, диэлектрическими и электролитическими электродами при низких частотах и атмосферном давлении // ТВТ. 2020. Т. 58. № 6. С. 860.
5. Булычев Н.А., Казарян М.А., Ивашкин П.И., Захарян Р.А., Аверюшкин А.С., Чернов А.А., Чайков Л.Л. Влияние ультразвуковой кавитации на динамику и характеристики электрического разряда в жидкости // ФИАН. 2017. Т. 44. № 2. С. 9.
6. Панов В.А., Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Печеркин В.Я., Сон Э.Е. Распространение искрового канала в жидкости с микропузырьками // Прикл. физика. 2016. № 1. С. 61.
7. Панов В.А., Куликов Ю.М., Сон Э.Е. Ячейка для плазмохимической очистки загрязненной жидкости. Патент РФ № 134921. 2013.
8. Сон Э.Е., Суворов И.Ф., Какаунов С.В., Гайсин А.Ф., Самитова Г.Т., Соловьева Т.Л., Юдин А.С., Рахлецова Т.В. Электрические разряды с жидкими электродами и их применение для обеззараживания вод // ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 512.
9. Mardanov R.R., Kayumov R.R., Akhatov M.F., Gaisin A.F. A Review of Use of Barrier Discharge for Modification of Surface of Polymers // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588(1). 012029.
10. Галимзянов И.И., Гайсин А.Ф., Фахрутдинова И.Т., Шакирова Э.Ф., Ахатов М.Ф., Каюмов Р.Р. Некоторые особенности развития электрического разряда между струйным анодом и жидким катодом // ТВТ. 2018. Т. 56. № 2. С. 306.
11. Быков А.А. Исследование газожидкостных течений и характеристик электрического разряда в процессах очистки промышленных и бытовых сточных вод. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина, 2011. С. 24.
12. Долгобородова С.Н. Лабораторное исследование метода получения газожидкостных смесей повышенной устойчивости для интенсификации биологической очистки сточных вод // Фундаментальные исследования. 2014. № 12. С. 1398.

УДК 532.614

СМАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ ЖИДКИМ ОЛОВОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2021 г. М. П. Дохов¹, Э. Х. Шериева² *, А. Х. Ципинова²¹ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия²ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: teuva.ella@mail.ru

Поступило в редакцию 29.06.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принято к публикации 19.05.2021 г.

В статье по известным экспериментальным значениям краевых углов, поверхностных энергий вольфрама и рения в твердом состоянии, а также поверхностной энергии жидкого олова вычислены межфазные энергии твердых тугоплавких металлов на границе раздела с жидким оловом в зависимости от температуры. Показано, что учет температуры, при которой измерен краевой угол, образуемый оловом на поверхностях твердых металлов, вносит существенный вклад в межфазные энергии контактирующих твердожидких систем.

DOI: 10.31857/S0040364421040086

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении различных изделий или деталей для ремонта машин и механизмов приходится иметь дело с пайкой и сваркой их с другими тугоплавкими металлами для увеличения срока их службы. Качество получаемых при этом сплавных контактов связано с явлениями смачивания твердых поверхностей тугоплавких металлов расплавленными металлами. Критерием смачивания твердых поверхностей жидкостями или расплавами служит краевой угол θ , образуемый данным расплавом на поверхности твердого тела. Чем меньше этот угол, тем прочнее будет шов. При малой степени смачиваемости твердого тела жидким металлом ($\theta > \pi/2$) невозможно провести процесс пайки и сварки, потому что жидкость вытесняется из места, где проводится, например, пайка. Краевой угол в свою очередь связан с межфазной энергией между твердым телом и расплавом $\sigma_{ТЖ}$ и работой адгезии W_A , а следовательно, с прочностью спая и т.д.

Целью настоящей статьи является определение межфазной энергии $\sigma_{ТЖ}$ и работы адгезии систем W–Sn и Re–Sn в зависимости от температуры измерения краевого угла.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Для определения межфазных энергий указанных выше систем использованы политермы краевых углов, измеренные в работе [1]. Поверхностная энергия вольфрама в твердом состоянии и его температурный коэффициент поверхностной

энергии взяты из работы [2]: $\sigma_{ТП}(W) = 2670$ мДж/м² и $d\sigma_{ТП}/dT = -0.17$ мДж/(м² К) при температуре плавления вольфрама $T_{пл}(W) = 3668$ К из [3].

Температура плавления рения также взята из [3] и равна $T_{пл}(Re) = 3453$ К. Значения поверхностной энергии $\sigma_{РП}$ и температурного коэффициента поверхностной энергии $d\sigma_{РП}/dT$ жидкого олова брались из [4]. Поверхностная энергия жидкого рения при температуре кристаллизации измерялась в работах [5, 6]. Для расчетов межфазной энергии выбрано значение $\sigma_{РП}$ (расплавы) рения, полученное в экспериментах [5] и равное $\sigma_{РП}(Re) = 2614$ мДж/м², так как авторы указали чистоту и погрешности измерений, в работе [6] данные важные аспекты, влияющие на результат эксперимента, не приведены.

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных данных о поверхностной энергии твердого рения используется соотношение Л.М. Шербакова, согласно которому при переходе жидкости в твердое состояние поверхностная энергия в среднем увеличивается на 7%, т.е.

$$\sigma_{ТП}(Re) = 1.07\sigma_{РП}(Re). \quad (1)$$

Подставляя в (1) значение $\sigma_{РП}(Re)$, получим $\sigma_{ТП}(Re) = 2797$ мДж/м² в точке плавления.

В литературе отсутствуют не только данные о поверхностной энергии рения $\sigma_{ТП}$, но и о температурном коэффициенте поверхностной энергии твердого рения $d\sigma_{ТП}(Re)/dT$. Поэтому здесь используется теоретически вычисленное значение температурного коэффициента для жидкого ре-

Таблица 1. Результаты вычислений $\sigma_{ТЖ}$ в системе W–Sn в зависимости от температуры

T, K	$\sigma_{РП}, \text{мДж/м}^2$	$\theta, \text{град}$	$\sigma_{ТП}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{ТЖ}, \text{мДж/м}^2$	$W_A, \text{мДж/м}^2$
573	533	141	3196	3610	119
873	518	125	3145	3442	221
1073	507	47	3111	2765	853
1173	502	32	3094	2668	928
1273	497	18	3077	2604	970
1373	492	17	3066	2590	962

ния $d\sigma_{РП}(\text{Re})/dT = -0.18 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ К})$ [7]. Возможность применения величины температурного коэффициента, полученной для жидкого рения без какой-либо поправки к твердому состоянию рения, объясняется следующим обстоятельством. Как известно, температурный коэффициент поверхностной энергии в основном определяется термическим коэффициентом линейного расширения α_p . Как отмечает автор работы [7] С.Н. Задумкин, при расчете $d\sigma_{РП}/dT$ по выведенной им формуле особенно для тугоплавких металлов, в том числе для рения, он брал α_p не для жидкого состояния, а для твердого из-за отсутствия экспериментальных значений для первого. Исходя из данных соображений в первом приближении, по видимому, можно записать следующее соотношение:

$$d\sigma_{ТП}(\text{Re})/dT = -0.18 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ К}).$$

В качестве примера проведем расчет межфазной энергии при температуре 573 К, при которой измерен краевой угол жидкого олова на поверхности твердого вольфрама. При этой температуре авторы работы [1] получили $\theta = 141^\circ$.

Выражение для нахождения поверхностной энергии твердого вольфрама при температуре измерения краевого угла выглядит так

$$\sigma_{ТП}(\text{W}) = \sigma_{ТП}(\text{пл}) + (T_{\text{пл}} - T_{\text{изм}})\Delta\sigma_{ТП}/\Delta T. \quad (2)$$

Здесь учтено, что при понижении температуры поверхностная энергия растет.

Подставляя в (2) численные значения величин, получим

$$\begin{aligned} \sigma_{ТП}(\text{W}) &= \\ &= 2670 + (3668 - 573) \times 0.17 = 3196 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Далее поверхностную энергию жидкого олова также приводим к температуре измерения угла θ :

$$\sigma_{РП}(\text{Sn}) = \sigma_{РП}(\text{пл}) - (d\sigma_{РП}/dT)(T_{\text{изм}} - T_{\text{пл}}).$$

Подставив численные значения величин, получим [4]

$$\sigma_{ТП}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(573 - 505) = 533 \text{ мДж/м}^2.$$

Для расчета межфазной энергии между вольфрамом и жидким оловом используется уравнение Юнга

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТП} - \sigma_{РП}\cos\theta. \quad (3)$$

Подставляя в (3) численные значения величин, имеем

$$\sigma_{ТЖ}(\text{W–Sn}) = 3196 + 533 \times 0.777 = 3610 \text{ мДж/м}^2.$$

Работу адгезии можно вычислить с помощью двух тождественных формул:

$$W_{A1} = \sigma_{ТП} + \sigma_{РП} - \sigma_{ТЖ}, \quad (4)$$

$$W_{A2} = \sigma_{РП}(1 + \cos\theta). \quad (5)$$

Рассчитывая работу адгезии по формуле (5), получаем $W_{A2} = 533(1 + 0.777) = 119 \text{ мДж/м}^2$. Подставив в (4) найденные выше величины, можно убедиться, что $W_{A1} = 119 \text{ мДж/м}^2$.

По такой же схеме проведены расчеты $\sigma_{ТЖ}$ и W_A для системы Re–Sn в зависимости от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведены вычисленные значения межфазных энергий систем W–Sn и Re–Sn при разных температурах, при которых измерены краевые углы θ . При краевом угле, большем $\pi/2$, межфазная энергия больше поверхностной энергии и твердого, и жидкого металлов, взятых в отдельности, но сумма каждой пары величин всегда больше третьей величины. В то же время разность каждой пары величин всегда меньше третьей величины. Последние условия могут служить критерием правильности полученных экспериментальных характеристик или теоретически вычисленных величин.

Если полученные результаты противоречат этим двум условиям, то это будет свидетельствовать об ошибочности таких данных.

Критерии, о которых идет речь при обсуждении результатов расчетов межфазных характеристик, приведенных в таблицах, являются строго установленными и общепризнанными фактами. В частности, эти критерии вытекают из нера-

Таблица 2. Результаты вычислений $\sigma_{ТЖ}$ в системе Re–Sn в зависимости от температуры

T, K	$\sigma_{РП}, \text{мДж/м}^2$	$\theta, \text{град}$	$\sigma_{ТП}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{ТЖ}, \text{мДж/м}^2$	$W_A, \text{мДж/м}^2$
773	523	139	3279	3674	128
1073	507	87	3225	3198	534
1173	502	85	3207	3163	546
1273	497	75	3189	3060	626

венств, выражающих условия равновесия трех фаз на линии взаимного контакта (треугольник Неймана).

Приведенные в табл. 1 и 2 вычисленные результаты полностью отвечают этим условиям и не противоречат им.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что прямого метода измерения межфазной энергии не существует. Между тем она определяет краевой угол на границе твердой фазы с расплавом. Последняя величина, как уже отмечалось, определяет прочность при пайке, сварке, жидкофазном спекании и т.д.

Расчеты показывают, что работа адгезии олова к вольфраму достигает максимального значения, равного 970 мДж/м^2 при температуре 1273 К . В системе Re–Sn соответствующая работа адгезии при той же температуре равна 626 мДж/м^2 , что в 1.5 раза меньше, чем в системе W–Sn. Таким образом, систему W–Sn можно рекомендовать для получения прочной связи при изготовлении различных деталей машин и механизмов, а также при изготовлении электронных приборов.

Смачивание тугоплавких металлов (вольфрама и рения) оловом и другими легкоплавкими металлами, не вступающими с ними в химическое взаимодействие, наблюдается только после удаления оксидных пленок с поверхности подложки. Последнее достигается либо повышением темпе-

ратуры, либо применением различных химикатов, растворяющих оксиды (флюсы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жемчужина Е.А., Казакевич З.А., Загонкин В.С., Натапова Р.И. Смачивание тугоплавких металлов и их сплавов металлическими расплавами // Электровакуумная техника. 1971. № 53. С. 34.
2. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шибзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Междунар. и междисциплинарного симпозиума “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–Шепси. 2018. Вып. 8. С. 5.
3. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. Т. 1, 2. 1656 с.
4. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). М.: Металлургия, 1981. 208 с.
5. Марценюк П.С., Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Определение плотности и удельной свободной поверхностной энергии жидкого рения. В кн.: Физическая химия границ раздела, контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1974. С. 68.
6. Allen B.C. The Surface Tension of Liquid Transition Metals at Their Melting Points // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1963. V. 227. P. 1175.
7. Задумкин С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965. С. 12.