

Вестник ОИВТ РАН
Том 10 №2 (2023)



Вестник Объединенного института высоких температур

Vestnik Obedinennogo Instituta Vysokih Temperatur

Том 10

2023

ВЕСТНИК ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Рецензируемый научный журнал "Вестник ОИВТ РАН" – электронное научное издание, созданное в 2018 г. Журнал публикует оригинальные исследования и обзоры по следующим тематикам:

- низкотемпературная плазма,
- теплофизические свойства веществ,
- теплообмен и физическая газодинамика,
- горение и детонация,
- экстремальные состояния вещества,
- проблемы энергетики,
- методы экспериментальных исследований и измерений.

Главный редактор: академик РАН Петров О.Ф.

Редакционная коллегия:

д.ф.-м.н. Амиров Р.Х.,
д.ф.-м.н. Андреев Н.Е.,
член-корр. РАН Вараксин А.Ю.,
д.ф.-м.н. Васильев М.М.,
д.ф.-м.н. Гавриков А.В.,
д.ф.-м.н. Ерёмин А.В.,
д.ф.-м.н. Жук А.З.,
д.т.н. Зейгарник Ю.А.,
д.ф.-м.н. Киверин А.Д.,
д.ф.-м.н. Кобзев Г.А. (зам. главного редактора),
д.ф.-м.н. Левашов П.Р.,
д.ф.-м.н. Морозов И.В.,
д.ф.-м.н. Стегайлов В.В.,
к.ф.-м.н. Хищенко К.В.,
д.ф.-м.н. Храпак А.Г.

Адрес редакции:

125412, Москва, ул. Ижорская 13, стр.2

Тел.: (495) 485-94-09

e-mail: vestnik@jiht.ru

<http://vestnik.jiht.ru>

Свидетельство о регистрации СМИ Эл № ФС 77 - 74107 от 29.10.2018 выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Содержание

Низкотемпературная плазма

- Ярцев И. М., Полищук В. П., Усманов Р. А.*, Влияние внешнего подогрева катода на характеристики стационарных вакуумных дуг с диффузной катодной привязкой 4
- Сыроватка Р. А., Липаев А. М., Наумкин В. Н., Клумов Б. А.*, О расслоении квазидвумерного плазменного кристалла 11
- Усманов Р. А., Полищук В. П., Самойлов И. С., Валинуров М. А., Амиров Р. Х.*, Экспериментальное исследование процесса инициации вакуумного дугового разряда постоянного тока в парах гадолиния с электронно-лучевым подогревом катода 15
- Ваулина О. С., Лисина И. И., Лисин Е. А.*, Стационарные характеристики движения инерционной активной брουνновской частицы в гармонической ловушке 20

Теплофизические свойства веществ

- Брыкин М. В.*, Характеристики парогазовой среды вблизи поверхности образца при его лазерном нагреве 24

Горение и детонация

- Дракон А. В., Ерёмин А. В.*, Влияние добавки пожаротушающего хладона CF_3I на воспламенение аммиака и аммиак-водородных смесей за ударными волнами 31
- Быстров Н. С., Емельянов А. В., Ерёмин А. В., Яценко П. И.*, Исследование кинетики окисления *n*-пентанола молекулярным кислородом за ударными волнами 36

Проблемы энергетики

- Крысанова К. О., Пудова Я. Д.*, Влияние гидротермальной карбонизации на теплофизические свойства опила . 47

Методы экспериментальных исследований и измерений

- Пахомов Е. П., Петровский В. П.*, Оценка оптических свойств радиопрозрачных теплозащитных материалов волокнистой структуры 51
- Зеленер Б. Б., Галстян К. П., Морозов Н. В., Вильшанская Е. В., Саакян С. Я., Саутенков В. А.*, Генерация второй гармоники инфракрасного лазера для контроля частоты измерителем длины волны оптического диапазона ... 55

Разное / Междисциплинарные проблемы

- Bobrov V. B., Trigger S. A.*, Bose–Einstein condensate and excited single-particle states 59
- Наумов Н. Д., Петровский В. П.*, Влияние длины метеорного следа на его эффективную площадь рассеяния . 64

Влияние внешнего подогрева катода на характеристики стационарных вакуумных дуг с диффузной катодной привязкой

И. М. Ярцев, В. П. Полищук и Р. А. Усманов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: usmanov.r@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

Аннотация. Рассмотрены разряды на металлических (гадолиний, свинец, хром), полупроводниковых (оксид церия) и смесевых (оксид церия и хром) катодах, с принципиально разными механизмами переноса заряда на их поверхности. Обсуждаются значения безразмерных параметров, определяющих скорость испарения катода и величину энергии, вложенную в поток плазмы. <https://doi.org/10.33849/2023201>

1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Известно, что в вакууме при достаточно большой температуре катода T_c можно реализовать дуговой разряд в парах катода с распределенной или диффузной катодной привязкой (ДКП) [1–4]. Низкая плотность тока в ДКП ($1\text{--}10^2$) А/см² и устойчивый характер прикатодных процессов позволяют генерировать плазменные потоки катодного материала, не содержащие микрокапельной фракции. Благодаря этому разряд с ДКП обладает значительным преимуществом для различных плазменных технологий перед дугой на холодных катодах с контрагированными катодными пятнами (ККП), которая характеризуется значительным содержанием микрокапельной фракции в продуктах эрозии [4, 5].

В зависимости от материала катода разряд с ДКП может реализоваться при давлении насыщенного пара P_s свыше $1\text{--}10^2$ Па. В известных экспериментах с ДКП требуемое значение давления P_s достигалось при температуре катода T_c свыше $1.2\text{--}2$ кК [4]. Для обеспечения такой температуры нередко используют внешний, обычно электроннолучевой, подогрев катода мощностью N от ~ 0.1 до ~ 100 кВт [2–4, 6–9].

Внешний подогрев катода существенно расширяет экспериментальные и технологические возможности, например, упрощает инициацию разряда и позволяет зажать его на веществах, которые практически не проводят ток при комнатных температурах, таких как, В [9] или CeO₂ [10]. Существенно также, что подогрев катода позволяет управлять характеристиками разряда.

В качестве основного механизма влияния подогрева на характеристики дуги можно выделить увеличение температуры катода, которое приводит к экспоненциальному росту давления насыщенного пара катодного материала и плотности потока термоэлектронов и атомов с катода. Однако, в известных работах [3, 6–9] конкретные значения температуры T_c , как правило, не приводятся, что существенно снижает информативность полученных данных. В работах [3, 6–9] влияние внешнего нагрева представлено, главным образом, как фактор, влияющий на напряжение на дуге V_a .

Общий анализ литературных данных о разряде с ДКП дан в обзоре [4]. Основной задачей данной работы являлось отдельное рассмотрение характеристик этого разряда на подогреваемых катодах из различных кристаллических материалов. Особое внимание при этом уделялось анализу данных о температуре катода T_c и о параметрах, характеризующих процессы генера-

ции плазмообразующей среды. Кроме того, проведено сопоставление характеристик распределенного разряда на катодах из разных материалов с соответствующими характеристиками традиционных вакуумных дуг с ККП на интегрально холодных катодах.

Представленные результаты получены, в основном, после дополнительной обработки данных, полученных нами ранее [2, 4, 10–13]. При описании разрядов на катодах из Gd, CeO₂ и смеси CeO₂ + Sr были привлечены и новые данные.

В соответствии с работой [14], в качестве параметров, характеризующих условия и интенсивность генерации плазмы в вакуумных дугах, можно использовать коэффициенты электропереноса α и энергопереноса δ . Коэффициент α представляет собой отношение потока электронов в плазме I/e к потоку атомов, покидающих катод G_a/M_a :

$$\alpha = IM_a/(eG_a) \text{ [эл/ат]}, \quad (1)$$

где I — ток дуги, G_a — массовая скорость эрозии катода, M_a — масса атома материала катода, e — заряд электрона. Его можно вычислить, используя величину удельной эрозии катода $\beta = G_a/I$:

$$\alpha = 1,04 \times 10^{-5} M_0/\beta \text{ [эл/ат]}, \quad (2)$$

где M_0 — масса атома катода в атомных единицах.

Для коэффициента δ в расчете на один поступивший с катода атом можно записать

$$\delta = \alpha e V_a (1 - V_c/V_a) \text{ [эВ/ат]}, \quad (3)$$

где V_c — вольтов эквивалент (ВЭ) теплового потока Q_c из прикатодной плазмы на катод: $V_c = Q_c/I$.

Отметим, что при записи уравнения (3) пренебрегли потоком тепла в анод. Отметим также, что в отличие от [14] в (3) с помощью ВЭ учитывались тепловые потери из дуги на катод, уменьшающие значения δ до 50% и более.

В соответствии с работой [14] основные характеристики плазменных потоков, генерируемых в дугах с ККП, коррелируют с величинами α и δ . В то же время конкретные данные о диапазоне этих величин для дуг с ДКП, особенно при наличии подогрева катода, практически отсутствуют. Далее, в основном, приводятся данные о разряде с ДКП и каждый раз уточняется, когда приводятся данные для других дуговых разрядов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, ИССЛЕДОВАННЫЕ КАТОДЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Установка и основные методики измерений подробно описаны в работах [2, 4]. Разряд зажигался в вакуумной камере, в которой давление остаточных газов не превышало 10^{-4} Па. Материал катода помещался в цилиндрический молибденовый тигель, под которым находился электроннолучевой подогреватель (ЭЛП) мощностью до 1.5 кВт. Для всех катодов, кроме свинца, использовались тигли одного размера: с внешним и внутренним диаметром 24 и 19 мм соответственно, высотой — 14 мм, и диаметром выходного отверстия 14 мм. В опытах со свинцовым катодом высота тигля была увеличена до 26 мм, а диаметр выходного отверстия уменьшен до 6 мм. Интенсивность подогрева катода, или отношение мощности ЭЛП к мощности дуги $N_n = N/(IV_a)$ изменялось от 0 до 4.

В качестве анодов использовались радиационно-охлаждаемые пластины из молибдена толщиной 0.5 мм, а также водоохлаждаемые диски из нержавеющей стали. Аноды имели центральное отверстие диаметром около 15 мм для выхода плазмы. Расстояние катод–анод составляло около 30 мм.

Источником энергии служил выпрямитель с выходным напряжением 360 В и током до 250 А. Значение тока в дуге устанавливалось реостатом с водяным охлаждением. Дуга зажигалась подачей напряжения от выпрямителя на разрядный промежуток. Перед подачей напряжения катод нагревался от ЭЛП до температуры, обеспечивающей давление насыщенного пара свыше 1 Па.

Специфику прикатодных процессов в вакуумных дугах на различных катодах поясняют при помощи атом–электронного отношения S_{ae} , представляющего собой отношение плотности потоков термически испаренных атомов J_a и электронов термоэмиссии J_e , то есть $S_{ae} = J_a/J_e$ [4]. Для исследованных катодов диапазон изменения величины S_{ae} составлял восемь порядков. Минимальное значение $S_{ae} \sim 0.1$ имеет катод термоэмиссионного типа из гадолиния (Gd), значение S_{ae} для катода из спеченного в вакууме порошка диоксида церия (CeO_2) заключается в диапазоне от ~ 0.1 до 1. Высокими значениями атом–электронного отношения характеризуются катоды из хрома ($S_{ae} \sim 10^4$) и свинца ($S_{ae} \sim 10^7$). Нами также исследовался катод из спеченной в вакууме механической смеси порошков Cr и CeO_2 , обозначаемой далее как $\text{CeO}_2 + \text{Cr}$. Массовое отношение компонент CeO_2 и Cr в смеси изменялось в диапазоне от 0.5 до 1. Этот катод по величине S_{ae} является эмиссионно неоднородным, характерный масштаб неоднородности ~ 0.1 мм определялся размером спекавшихся зерен.

Устойчивое горения разряда с ДКП удавалось получить в определенном диапазоне токов, зависящем от материала катода. При токах меньше 10–30 А разряд мог становится неустойчивым, а при токах свыше 150–200 А могли проявляться ограничения, связанные с нагревом камеры, приводящим к увеличению давления газов в ней и, как следствие, нестабильной работе ЭЛП.

Используемые методики измерений некоторых базовых параметров в кратком виде представлены в таблице 1. В данной работе, в основном, рассматриваются режимы горения дуги, при которых не наблюдалась

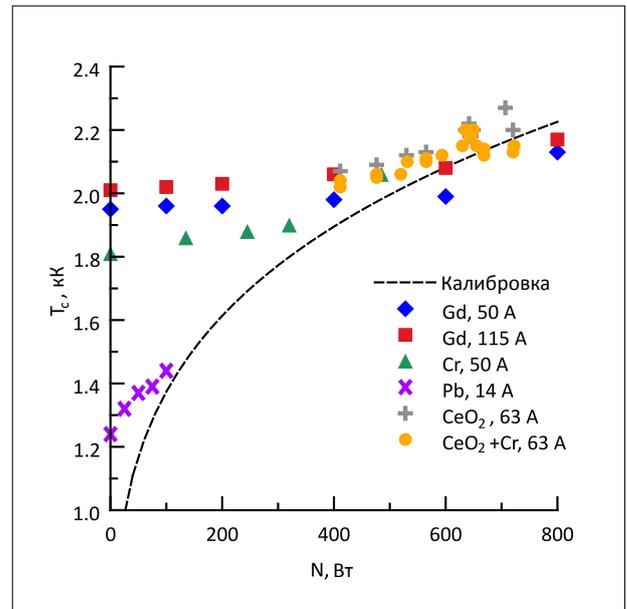


Рисунок 1. Зависимость температуры катода от мощности ЭЛП для разных катодных материалов. Штриховая линия — усредненная калибровочная характеристика, т.е. зависимость T_c от N при токе $I = 0$.

контракция разряда на аноде, вызывающая рост напряжения V_a .

3. ДАННЫЕ О ТЕМПЕРАТУРЕ КАТОДА, НАПРЯЖЕНИИ НА ДУГЕ И О ДАВЛЕНИИ ПАРА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА У ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА

В соответствии с данными на рисунке 1 увеличение мощности ЭЛП при неизменном токе дуги может приводить к росту температуры катода на 10–15%. Этот рост сопровождается экспоненциальным увеличением давления насыщенных паров катодного материала, а также скорости испарения G_a и удельной эрозии катода β . В соответствии с (1) и (3) увеличение β снижает коэффициенты интенсивности генерации плазмы α и δ в дуге, что отражается на параметрах плазмы и на характеристиках дуги, например, на напряжении V_a .

Отметим, что по данным [15] для дуги с ККП повышенная интегральная температура рабочей поверхности катода, вызванная нагревом катода дугой, также влияет на ее характеристики, например, на эрозию катода и зарядовый состав ионов плазмы. Но при этом стабильность разряда с ККП при росте интегральной температуры катода обычно существенно уменьшается.

Поскольку напряжение V_a при фиксированном токе существенно зависит от N , то, наряду с обычными вольтамперными характеристиками (ВАХ), важное значение для дуги с ДКП имеют зависимости V_a от N при фиксированном токе, которые можно назвать вольт-ваттными характеристиками (ВВХ).

Из данных рисунка 2 следует, что для дуги с ДКП на свинцовом катоде, имеющем наибольшие значения давления P_s и S_{ae} , наблюдаются возрастающие ВВХ, а для других исследованных катодов увеличение мощности N приводит к снижению напряжения V_a . Темп уменьшения V_a снижается с ростом N . Наибольшее

Таблица 1. Основные измеряемые параметры и методики.

Измеряемый параметр	Методика измерения
Мощность ЭЛП $N = 0-1000$ Вт	Ток и напряжение в высоковольтной части ЭЛП
Температура катода $T_c = 1.2-2.4$ кК	Оптический пирометр на длине волны 0.9 нм
Эрозия или скорость испарения катода $G_a = 10^{-4}-10^{-2}$ г/с	Взвешивание
Тепловой поток из дуги на катод $Q_c = 300-1000$ Вт	Калибровка температуры катода по тепловому потоку ЭЛП
Температура электронов $T_e = 0.4-10$ эВ	Одиночный зонд
Кинетическая (наиболее вероятная) энергия ионов в плазме $W_i = 5-50$ эВ	Многосеточный зонд
Средний заряд ионов в плазме $Z_i = 0.2-2e$	Конденсационный зонд, зарядовый состав плазмы

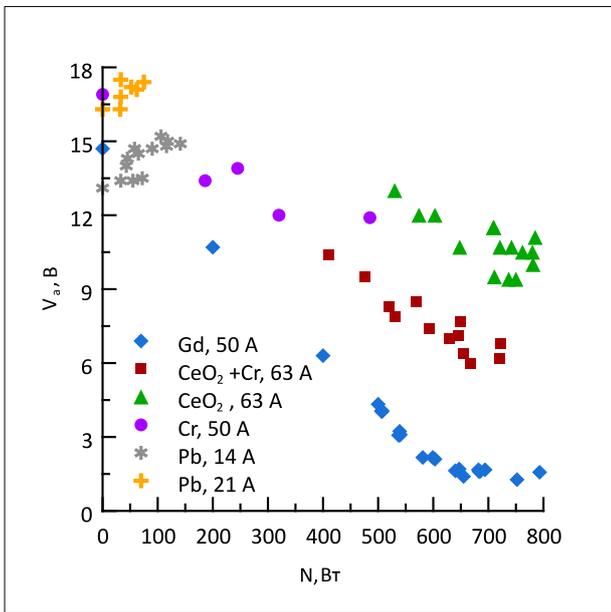


Рисунок 2. Зависимость напряжения дуги с ДКП от мощности ЭЛП для разных катодов. Для катода из Gd представлены величины $V_a/3$.

(на порядок) снижение напряжения наблюдается для термоэмиссионного катода из Gd, имеющего минимальные значения S_{ae} и P_s . Для других катодов напряжение V_a уменьшается в полтора–два раза.

На рисунке 3 представлен график напряжения на дуге в зависимости от давления насыщенного пара $V_a(P_s)$, построенный на основании измеренных значений T_c с использованием литературных данных о давлении пара (Cr, Pb — [16]; Gd — [11], CeO₂ — [17]). В соответствии с данными рисунка 3 зависимость $V_a(P_s)$ имеет V-образный вид с минимальным значением порядка первого потенциала ионизации атомов катодного материала. Минимум напряжения реализуется при давлении $P_s \sim 0,1$ кПа.

Зависимости на рисунке 3 подобны зависимостям напряжения пробоя газа V_b от давления газа при фиксированном размере межэлектродного промежутка (кривая Пашена) [19]. Аналогичный вид зависимостей от давле-

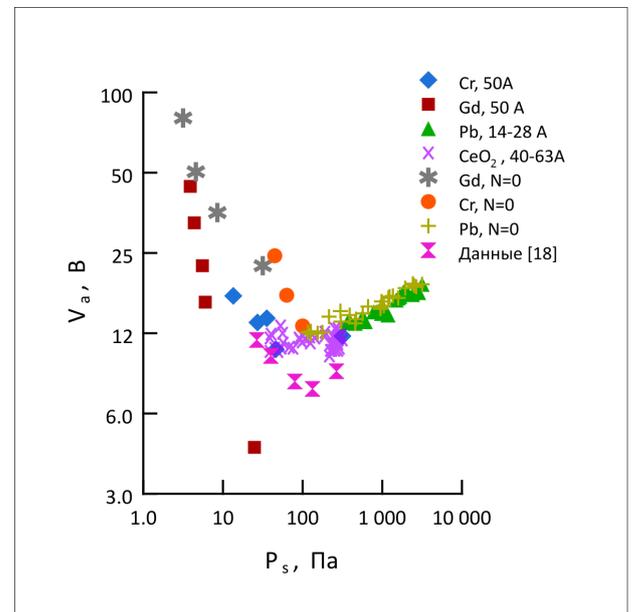


Рисунок 3. Зависимость напряжения дуги с ДКП от давления насыщенного пара катодного материала в режимах с подогревом и без подогрева катода. Зависимость суммы анодного и катодного падения потенциала в дуге на термоэмиссионном катоде от давления газа при $I = 2$ А по данным [18].

ния газа напряжений V_b и V_a известен и для дуг на накаливаемых термоэмиссионных катодах при пониженном давлении газа [20–22]. Это подтверждает, например, представленная на рисунке 3 сумма анодного и катодного падения потенциала, которая была оценена в [18] в экспериментах с дуговым разрядом на накаливаемом оксидном катоде.

На левой ветви зависимости $V_a(P_s)$, то есть при относительно малых значениях давления, расположены данные о напряжении V_a для разряда на катодах из Gd и Cr, которые уменьшаются с ростом P_s тем сильнее, чем меньше P_s . На правой ветви зависимости $V_a(P_s)$ расположены, в основном, данные о напряжении V_a для дуги на катоде из Pb, которые возрастают с ростом P_s .

В отсутствие подогрева катода ($N = 0$) напряжение V_a при данном значении T_c (и P_s) превышает напряжение на подогреваемом катоде. Это превышение V_a обеспечивает повышенный тепловой поток на катод $Q = IV_c$, необходимый для поддержания его заданной температуры при $N = 0$.

Отметим, что видом зависимости $V_a(P_s)$ в исследованном диапазоне P_s можно объяснить вид обычных ВАХ при постоянных значениях мощности ЭЛП. Например, если при $N = 0$, то есть в самостоятельном разряде при малых токах и значениях T_c , реализуется давление $P_s < 0.1$ кПа, то должна наблюдаться падающая часть ВАХ, а при $P_s > 0.1$ кПа или при больших токах — возрастающая. Первый случай и падающие ВАХ реализуются на катодах из Gd и Cr, второй случай и возрастающая ВАХ — на свинцовом катоде.

В общем случае при большом диапазоне изменения тока дуги, приводящем к большому изменению T_c (и P_s), можно реализовать немонотонные ВАХ с минимумом V_a при средних токах. Такие немонотонные ВАХ при постоянных N от 18 до 100 кВт с минимумом V_a от 7 до 10 В были получены в [6] на титановом катоде при токах дуги от 10 до 2000 А.

4. ДАННЫЕ О КОЭФФИЦИЕНТАХ ЭЛЕКТРО- И ЭНЕРГОПЕРЕНОСА И О ДИАПАЗОНЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ В ДУГАХ С ДКП

В соответствии с (1) и (3) для определения коэффициента электропереноса α необходимы данные об удельной эрозии катода β , а для расчета коэффициента энергопереноса δ нужны данные о напряжении на дуге и ВЭ теплового потока Q_c из плазмы в катод V_c . В наших экспериментах тепловой поток Q_c измерялся при помощи калибровки катода, то есть получения зависимости температуры катода от мощности N в отсутствие дуги $T_c(N, I = 0)$. Из сравнения калибровочной зависимости с аналогичной зависимостью, измеренной при наличии дуги $T_c(N, I)$ находится тепловой поток на катод Q_c при температуре T_c :

$$Q_c(T_c) = N(I = 0) - N(I), \quad (4)$$

где $N(I = 0)$ и $N(I)$ — мощность подогрева катода от ЭЛП до одинаковой температуры T_c без дуги и в дуге с током I соответственно.

Соотношение (4) справедливо, если потери энергии с катода определяются, в основном, тепловым излучением и теплопроводностью через элементы конструкции катодного тигля, а потерями тепла на испарение катодного материала можно пренебречь. Этим условиям удовлетворял разряд на катоде из гадолиния ($S_{ae} \sim 0.1$). Для разряда на хромовом катоде ($S_{ae} \sim 10^4$) при определении потока Q_c нужно было вносить сравнительно небольшую поправку на потери энергии с катода на испарение хрома. Эта поправка определялась с помощью измерения скорости испарения катода в дуге G_a . Для свинцового катода ($S_{ae} > 10^7$) игнорирование потерь энергии на испарение могло привести к качественно неверным результатам [4].

Для пояснения методики определения V_c заметим, что всем дуговым точкам на рисунке 1, которые лежат слева от калибровочной кривой, снятой при $I = 0$, соответствуют значения $V_c > 0$, а для точек справа от этой

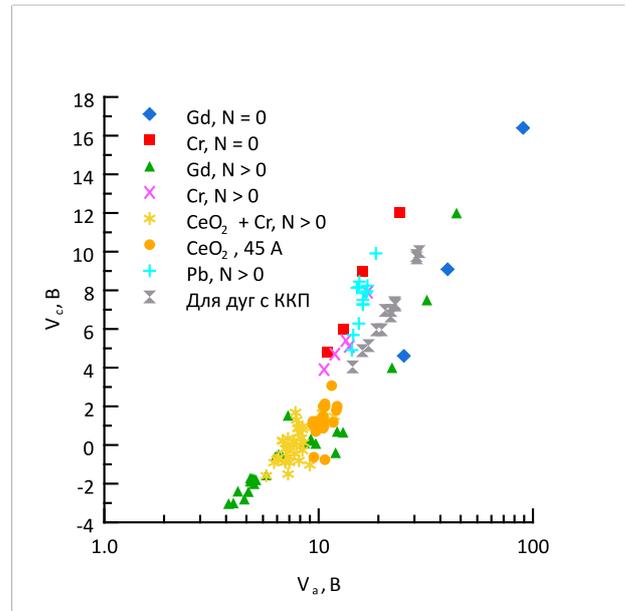


Рисунок 4. Зависимость от напряжения на дуге ВЭ теплового потока на катод для вакуумных дуг в режимах без подогрева катода ($N = 0$) и с подогревом катода. Для дуг с ДКП оценки V_c сделаны по методу [23] при использовании данных о V_a из [24].

кривой (для Gd и $\text{CeO}_2 + \text{Cr}$) — значения $V_c < 0$. Отрицательные величины ВЭ означают, что потери тепла на эмиссию электронов с катода превышают тепловой поток из плазмы на катод.

На рисунке 4 приведены значения ВЭ V_c в зависимости от напряжения на разряде. Из данных на этом рисунке следует, что величины V_c для всех исследованных катодов неплохо коррелируют с напряжением на дуге, а именно, с ростом V_a значения V_c увеличиваются.

При данном V_a значения V_c для вакуумной дуги с ДКП на катодах из Cr и Pb с большими значениями S_{ae} (свыше 10^4) близки между собой. Для таких катодов отношение V_c/V_a или доля мощности, идущей на катод от всей мощности дуги возрастает с ростом V_a от 30% при $V_a = 10$ В до 50% при $V_a = 20$ В.

Для дуг на катодах термоэмиссионного типа из Gd, CeO_2 и $\text{CeO}_2 + \text{Cr}$ с малыми величинами атом-электронного отношения $S_{ae} (\sim 0.1)$ значения V_c при данном V_a значительно ниже, что объясняется дефицитом ионного потока на катод, являющегося обычно основным источником нагрева катода [4]. При малых напряжениях $V_a < (7-9)$ В и большой интенсивности подогрева катода $N_n = N/(IV_a) > 1.5$ на таких катодах реализуются отрицательные значения ВЭ теплового потока. Это указывает на значительное термоэмиссионное охлаждение катода, связанное с большой долей термоэмиссионного тока с катода (свыше 0.9). Подобное охлаждение термоэмиссионных катодов наблюдается и в газовых дугах пониженного давления [22, 25].

Модуль значений ВЭ теплового потока V_c для порошковых катодов из CeO_2 и $\text{CeO}_2 + \text{Cr}$ в среднем не превышает 2 В, что приводит к большой погрешности и разбросу данных о V_c . Кроме того, при использованных токах менее 150 А, малые значения V_c не позволяли реализовывать дугу подогрева катода.

Значения V_c сравнивались с простыми оценками $V_c = 0.4(V_a - \Phi_e/e)$, предложенными в [23] для дуги с ККП при характерных токах от 100 до 300 А (Φ_e — работа выхода электронов с катода). Для оценки V_c использовались значения Φ_e из справочника [26], а напряжения V_a — из работы [24]. Разряды с ККП рассматривались на разных металлических катодах: от легкоплавких с $V_a = 14$ В (катод из Вi) до тугоплавких с $V_a = 28 - 29$ В (катоде из W, Ta и Mo).

Сравнение данных на рисунке 4 показывает, что при одинаковых напряжениях V_a значения V_c для разряда с ККП лежат в промежутке между найденными минимальными значениями для разрядов с ДКП на катоде из Gd и более высокими значениями на катодах из Cr и Pb. Отношение V_c/V_a для разрядов с ККП несколько увеличивается с ростом V_a , а среднее значение $V_c/V_a = 0.3$.

Таким образом, численно для обоих типов вакуумных дуг значения V_c во многом определяются значением V_a . При этом в разряде с ДКП на катодах термоэмиссионного типа могут быть реализованы и отрицательные значения V_c .

При определении удельной эрозии $\beta = G_a/I$ металлических катодов для дуги с ДКП использовались в основном ранее полученные [11–13] экспериментальные данные о скорости эрозии катодного материала при наличии дуги. Как установлено в [4, 11], основным механизмом эрозии катода в разряде с ДКП является термическое испарение. В этом случае величина G_a пропорциональна скорости испарения в вакуум с открытой поверхности, что в соответствии с [11, 16] позволяет записать

$$G_a = gP_s \sqrt{\frac{M_a}{2\pi k_B T_c}}, \quad (5)$$

где k_B — константа Больцмана, g — эффективный коэффициент испарения катода в дуге, который по данным работы [11] при данном токе зависит от геометрии полости катодного тигля, в частности, от отношения площади выходного сечения тигля S_0 к площади поверхности катода. Для удобства использования полученные в [11–13] данные о G_a аппроксимировались линейными зависимостями вида (5).

По данным на рисунке 5 минимальная удельная эрозия катодов β составляла от 10^{-4} г/Кл для Gd до 10^{-2} г/Кл для Pb. Максимальный коэффициент энергопереноса δ составлял от 20 эВ/ат для Pb до 4×10^3 эВ/ат для Gd. Он реализовывался в отсутствие внешнего подогрева катода. С ростом мощности значения β возрастают практически на порядок, а значения δ соответственно уменьшаются. Сильное уменьшение δ должно приводить к существенному снижению параметров плазмы. Так, представленная на рисунке 5 усредненная измеренная температура электронов в плазме T_e на катоде из Gd уменьшается от 10 до 0.5 эВ, а измеренный в [27] средний заряд ионов в этой плазме при более ограниченном снижении N уменьшается с $2.4e$ до $1e$. На свинцовом катоде уменьшение T_e при изменении мощности N , представленное на рисунке 5, менее значительно: от 1 до 0.5 эВ.

Полученные значения α и δ сравнивались с аналогичными величинами для разряда с ККП, которые были

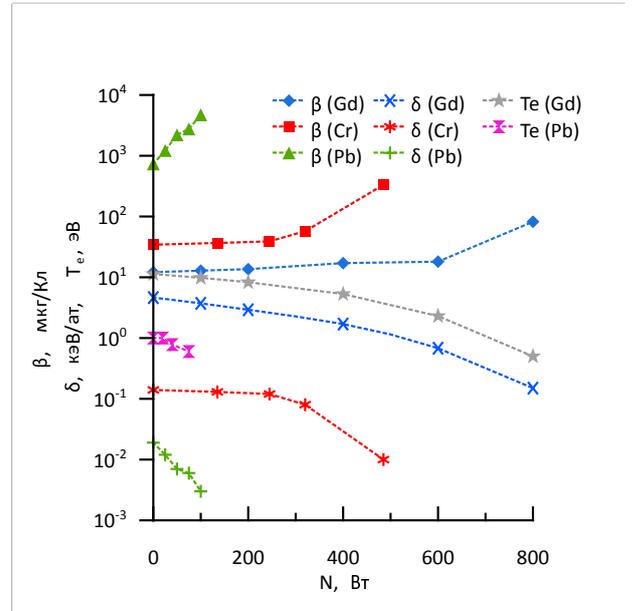


Рисунок 5. Зависимости от мощности подогрева катода удельной эрозии β , удельного энерговклада δ , а также температуры электронов в плазме.

оценены по (1) и (3) с использованием удельной ионной эрозии катодов β_i [28], V_c из [23] и V_a из [24]. Величина β_i в [28] определялась по измеренным значениям полного ионного тока из разряда и среднего заряда ионов. Поскольку β_i меньше суммарной эрозии катода в паровой фазе [28], то полученные значения α и δ для разряда с ККП являются оценкой сверху. Погрешность оценки может достигать 20–30%.

Сравнения величин α и δ для обоих типов катодной привязки вакуумной дуги приведено на рисунке 6. Каждая точка на этом рисунке для разряда с ККП соответствует своему катодному материалу. Разные точки для разряда с ДКП на выбранном катоде соответствуют разной мощности его подогрева (рост N при фиксированном токе I уменьшает значения α и δ).

По данным рисунка 6 значения α для разряда с ДКП на Gd и Cr лежат в диапазоне изменения этих величин для разрядов с ККП на различных металлических катодах, что объясняется одинаковым уровнем удельной эрозии β .

Если использовать данные [24], для разряда с ККП рост δ от 10 до 10^2 эВ/ат для изученных катодных материалов приводит к увеличению кинетической энергии ионов W_i в плазме от 20–30 до 150 эВ, средней кратности заряда ионов Z_i от 1 до 3 и характерной температуры электронов T_e от 1.7 до 4.5 эВ.

Для разряда с ДКП на Gd по представленным в работах [4, 27] данным увеличение α приводит к росту температуры T_e от 0.5 до 10 эВ, а среднего заряда ионов — от $1e$ до $2.4e$ и более. Таким образом, изменение тока и мощности подогрева катода на одном катоде из Gd приводит к получению плазмы с такими регулируемы значениями T_e и Z_i , которые реализуются в разряде с ККП на большом наборе катодных материалов.

Повышенные значения β для разряда с ДКП на свинце существенно (на порядок величины и более) уменьшают значения α и δ по сравнению с данными для

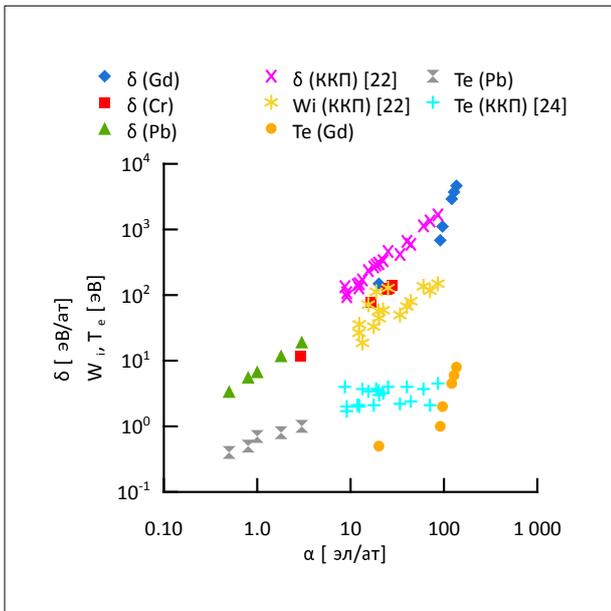


Рисунок 6. Зависимости от коэффициента электропереноса α коэффициента энергопереноса δ для дуг с ДКП и с ККП на разных металлических катодах, кинетической энергии ионов W_i в плазме дуги с ККП, а также температуры электронов T_e для дуг с ДКП и с ККП.

других катодов. Для такого разряда температура электронов на рисунке 6 с ростом α от 0.5 до 3 увеличивается с 0.5 до 1 эВ. Для разряда с ККП на свинце характерны более высокие значения $\alpha = 12.5$ эВ/ат и $T_e = 2$ эВ.

Для пояснения физической причины немонотонной зависимости V_a от P_s на рисунке 3 для разряда с ДКП отметим, что в соответствии с (2) и (5) значения α обратно пропорциональны давлению пара P_s . Исходя из этого, можно показать, что для исследованных катодов область давлений пара в минимуме V_a (от 100 до 200 Па) приблизительно соответствует значениям α в области от 3 до 10 эВ/ат. Убывающая левая часть зависимости V_a от P_s реализуется при $\alpha > 10$ эВ/ат, а правая возрастающая часть — при $\alpha < 3$ эВ/ат. Граничным значениям $\alpha_1 = 10$ эВ/ат и $\alpha_2 = 3$ эВ/ат соответствуют граничные значения δ_1 и δ_2 , которые можно определить из соотношения (3) и которые в среднем составляют 50 и 15 эВ/ат.

Таким образом, растущая зависимость V_a от P_s для вакуумной дуги с ДКП является следствием относительно низких значений коэффициентов $\alpha < 3$ эВ/ат и $\delta < 15$ эВ/ат.

Практически важно, что существенно разные значения α и δ в разных частях зависимости $V_a(P_s)$ на рисунке 3 должны приводить к разным параметрам генерируемой плазмы, что подтверждается опытными данными [4, 27]. Так, на катоде из Gd (левая ветвь зависимости $V_a(P_s)$) температура электронов может достигать 10 эВ [4], а средний заряд ионов в плазме может превышать значения $2.4e$. В то же время на свинцовом катоде (правая ветвь зависимости $V_a(P_s)$) характерные значения $T_e < 1.2$ эВ и $Z_i < 0.3e$, то есть почти на порядок меньше.

Интересно, что все данные для разрядов с ККП на рисунке 6 расположены в области $\alpha > 10$ эВ/ат. В то же время дуга с ДКП на свинце при наличии подогрева ка-

тода может быть реализована при значительно меньших значениях $\alpha < 1$ эВ/ат.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ представленных экспериментальных данных о влиянии мощности внешнего подогрева на характеристики вакуумной дуги с диффузной катодной привязкой (ДКП) позволяет сделать следующие выводы.

В качестве параметров, определяющих интенсивность генерации и параметры плазмы в дугах с ДКП, целесообразно использовать коэффициенты электропереноса α и энергопереноса δ . Для исследованных катодов коэффициент α изменялся от 0.5 до 150 эВ/ат, а коэффициент δ — от 3 до 4×10^3 эВ/ат. Для обсуждаемого разряда указанные коэффициенты обратно пропорциональны давлению насыщенного пара катодного материала P_s при рабочей температуре катода, что обусловлено преобладающим влиянием термического испарения на величину эрозии катода.

Подогрев катода при неизменном токе приводит к росту его температуры, что сопровождается экспоненциальным ростом давления пара и соответствующим снижением коэффициентов электропереноса α и энергопереноса δ . Это снижение обуславливает уменьшение параметров плазмы, в том числе температуры электронов T_e , а также кинетической энергии W_i и среднего заряда ионов в плазменном потоке Z_i . Так, в разряде на катоде из Gd изменение мощности подогрева катода приводит к почти десятикратному изменению величин T_e и W_i и к трехкратному изменению Z_i . Мощность подогрева катода также существенно влияет на напряжение горения дуги.

При фиксированных токах получены зависимости напряжения V_a от мощности подогрева катода. На свинцовом катоде напряжение увеличивается с ростом мощности, а на остальных исследованных катодах — уменьшается.

Зависимость напряжения на дуге от давления пара P_s имеет немонотонный, V-образный вид с минимальными значениями от 6 до 12 В при давлении катодного пара порядка 0.1 кПа, что соответствует коэффициенту α на уровне 3–10 эВ/ат, а коэффициенту δ — на уровне 15–50 эВ/ат. Немонотонность зависимости $V_a(P_s)$ позволяет объяснить разный вид вольт-амперных характеристик дуги на различных катодах при постоянной мощности подогрева и зависимость напряжения от мощности при постоянном токе.

Существует корреляция между значениями вольтова эквивалента теплового потока из плазмы на катод и напряжением на дуге. Максимальные значения вольтова эквивалента могут достигать половины значения падения напряжения на дуге.

Сопоставлены коэффициенты α и δ в вакуумных дугах с ДКП и с контрагированными катодными микрочипами. С учетом отличия коэффициентов α и δ можно говорить о наличии определенного соответствия параметров плазмы в дугах обоих типов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васин А И, Дороднов А М и Петросов В А 1979 *Письма в ЖТФ* **5** 1499–1504
2. Полищук В П, Сычев П Е, Шабашов В И и Ярцев И М 1986 *Журнал технической физики* **56** 2233–2235
3. Puchkarev V F and Chesnokov S M 1992 *Journal of Physics D: Applied Physics* **25** 1760–1766
4. Polishchuk V P *et al* 2020 *High Temperature* **58** 476–494
5. Кобайн Дж, Эккер Г, Фаррелл Дж, Гринвуд А и Харрис Л 1982 *Вакуумные дуги* (М.: Мир)
6. Kajioka H 1997 *Journal of Vacuum Science & Technology, A* **15** 2728
7. Goedicke K, Scheffel B and Schiller S 1994 *Surface and Coatings Technology* **68-69** 799–803
8. Metzner C, Scheffel B and Goedicke K 1996 *Surface and Coatings Technology* **86-87** 769–775
9. Richter P, Peter S, Filippov V, Flemming G and Kuhn M 1999 *IEEE Transactions on Plasma Science* **27** 1079–1083
10. Usmanov R A, Amirov R K, Gavrikov A V, Liziakin G D, Polistchook V P, Samoylov I S, Smirnov V P, Vorona N A and Yartsev I M 2018 *Physics of Plasmas* **25** 063524
11. Бронин С Я, Полищук В П, Сычев П Е, Шабашов В И и Ярцев И М 1993 *Теплофизика высоких температур* **31** 29–35
12. Батенин В М, Климовский И И, Полищук В П и Синельников В А 2003 *Теплофизика высоких температур* **41** 670–678
13. Amirov R K, Antonov N, Vorona N A, Gavrikov A V, Liziakin G D, Polistchook V P, Samoylov I S, Smirnov V P, Usmanov R A and Yartsev I M 2015 *Journal of Physics: Conference Series* **653** 012164
14. Дороднов А М, Мубояджян С А, Помелов Я А и Струков Ю А 1981 *Журнал прикладной механики и технической физики* 35–41
15. Аксенов И И, Брень В Г, Коновалов И И, Кудрявцева Е Е, Падалка В Г, Сысоев Ю А и Хороших В М 1983 *Теплофизика высоких температур* **21** 646–651
16. Несмеянов А Н 1961 *Давление пара химических элементов* (АН СССР)
17. Казенас Е К и Цветков Ю В 1997 *Испарение оксидов* (Наука М.)
18. Василяк Л М, Васильев А И, Костюченко С В, Соколов Д В, Старцев А Ю и Кудрявцев Н Н 2010 *Прикладная физика* **3** 18–23
19. Райзер Ю П 2009 *Физика газового разряда* (Долгопрудный, Интеллект)
20. Моргулис Н Д 1933 *Успехи физических наук* **13** 58–83
21. Рохлин Г Н 1991 *Разрядные источники света* (Москва)
22. Уэймаус Дж 1977 *Газоразрядные лампы* (Энергия)
23. Daalder J 1981 *Physica B+C* **104** 91–106
24. Anders A and Yushkov G Y 2002 *Journal of Applied Physics* **91** 4824–4832
25. Дороднов А М, Козлов Н П и Помелов Я А 1973 *Теплофизика высоких температур* **11** 724–727
26. Фоменко В С 1981 *Эмиссионные свойства материалов. Справочник*. (Наукова думка. Киев.)
27. Melnikov A D, Usmanov R A, Amirov R K, Antonov N N, Gavrikov A V, Liziakin G D, Polistchook V P and Smirnov V P 2020 *Plasma Physics Reports* **46** 611–616
28. Андерс А, Окс Е М, Юшков Г Ю, Савкин К П, Браун Я и Николаев А Г 2006 *Журнал технической физики* **76** 57–61

О расслоении квазидвумерного плазменного кристалла

Р. А. Сыроватка, А. М. Липаев, В. Н. Наумкин и Б. А. Клумов

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: syrovatkara@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.

Аннотация. В данной экспериментальной работе представлена эволюция квазидвумерного плазменного кристалла в трех измерениях при неизменных параметрах разряда. Наблюдался процесс периодического плавления и последующей рекристаллизации, вызванный нарастанием вертикальных колебаний микрочастиц. Плавлению плазменного кристалла предшествовала структурная неустойчивость в центральной области, сопровождающаяся переходом к двухслойной решетке с квадратной симметрией. <https://doi.org/10.33849/2023202>

1. ВВЕДЕНИЕ

Пылевой или комплексной плазмой называют плазму, содержащую твердую дисперсную фазу. Интерес исследователей к пылевой плазме обусловлен ее широким распространением в природе. Так, межзвездные облака, газопылевые скопления, планетные кольца, атмосферы комет, пылевые структуры в верхних слоях атмосфер и ионосфер планет являются пылевой плазмой [1, 2]. В лабораторных условиях пылевая плазма может быть получена путем инъекции микрочастиц в газовый разряд низкого давления [3–5]. Заряд частиц в плазме определяется балансом потоков ионов и электронов на их поверхность и может достигать достаточно больших значений: $Z/e = 10^3\text{--}10^4$, где e — заряд электрона. Большой заряд микрочастиц часто приводит к тому, что формируется упорядоченная пылевая структура — так называемый плазменный кристалл.

Особый интерес в контексте физики двумерного плавления [6, 7], свойств двумерной жидкости [8] и расслоения двумерных систем [9] представляет квазидвумерный (q2D) плазменный кристалл, который формируется, например, в приэлектродной области высокочастотного (ВЧ) разряда при условии достаточно большой вертикальной составляющей градиента электрического потенциала. Такие плазменные кристаллы позволяют изучать явления, характерные для двумерных систем, такие как динамика дислокаций [10] и плавление, вызванное неустойчивостью связанных мод [11] на кинетическом уровне. Отследить траектории отдельных частиц в таких системах можно достаточно просто с помощью современных видеокамер. В большинстве работ по исследованию q2D систем изучались траектории частиц только в плоскости монослоя, а движение в вертикальном направлении не учитывалось. Однако, информация о вертикальном движении микрочастиц в таких системах является существенно важной для понимания их эволюции в процессе плавления или кристаллизации. Полную информацию о трехмерном движении микрочастиц можно получить при съемке пылевой системы несколькими камерами и последующей триангуляции трехмерных координат [12–14].

В настоящей работе экспериментально рассматривается процесс периодического плавления и кристаллизации q2D плазменного кристалла в трех измерениях, возникающий при неизменных параметрах газового разряда.

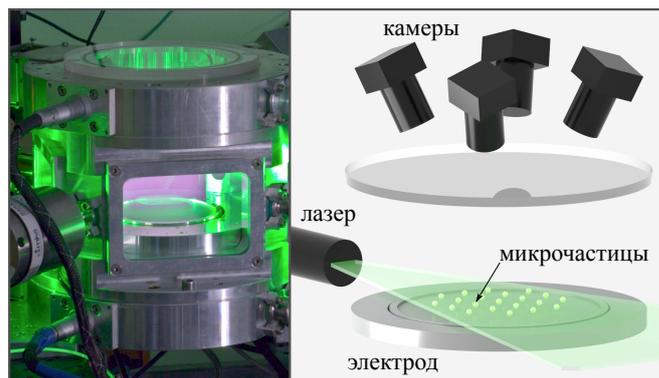


Рисунок 1. Фотография экспериментальной установки и принципиальная схема проведения эксперимента. Сферические полимерные частицы левитируют в приэлектродном слое емкостного разряда, создаваемом ВЧ-электродом, окруженным охранном кольцом. Разлет частиц в радиальном направлении предотвращается потенциальным барьером, формируемым тонким металлическим кольцом, расположенным по краю электрода. Четыре видеокамеры осуществляют синхронную съемку микрочастиц, подсвеченных плоским лазерным лучом шириной 5 см и толщиной около 1 мм в области пережатки. Последующая обработка полученных изображений позволяет получить непрерывные трехмерные траектории пылевых частиц.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на установке, включающей в себя газоразрядную камеру низкого давления [12, 15] и систему оптической томографии пылевых частиц [12] (рисунок 1). В газоразрядной камере находился электрод в форме диска, окруженный заземленным охранном кольцом. Подача на электрод ВЧ-сигнала с частотой 13.56 МГц обеспечивала горение емкостного разряда, в приэлектродном слое которого левитировали частицы из меламинформальдегида (МФ) диаметром 7.17 мкм, инжестрированные с помощью электромагнитного диспенсера. При определенных параметрах разряда и достаточно малой концентрации микрочастиц формировался q2D плазменный кристалл в форме диска. Можно показать [16, 17], что в центре разрядной камеры в плоскости монослоя из микрочастиц, удерживающий потенциал $U(r)$ близок к параболическому ($U(r) \propto r^2$), а его аксиальная симметрия в этой плоскости, в частности, объясняет дископодобную форму двумерного плазменного кристалла. Тонким

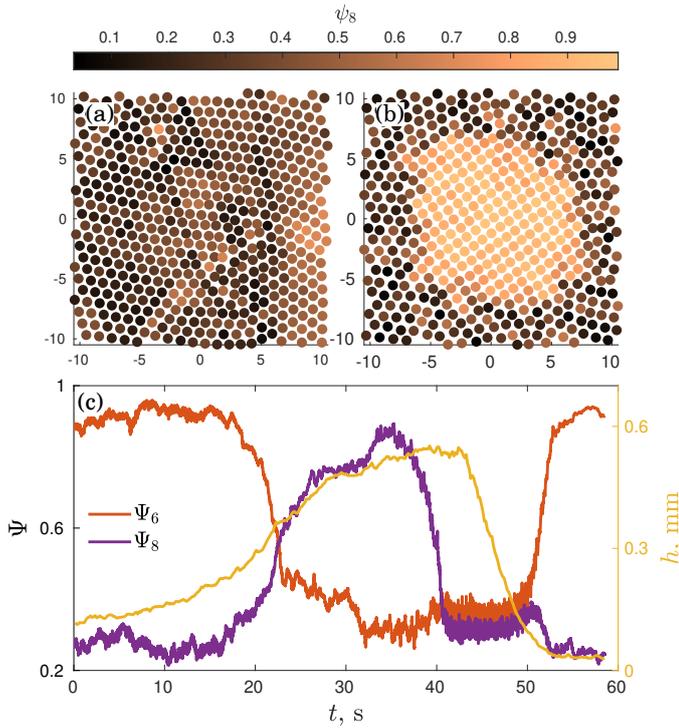


Рисунок 2. После инъекции и релаксации микрочастицы формировали q2D плазменный кристалл с треугольной симметрией в форме диска, фрагмент которого изображен на панели (а). Цвет соответствует величине параметра ψ_8 , который для гексагональной решетки ожидаемо мал. При неизменных параметрах разряда происходила раскачка вертикальных колебаний микрочастиц, при достижении достаточно большой амплитуды которых (около половины межчастичного расстояния), в центральной области плазменного кристалла возникла структурная неустойчивость с переходом к квадратной решетке (панель (b)), в то время как на периферии сохранялась треугольная симметрия. На панели (c) представлена динамика изменения параметров Ψ_6 и Ψ_8 . Возникновение структурной неустойчивости соответствует точке $t = 20$ с. Квадратная решетка сохранялась на протяжении примерно 20 с, после чего происходило разрушение плазменного кристалла, сопровождающееся хаотическим движением частиц (40–50 с) и диссипацией их кинетической энергии и последующей рекристаллизацией. Такой повторяющийся процесс носил квазипериодический характер и наблюдался на протяжении десятков минут.

металлическим кольцом, расположенным по краю электрода, формировался дополнительный потенциальный барьер, предотвращающий разлет частиц в радиальном направлении. Левитирующие микрочастицы подсвечивались плоским лазерным лучом шириной 5 см и толщиной около 1 мм в области перетяжки. Видеосъемка плазменного кристалла осуществлялась четырьмя видеокамерами через прозрачную верхнюю крышку разрядной камеры. Последовательная обработка полученных изображений, проведенная с использованием техники компьютерного стереозрения, позволяла получить непрерывные трехмерные траектории пылевых частиц в течение нескольких минут [12–14].

В данной работе мы представляем результаты экспериментов, в которых наблюдался квазипериодический процесс в q2D плазменном кристалле, сопровождающийся возникновением структурной неустойчивости

с переходом к двухслойной квадратной решетке, следующим за этим “плавлением” и последующей рекристаллизацией.

Для получения q2D плазменного кристалла производилась инъекция в емкостной разряд, горящий в аргоне при давлении $p \approx 1$ Па и напряжении на ВЧ-электроде $V_{pp} = 65$ В. После релаксации, занимающей порядка десяти секунд, микрочастицы формировали однослойную упорядоченную структуру с гексагональной решеткой (1Δ), представленную на рисунке 2(a). Частицы вбрасывались небольшими порциями, пока их количество не достигало 700–800 штук. При указанных выше параметрах такое сравнительно небольшое количество частиц позволяло не допустить формирования многослойной структуры. После получения кристалла надлежащего качества, то есть не содержащего “спаренных” частиц, которые являются типичной проблемой в экспериментах с пылевой плазмой, мы начинали плавно понижать давление газа. При достижении давления около 0.6 Па (это значение могло варьироваться в пределах 0.05 Па от эксперимента к эксперименту) плазменный кристалл начинал испытывать нарастающие по амплитуде вертикальные колебания (желтая линия на рисунке 2(c)) вплоть до своего плавления, после которого частицы релаксировали и рекристаллизовывались. При этом непосредственно перед плавлением в центральной области плазменного кристалла возникала структурная неустойчивость с переходом к решетке с квадратной симметрией ($2\Box$). Мы оставим обсуждение механизма возникновения данных колебаний за пределами этой статьи, однако, очевидно, что именно они являются катализатором структурного перехода (1Δ) \rightarrow ($2\Box$) и причиной того, что такой переход не наблюдался ранее в экспериментах с q2D системами в ВЧ-разряде. На рисунке 2(b) представлена центральная область плазменного кристалла после перехода (1Δ) \rightarrow ($2\Box$); частицы раскрашены в соответствии с величиной локального ориентационного параметра порядка ψ_8 :

$$\psi_n = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n n e^{in\theta_l}, \quad (1)$$

где θ — угол между вектором, соединяющим частицу с ее соседом, и произвольно выбранным фиксированным направлением; суммирование производится по n ближайшим соседям. Значение ψ_8 близко к нулю для гексагональной решетки (рисунке 2(a)) и равно единице для идеальной квадратной решетки. Можно видеть, что область кристалла с квадратной симметрией имеет характерный размер в 15 межчастичных расстояний и расположена в центральной области, в то время как на периферии сохраняется треугольная симметрия. На рисунке 2(c), на котором приведена динамика изменения глобальных ориентационных параметров порядка Ψ_6 и Ψ_8 ($\Psi_n = \langle \psi_n \rangle$), такое состояние плазменного кристалла соответствует интервалу $t = 20$ –40 с. Амплитуда вертикальных колебаний частиц при этом достигает максимального значения, после чего пылевая структура утрачивает стабильность и разрушается. Накопленная частицами кинетическая энергия диссипирует ($t = 40$ –50 с) и система возвращается в свое первоначальное состояние кристалла с гексагональной

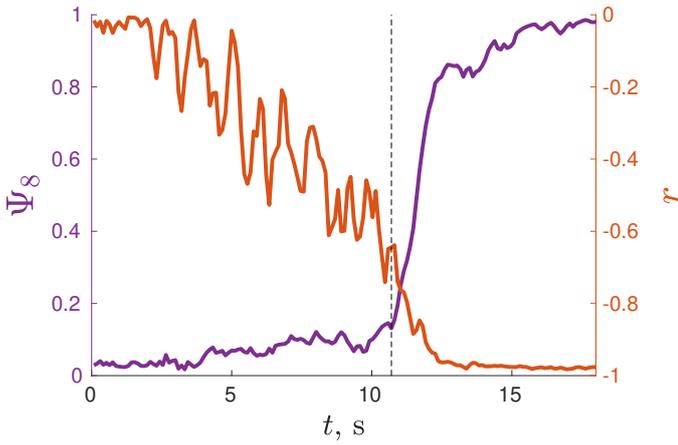


Рисунок 3. Синяя линия показывает зависимость параметра Ψ_8 от времени для группы частиц, находящихся в центральной области плазменного кристалла. В момент времени, обозначенный вертикальной пунктирной линией, начинает формироваться квадратная решетка. Красной линией показан линейный коэффициент корреляции вертикальных скоростей микрочастиц для групп частиц, формирующих два слоя квадратной решетки.

решеткой. Такие циклы плавления и кристаллизации носили квазипериодический характер и наблюдались на протяжении десятков минут.

3. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Развитие вертикальных колебаний микрочастиц, наблюдаемое в нашем эксперименте, приводило к тому, что формировались две группы частиц, движущихся в противофазе и проходящие друг сквозь друга в середине траектории движения. Так в области решетки с квадратной симметрией частицы двигались строго в противофазе со своими четырьмя ближайшими соседями. Рассмотрев ретроспективно две группы частиц из области с квадратной симметрией, принадлежащих разным слоям, построим зависимость линейного коэффициента корреляции их вертикальных скоростей r [18, 19] (рисунок 3):

$$r_{\infty} = \frac{\text{cov}(v_{z\circ}, v_{z\diamond})}{\sigma_{v_{z\circ}} \sigma_{v_{z\diamond}}}, \quad (2)$$

где \circ и \diamond обозначают группы частиц, формирующие два слоя квадратной решетки.

Как можно наблюдать на рисунке 3, переход к квадратной решетке осуществляется при $r = 0.6-0.7$. Такое значение коэффициента корреляции соответствует паттернам движения, представленным на панелях (a) и (b) рисунка 4. На панели (a) представлена гексагональная решетка из двух слоев микрочастиц, количество которых в одном из слоев в два раза больше, чем в другом (12Δ). На панели (b) изображена трехслойная гексагональная решетка (111Δ), в которой средний слой не испытывает выраженного вертикального движения, а крайние слои движутся в противофазе. Такие паттерны, а также переходные состояния между ними наблюдаются непосредственно перед переходом $\Delta \rightarrow \square$. Подобное расслоение плазменного кристалла (однако

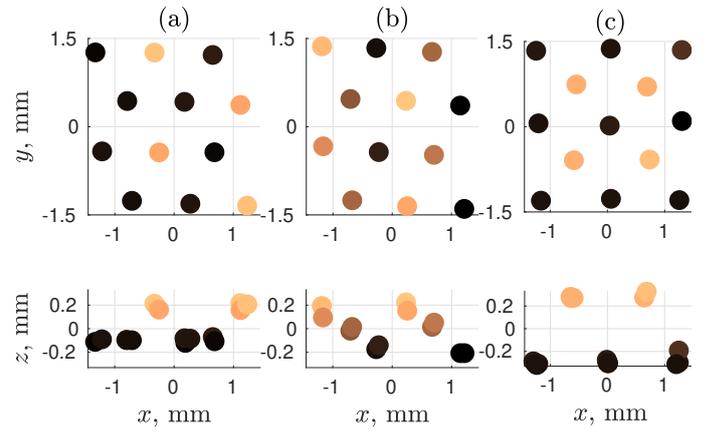


Рисунок 4. Конфигурации фрагмента плазменного кристалла в разные моменты времени. Темный цвет соответствует меньшей высоте микрочастиц. Из-за непрерывного увеличения амплитуды вертикальных колебаний, микрочастицы формируют энергетически более выгодные конфигурации: двухслойную гексагональную решетку (12Δ) с удвоенным количеством частиц в одном из слоев (панель (a)), трехслойную гексагональную решетку (111Δ) (панель (b)) и, наконец, двухслойную квадратную решетку ($2\square$), представленную на панели (c). В приведенных случаях темные частицы движутся вверх, в то время как светлые — вниз. На панели (b) микрочастицы в промежуточном слое не имеют выраженного движения в вертикальном направлении.

статическое, а не динамическое, как в нашем случае) предсказано в расчетно-теоретической работе [20], в которой плазменный кристалл в состоянии (1Δ) расслаивался при ослаблении силы, удерживающей микрочастицы в вертикальном направлении. В нашем же случае расслаивание вызвано нарастающими вертикальными колебаниями, которые в итоге приводят к формированию двухслойной квадратной решетки в центральной области кристалла, где плотность частиц выше и, таким образом, двухслойная конфигурация становится более энергетически эффективной.

В экспериментальных и теоретических работах [12, 20–22], в которых наблюдалась квадратная решетка в q2D пылевых структурах, имело место расщепление плазменного кристалла по вертикали, которое приводило к тому, что гексагональная решетка переставала быть наиболее энергетически выгодным состоянием системы. Авторы этих работ отмечают, переход к квадратной решетке осуществляется при $d/a = 0.4-0.5$, где d — расстояние между слоями, a — межчастичное расстояние. Что касается нашего эксперимента, то, если принять за расстояние между слоями удвоенную амплитуду колебаний микрочастиц, переход к квадратной решетке также происходит при $d/a \approx 0.5$ (см. рисунок 2(c); межчастичное расстояние составляло около 1 мм).

В настоящей работе мы представили эксперимент, в котором рассматривалась эволюция q2D плазменного кристалла в трех измерениях. Впервые наблюдалось периодическое плавление и кристаллизация q2D плазменного кристалла при неизменных параметрах разряда. Вследствие нарастающих вертикальных колебаний микрочастиц происходило расслоение структуры на группы частиц, движущихся в противофазе. Обнаружены паттерны расслоения, предсказанные в расчетно-

теоретических работах. При достижении амплитуды колебаний порядка четверти межчастичного расстояния в центральной области плазменного кристалла возникла структурная неустойчивость, сопровождающаяся переходом к более энергетически выгодной конфигурации с квадратной решеткой. Перекачка энергии между вертикальной и горизонтальными модами колебаний приводили затем к плавлению плазменного кристалла. После диссипации кинетической энергии микрочастиц происходила рекристаллизация и снова формировалась структура с треугольной симметрией.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horányi M, Hartquist T W, Havnes O, Mendis D A and Morfill G E 2004 *Rev. Geophys.* **42** RG4002
2. Turco R P, Toon O B, Whitten R C, Keesee R G and Hollenbach D 1982 *Planet. Space Sci.* **30** 1147–1181
3. Thomas H, Morfill G E, Demmel V, Goree J, Feuerbacher B and Möhlmann D 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 652–655
4. Chu J H and Lin I 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009–4012
5. Melzer A, Trottenberg T and Piel A 1994 *Phys. Lett. A* **191** 301–308
6. Рыжов В Н, Тареева Е Е, Фомин Ю Д и Циок Е Н 2017 *УФН* **187** 921–951
7. Vasilieva E V, Petrov O F and Vasiliev M M 2021 *Sci. Rep.* **11** 523
8. Клумов Б А 2022 *Письма в ЖЭТФ* **116** 681–685
9. Oğuz E C, Reinmüller A, Schöpe H J, Palberg T, Messina R and Löwen H 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 464123
10. Nosenko V, Zhdanov S and Morfill G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 025002
11. Ivlev A V, Nosenko V and Röcker T B 2015 *Contrib. Plasma Phys.* **55** 35–57
12. Syrovatka R A, Lipaev A M, Naumkin V N and Klumov B A 2022 *JETP Lett.* **116** 869–874
13. Hartley R and Zisserman A 2003 *Multiple View Geometry in Computer Vision* (Cambridge university press)
14. Melzer A, Himpel M, Killer C and Mulsow M 2016 *J. Plasma Phys.* **82** 615820102
15. Кнарек С А, Конопка У, Мохр Д Р, Хубер Р, Липаев А М и Томас Н М 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 103505
16. Liu B, Avinash K and Goree J 2004 *Phys. Rev. E* **69** 036410
17. Klumov B A 2019 *JETP Lett.* **110** 715–721
18. Лисин Е А, Ваулина О С и Петров О Ф 2017 *ЖЭТФ* **151** 791–796
19. Lisin E A, Vaulina O S and Petrov O F 2018 *Phys. Plasmas* **25** 013702
20. Zampetaki A V, Huang H, Du C R, Löwen H and Ivlev A V 2020 *Phys. Rev. E* **102** 043204
21. Huang H, Ivlev A V, Nosenko V, Lin Y F and Du C R 2019 *Phys. Plasmas* **26** 013702
22. Singh S, Bandyopadhyay P, Kumar K and Sen A 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 115003

Экспериментальное исследование процесса инициации вакуумного дугового разряда постоянного тока в парах гадолиния с электронно-лучевым подогревом катода

Р. А. Усманов, В. П. Полищук, И. С. Самойлов, М. А. Валинуров и
Р. Х. Амиров

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: usmanov.r@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2023 г.

Аннотация. В работе экспериментально исследуется процесс возникновения вакуумной дуги на горячем катоде из гадолиния. Исследуется влияние начальной температуры катода и длины разрядного промежутка на напряжение, при котором возникает дуга. В ходе измерений получены временные зависимости напряжения на промежутке, а также развитие свечения плазмы гадолиния. Обнаружено появление вспышки излучения, предшествующей пробоем дуги. Показано, что увеличение начальной температуры катода понижает величину напряжения, необходимую для пробоя, а изменение расстояния между катодом и анодом в диапазоне 25–50 мм влияния на нее не оказывает. Результаты работы могут быть использованы для разработки источников плазмы металлов, в том числе для задач плазменной сепарации. <https://doi.org/10.33849/2023203>

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей в технологиях, использующих низкотемпературную плазму, является создание бескапельных генераторов плазмы с контролируемым зарядовым составом. Такие источники востребованы при создании наноматериалов, функциональных покрытий, легировании полупроводников, а также в технологиях масс-сепарации изотопов, в том числе, технологии разделения компонентов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

В целях развития методов плазменной сепарации веществ сегодня активно исследуется возможность создания плазмы монозарядового ионного состава материала катода в вакуумном дуговом разряде с электронно-лучевым подогревом катода [1]. При достаточно высокой температуре катода данный разряд может генерировать интенсивный бескапельный плазменный поток катодного материала, в том числе диэлектрика. Условия генерации пара и плазмы в вакуумной дуге зависят от типа катодных материалов, отличающихся способностью эмитировать электроны. Поэтому важно экспериментально исследовать механизмы иницирования и функционирования вакуумной дуги с горячим катодом, что в перспективе позволило бы оптимизировать работу источников плазмы для конкретных применений. Отличительная особенность вакуумной дуги с подогреваемым катодом — отсутствие пятен контракции тока на катоде и пульсаций напряжения горения [1]. Эти обстоятельства способствуют формированию бескапельного потока плазмы материала катода, что является преимуществом перед разрядом на холодном катоде с микропятнами, где приходится принимать специальные меры для удаления капель катодного материала из плазменного потока [2].

Материалы катодов вакуумной дуги делятся на два вида по способности к термоэлектронной эмиссии и значению давления насыщенных паров [3]. Вещества, для которых отношение потока испаряющихся атомов к потоку электронов термоэмиссии меньше единицы, относят к термоэмиссионным, а вещества, для которых это отношение больше единицы, относят к нетермоэмиссионным.

Эти два типа катодных материалов значительно отличаются механизмами переноса заряда на их поверхности, интенсивностью генерации заряженных частиц в плазме, а также процессами инициации дуги.

При создании источников плазмы для достижения требуемых характеристик ионных потоков конкретного катодного материала важны физические параметры, при которых осуществляется зажигание и функционирование разряда, а также технические характеристики источника питания и разрядного устройства — размеры и форма электродов, геометрические характеристики межэлектродного промежутка.

В данной работе проведено исследование процесса инициации дугового разряда в парах гадолиния. Оно ориентировано на применение результатов в разработке технологии плазменной сепарации ОЯТ, поскольку гадолиний, как и уран, являющийся одним из основных компонентов ОЯТ, относится к термоэмиссионным веществам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

На рисунке 1 представлена схема эксперимента.

Эксперименты проводились в вакуумной камере при давлении остаточных газов менее 10 мПа. Межэлектродный промежуток был ориентирован вертикально с катодом внизу.

В качестве материала катода использовался гадолиний, который закладывался в молибденовый цилиндрический тигель с внешним и внутренним диаметром 25 и 19 мм соответственно, диаметр выходного отверстия тигля равнялся 14 мм. Под тиглем находился электронно-лучевой подогреватель (ЭЛП) для внешнего подогрева. Мощность ЭЛП достигала 1.5 кВт. Во время эксперимента температура катода на ~ 200 °С превышала температуру плавления гадолиния, площадь поверхности его расплава составляла ~ 5 см².

Использовались аноды двух типов. В первой серии экспериментов использовался радиационно-охлаждаемый анод из молибденовой фольги толщиной 0.5 мм, имевший центральное отверстие диаметром

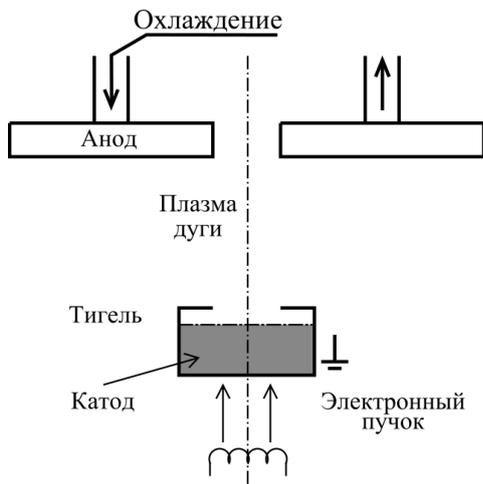


Рисунок 1. Схема вакуумного дугового разряда.

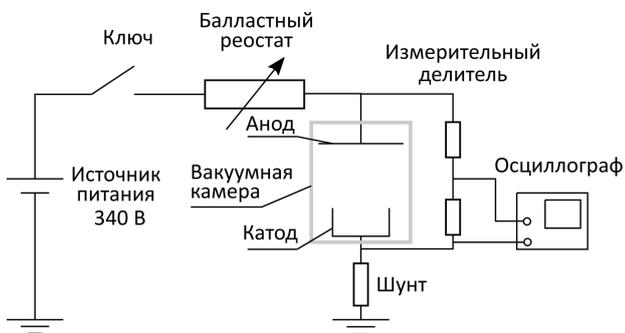


Рисунок 2. Электрическая схема питания разряда.

5 мм. В эксперименте такой анод разогревался до нескольких сотен градусов Цельсия, в зависимости от мощности разряда. Во второй серии экспериментов использовался анод из нержавеющей стали с водяным охлаждением, выполненный в виде круглого диска с центральным отверстием диаметром 15 мм. Его температура во время экспериментов не превышала 100 °С. Межэлектродное расстояние варьировалось перемещением анода вдоль оси разряда. На рисунке 2 представлена электрическая схема питания дугового разряда.

Для питания дуги постоянным током использовался трехфазный выпрямитель с емкостным фильтром. Ток дуги регулировался ступенчатым водоохлаждаемым реостатом. Напряжение на промежутке подавалось после нагрева катода с помощью ЭЛП до температуры, при которой давление насыщенных паров катода превышало ~ 1 Па. В момент зажигания разряда регистрировалась динамика напряжения на электродах при помощи осциллографа АКИП-72208В MSO (полоса пропускания 100 МГц), подключенного к разрядному промежутку через резистивный делитель напряжения. Видеосъемкой Panasonic HC-V760 с использованием нейтральных светофильтров проводилась съемка разряда. Температура боковой поверхности катодного тигля T_c регистрировалась яркостным пирометром IS-140 на длине волны 0.9 мкм, с пространственным и временным разрешениями 0.9 мм и 10 мс соответственно. Отличие измеряемой температуры от средней температуры поверхности катода по оценкам не превышало 3%. Изменя-

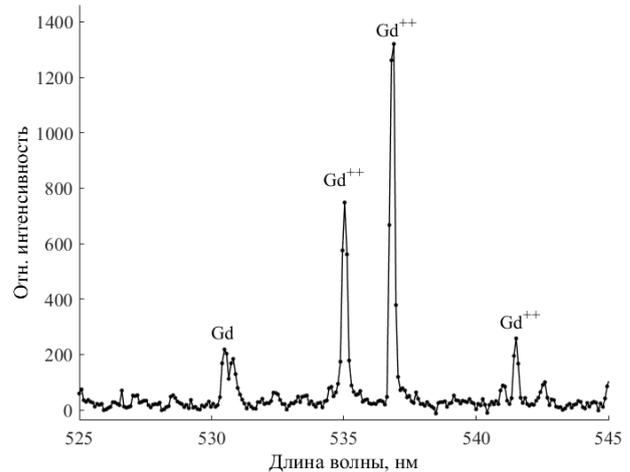


Рисунок 3. Спектр излучения плазмы гадолиния в диапазоне длин волн 525–545 нм.

лись ток и напряжение дуги, а также мощность ЭЛП. Излучение плазмы дугового разряда регистрировалось с помощью фотоумножителя ФЭУ-85. Перед фотокаодом ФЭУ, на который фокусировалось изображение плазмы дугового разряда при помощи кварцевой линзы, располагался интерференционный фильтр 535 нм с шириной области пропускания 10 нм. Спектр излучения гадолиния в исследуемом диапазоне длин волн представлен на рисунке 3. В область пропускания фильтра попадало несколько спектральных линий излучения иона Gd⁺⁺.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов исследовалось поведение дуги в зависимости от температуры катода, регулируемой ЭЛП. Расстояние между катодом и радиационно-охлаждаемым анодом составляло 27 мм.

Осуществлялась следующая последовательность действий. Напряжение подавалось на промежуток при начальной температуре катода около 1.8 кК. Затем с помощью ЭЛП постепенно увеличивали температуру катода, что приводило к повышению давления насыщенных паров гадолиния. В результате сначала зажигался слаботочный разряд, ток которого по мере разогрева катода увеличивался до ограниченного балластным резистором максимального значения 51 А, достигаемого при температуре катода около 2.08 кК. В процессе нагрева напряжение на разрядном промежутке монотонно спадало от 340 до ~ 10 В. Таким образом наблюдался переход разряда из слаботочной высоковольтной фазы (тлеющий разряд) в сильноточную низковольтную (дуговой разряд). При этом значительно изменялся внешний вид разряда. Кадры видеосъемки разряда в зависимости от температуры представлены на рисунке 4.

Внешний вид разряда сильно зависит от температуры катода. При низкой температуре и низком токе наблюдается слабое свечение вблизи катода. С увеличением температуры увеличивается ток, свечение плазмы у катода становится более интенсивным и возникает свечение у анода. С ростом температуры катода и тока разряда примерно до 50 А свечение у анода становится

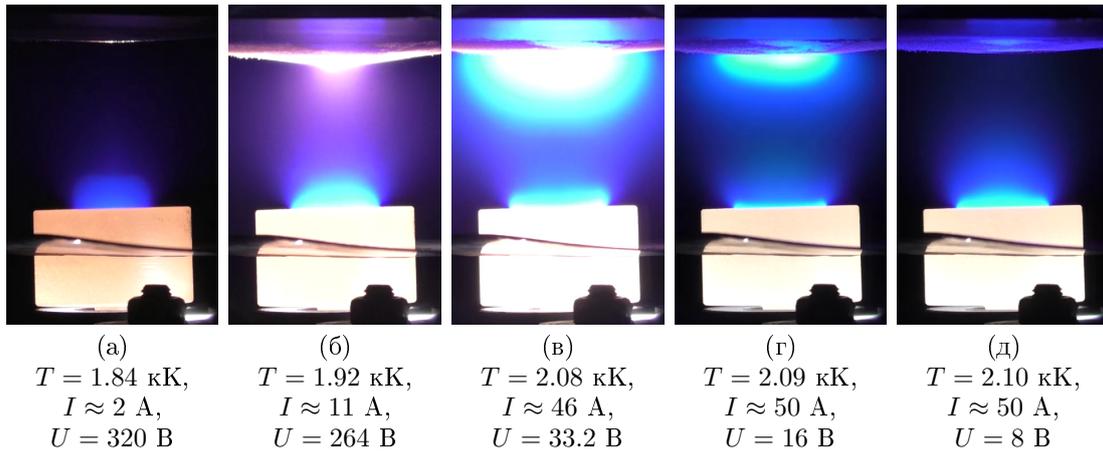


Рисунок 4. Внешний вид разряда при разной температуре катода.

ярче. При дальнейшем повышении температуры и сопровождающем его увеличении тока свечение у анода ослабевает и при температуре 2.1 кК перестает регистрироваться.

Яркое свечение у анода может быть объяснено следующим образом. При малой температуре катода плотность паров гадолиния недостаточна для обеспечения дугового режима и в промежутке реализуется слаботочный разряд. Анодное падение потенциала сравнимо по величине с напряжением разряда. С ростом температуры и тока напряжение на разряде снижается, но мощность, выделяемая у анода $W = IU_a$, где I — ток разряда, U_a — напряжение разряда, может достигать 2 кВт (рисунок 4(б)). Это приводит к существенному нагреву и испарению материала, осевшего на анод, вблизи которого усиливаются процессы ионизации. В результате наблюдается интенсивное свечение плазмы в прианодной области (рисунки 4(б)–(д)).

На рисунке 5 представлены графики зависимостей динамики температуры катода и напряжения разряда. В данном эксперименте разряд в промежутке зажигался при температуре 1.82 кК, с ростом температуры катода наиболее резкое падение напряжения наблюдалось в интервале температур 1.9–2.0 кК. Давление насыщенных паров гадолиния [4] в этом температурном интервале составляет 1–10 Па, а концентрация атомов — 10^{13} — 10^{14} см $^{-3}$. По оценкам, при такой концентрации пара длина свободного пробега электрона составляет ~ 1 см [5], что сравнимо с длиной разрядного промежутка. Таким образом, реализуются условия для ионизации пара катода.

Во второй серии экспериментов исследовались инициация и эволюция дуги при включении напряжения после нагрева катода до более высокой начальной температуры, достаточной для зажигания сильноточного дугового разряда. Использовался анод с водяным охлаждением и центральным отверстием диаметром 15 мм. Расстояние между катодом и анодом варьировалось.

Регистрировались осциллограммы напряжения дуги и интенсивности излучения плазмы в первые миллисекунды после включения напряжения. Типичные осциллограммы напряжения и излучения представлены на рисунке 6.

Переходный процесс при включении источника питания в условиях прогретого катода до температуры,

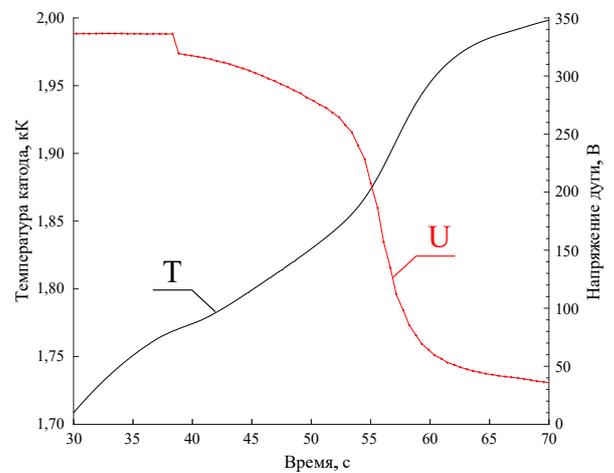


Рисунок 5. Поведение температуры катода (Т) и напряжения дуги (U).

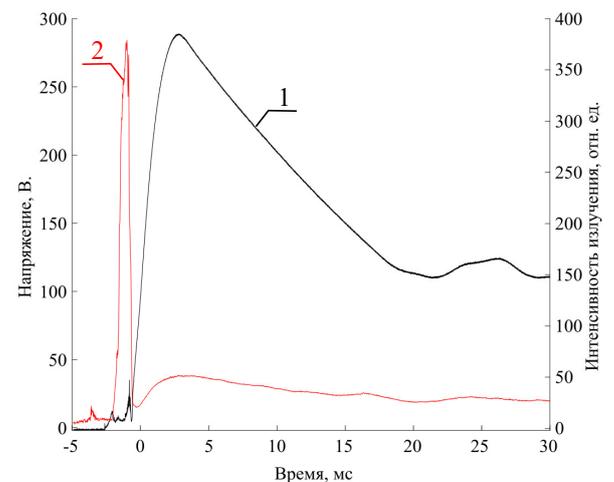


Рисунок 6. Напряжение и излучение разряда в переходном процессе при зажигании дугового разряда с горячим катодом. 1 — напряжение разряда, 2 — сигнал ФЭУ (вспышка).

Таблица 1. Параметры переходного процесса при зажигании дугового разряда с нагретым катодом.

Длина промежутка, мм	$T_{нач}$, кК	$U_{проб}$, В	$T_{кон}$, кК	$U_{уст}$, В
45	1.91	305	1.99	20.1
45	1.92	295	1.99	19.7
45	1.94	242	1.99	16
45	1.98	148	2.00	12.3
45	2.01	90	2.00	8.9
25	1.88	330	1.97	22.5
25	1.92	328	1.99	19.5
25	1.92	323	1.99	19.5
25	1.92	283	1.98	19.2
25	1.96	194	1.99	15.2
25	1.98	119	1.99	12.3
25	2.02	94	2.03	7.4
25	2.03	74	2.03	7

достаточной для зажигания дугового разряда, выглядел следующим образом. При подаче напряжения от источника питания оно в течение 4 мс возрастает до 280 В и затем в течение нескольких десятков миллисекунд спадает до установившегося значения (не более 20 В), соответствующего стационарному дуговому режиму. Величину скачкообразно достигнутого максимального напряжения обозначим как напряжение пробоя $U_{проб}$, приводящего к переходу дугового разряда в сильноточный режим. Последующее за скачком снижение напряжения горения в переходном процессе после зажигания дуги связано с увеличением температуры катода вследствие его нагрева дугой.

В переходном процессе наблюдается вспышка излучения плазмы длительностью не более 1.5 мс (рисунок 6). В нашем эксперименте зарегистрированная вспышка не привязана к определенной координате промежутка, излучение собирается в целом по всей его длине. Заметим, что вспышка возникает еще до скачка напряжения, то есть, в первые 1.5 мс. После вспышки свечение плазмы устанавливалось на практически неизменном уровне, на порядок менее интенсивном, чем в пике вспышки.

Зависимость начального скачка напряжения ($U_{проб}$) от температуры катодного тигля при зажигании дугового разряда с горячим катодом исследовалась при двух длинах разрядного промежутка — 25 мм и 45 мм.

Эксперименты проводились по следующей схеме. Тигель нагревался до выбранной температуры (около 1.8 кК), а затем на промежуток накладывалось напряжение. Возникал разряд, и регистрировалась амплитуда скачка напряжения. Далее катод разогревался разрядом, что приводило к уменьшению напряжения разряда. В результате ток разряда, ограниченный балластным резистором, устанавливался на уровне 48–51 А. Регистрировались начальная ($T_{нач}$) и конечная ($T_{кон}$) температура катода, амплитуда скачка напряжения ($U_{проб}$) и величина установившегося напряжения горения дуги ($U_{уст}$). Результаты представлены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что диапазон изменения температуры катода после выхода дуги на уста-

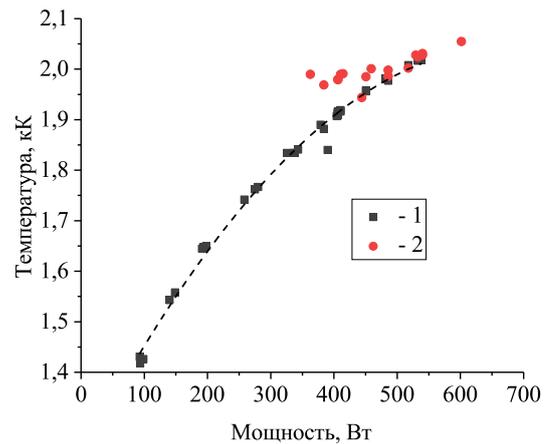


Рисунок 7. Зависимость температуры тигля от мощности ЭЛП без дуги (1) и с дугой (2).

новившейся режим (1.97–2.03 кК) примерно вдвое меньше, чем диапазон изменения его начальной температуры (1.88–2.03 кК).

На рисунке 7 приведена зависимость температуры тигля от мощности ЭЛП без дуги $T_c(N)$. На этом рисунке для данных таблицы также приведены значения установившейся температуры $T_{кон}(N, I)$. Пунктиром показана усредненная калибровочная зависимость $T_c(N)$. Данные на рисунке, в соответствии с методикой, описанной в работе [3], позволяют определить тепловой поток Q_c , поступающий из плазмы на катод. Вместо величины Q_c , используют величину вольтова эквивалента (ВЭ) $V_c = Q_c/I$. Для режимов, лежащих слева от калибровочной кривой на рисунке 7, дуга нагревает катод, для режимов справа — наоборот, дуга охлаждает катод ($V_c < 0$). Это означает, что потери тепла с катода на эмиссию электронов превышают поток тепла из плазмы на катод [3]. Максимальная величина ВЭ составляла около 4 В при напряжении на дуге 19.5 А.

Зарегистрировано, что напряжение пробоя дуги ($U_{проб}$) монотонно снижается с ростом начальной температуры катода (рисунок 8).

Оценим, на сколько меняется концентрация насыщенных паров гадолиния и плотность тока термоэмиссии в пределах измеренных напряжений пробоя дуги $U_{проб}$. Плотность тока термоэмиссии, рассчитаем по формуле Ричардсона–Дэшмана [5], работа выхода электронов гадолиния равняется 3 эВ [4]. В области значений начальной температуры катода из таблицы (1.88–2.03 кК), концентрация насыщенного пара гадолиния изменяется в диапазоне от $0,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а плотность тока термоэмиссии — от 2 до 8 А/см².

При площади поверхности катода $\sim 5 \text{ см}^2$ электронный термоэмиссионный ток после подачи напряжения и догрева катода дугой до температур более 2.0 кК позволял достичь полного тока разряда, обеспеченного, в основном, термоэлектронной эмиссией. По данным [3], на катоде из гадолиния доля тока термоэмиссии составляет около 90% от тока дуги.

До появления плазмы в разрядном промежутке плотность тока электронной эмиссии с катода ограниче-

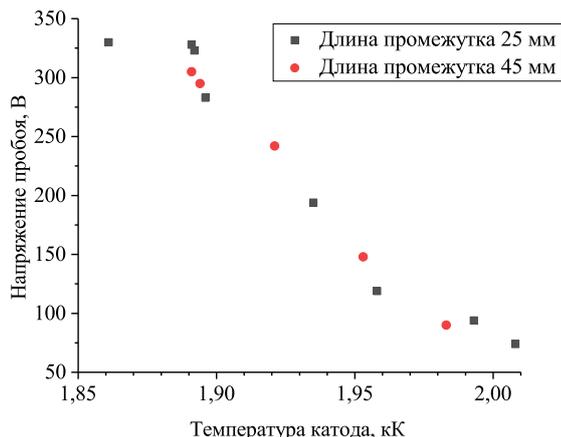


Рисунок 8. Зависимость напряжения пробоя дуги ($U_{\text{проб}}$) от температуры катода. 1 — длина промежутка 25 мм, 2 — длина промежутка 45 мм.

на слое отрицательного объемного заряда у его поверхности. Для оценки фактической плотности тока электронов с катода можно воспользоваться законом “трех вторых” [5]. При расстоянии между электродами 45 мм и напряжении на промежутке 300 В из закона “трех вторых” следует, что плотность тока эмиссии с катода составляет $\sim 0.6 \text{ мА/см}^2$, то есть на четыре порядка меньше характерного значения плотности тока термоэмиссии. При расстоянии между электродами 25 мм и том же напряжении на промежутке, плотность тока эмиссии составляет $\sim 2 \text{ мА/см}^2$. В эксперименте не обнаружено зависимости скачка напряжения пробоя $U_{\text{проб}}$ от размера межэлектродного промежутка при его изменении в пределах 25–45 мм, при том что ток эмиссии с катода увеличивается в ~ 4 раза при уменьшении зазора. Этот факт свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях электронная эмиссия с катода в развитии пробоя не является определяющим фактором.

Для компенсации отрицательного слоя объемного заряда вблизи катода минимальная доля ионного тока на катоде S_i должна быть порядка $(m_e/m_i)^{1/2}$, где m_e и m_i — масса электронов и ионов [5]. Для плазмы гадолиния эта минимальная доля ионного тока составляет $\sim 0.2\%$. Заметим, что по оценкам [3] в самостоятельном дуговом разряде на гадолиниевом катоде доля ионного тока примерно в 30 раз больше.

Возможно, триггером в развитии пробоя после подачи напряжения является термическая ионизация паров гадолиния. По оценкам из уравнения Саха [5] в диапазоне значений температуры катода 1.88–2.03 кК концентрация заряженных частиц в паре вблизи него изменяется в пределах от $9 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ до $8 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ (потенциал ионизации атома гадолиния — 6.15 эВ [4]).

После подачи напряжения на электроды происходит лавинное нарастание концентрации заряженных частиц в промежутке вследствие ионизации пара. Чтобы подтвердить этот механизм развития пробоя, необходимо выполнить оценки времени, необходимого для ионизации пара.

4. ВЫВОДЫ

Исследованы параметры пробоя разрядного промежутка вакуумной дуги с горячим термоэмиссионным катодом из гадолиния.

Проведены измерения устанавливающегося напряжения разряда в зависимости от температуры катода в ходе перехода от слаботочного ($I \sim 1 \text{ А}$) горения к сильноточному ($I > 10 \text{ А}$).

Показано, что при недостаточной температуре катода у поверхности неохлаждаемого анода возникает яркое свечение, вероятно, связанное с активизацией процессов ионизации испаряющегося с его поверхности вещества.

Исследована зависимость напряжения пробоя разрядного промежутка от температуры катода и расстояния между катодом и анодом.

Обнаружено, что непосредственно перед всплеском напряжения на разрядном промежутке появляется интенсивное свечение плазмы, время существования которой составляет порядка 1.5 мс.

Показано, что напряжение пробоя уменьшается с ростом температуры катода и не зависит от длины промежутка в пределах 25–45 мм.

Продемонстрировано, что после инициации разряда при начальной температуре катода ниже 1700 °С происходит его догрев под действием дугового разряда до такой температуры, при которой поток электронов термоэмиссии оказывается сравним с полным током дуги.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-01129-23-00 от 29.12.2022 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полищук В П и др. 2020 *Теплофизика высоких температур* **58** 515–535
2. Габович М Д 1972 *Физика и техника плазменных источников ионов* (Атомиздат)
3. Паранин С Н, Полищук В П, Сычев П Е, Шабашов В И и Ярцев И М 1986 *Теплофизика высоких температур* **24** 422–429
4. Бабичев А П, Бабушкина Н А и Братковский А М 1991 *Физические величины: Справочник под ред. Григорьева*
5. Райзер Ю П 1987 *Физика газового разряда* (Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.)

Стационарные характеристики движения инерционной активной броуновской частицы в гармонической ловушке

О. С. Ваулина, И. И. Лисина и Е. А. Лисин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: olga.vaulina@bk.ru

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2023 г.

Аннотация. С помощью численного моделирования впервые исследуется совместное влияние гармонической ловушки и вращательной инерции на движение активной броуновской частицы типа однородного шара. Путем аппроксимации численных данных предложены поправки к модели активной частицы Орнштейна–Уленбека, позволяющие вычислять стационарные значения статистических характеристик (таких как средние квадраты скорости и смещения) активной броуновской частицы в ловушке с учетом ее поступательной и вращательной инерции. Мы показали, что когда частота ловушки и коэффициент трения частицы достаточно велики, инерция вращения существенно влияет только на среднеквадратичную скорость и слабо влияет на среднеквадратичное смещение частицы. <https://doi.org/10.33849/2023212>

1. ВВЕДЕНИЕ

В общем случае активное броуновское движение представляет собой комбинацию поступательного броуновского движения и направленного движения под действием некоторой активной силы со случайным изменением ориентации (например, в результате внешних кувырков или броуновского вращения) [1, 2]. В настоящее время наблюдается рост интереса к активному броуновскому движению, связанный с разработкой искусственных активных частиц [2, 3].

Несмотря на свою простоту и понятный физический смысл, известная модель активной броуновской частицы (АБР) в общем случае не позволяет получить аналитические результаты с учетом поступательной и вращательной инерции частицы даже в отсутствие ловушки [4, 5]. Однако в ряде случаев инерционные эффекты могут оказывать существенное влияние на динамику активных частиц [5–13]. Кроме того, в большинстве экспериментов движение инерционной частицы ограничено ловушкой. Ранее влияние поступательной инерции на движение активной броуновской частицы в гармонической ловушке рассматривалось в рамках модели активной частицы Орнштейна–Уленбека (АОУР) [14–16], а также были предложены поправки к АОУР-модели, позволяющие учесть эффект вращательной инерции в динамике свободной частицы [17, 18]. Таким образом, хотя влияние ловушки и вращательной инерции на активное броуновское движение уже исследовалось по отдельности, их совместное влияние остается неизученным.

В данной работе исследуется совместное влияние гармонической ловушки и вращательной инерции на стационарные значения статистических характеристик (таких как средние квадраты скорости и смещения) активной броуновской частицы.

2. ИНЕРЦИОННАЯ АКТИВНАЯ ЧАСТИЦА В ГАРМОНИЧЕСКОЙ ЛОВУШКЕ

2.1. Основные уравнения

Рассмотрим двумерное движение частицы в однородной среде под воздействием двух независимых случайных сил различной природы: активной силы \mathbf{R} , направление которой определяется броуновским вра-

щением; и силы Ланжевена \mathbf{F}_{Br} , которая является источником ее стохастического (теплого) движения с температурой T , например, броуновской силы за счет случайных толчков молекул/атомов окружающей среды. Здесь мы ограничимся анализом движения частицы в проекции на одну степень свободы (x). Скорость $V \equiv V_x(t) = dx(t)/dt$ и положение x частицы в гармонической ловушке с характерной частотой ω_0 можно найти из уравнения Ланжевена:

$$M \frac{dV}{dt} = -M\nu_{\text{fr}}V - M\omega_0^2x + R + F_{\text{Br}}, \quad (1)$$

здесь M и ν_{fr} — масса и коэффициент трения частицы. Автокорреляционная функция броуновской силы, $\langle F_{\text{Br}}(0)F_{\text{Br}}(t) \rangle = 2TM\nu_{\text{fr}}\delta(t)$, описывает дельта-коррелированный гауссов процесс, где $\delta(t)$ — дельта-функция, описывает дельта-коррелированный гауссов процесс.

В рамках модели активной частицы Орнштейна–Уленбека (АОУР) [14, 15, 19] для аналитического описания динамики активной частицы *без учета ее вращательной инерции* удобно задавать силу R с помощью процесса Орнштейна–Уленбека

$$\frac{dR}{dt} = -\omega R + \zeta, \quad (2)$$

где ω — характерная частота этого процесса (здесь это коэффициент вращательной диффузии), а ζ — случайная величина ($\langle \zeta \rangle = 0$), автокорреляционная функция которой, $\langle \zeta(0)\zeta(t) \rangle = 2\langle R^2 \rangle \omega \delta(t)$, описывает дельта-коррелированный гауссов процесс, где $\langle R^2 \rangle = 0.5(M\nu_{\text{fr}}V_0)^2$ — средний квадрат силы R (в расчете на одну степень свободы), а V_0 — величина собственной скорости движения активной частицы в двумерном пространстве (без учета ее броуновского вращения), см. [15, 20]. Автокорреляционная функция силы, описываемой уравнением (2), имеет простую экспоненциальную зависимость:

$$\langle R(0)R(t) \rangle = \langle R^2 \rangle e^{-\omega t}. \quad (3)$$

В рамках двумерной модели активной броуновской частицы *с учетом ее вращательной инерции*, также

называемой моделью активной ланжевендовской частицы (ALP) [4–6, 17] x -компонента постоянной по величине активной силы \mathbf{R}_0 записывается как

$$R(t) = R_0 \cos \theta(t), \quad (4)$$

где $R_0 \equiv |\mathbf{R}_0| = M\nu_{\text{fr}}V_0$, а угол θ , определяющий направление вектора силы \mathbf{R}_0 в двумерном пространстве, описывается следующим стохастическим дифференциальным уравнением:

$$\dot{\theta} = -\nu_{\text{rot}}(\dot{\theta} + \sqrt{2\omega}\xi), \quad (5)$$

где $\nu_{\text{rot}} = 4\nu_{\text{fr}}Ma^2/(3J)$ — коэффициент трения вращения частицы (здесь J — момент инерции сферически симметричной частицы с радиусом a), ξ — гауссовский белый шум с нулевым средним и единичной дисперсией. В этом случае автокорреляционная функция силы (4) имеет вид [18, 21]:

$$\langle R(0)R(t) \rangle = \frac{R_0^2}{2} \exp \left[-\omega t - \frac{\omega}{\nu_{\text{rot}}} e^{(-\nu_{\text{rot}}t)} + \frac{\omega}{\nu_{\text{rot}}} \right]. \quad (6)$$

В общем случае уравнения (4), (5) не позволяют получить аналитические результаты для активной частицы в ловушке. Поэтому далее мы будем использовать систему уравнений (1), (6), (7) только для численного моделирования динамики инерционной активной частицы (ALP). Подробности техники моделирования изложены в [22]. В работе [17] была предложена поправка к уравнению (2), позволяющая учесть влияние вращательной инерции свободной активной частицы (на ее среднеквадратичное смещение и автокорреляционную функцию скорости). Для этого вводится эффективная интенсивность случайного процесса R :

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\beta}{2} (M\nu_{\text{fr}}V_0)^2, \quad (7)$$

где

$$\beta \cong \sqrt{1 + \frac{\omega}{2\nu_{\text{fr}}}}, \quad (8)$$

для свободной частицы типа однородного шара ($J = 0.4Ma^2$). Важно отметить, что хотя автокорреляционная функция силы $R(t)$, задаваемой уравнением (2) с учетом поправки (7), в общем случае отличается от (6), полученные таким образом аналитические выражения для функции эволюции среднеквадратичного смещения, эффективного коэффициента диффузии и среднего квадрата скорости частицы имеют отличное согласие с результатами численного моделирования динамики свободной активной частицы [17, 22], а в предельных случаях ($\omega/\nu_{\text{rot}} \gg 1$ и $\omega/\nu_{\text{rot}} \ll 1$) соответствуют известным аналитическим решениям [4, 5] для ALP-модели. При этом поправка (7) не может быть использована для описания эволюции кросскорреляционных функций $\langle V(t)R(0) \rangle$ и $\langle V(0)R(t) \rangle$.

Поскольку $\langle RF_{\text{Br}} \rangle = 0$, средние квадраты скорости $V(t)$ и смещения $X(t) = [x(t) - x(0)]$ активной частицы

могут быть представлены в виде:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{T}{M} + \langle V_{\text{AP}}^2 \rangle, \quad (9)$$

$$\langle X^2 \rangle = \frac{2T}{M\omega_0^2} + \langle X_{\text{AP}}^2 \rangle. \quad (10)$$

Первые слагаемые в правых частях уравнений (9), (10) представляет собой известные решения для пассивной частицы [19, 23], в то время как вторые слагаемые описывают вклад за счет случайных флуктуаций силы \mathbf{R} , действующей на активную частицу (AP).

2.2. Частица в ловушке без учета вращательной инерции

Рассмотрим активное движение частицы с поступательной инерцией и броуновским вращением без учета инерции вращения и поступательного броуновского движения ($F_{\text{Br}} = 0$). Тогда для АОУР-модели путем умножения уравнения (1) на V , R и X , а уравнения (2) на V и X , легко получить следующую систему уравнений:

$$\frac{1}{2} \frac{d\langle V^2 \rangle}{dt} = -\nu_{\text{fr}} \langle V^2 \rangle - \frac{\omega_0^2}{2} \frac{d\langle X^2 \rangle}{dt} + \frac{\langle VR \rangle}{M}, \quad (11)$$

$$\frac{d\langle VR \rangle}{dt} = -\left(\nu_{\text{fr}} + \omega + \frac{\omega_0^2}{\omega} \right) \langle VR \rangle + \frac{R^2}{M}, \quad (12)$$

$$\frac{d^2\langle X^2 \rangle}{dt^2} = -\nu_{\text{fr}} \frac{d\langle X^2 \rangle}{dt} - \omega_0^2 \langle X^2 \rangle + \frac{2\langle VR \rangle}{M\omega} + 2\langle V^2 \rangle. \quad (13)$$

В состоянии динамического равновесия производные по времени в левой части уравнений (11), (12) равны нулю, а при наличии ловушки ($\omega_0 \neq 0$) смещение частицы ограничено, т.е. $\langle X^2 \rangle = \text{const}$. Учитывая, что $\langle R^2 \rangle = 0.5(M\nu_{\text{fr}}V_0)^2$, и полагая $\langle V^2 \rangle = \langle V_{\text{АОУР}}^2 \rangle$ и $\langle X^2 \rangle = \langle X_{\text{АОУР}}^2 \rangle$ при $F_{\text{Br}} = 0$, получим:

$$\langle V_{\text{АОУР}}^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{1 + \omega/\nu_{\text{fr}} + \omega_0^2/\nu_{\text{fr}}\omega}, \quad (14)$$

$$\langle X_{\text{АОУР}}^2 \rangle = 2\langle V_{\text{АОУР}}^2 \rangle \frac{\nu_{\text{fr}} + \omega}{\omega_0^2\omega}. \quad (15)$$

Для частицы в ловушке время установления динамического равновесия можно оценить как $t_c \sim (\nu_{\text{fr}} + \omega + \omega_0^2/\omega)^{-1}$, см. (12). Если $(\nu_{\text{fr}} + \omega) \ll \omega_0^2/\omega$, то $t_c \sim \omega/\omega_0^2$. Поэтому полученные далее результаты мы будем анализировать в зависимости от двух безразмерных величин: $L = \omega_0^2/\omega\nu_{\text{fr}}$ и ω/ν_{fr} .

Если трение относительно велико ($\omega/\nu_{\text{fr}} \ll 1$), то при относительно большой частоте ловушки ($L \gg 1$) средний квадрат смещения активной частицы не зависит от коэффициента вращательной диффузии:

$$\langle X_{\text{АОУР}}^2 \rangle_{L \gg 1} = \left(\frac{V_0\nu_{\text{fr}}}{\omega_0^2} \right)^2. \quad (16)$$

2.3. Частица в ловушке с учетом вращательной инерции

Для аналитического описания стационарных значений статистических характеристик инерционной активной частицы (в рамках ALP-модели) при относительно небольшой частоте ловушки ($L \ll 1$) воспользуемся поправкой на вращательную инерцию (7), предложенной для модели свободной активной частицы Орнштейна–Уленбека. В этом случае для приращения средних

квадратов скорости и смещения ALP-частицы за счет ее активности также справедливы уравнения (11)–(13). С учетом поправки (7) можно записать:

$$\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle_{L \ll 1} = \beta \langle V_{\text{AOUP}}^2 \rangle, \quad (17)$$

$$\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{L \ll 1} = \beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle. \quad (18)$$

В общем случае (для любых L) поправка на вращательную инерцию (7), пригодная для аналитического описания средних квадратов скорости и смещения свободной частицы, при наличии ловушки ($\omega_0 \neq 0$) может быть иной. Значения $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$, измеренные в результате численного моделирования динамики активной частицы с вращательной инерцией в гармонической ловушке, представлены на рисунке 1 в виде зависимости отношения $\beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$ от величины L при различных $\omega \nu_{\text{fr}}$. Численное моделирование показало, что $\beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$ полностью определяется безразмерными параметрами $L = \omega_0^2 / \omega \nu_{\text{fr}}$ и ω / ν_{fr} . Легко увидеть, что при $L \lesssim 1$ результаты моделирования соответствуют аналитическим расчетам по формуле (18), т.е. $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{L \lesssim 1} / \langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}} \approx 1$. Однако, с ростом L ситуация существенно меняется.

Для оценки зависимости $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$ от величины L при различных ω / ν_{fr} , может быть использована следующая корректирующая формула, полученная на основе на аппроксимации численных данных, полученных для шарообразной частицы (см. рисунок 1):

$$\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle \approx f^{-1} \beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle, \quad (19)$$

где

$$f = 1 - e^{-\alpha} + \beta e^{-\alpha} (1 + \omega / \nu_{\text{fr}}) \sqrt{\frac{L}{2 + \omega / \nu_{\text{fr}} + L}}, \quad (20)$$

здесь $\alpha \cong 6.66(1 + \omega / \nu_{\text{fr}})^{1/2} L^{-1}$.

Рисунки 1 и 2 наглядно показывают, что в случае относительно большого коэффициента трения ($\omega / \nu_{\text{fr}} \ll 1$, $\beta \approx 1$) и слабой ловушки ($L \lesssim 1$), средние квадраты скорости $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$ и смещения $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$ активной частицы могут быть найдены в рамках хорошо известной AOUP-модели [14, 15].

В пределе большой частоты ловушки ($L \rightarrow \infty$) отношение стационарных значений среднеквадратичных смещений шарообразной частицы, полученных в рамках моделей AOUP и ALP (т.е. без учета и с учетом вращательной инерции активной частицы), упрощается:

$$\frac{\langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle}{\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle} = 1 + \frac{\omega}{\nu_{\text{fr}}}. \quad (21)$$

Из (21) нетрудно получить

$$\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle = \left(\frac{V_0 \nu_{\text{fr}}}{\omega_0^2} \right)^2, \quad (22)$$

для всех отношений ω / ν_{fr} . В этом случае средний квадрат смещения частицы не зависит ни от коэффициента вращательной диффузии ω , ни от инерционной поправки β . Отметим также, что уравнение (22) совпадает

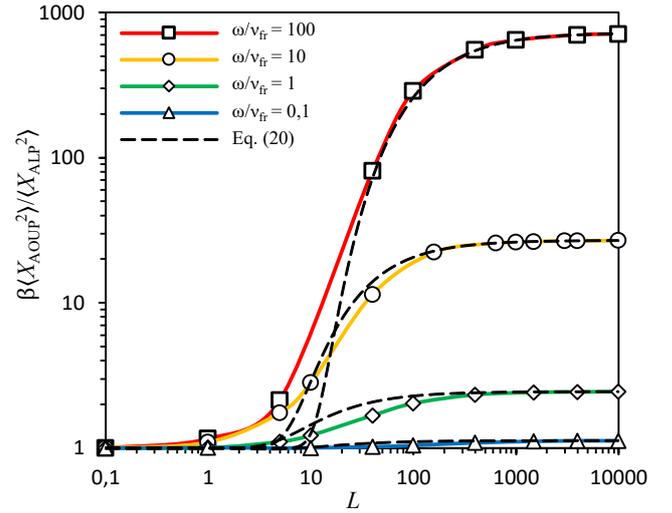


Рисунок 1. Зависимость отношения $\beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$ от $L = \omega_0^2 / \omega \nu_{\text{fr}}$ при различных ω / ν_{fr} . Символы — $\beta \langle X_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$, где значения $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$ измерены в результате численного моделирования динамики активной частицы с использованием уравнений (1), (4) и (5). Штриховые линии — аппроксимация (20).

с (16), полученным для модели AOUP без учета вращательной инерции частицы при $\omega / \nu_{\text{fr}} \ll 1$.

Для оценки зависимости среднего квадрата скорости инерционной активной броуновской частицы, находящейся в высокочастотной ловушке ($L \gg \nu_{\text{fr}} / \omega + \omega / \nu_{\text{fr}}$), можно использовать следующую аппроксимацию:

$$\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle \approx 14.5 \frac{\nu_{\text{fr}}^2}{\omega_0^2} \langle V_{\text{AOUP}}^2 \rangle. \quad (23)$$

Из уравнения (21) и рисунка 1 следует, что при большой частоте ловушки и большом коэффициенте трения величина $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$ может быть найдена с помощью AOUP-модели [14, 15]. Однако, уравнение (23) и рисунок 2 показывают, что при тех же условиях величина $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$ может значительно отличаться от $\langle V_{\text{AOUP}}^2 \rangle$.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено численное моделирование динамики активной броуновской частицы типа однородного шара с поступательной и вращательной инерцией (т.н. активной ланжевеновской частицы, ALP) в гармонической ловушке. Получены стационарные значения средних квадратов скорости, $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$, и смещения, $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$, активной частицы. Показано, что вклад вращательной инерции полностью определяется парой безразмерных соотношений характерных частот в системе, а именно $\omega_0^2 / \omega \nu_{\text{fr}}$ и ω / ν_{fr} .

С помощью аппроксимации результатов численного моделирования предложены поправки к модели активной частицы Орнштейна–Уленбека, позволяющие вычислять средние квадраты скорости и смещения активной броуновской частицы с учетом ее поступательной и вращательной инерции. При относительно малой частоте ловушки для вычисления $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$ и $\langle X_{\text{ALP}}^2 \rangle$ может быть использована модель активной частицы Орнштейн–

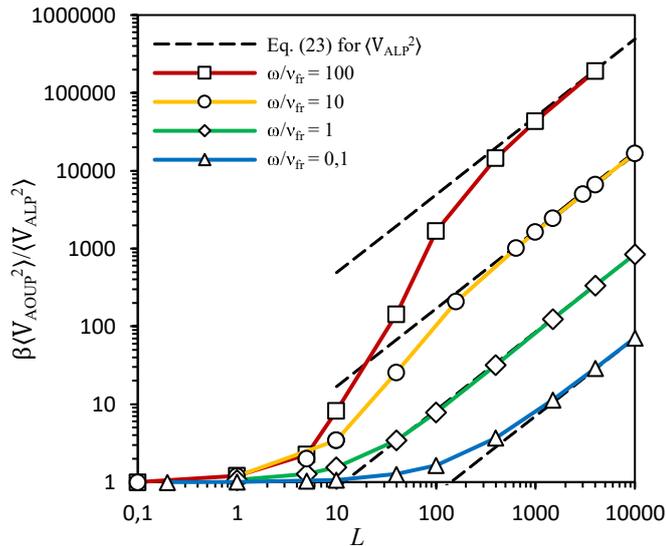


Рисунок 2. Зависимость отношения $\beta \langle V_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$ от $L = \omega_0^2 / \omega \nu_{\text{fr}}$ при различных ω / ν_{fr} . Символы — $\beta \langle V_{\text{AOUP}}^2 \rangle / \langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$, где значения $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle_{\text{sim}}$ измерены в результате численного моделирования динамики активной частицы с использованием уравнений (1), (4) и (5). Штриховые линии — аппроксимация (23) для $\langle V_{\text{ALP}}^2 \rangle$.

на—Уленбека (АОУП) с поправкой β на вращательную инерцию, предложенной ранее для свободной частицы [17]. При большой частоте ловушки и большом коэффициенте трения, вращательная инерция существенно влияет только на среднеквадратичную скорость, и не оказывает никакого влияния на средний квадрат смещения частицы.

Результаты данной работы расширяют существующее теоретическое описание движения свободной активной броуновской частицы с поступательной и вращательной инерцией в область, где необходимо учитывать удерживающие силы ловушки. Полученные результаты также важны для дальнейшего развития теории инерционного активного броуновского движения, в частности, для описания функции эволюции среднеквадратичного смещения частицы, автокорреляционных и кросскорреляционных функций координаты и скорости активной частицы с вращательной инерцией в ловушке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-22-00899, <https://rscf.ru/project/22-22-00899/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Romanczuk P, Bär M, Ebling W, Lindner B and Schimansky-Geier L 2012 *The European Physical Journal Special Topics* **202** 1–162
- Bechinger C, Di Leonardo R, Löwen H, Reichhardt C and Volpe G 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 045006
- Арансон И С 2013 *УФН* **183** 87–102
- Ghosh P C, Li Y, Marchegiani G and Marchesoni F 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 211101
- Scholz C, Jahanshahi S, Ldov A and Löwen H 2018 *Nat. Commun* **9** 5156
- Löwen H 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 040901
- Nosenko V, Luoni F, Kaouk A, Rubin-Zuzic M and Thomas H 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 033226
- Arkar K, Vasiliev M M, Petrov O F, Kononov E A and Trukhachev F M 2021 *Molecules* **26** 561
- Kolmakov G V and Aranson I S 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 013188
- Petrov O F, Boltnev R E and Vasiliev M M 2022 *Sci. Rep.* **12** 6085
- Leoni M, Paoluzzi M, Eldeen S, Estrada A, Nguyen L, Alexandrescu M, Sherb K and Ahmed W W 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043299
- Fernandez-Rodriguez M A, Grillo F, Alvarez L, Rathlef M, Buttinoni I, Volpe G and Isa L 2020 *Nat. Commun.* **11** 4223
- Leyman M, Ogemark F, Wehr J and Volpe G 2018 *Phys. Rev. E* **98** 052606
- Caprini L and Marconi U M B 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 024902
- Nguyen G P, Wittmann R and Löwen H 2021 *J. Phys. Cond. Matt.* **34** 035101
- Vaulina O S, Lisina I I and Lisin E A 2022 *Phys. of Plasm.* **29** 11
- Lisin E A, Vaulina O S, Lisina I I and Petrov O F 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 14150–14158
- Sprenger A R, Caprini L, Löwen H and Wittmann R 2023 *J. Phys. Cond. Matt.* **35** 305101
- Uhlenbeck G E and Ornstein L S 1930 *Phys. Rev.* **36** 823
- Caprini L, Sprenger A R, Löwen H and Wittmann R 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 071102
- Gerling R and Hüller A 1980 *Z. Phys. B* **40** 209–217
- Lisin E A, Vaulina O S, Lisina I I and Petrov O F 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 16248
- Wang M C and Uhlenbeck G E 1945 *Rev. Mod. Phys.* **17** 323

Характеристики парогазовой среды вблизи поверхности образца при его лазерном нагреве

М. В. Брыкин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: mbrykin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 3 августа 2023 г.

Аннотация. Одним из наиболее информативных методов экспериментального исследования теплофизических свойств перспективных высокотемпературных материалов является использование лазерного нагрева образцов в атмосфере инертного газа в сочетании с оптическими методами диагностики. Роль инертного газа заключается, в частности, в подавлении интенсивного испарения, существенно затрудняющего корректную интерпретацию получаемых данных. Однако, полностью подавить испарение невозможно, оно происходит всегда, хотя бы и в “медленном” диффузионном режиме. Для оценки возможного влияния формирующейся вблизи поверхности образца среды, состоящей из смеси пара, газа и, возможно, частиц конденсата, на результаты измерений, нужно знать ее характеристики. В работе на основе предположенной математической модели, предполагающей отсутствие конденсированной фазы либо ее наличие в состоянии локального термодинамического равновесия с паром, проведены расчеты динамики изменения характеристик такой среды, формирующейся в процессе диффузионного испарения. <https://doi.org/10.33849/2023204>

1. ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей при проведении экспериментальных исследований температур плавления в простых материалах либо параметров фазовой диаграммы в сложных по составу материалах является создание условий, исключающих (минимизирующих) их испарение [1, 2]. Интенсивное испарение в экспериментах с лазерным нагревом может затруднять регистрацию процессов на нагреваемой поверхности (в высокотемпературной области обычно проводимую оптическими методами), а также, в случае неконгруэнтного характера испарения, приводить к нарушению состава исследуемого материала в приповерхностном слое по сравнению с исходным составом. Для подавления испарения исследуемый образец обычно помещается в камеру, заполненную инертным газом высокого давления. Однако и в этом случае полностью исключить испарение не удается: оно обязательно происходит, хотя и в “медленном” диффузионном режиме. Состояние среды, формирующейся перед облучаемой поверхностью, в подобных экспериментах чаще всего никак не диагностируется. Можно утверждать, что там присутствует инертный газ, пар материала и, возможно, частицы его конденсата в твердом или в жидком состоянии. Оценить же априори характеристики такой смеси и динамику их изменения в процессе эксперимента довольно затруднительно. В частности, нет ответа на вопросы: в каких условиях и когда над поверхностью формируется конденсированная фаза, возможны ли условия, в которых конденсат вообще отсутствует, как эволюционируют области, содержащие и не содержащие конденсат? В работе [3] на примере аналитического решения стационарной задачи о перекоонденсации в плоском зазоре, заполненном инертным газом, было показано, что в зависимости от определяющих параметров возможны различные ситуации: конденсат в зазоре либо вообще отсутствует, либо присутствует всюду, либо лишь в части зазора, причем на границе раздела областей с чистым паром и с конденсатом некоторые параметры состояния (например, массовая доля конденсата) могут меняться скачком.

Основная цель работы — на основании предложенной математической модели и численного моделирования проанализировать динамику явлений, происходящих вблизи поверхности материала, нагреваемого в атмосфере инертного газа лазерным излучением с такими параметрами импульса, когда не происходит интенсивного испарения с образованием струи пара. В литературе можно найти работы, например [4], в которых моделируются режимы со струйным испарением с учетом взаимного влияния продуктов разрушения и лазерного излучения. Однако режимы диффузионного испарения практически не рассматривались. В экспериментах с лазерным нагревом длительность лазерного импульса в зависимости от поставленной задачи составляет, как правило, от нескольких миллисекунд до нескольких секунд. В процессе нагрева мишени происходит ее испарение в атмосферу инертного газа, нагрев и тепловое расширение контактирующей с поверхностью парогазовой смеси, возможная конденсация пара с образованием частиц, которые в процессе эволюции могут плавиться или, наоборот, затвердевать. После выключения лазерного импульса начинается охлаждение поверхности, сопровождающееся обратным процессом — осаждением на ней пара и частиц конденсата. Лазерное излучение может частично поглощаться в паре и частицами конденсата, вызывая их дополнительный нагрев по сравнению с окружающим паром. На данном этапе использовалась упрощенная постановка задачи, не учитывающая все перечисленные выше явления в их совокупности. В частности, не рассматривалась динамика нагрева мишени и влияние на нее процессов испарения и конденсации; не рассматривались эффекты поглощения лазерного излучения в объеме, кинетика зарождения и роста частиц конденсата. Кроме того, расчеты проводились для условий, в которых максимальная температура на поверхности и вблизи нее не превышала бы температуры плавления конденсата, и отсутствовали бы соседствующие области, как содержащие, так и не содержащие конденсат с границей их раздела. Численное моделирование подобных возможных состояний требует специального подхода, который будет описан дальше.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Используется одномерная постановка: к плоской поверхности материала примыкает полубесконечный (в направлении нормали к поверхности) объем, заполненный инертным газом с известным давлением. Температура поверхности изменяется во времени по заданному закону, включая стадии нагрева и остывания (здесь не рассматривается динамика нагрева материала лазерным излучением). По мере роста температуры начинается прогрев газа, сопровождающийся его тепловым расширением и испарением вещества с поверхности. Скорость испарения лимитируется диффузией пара в инертный газ. При удалении от поверхности, либо непосредственно на внешней границе кнудсеновского слоя, может происходить конденсация пара. Образующийся в объеме конденсат может претерпевать фазовый переход (плавление–затвердевание). На стадии остывания отток смеси от поверхности сменяется на обратный процесс — натекание на поверхность, что может сопровождаться ростом количества конденсата вблизи облучаемой поверхности и обратной конденсацией на ней пара из объема. Перечисленные явления описываются на основе модели двух взаимопроникающих газобразных континуумов (инертный газ и пар) и конденсированной дисперсной фазы (конденсат пара). Предполагается, что возникающие скорости движения компонент, обусловленные взаимной диффузией, намного меньше скорости звука. Поэтому давление всюду в объеме можно считать постоянным. Детальная структура конденсированной фазы не рассматривается; конденсат характеризуется только кажущейся плотностью (масса конденсата в единице объема) и среднемассовой скоростью. Наличие конденсированной фазы обуславливает отличие истинных плотностей газобразных фаз от их кажущихся значений. Используются следующие основные допущения:

- однотемпературное приближение, т.е. температура всех компонент смеси одинакова;
- скорость конденсированной фазы совпадает со среднемассовой скоростью;
- взаимная диффузия пара и газа описывается законом Фика как в отсутствие конденсата, так и при его наличии;
- не рассматривается кинетика процесса конденсации (зарождение зародышей и их дальнейший рост или испарение). Вместо этого используется предположение о локальном термодинамическом равновесии пара и конденсата (бесконечно большая скорость нуклеации и массообмена между паром и конденсатом: парциальное давление пара p_v равно давлению насыщенного пара P_S , то есть степень пересыщения пара $S = p_v/P_S = 1$).

3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Взаимное движение компонент описывается уравнениями неразрывности:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i u_i}{\partial x} = \omega_{ij}, \quad (1)$$

где ρ, u — кажущаяся плотность и среднемассовая скорость; индексы $i, j = g, v, c$ означают принадлежность параметра к соответствующей фазе (инертный газ, пар,

конденсат); ω_{ij} — интенсивность перехода массы из компоненты i в компоненту j (кг/(м³с));

$$\omega_{ig} = \omega_{gi} = 0; \omega_{vc} = -\omega_{cv} = -\omega.$$

Суммируя уравнения (1) для компонент, получим уравнение неразрывности для всей среды в целом:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

где $\rho = \sum \rho_i$, $u = \sum \rho_i u_i / \rho$, $u_c = u$ (собственная скорость частиц конденсата совпадает со среднемассовой скоростью). Вводя долю исключенного объема для газов $\beta = \rho_c / \rho_c^0$, запишем связь кажущихся и истинных плотностей ρ_i^0 :

$$\rho_i = (1 - \beta) \rho_i^0, \quad i = g, v.$$

Среднемассовые скорости компонент u_i определяются законом Фика:

$$\rho_g (u_g - u) = -\rho_v (u_v - u) = \rho_{gv} D \frac{\partial C}{\partial x},$$

где $C = \rho_v / \rho_{gv}$, $\rho_{gv} = \rho_g + \rho_v$, D — коэффициент бинарной диффузии пара в газе. Заметим, что выражение для относительной массовой доли пара C остается одинаковым как при отсутствии конденсата, так и при его наличии ($C = \rho_v / (\rho_g + \rho_v) = \rho_v^0 / (\rho_g^0 + \rho_v^0)$).

Поверхность испарения ($x = 0$) непроницаема для газа, поэтому одно из граничных условий следующее:

$$\text{при } x = 0, \rho_g u = -\rho_{gv} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3)$$

В численном решении, наряду с уравнением неразрывности (2) для всей смеси в целом, в качестве определяющего используется также уравнение неразрывности для подсистемы пар+конденсат:

$$\frac{\partial \rho_{vc}}{\partial t} + \rho_{vc} \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial \rho_{vc}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \rho_{gv} D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (4)$$

Заметим, что при отсутствии конденсата относительная массовая концентрация C зависит как от температуры T , так и от какого либо другого параметра смеси, например кажущейся плотности подсистемы пар+конденсат: ρ_{vc} . Поэтому уравнение (4) является уравнением второго порядка по координате, и его решение требует задания двух условий на границах области интегрирования. Одно из них требует, чтобы пар был насыщенным на поверхности испарения, второе — отсутствие пара вдали от поверхности:

$$\text{при } x = 0, \rho_v = \rho_v^S, \text{ при } x \gg 1, \rho_v = 0. \quad (5)$$

При наличии конденсата, который предполагается находящимся в термодинамическом равновесии с паром, нетрудно увидеть, что величина C становится зависящей только от температуры T :

$$C = C_S(T) = \frac{P_S}{P_S + \frac{R_g}{R_v} (P - P_S)}. \quad (6)$$

(Если конденсация происходит в поле лазерного излучения, температура частиц конденсата оказывается более

высокой по сравнению с температурой пара, и равновесие пара с конденсатом, состав которого в этом случае близок к монодисперсному, достигается при значении степени пересыщения S^* порядка нескольких единиц [5, 6]. В рассматриваемой выше модели это приведет лишь к замене в (6) числителя на S^*P_S , что не принципиально). Уравнение (4) в случае равновесной конденсации имеет первый порядок, поэтому его решение требует задания только одного граничного условия, зависящего от направления процесса. При испарении можно также использовать первое из условий (5), предполагающее отсутствие конденсированной фазы в продуктах испарения вблизи поверхности. В случае натекания смеси на поверхность (на стадии ее остывания) в качестве граничного используется второе из условий (5) (отсутствие пара и конденсата вдали от поверхности).

В силу предполагаемых малых (диффузионных) скоростей движения всех компонент по сравнению с характерной скоростью звука уравнение импульсов заменяется условием постоянства полного давления, обусловленного паром и газом:

$$p = p_g + p_v = const. \quad (7)$$

Полное давление p является одним из основных определяющих параметров задачи.

Уравнение энергии для всей смеси в целом имеет вид (эффекты вязкой диссипации и работа сил давления пренебрежимо малы):

$$\sum \left(\frac{\partial \rho_i h_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho_i u_i h_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0.$$

Здесь T — температура, $h_i = h_i(T)$ — удельная энтальпия соответствующей компоненты, λ — теплопроводность смеси. Используя уравнения неразрывности для компонент и выражения $dh_i = c_{pi} dT$ (совершенный газ), $\sum \rho_i c_{pi} = \rho c_p$ (c_{pi} — удельные теплоемкости), уравнение энергии можно записать в следующем виде:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - (h_v - h_c) \omega + \frac{\partial T}{\partial x} \left(\rho u c_p + \rho_{gv} D \frac{\partial C}{\partial x} (c_{pg} - c_{pv}) \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0. \quad (8)$$

Граничные условия для этого уравнения:

$$\text{при } x = 0, T = T_w(t) \quad (9)$$

$$\text{при } x \gg 1, T = T_0.$$

При отсутствии конденсата в уравнении энергии отсутствует слагаемое, обусловленное тепловыделением при конденсации пара или испарении частиц конденсата ($\omega = 0$). Связанное с диффузией слагаемое в (8):

$$\rho_{gv} D \frac{\partial C}{\partial x} = D_T \frac{\partial T}{\partial x} + D_z \frac{\partial \rho_{vc}}{\partial x}, \quad (10)$$

где

$$D_z = D / (1 + p_v/p (R_g/R_v - 1)), D_T = D_z \frac{\rho_{vc}}{T}.$$

Таблица 1. Теплофизические свойства парогазовой смеси.

Теплофизические свойства	Гелий	Пар
М	4	30
d, Å	2.6	4
R, Дж/(кг·К)	2077	275
c_p , Дж/(кг·К)	5200	1625
λ , Вт/(м·К)	$53.771 \cdot 10^{-3} +$ $+3.501 \cdot 10^{-4}T - 2.6 \cdot 10^{-3}\sqrt{T}$ $-5.35 \cdot 10^{-8}T^2 +$ $4.69 \cdot 10^{-12}T^3$	
D, м ² /с	$0.0296 \frac{\sqrt{(T^3(M_v+M_g))/(2M_vM_g)}}{PD_{vg}^2}$	
$P_S = P_S^0 \exp(-\frac{T_S^0}{T})$, Па	-	$T_S^0 = 110524,$ $P_S^0 = 1,0 \cdot 10^{17},$ $T_l^0 = 40300,$ $P_l^0 = 4,429 \cdot 10^{10}.$

При наличии конденсата $\omega \neq 0$ и

$$\rho_{gv} D \frac{\partial C}{\partial x} = \Gamma_T \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (11)$$

где

$$\Gamma_T = \rho_{gv} D \frac{dC_s}{dT} = \rho_{gv} D \frac{C_s \frac{\partial \ln P_S}{\partial T}}{1 + \frac{p_v}{p} \left(\frac{R_g}{R_v} - 1 \right)}.$$

Система уравнений (2), (4), (7), (8) и граничных условий (3), (5), (9) вместе с выражениями (10) или (11) и естественными начальными условиями

$$\text{при } t = 0, T = T_0, u = u_0, \rho_{vc} = 0 \quad (12)$$

и использовалась для моделирования динамики состояния среды вблизи поверхности в процессе ее нагрева и охлаждения.

4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При выборе теплофизических свойств мы ориентировались на эксперименты, проводившиеся в лаборатории экстремальных энергетических воздействий ОИВТ РАН по изучению высокотемпературных свойств графита с помощью лазерного нагрева образцов в атмосфере гелия. Все свойства гелия в интересующем нас диапазоне температур и давлений известны достаточно хорошо. Будем для простоты считать пар углерода, так же как и гелий, идеальным совершенным газом с выбранным достаточно произвольным молекулярным весом $M_v = 30$ (по данным [7] молекулярный вес насыщенного пара углерода меняется примерно от 24 до 42 в диапазоне температур 2000–5000 К). Этот выбор определяет и значение газовой постоянной. Теплофизические свойства пара и газа, используемые в расчетах, представлены в таблице 1. Коэффициент бинарной диффузии D находился по формуле элементарной кинетической теории [8] с использованием выбранных эффективных газокинетических диаметров молекул $d_{vg} = (d_v + d_g)/2$.

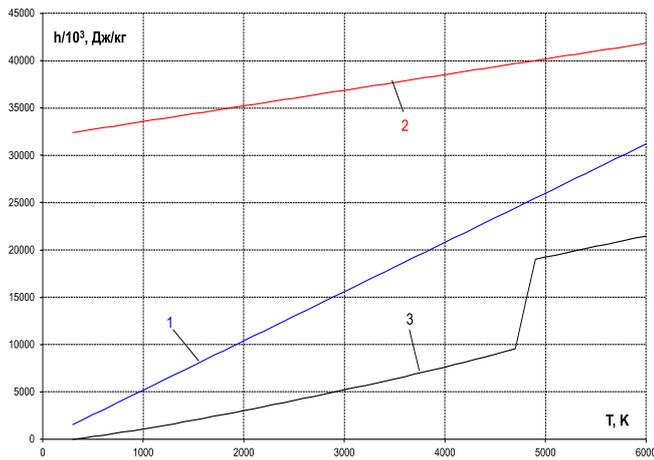


Рисунок 1. Энтальпии газа (1), пара (2) и конденсата (3).

Давление насыщенного пара аппроксимировалось зависимостью $P_s = P^0 \exp(-T^0/T)$ с выбором реперных точек $P_s(4000K) = 10^5$ Па, $P_s(4800K) = 10^7$ Па. Температура плавления графита принималась равной $T_m = 4800K$. В расчетах область плавления размазывалась на температурный диапазон с полушириной $\Delta T_m = 100K$, внутри которого все величины, значения которых в точке плавления изменяются скачком, аппроксимировались непрерывными функциями.

Энтальпия газа (гелия):

$$h_g = 5.2 \cdot 10^3 T \text{ Дж/кг};$$

энтальпия конденсата (используются данные [7] с размазкой на интервал плавления):

$$\text{при } T \leq T_m - \Delta T_m = T_{m1},$$

$$h_c = 10^3(-367.5 + 1082.6t + 458.17t^2 - 93.117t^3 + 8.9697t^4) \text{ Дж/кг}, \quad t = T/10^3 K,$$

$$\text{при } T \geq T_m + \Delta T_m = T_{m2},$$

$$h_c = 10^3(18786 + 2.248(T - T_m)) \text{ Дж/кг},$$

$$\text{при } T_{m1} \leq T \leq T_{m2},$$

$$h_c = h_{cs}(T_{m1}) + \frac{h_{cl}(T_{m2}) - h_{cs}(T_{m1})}{2} \Delta T_m (T - T_{m1}) \text{ Дж/кг}.$$

энтальпия пара:

$$h_v = h_{cs}(T = 4800K) + \Delta H_{vap} + c_{pv}(T - T_m) = 10^3(39848 + 1.652(T - T_m)) \text{ Дж/кг}.$$

(Принято, что теплота сублимации графита ΔH_{vap} из твердой фазы при температуре плавления T_m равна $3 \cdot 10^7$ Дж/кг, а теплоемкость пара постоянна). Теплоемкость конденсата (с резким скачком внутри интервала плавления) находится по приведенным выше выражениям для его энтальпии. На рисунках 1, 2, 3 показаны температурные зависимости свойств, используемые в расчетах.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численное решение сформулированной задачи строилось с помощью программного пакета Comsol Multiphysics, реализующего решение уравнений математической физики методом конечных элементов. Использовалась безразмерная форма записи уравнений. Как отмечалось выше, временная зависимость температуры поверхности считается заданной. На рисунке 4 линией 1 показана такая зависимость от безразмерного времени, с использованием которой были получены представленные далее результаты. Сохраняя вид функциональной

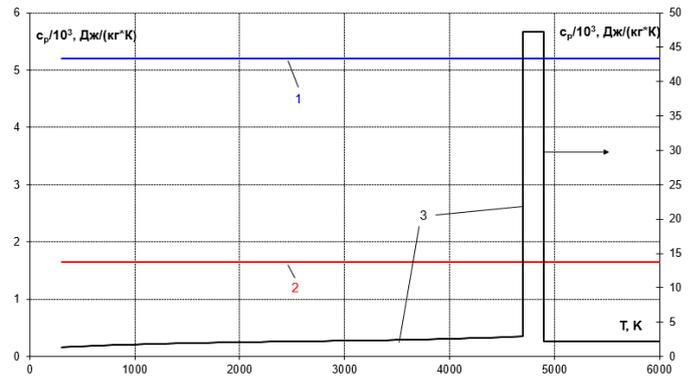


Рисунок 2. Теплоемкости газа (1), пара (2) и конденсата (3).

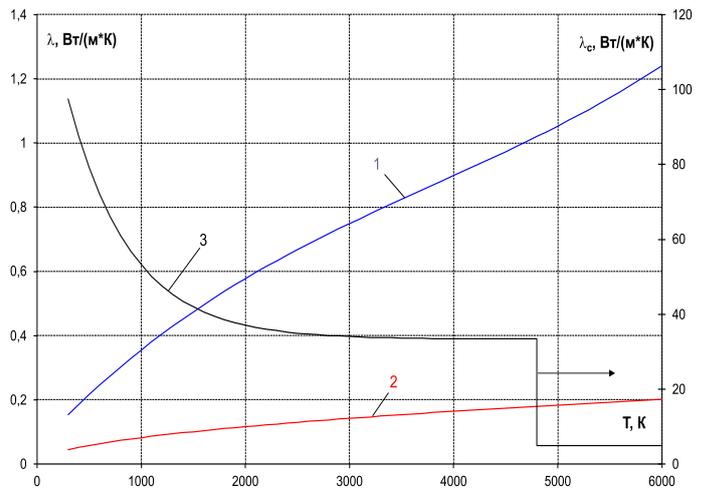


Рисунок 3. Теплопроводности газа (1), пара (2) и конденсата (3).

зависимости, значения минимальной T_0 и максимальной T_1 температур можно задавать любыми. Масштаб времени t^* можно также задавать любым, масштаб координаты x^* находится по характерным значениям параметров задачи (например, при температуре 1000 К) на основе определяющих уравнений. Всюду далее результаты представляются в зависимости от безразмерного времени t и безразмерной координаты x .

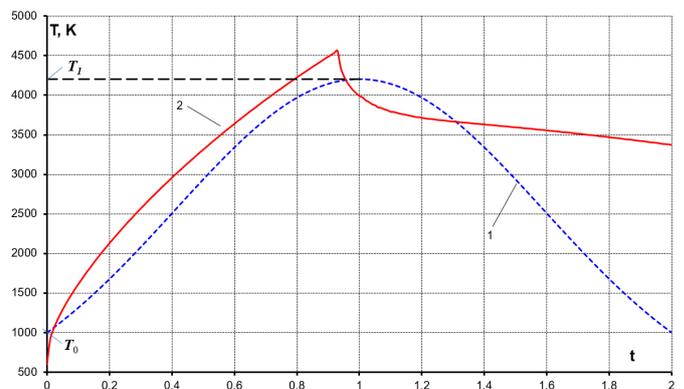


Рисунок 4. Зависимость температуры поверхности от безразмерного времени. 1 — модельная; 2 — заимствованная из эксперимента [9].

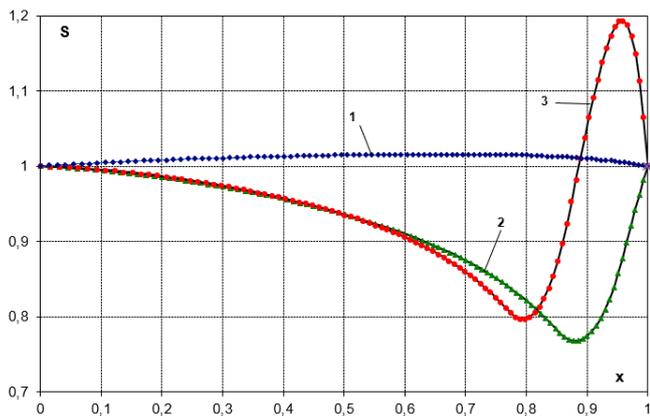


Рисунок 5. Распределение степени пересыщения пара в плоском зазоре. Температура горячей пластины 6000 К, холодной: 1 — $T_0 = 5000$; 2 — 4620; 3 — 4400. Сплошные линии — аналитическое решение [3], значки — расчет методом установления.

Для верификации программного кода использовались аналитические результаты решения стационарной задачи о перекоонденсации пара углерода в заполненном гелием плоском зазоре, ограниченном графитовыми пластинами [3]. На рисунке 5 сплошными линиями показаны распределения степени пересыщения пара внутри зазора, найденные без учета его конденсации при температуре горячей пластины 6000 К для разных температур T_0 холодной пластины. Значками показаны результаты численного решения, найденные методом установления [10]. Идеальное согласие результатов позволяет доверять и результатам решения нестационарных задач.

Как видно из сформулированной выше математической модели, рассматривается возможность моделирования реальной ситуации на основании двух различных подходов. Считается, что среда вблизи поверхности испарения либо вообще не содержит конденсированной фазы (для краткости далее присвоим этой модели номер 1), либо находящийся в термодинамическом равновесии с паром конденсат присутствует всегда и всюду (модель 2). Адекватность той или иной модели можно оценить на основе получаемых результатов. Так для модели 1 формальное решение находится всегда, однако в подавляющем большинстве рассмотренных вариантов степень пересыщения пара оказывается намного больше единицы (пересыщенный пар должен конденсироваться, возможность чего в этой модели не учитывается). Для модели 2 во многих вариантах предсказываемая моделью плотность конденсированной фазы оказывается отрицательной (расчет в этом случае прекращается). По-видимому, наиболее типичными, особенно для вариантов с максимальной температурой, превышающей температуру плавления конденсата, оказываются ситуации, когда вблизи поверхности испарения возникают и эволюционируют разделенные границей раздела области с ненасыщенным паром и содержащие конденсат. Ответ на вопрос о том, можно ли вообще получить разумное решение на основе сформулированного подхода (в [3] показано, что в стационарной задаче о перекоонденсации это возможно) требует дальнейшего анализа. Нужно также построить численную схему, позволяю-

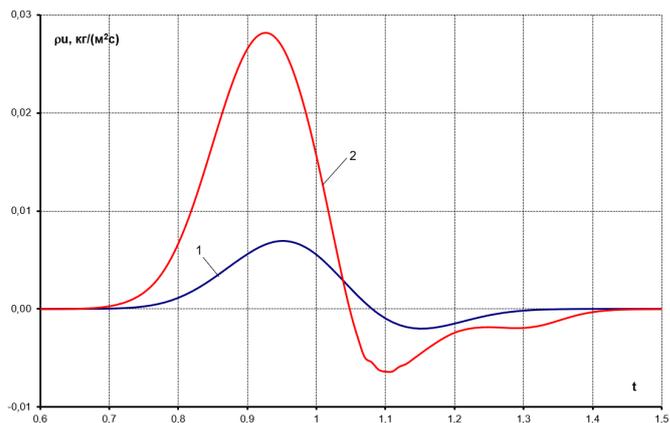


Рисунок 6. Массовая скорость испарения и конденсации на поверхности. 1 — без учета конденсации пара; 2 — при равновесной конденсации.

щую проводить сквозной расчет без явного выделения границ раздела (что может оказаться крайне затруднительно, если таких границ окажется много).

Ниже на рисунках 6–8 в качестве иллюстрации приводятся корректные в указанном выше смысле результаты расчетов по модели 2 (конденсат присутствует в любые моменты времени во всей области, содержащей пар) в сопоставлении с результатами расчетов по модели 1 (конденсат отсутствует). На рисунке 6 показана динамика изменения массовой скорости сублимации с поверхности на стадии нагрева и конденсации на ней пара и частиц на стадии остывания. В рассматриваемом варианте заметная сублимация и появление частиц конденсата начинаются лишь после достижения температуры поверхности уровня примерно 3700 К. Видно, что конденсация в объеме способствует интенсификации этих процессов, главным образом облегчая диффузионный разлет пара за счет уменьшения его концентрации. Массовая скорость сублимации в рассматриваемом режиме определяется скоростью диффузии пара от поверхности в окружающее пространство, которая, в свою очередь, зависит как от концентрации пара на поверхности (растущей с ростом ее температуры), так и от количества накопившегося вблизи поверхности пара, препятствующего диффузии. Конкуренция этих механизмов и определяет появление максимума в скорости сублимации еще до момента достижения максимальной температуры поверхности.

На рисунке 7 представлены распределения плотности смеси пар+конденсат по безразмерной координате x . Здесь отчетливо прослеживается накопление конденсированной фазы вблизи поверхности по мере ее остывания. При этом, однако, осаждение частиц на поверхности практически не происходит (средняя скорость u , обусловленная в этой области исключительно паром, мала из-за малости концентрации пара, равной концентрации насыщенного пара). Отметим также немонотонную зависимость плотности от координаты, характеризующуюся появлением локальных экстремумов в некоторые моменты времени.

На рисунке 8 показана эволюция температурного поля. До момента безразмерного времени, примерно равного 0.7, температурные поля, в соответствии с от-

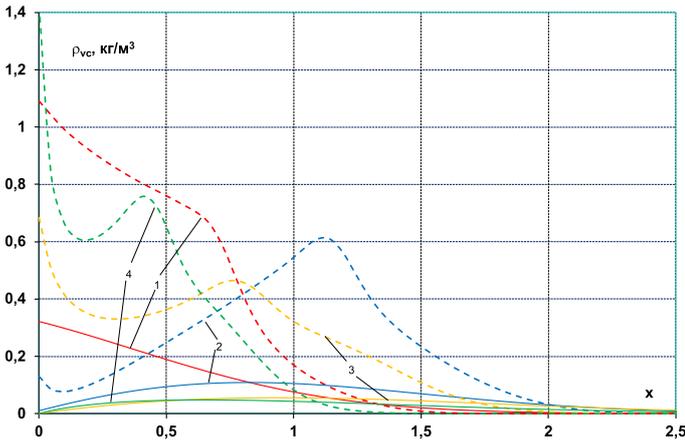


Рисунок 7. Распределение плотности смеси пар+конденсат в различные моменты времени: 1 – $t = 1.0$; 2 – 1.3 ; 3 – 1.7 ; 4 – 2.0 . Сплошные линии – без учета конденсации (чистый пар), штриховые – с учетом конденсации.

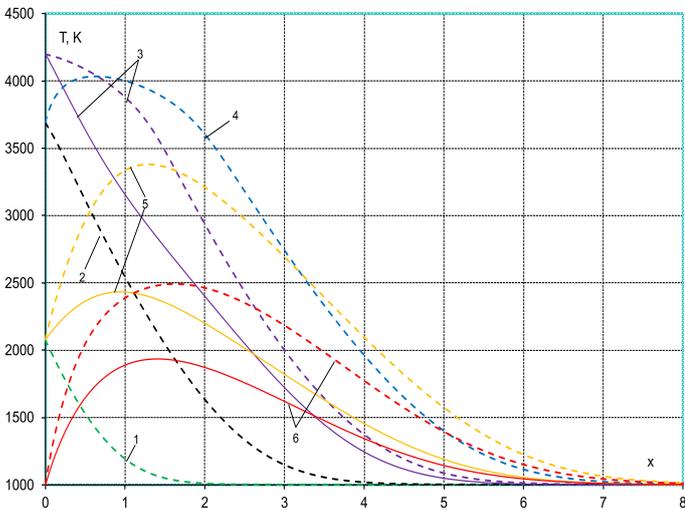


Рисунок 8. Профили температуры в различные моменты времени: 1 – $t = 0.3$; 2 – 0.7 ; 3 – 1.0 ; 4 – 1.3 ; 5 – 1.7 ; 6 – 2.0 . Типы линий как на рисунке 7.

меченным выше, рассчитанные с учетом и без учета конденсации, оказываются практически одинаковыми. Однако в дальнейшем тепловыделение при конденсации в объеме приводит к заметному превышению температуры по сравнению с найденной без учета конденсации.

На рисунке 9 показана эволюция плотности конденсата и среднемассовая скорость u на поверхности. Видно, что после выключения лазера u быстро уменьшается до нуля, однако отрицательной не становится (осаждение пара и частиц конденсата на поверхности не происходит). Вблизи поверхности резко растет плотность конденсата, что может служить причиной предполагаемой в ряде работ [9, 11] экранировки поверхности, искажающей регистрируемую пирометром ее яркостную температуру. Рисунок 10 демонстрирует эволюцию пространственного распределения среднемассовой скорости. Видно, что после выключения лазера и быстрого остывания поверхности отток смеси пар–газ–конденсат, обусловленный на стадии нагрева тепловым расширением и испарением, быстро сменяется движе-

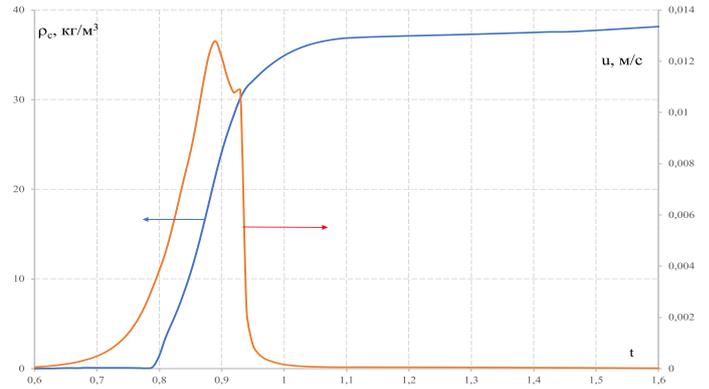


Рисунок 9. Скорость испарения с поверхности и плотность конденсированной фазы на поверхности для экспериментальной термограммы.

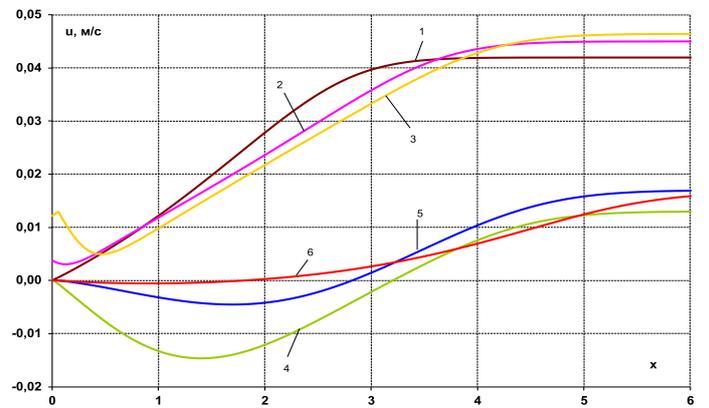


Рисунок 10. Профили среднемассовой скорости в различные моменты времени для экспериментальной термограммы: 1 – $t = 0.6$; 2 – 0.8 ; 3 – 0.9 ; 4 – 1.0 ; 5 – 1.1 ; 6 – 1.5 .

ем в сторону поверхности (уменьшение плотности парогазовой смеси при ее контакте с остывающей поверхностью, хотя и при отсутствии конденсации на ней).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше результаты для модельной и реальной экспериментальной термограммы можно считать вполне корректными, поскольку плотность конденсированной фазы везде и всюду остается положительной. Вместе с тем следует отметить, что используемая математическая модель, конечно, не претендует на всестороннее описание явлений, сопровождающих эксперименты с лазерным нагревом. Здесь не учитывается естественная конвекция, ограниченность объема экспериментальной камеры, эффекты возможного поглощения лазерного излучения продуктами сублимации поверхности, кинетика формирования и эволюции конденсированной фазы. Однако представленные выше результаты, полученные на основе упрощенной модели, позволяют более отчетливо представить картину сопутствующих эксперименту явлений, и хотя бы косвенно подтвердить достоверность интерпретации получаемых данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность М.А. Шейндлину за постоянный интерес к работе и многочисленные плодотворные обсуждения.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Musella M, Ronchi C, Brykin M and Sheindlin M 1998 *Journal of Applied Physics* **84** 2530–37
2. Manara D, Ronchi C, Sheindlin M, Lewis M and Brykin M 2005 *Journal of nuclear materials* **342** 148–63
3. Брыкин М В 2018 *ТВТ*. **56** 365–71
4. Мажукин В И и Носов В В 2005 *Квантовая электроника*. **35** 454–66
5. Биберман Л М, Брыкин М В и Храпак А Г 1985 *ТВТ*. **35** 446–55
6. Брыкин М В 1989 *ТВТ*. **27** 312–20
7. Под ред Глушко ВП 1982 Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. (Москва: Наука)
8. Сюэ-сень Цянь 1965 *Физическая механика* (Москва: Мир)
9. Башарин А Ю, Брыкин М В, Марин М Ю, Пахомов И С и Ситников С Ф 2004 *ТВТ*. **42** 64–71
10. Самарский А А 1989 *Теория разностных схем* (Москва: Наука)
11. Врыкин М В and Sheindlin М А 2018 *High Temperature*. **56** 783–88

Влияние добавки пожаротушающего хладона CF_3I на воспламенение аммиака и аммиак-водородных смесей за ударными волнами

А. В. Дракон и А. В. Ерёмин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: drakon@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 25 октября 2023 г.

Аннотация. Экспериментально исследовано влияние современного экологически безопасного ингибитора горения — трифторйодметана CF_3I — на инициированное ударной волной воспламенение горючих смесей аммиака и водорода, рассматриваемых как перспективные топлива. Получены температурные зависимости времен задержки воспламенения при температурах 1020–1950 К и давлениях 3.7–5.3 бар. Установлено значительное ингибирование воспламенения аммиак-водородной смеси добавками CF_3I при температурах ниже 1500 К. Предложена компиляция современных кинетических механизмов, позволяющая описать воспламенение исследованных смесей. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных и результаты проведенного анализа чувствительности указывают на необходимость уточнения константы скорости недостаточно изученной реакции $\text{CF}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{O}$. <https://doi.org/10.33849/2023205>

1. ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы антропогенного изменения климата и загрязнения окружающей среды в результате сжигания ископаемых топлив, лежащего, без преувеличения, в основе современной цивилизации, является одной из наиболее масштабных и насущных задач, стоящих перед человечеством. Предпринимаются настойчивые и все более успешные попытки замещения традиционных средств генерации электроэнергии на установки, использующие возобновляемые и углерод-нейтральные источники (биотоплива, ветровые, солнечные, геотермальные и гидроэлектростанции). Многие такие источники, однако, зависимы от климатических, погодных и географических факторов, что ведет к нестабильной и зачастую плохо предсказуемой генерации энергетических мощностей. Кроме того, даже стабильное производство дешевой электроэнергии (например, на ядерных или, в отдаленном будущем, термоядерных электростанциях) само по себе не покрывает всех потребностей промышленности и особенно автономного транспорта, так как плотность запасаемой электроэнергии в лучших аккумуляторах как минимум в ближайшем будущем останется несопоставимой с калорийностью углеводородных топлив [1]. Для решения обеих проблем предлагается использовать искусственно синтезируемые топлива для хранения и транспортировки энергии.

Наиболее очевидным вариантом такого топлива представляется водород, который может быть получен электролизом воды и впоследствии сожжен в двигателе или использован в топливных элементах без выбросов вредных соединений. На протяжении десятилетий, однако, остаются нерешенными серьезнейшие проблемы, связанные прежде всего с безопасностью хранения и транспортировки водорода, которые, по оценке многих экспертов, делают переход на чисто водородную энергетику нереальным [2, 3]. В связи с этим в последние годы большой популярностью пользуется идея использования в качестве носителя водорода аммиака [1, 4]. Аммиак широко используется в химической промышленности и благодаря этому уже имеет достаточно развитую инфраструктуру производства, сжижается при невысоком давлении и сравнительно близок по физическим свой-

ствам к сжиженному природному газу, широко используемому как топливо. Однако технические трудности сжигания чистого аммиака в двигателях и энергетических установках также существенны; они обусловлены прежде всего низкой скоростью его горения и сложностью воспламенения. В связи с этим, по крайней мере в ближайшем будущем, представляется наиболее перспективным использование не чистого аммиака, а его смесей с более реакционноспособными соединениями. В качестве такового может выступать, в частности, опять-таки водород, получаемый из носителя-аммиака непосредственно перед использованием.

Широкомасштабный переход промышленности и транспорта на новые топлива поднимет множество вопросов безопасности, среди которых одним из важнейших будет являться вопрос эффективности существующих систем пожаротушения. Наряду с инертными веществами, чье пожаротушающее действие основано на вытеснении и/или блокировке доступа кислорода к очагу возгорания, на протяжении долгого времени для борьбы с огнем используются так называемые хладоны, или фреоны — алканоподобные химические соединения, в которых атомы водорода частично или полностью замещены атомами галогенов (Cl, F, Br, I). При введении в зону горения такой ингибитор быстро испаряется и распадается, понижая температуру; одновременно с этим происходит связывание и нейтрализация активных радикалов, что подавляет цепные реакции горения. Совместно термическое и химическое подавление горения приводит к тому, что эффективная пожаротушающая концентрация хладона оказывается значительно меньшей, чем для инертных газов.

История развития химических средств пожаротушения является историей поиска компромисса между эффективностью, себестоимостью и безопасностью как для здоровья человека, так и для окружающей среды. В 1974 году было показано, что большинство бром- и хлорсодержащих галоалканов оказывают пагубное влияние на озоновый слой земной атмосферы [5]. Впоследствии выяснилось, что фторсодержащие алканы также обладают свойствами парниковых газов [6]. В результате этих открытий в 1987 году ведущими государствами мира был подписан Монреальский протокол,

и с 1994 г. производство озонразрушающих соединений (к которым относились практически все пожаротушащие хладоны) было запрещено. В 2016 г. Кигалийская поправка еще более ужесточила ограничения на производство и использование соединений с высоким потенциалом глобального потепления [7], что снова простимулировало поиск и исследование свойств новых, экологически безопасных хладонов. В настоящее время трифторйодметан CF_3I , известный также под названиями “Трийодид”, “Йодогард”, FIC-13I1 и др., является практически безальтернативным пожаротушащим агентом [8].

Отмечалось, однако, что в определенных условиях (в частности, при существенно повышенных температурах, достигающих 1500 К) галогенсодержащие хладоны могут ускорять воспламенение метан-кислородных смесей [9–11], а некоторые из них сами по себе являются горючими веществами [9]. Несмотря на широкое использование хладонов в пожаротушении, степень экспериментальной и теоретической изученности их высокотемпературной кинетики значительно уступает развитию кинетических моделей горения как такового. Сведения же о влиянии хладонов на воспламенение аммиака практически отсутствуют. Очевидно, что без получения таких данных невозможно развитие и верификация кинетических механизмов и разработка новых систем пожаротушения.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное изучение влияния добавки трифторйодметана на воспламенение аммиака и аммиачно-водородной смеси за ударными волнами и анализ применимости современных кинетических механизмов для описания этого процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

2.1. Эксперимент

Воспламенение горючих смесей наблюдалось за отраженными ударными волнами в ударной трубе стандартной конструкции. Диаметр изготовленной из нержавеющей стали трубы круглого сечения составлял 50 мм, длина камеры высокого давления — 1.5 м, низкого давления — 3.0 м. Труба была оборудована калиброванными пьезоэлектрическим датчиками давления *PCB113B26*, расположенными на расстояниях 13 мм и 107 мм от торцевой плоскости камеры низкого давления, позволявшими регистрировать распространение фронта ударной волны и измерять ее скорость. Параметры ударно-нагретого газа за фронтом отраженной ударной волны вычислялись в рамках теории ударной трубы по измеренной скорости падающей ударной волны; для расчетов использовался программный пакет *SDToolBox* [12]. Температура $T_{\text{Oув}}$ и давление $P_{\text{Oув}}$ за отраженной ударной волной варьировались в диапазонах 1000–1950 К и 4.0–5.7 бар соответственно. Для каждой из смесей исследуемый диапазон температур выбирался таким образом, чтобы задержка воспламенения не превосходила 1 мс — рабочего времени ударной трубы. Исследуемые смеси составлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 12 ч перед проведением экспериментов. Состав смесей и параметры проведенных экспериментов приведены в таблице 1.

Воспламенение наблюдалось путем регистрации сигнала излучения возбужденного радикала OH^* , являющегося характеристическим для горения водородсодержащих топлив. Излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем *Hamamatsu H6780-04*, оснащенным интерференционным фильтром 310 ± 5 нм. В момент воспламенения наблюдался резкий рост интенсивности излучения, сопровождавшийся также ростом давления в исследуемом сечении ударной трубы. Примеры осциллограмм, полученных в экспериментах аналогичной постановки, приведены в [10, 11].

2.2. Моделирование

Для проведения кинетического моделирования использовался программный пакет с открытым исходным кодом *Cantera* [13], совместимый с общепринятым форматом *Chemkin*. Расчет выполнялся в нульмерном приближении реактора постоянного объема, начальными условиями являлись давление, температура и состав смеси, результатом расчета — временные профили макропараметров среды и концентраций отдельных компонентов. Подобно подходу, примененному в эксперименте, за момент воспламенения принималось резкое возрастание концентрации радикала OH .

Так как задачи описания воспламенения аммиака и высокотемпературной кинетики трифторйодметана являются сравнительно узкоспециальными, для целей настоящей работы необходимо было осуществить компиляцию существующих кинетических моделей. Критериями выбора механизма были современность, блочная структура, позволяющая легко выделить нужные реакции и избежать их дублирования, и хорошая документированность, позволяющая проследить литературные источники отдельных реакций.

История развития детальных кинетических механизмов горения водорода и углеводородов насчитывает более полувека, а ключевые успехи в области моделирования горения базовых топлив были достигнуты около двадцати лет назад, когда в результате продолжительной совместной работы нескольких ведущих групп был создан механизм *GRI-Mech 3.0* [14], являвшийся стандартом вплоть до последнего времени. Уникальность примененного при его создании подхода заключается в использовании обширной базы экспериментальных и расчетных значений констант отдельных реакций и глобальной оптимизации механизма в пределах их погрешностей, позволившей добиться превосходного согласования расчетных результатов с обширным спектром результатов измерений интегральных характеристик горения различных смесей. В последние десятилетия имел место значительный прогресс как в области экспериментальной диагностики (в частности, методов лазерной диагностики в ударных трубах, позволяющих измерить коэффициенты скоростей отдельных реакций с точностью до $\pm 20\%$), так и в области ab initio расчетов электронной структуры молекул, сделавших возможным достижение так называемой кинетической точности расчета энергетических характеристик многих соединений (с погрешностью менее 1 ккал/моль) и вычисление констант скорости реакций с их участием с точностью до $\pm 60\%$. Наиболее современным методом

Таблица 1. Исследованные смеси и параметры экспериментов.

Вещество	NH ₃	H ₂	O ₂	CF ₃ I	Ar	Обозначение смеси	Температурный диапазон (К)	Диапазон давлений (бар)
	9.33	0	7	0	83.67	A	1480–1950	3.7–4.1
	0	14	7	0	79	B	1020–1050	4.8–5.3
Доля (%)	9.33	0	7	1	82.67	AI	1550–1880	4.1–4.8
	7.67	2.8	7	0	82.53	AB	1150–1370	4.5–5.2
	7.67	2.8	7	1	81.53	ABII	1330–1650	4.4–4.9

описания кинетического механизма горения водорода и природного газа является модель *FFCM-1* (Foundational Fuel Chemistry Model) [15], созданная путем развития и совершенствования метода глобальной оптимизации для описания широкого спектра новейших экспериментальных данных по горению.

Описание высокотемпературной кинетики окисления аммиака стало восприниматься как высокоактуальная задача лишь в последние годы и продолжает бурно развиваться в наши дни. Появилось большое количество экспериментальных работ, посвященных кинетике окисления чистого аммиака и смесей аммиака с водородом и другими топливами. Эти данные, подкрепленные теоретическим исследованием [16], позволили разработать сразу несколько современных иерархических кинетических механизмов окисления и диссоциации аммиака ([16–18] и др.). Тем не менее, недавний обзор [19] показывает, что надежное описание окисления аммиак-водородных/углеводородных топлив в широком диапазоне температур, давлений и отношений топлива/окислитель остается открытой задачей. Один из наиболее современных механизмов предложен *CRECK Modeling Group* [20].

Кинетика пиролиза и окисления хладонов, как уже отмечалось выше, изучена значительно хуже. Развитию кинетических механизмов горения метана в присутствии галогенированных углеводородов была посвящена работа [9, 21] и ряд других исследований тех же авторов. Были систематизированы данные большого количества работ по кинетике галоалканов и проведена валидация предложенной модели на экспериментальных данных по скоростям распространения пламени в метан-кислородных смесях с добавками ингибиторов горения. Последняя версия механизма, использующая в том числе новейшие данные модели *FFCM-1*, представлена в [22]. Именно этот состоящий из 1072 реакций механизм был принят за основу в настоящей работе и дополнен блоком кинетики азотсодержащих соединений механизма [20], включающим 179 реакций.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты настоящего исследования представлены на рисунке 1. Символами представлены экспериментально измеренные времена задержки воспламенения исследуемых смесей, линиями — результаты численного расчета. Можно видеть, что в целом предложенный кинетический механизм достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, в том числе, как абсолютные времена задержек воспламенения аммиа-

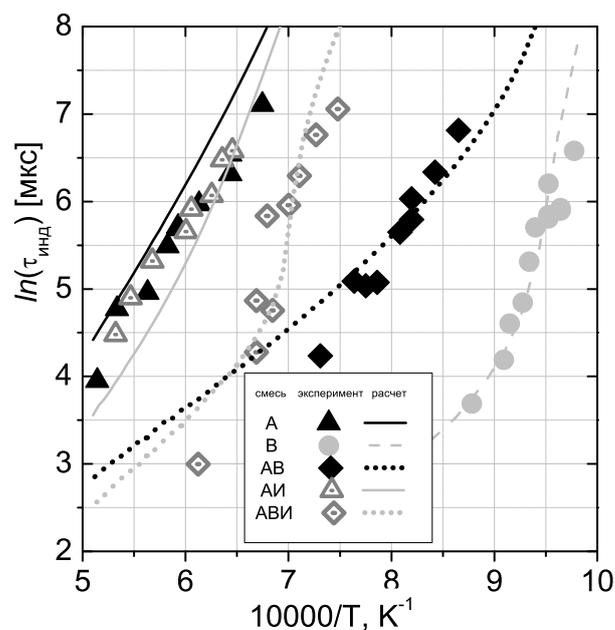


Рисунок 1. Экспериментально измеренные (символы) и расчетные (линии) времена задержки воспламенения в исследованных смесях.

ка и водорода, так и промотирующий эффект добавки водорода к аммиаку и ингибирующий эффект добавки трифторйодметана к аммиак-водородной смеси. В частности, стоит отметить, что как эксперимент, так и расчет указывают на существенное ингибирование воспламенения аммиак-водородной смеси добавками CF₃I при температурах ниже 1500 К. Это позволяет предполагать, что сконструированный механизм достаточно корректен и не упускает из рассмотрения какие-либо ключевые реакции. Расчет, однако, предсказывает некоторое сокращение времен задержек воспламенения чистого аммиака в присутствии трифторйодметана, которое в эксперименте зафиксировано не было — в пределах точности измерений добавка CF₃I не оказывала влияния на значения времен задержки воспламенения.

В рамках поиска возможных причин расхождения был проведен анализ чувствительности расчетного времени индукции к константам скоростей отдельных реакций. Расчет проводился при температурах, при которых время задержки воспламенения каждой из смесей составляло несколько сотен микросекунд, значения констант скоростей реакций варьировались на величину $dk = 0.05k_0$, обеспечивавшую уверенную регистра-

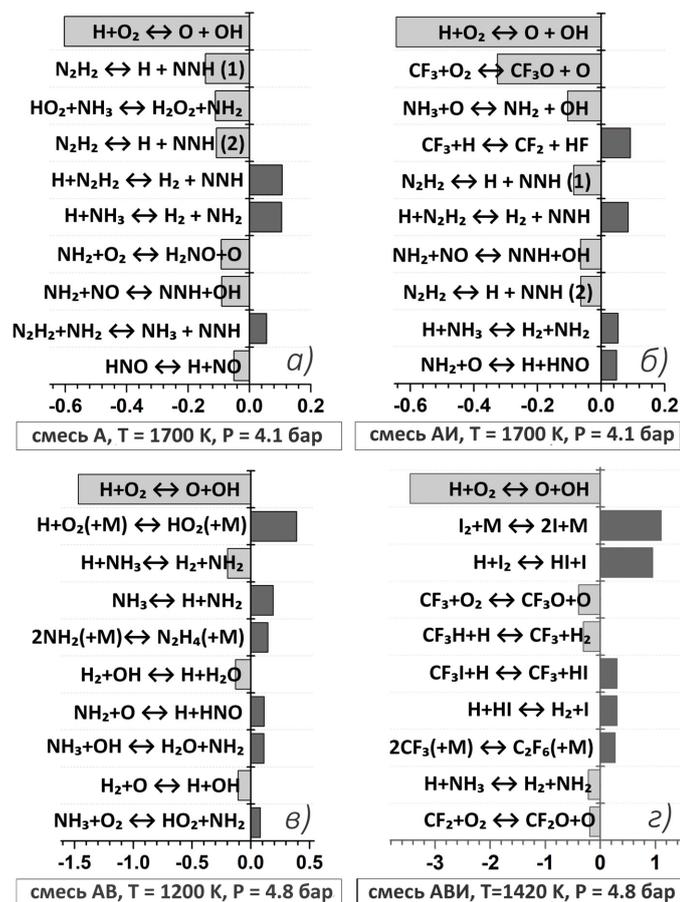


Рисунок 2. Реакции с максимальными значениями чувствительности времени задержки воспламенения к константе скорости для смесей А (а), АИ (б), АВ (в) и АВИ (г).

цию изменения времени индукции. Значение чувствительности определялось как $S = \ln(t/t_0)/\ln[(k_0+dk)/k_0]$. На рисунке 2 для каждой из проанализированных смесей представлены десять реакций, константа скорости которых оказывает наибольшее влияние на время задержки воспламенения, и соответствующие значения чувствительности.

Наиболее значимой во всех проанализированных смесях ожидаемо оказывается реакция ветвления цепи $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Второй же по значению в присутствии добавки трифторйодметана оказывается реакция радикала CF_3 — продукта быстро протекающего при высоких температурах пиролиза CF_3I — с молекулярным кислородом $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$. Объем как экспериментальных, так и расчетных данных по константе скорости этой реакции крайне невелик, и большинство значений получены для значительно более низких температур, характерных для проточных реакторов. Механизм [22] использует оценку $k = 2.26 \times 10^9 T^{1.14} e^{21500/RT}$ [кал, К, моль], полученную в рамках теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РПКМ) в ряду многих других в обзорной работе [23] без четкого указания температурного диапазона ее применимости. Таким образом, есть основания рекомендовать в качестве одного из приоритетных направлений исследования ингибирования горения аммиака уточнение значения константы

реакции $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$ в области высоких температур с использованием новейших достижений вычислительной химии. В силу крайне малой исследованности кинетики взаимодействия аммиака с йод- и фторсодержащими соединениями невозможно исключить и влияние других реакций, не нашедших отражение в предложенном механизме.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование влияние добавки трифторйодметана CF_3I продемонстрировало, что он существенно ингибирует инициированное ударной волной воспламенение аммиак-водородных смесей при температурах ниже 1500 К, но не оказывает значимого влияния на воспламенение чистого аммиака. Предложенная компиляция современных кинетических механизмов позволила успешно описать основные закономерности воспламенения исследованных смесей. Проведенный анализ возможных причин расхождения экспериментальных и расчетных данных в области высоких температур указал на значимость недостаточно изученной реакции $CF_3 + O_2 \rightarrow CF_3O + O$, что позволяет рекомендовать уточнение ее константы как цель дальнейших исследований. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых систем обеспечения пожаро- и взрывобезопасности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-01129-23-00 от 29.12.2022 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi H, Hayakawa A, Somarathne K and Okafor E 2019 *Proc. Combust. Inst.* **37** 109–33
2. Najjar Y 2013 *Int. J. Hydrog. Energy* **38** 10716–28
3. Арутюнов ВС 2021 *Горение и плазмохимия* **19** 245–55
4. Valera-Medina A et al 2021 *Energy Fuels* **35** 6964–7029
5. Molina M and Rowland F 1974 *Nature* **249** 810–4
6. 2012 NFPA 2001, Standard on clean agent fire extinguishing systems Report (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
7. 2018 Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer Report (Halon Technical Options Committee)
8. Filipczak R Agent decomposition products of halon alternative agents / Federal aviation administration technical center atlantic city URL https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9302932.pdf
9. Babushok V, Linteris G and Meier O 2012 *Combust. Flame* **149** 3569–75
10. Drakon A, Eremin A, Matveeva N and Mikheyeva E 2017 *Combust. Flame* **176** 592–8
11. Дракон А В, Ерёмин А В, Коршунова М Р и Михеева Е Ю 2023 *Физика горения и взрыва* **3** 74–83
12. Browne S, Ziegler J, Bitter N, Schmidt B, Lawson J and Shepherd J SDToolbox--Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory GALCIT Technical Report FM2018.001 URL <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf>
13. Goodwin D, Moffat H, Schoegl I, Speth R and Weber B 2023 Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes Report

14. Smith G, Golden D, Frenklach M, Moriarty N, Eiteneer B, Goldenberg M, Bowman C, Hanson R, Song S and Gardiner W 1999 Gri-mech 3.0 URL <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
15. Smith G, Tao Y and Wang H 2016 Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1) URL <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>
16. Glarborg P, Miller J, Ruscic B and Klippenstein S 2018 *Prog. Energy Combust. Sci.* **67** 31–68
17. Shrestha K, Seidel L, Zeuch T and Mauss F 2018 *Energy Fuels* **32** 10202–17
18. Han X, Lavadera L and Konnov A 2021 *Combust. Flame* **228** 13–28
19. Elbaz A, Wang S, Guiberti T and Roberts W 2022 *Fuel Commun.* **10** 100053
20. Stagni A, Arunthanayothin S, Dehue M, Herbinet O, Battin-Leclerc F, Bréquigny P and Mounaïm-Rousselle C abd Faravelli T 2023 *Chem. Eng. J.* **471** 144577
21. Babushok V, Noto T, Burgess D, Hamins A and Tsang W 1996 *Combust. Flame* **149** 351–67
22. Babushok V, Burgess D and Linteris G 2022 *Combust. Sci. Technol.*
23. Burgess D, Zachariah M, Tsang W and Westmoreland P 1996 *Prog. Energy Combust. Sci.* **21** 453–529

Исследование кинетики окисления *n*-пентанола молекулярным кислородом за ударными волнами

Н. С. Быстров, А. В. Емельянов, А. В. Ерёмин и П. И. Яценко
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: bystrovns.jiht@gmail.com

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2023 г.

Аннотация. Работа посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия *n*-пентанола с молекулярным кислородом при температурах 1700–3000 К и давлениях 2–3 бар. Изучена кинетика реакций молекул *n*-пентанола с молекулами и атомами кислорода, образующимися при диссоциации O₂ в ультраразбавленных смесях 10 ppm O₂ + 10 ppm *n*-C₅H₁₁OH + Ar за отраженными ударными волнами. Количественные измерения временных профилей концентрации атомов кислорода в основном электронном состоянии O(³P) проводились прецизионным методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии на резонансной линии атома кислорода 130.5 нм в вакуумном УФ-спектре. Наряду с экспериментальными измерениями проведен кинетический анализ результатов моделирования процессов окисления *n*-пентанола с использованием иерархической кинетической схемы горения оксигенатов *Polimi*. Данные, полученные в ходе комплексного исследования, предоставляют новую ценную информацию об особенностях взаимодействия *n*-пентанола с атомарным и молекулярным кислородом при высоких температурах для валидации существующих моделей горения биотоплив и разработки новых надежных кинетических схем, являясь еще одним шагом на пути к чистому и эффективному горению. <https://doi.org/10.33849/2023211>

1. ВВЕДЕНИЕ

Кинетика горения кислородсодержащих биотоплив активно изучалась мировым научным сообществом последние 15 лет [1], однако исследования были сосредоточены на этаноле и метаноле, то есть на самых простых предельных спиртах, для которых были достигнуты значительные успехи в понимании кинетики их горения. Было показано, что перспектива использования данных спиртов сопровождается рядом существенных проблем [2], не позволяющих рассматривать их в качестве новых энергетических единиц, вследствие чего фокус внимания перешел на более перспективные спирты с длинной углеродной цепью. Одним из таких соединений является *n*-пентанол (*n*-C₅H₁₁OH) — предельный одноатомный спирт. Совсем недавно были достигнуты значительные успехи в методах его синтеза. *n*-пентанол может производиться методами естественной микробной ферментации и биосинтезом из глюкозы [3], что требует намного меньше энергии, в отличие от короткоцепочечных спиртов [4]. Исследуемый спирт обладает подходящими физико-химическими свойствами, которые представлены в таблице 1 в сравнении с традиционными топливами.

Присутствие гидроксильного фрагмента позволяет *n*-пентанолу, как и любому другому спирту, находиться в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре, что обеспечивает его пригодность в качестве топлива, но, что более важно, делает его подходящим для существующей топливной инфраструктуры. Увеличение молекулярной массы, относительно этанола и метанола, соответствует уменьшению массового содержания кислорода и увеличению содержания углерода и водорода — это приводит к увеличению содержания энергии, на что указывает объемная теплота сгорания. *n*-пентанол близок по содержанию энергии к бензиновому и дизельному топливам.

Температура кипения *n*-пентанола находится в средней точке диапазона традиционных топлив, то есть его можно смешивать с нефтяным топливом в больших

концентрациях. Стоит заметить, что скрытая теплота парообразования спиртов значительно выше, чем у традиционных топлив, что может отрицательно влиять на возможность запуска двигателя в холодных условиях, однако современные достижения в области систем подачи топлива в значительной степени нивелируют трудности с холодным запуском [5, 6].

n-пентанол имеет октановые числа ниже, чем у бензина, и, следовательно, снижает его детонационную стойкость при их смешении. Тем не менее, пониженное октановое число коррелирует с повышенным цетановым числом, т.е. *n*-пентанол может быть использован в дизельных двигателях внутреннего сгорания [7].

Общий обзор результатов исследований по горению высших спиртов представлен в работе [1]. Сведений по кинетике горения *n*-пентанола, как, впрочем, и для других длинноцепочечных спиртов, крайне мало, в том числе из-за того, что их физические свойства сильно осложняют экспериментальную работу с ними, а отсутствие таких экспериментальных данных сказывается и на крайнем дефиците теоретических работ. Многообещающие характеристики использования *n*-пентанола в двигателях выступили стимулом для ряда прикладных исследований его сжигания [8–12] и подробно, с сугубо практической точки зрения, рассмотрены в обзоре [7], где подтверждаются тенденции в снижении массовой концентрации выбросов вредных соединений и твердых частиц при совместном сжигании традиционных топлив и спирта.

Детальная кинетика окисления *n*-пентанола была исследована в реакторах струйного перемешивания (423 К, 10 бар) и ламинарных пламенах предварительного смешения (423 К, 1 бар) [13], где были предоставлены концентрационные профили ряда промежуточных соединений и стабильных продуктов; на своих данных авторы работы [13] разработали соответствующую кинетическую модель. Поведение воспламенения изучалось в работе [14], где были представлены данные по задержкам воспламенения в ударной трубе; эти данные

Таблица 1. Физико-химические свойства *n*-пентанола, бензина и дизеля. ОЧИ — исследовательское октановое число, ОЧМ — моторное октановое число, ЦЧ — цетановое число.

Топливо	Молекулярная структура	O ₂ , %	Низшая теплота сгорания, МДж/л	Точка кипения, °С	Скрытая теплота парообразования, кДж/кг при 25 °С	ОЧИ	ОЧМ	ЦЧ
<i>n</i> -пентанол	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ ОН	18	28.5	138	647.1	80	74	20
Бензин	усреднённая C ₈ H ₁₅	—	30–33	27–225	351	88–98	88–98	—
Дизель	усреднённая C ₁₄ H ₃₀	—	35.66	124–400	232	—	—	45–55

были воспроизведены с помощью кинетической модели [13] с удовлетворительным согласием. Дополнительно, в работе [15] были проведены измерения времен задержек воспламенения (640–1200 К, 9–30 бар) в ударной трубе и машине быстрого сжатия; с использованием этих данных, опираясь на алкановое и спиртовое подобия, авторы расширили свою кинетическую модель окисления *n*-бутанола до *n*-пентанола. Также были проведены экспериментальные и теоретические исследования [16–18] с использованием фотоионизационной масс-спектрографии; эти результаты позволили добавить и, отчасти, верифицировать низкотемпературные реакционные пути разложения *n*-пентанола. Ценные кинетические данные с использованием реактора струйного перемешивания [19] и пламен с масс-спектрометрией были получены и по другим изомерам пентанола [20, 21]. Кроме того, пути окисления *n*-пентанола были исследованы в ламинарных плоских пламенах (433 К, 1 бар) с использованием масс-спектрометрии с электронно-ионизационным молекулярным пучком [22]; полученные данные по образованию продуктов и ряда промежуточных соединений легли в основу новой детальной кинетической модели горения пентанола [22], которая, дополнительно, была протестирована на всех существующих кинетических данных с переменной предсказательной эффективностью, поскольку, как отмечалось, из-за отсутствия каких-либо прямых исследований разложения изомеров пентанола посредством отрыва H-атомов различными радикалами, широко применялись спиртовые и алкановые подобию в определении ключевых реакционных путей и соответствующих им коэффициентов скоростей реакций.

Целью настоящей работы являлось получение новых экспериментальных данных по кинетике окисления *n*-пентанола молекулярным кислородом при температурах 1700–3000 К и давлениях 2–3 бар, и использование этих данных для верификации наиболее актуальной кинетической модели горения углеводородов и их кислородсодержащих производных — *Polimi* [23] на основе современных методов кинетического анализа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Ударная труба

Все эксперименты проводились за отраженными ударными волнами в высоковакуумной ударной трубе (УТ) диафрагменного типа из нержавеющей стали.

Длина камер высокого и низкого давлений (КВД, КНД) ударной трубы составляла 2.7 и 6.6 м соответственно, внутренний диаметр 107 мм. В качестве диафрагмы между камерами использовались предварительно отожженные алюминиевые пластины толщиной 170 мкм.

Расчет параметров за падающей (T_2, p_2) и отраженной (T_5, p_5) ударными волнами (ПУВ, ОУВ) выполнялся на основе одномерных уравнений газовой динамики [24]. Скорость падающей ударной волны измерялась с помощью трех датчиков давления *PCB Piezotronics* (печатная плата модели *113B26*). Для спектроскопических измерений использовались MgF₂-окна диаметром 9 мм с пропусканием в диапазоне вакуумного ультрафиолета (ВУФ). Более подробное описание УТ можно найти в [25–28].

2.2. Газы и составление смесей

Все газовые смеси были приготовлены методом парциальных давлений в 60-литровом смесевом баке из нержавеющей стали, который также последовательно вакуумировался до 2×10^{-7} мбар непосредственно перед каждым новым составлением смеси. Перед каждым этапом разбавления смесь выдерживалась в смесевом баке минимум 4 часа для ее полной гомогенизации. Поскольку *n*-пентанол при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, его необходимая концентрация добавлялась в смесевой бак через отдельный клапан с помощью специального хроматографического микрошприца объемом 5 микролитров (*ЛАВТЕХ*). В составе исследуемых газовых смесей использовались исключительно сверхчистые газовые компоненты: Ar — 99.9999% (*Voessen*), O₂ — 99.9999% (*Linde Gas*), N₂O — 99.9994% (*Horst company*), *n*-C₅H₁₁ОН — 99.96% (*Компонент-реактив*); в качестве толкающего газа использовался гелий чистотой 99.99% (*МПГЗ*). Основная серия экспериментов проводилась в смесях 10 ppm *n*-C₅H₁₁ОН + 10 ppm O₂ + Ar. Калибровочные серии экспериментов проводились в смесях 1.25 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm O₂ + Ar и 0.1–20 ppm N₂O + Ar.

2.3. Атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия

Кинетика исследуемых процессов исследовалась посредством регистрации спектров поглощения атомов кислорода методом атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии (О-АРАС) на длине волны 130.5 нм,

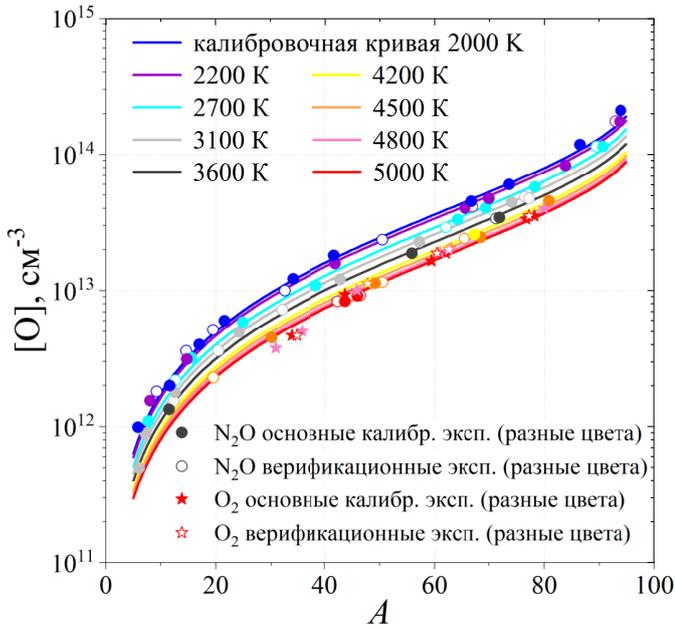


Рисунок 1. Калибровочные кривые абсолютной концентрации атомов кислорода: $[O] = f[A]$ при различных температурах. Сплошными символами обозначены точки, полученные в основной экспериментальной калибровочной серии; пустыми символами обозначены точки, полученные в единичных верификационных экспериментах.

которая соответствует линии резонансного перехода атомарного кислорода из основного триплетного состояния ($^3S_1 \rightarrow ^3P_{2,1,0}$) [29]. Реализованная диагностика также подробно описана в работах [25–28]. Пространственно-временное разрешение регистрируемых сигналов в условиях эксперимента определялось временем распространения отраженной ударной волны (со скоростью от ≈ 400 до ≈ 600 м/с в лабораторной системе отсчета) вдоль диагностического луча (диаметр 7 мм) и оценивалось в 15–20 мкс. Общее время измерения за отраженной ударной волной составляло не менее 1000 мкс и ограничивалось приходом возмущений от контактной поверхности к сечению измерений.

2.4. Калибровка

АРАС-измерения, как известно, требуют предварительной калибровочной процедуры, так как необходимо корректно переводить измеренные уровни атомной абсорбции в соответствующие им уровни концентрации поглощающих атомов. При этом, поскольку формы спектральных линий в микроволновом разряде и в реагирующих смесях трудны для теоретического описания из-за процессов самопоглощения и самообращения, что ранее было отмечено в работах [30, 31], закон Ламберта–Бера напрямую не применим к интерпретации измеряемых сигналов поглощения. Поэтому, чтобы учесть данные явления и преобразовать регистрируемые время-разрешенные профили поглощения атомами кислорода в соответствующие им концентрационно-временные профили с достаточной точностью, были проведены обширные калибровочные измерения. Процедура калибровки также была детально описана в работе [27]. На рисунке 1 приведены результаты калибровоч-

ных измерений и их аппроксимация. Функциональная зависимость полученных экспериментальных результатов между концентрацией атомарного кислорода и поглощением A была описана следующей формой модифицированного уравнения Ламберта–Бера:

$$A = 1 - \exp(-\sigma(T)L[O]^n), \quad (1)$$

где A — измеренное поглощение, L — длина пути поглощения, $[O]$ — концентрация атомов кислорода, n — эмпирический параметр, $\sigma(T) = \sigma_b[1 + \alpha(\frac{T_e - T_b}{T_b})]$ — зависящее от температуры сечение поглощения атомов кислорода, где T_b — базовая калибровочная температура в К при фиксированном сечении поглощения, которое было установлено экспериментально, T_e — температура в каждом эксперименте в К, α — эмпирический параметр. Значения параметров: $n(O) = 0.714 \pm 0.004$, $L = 10.7 \pm 0.02$ см, $\alpha(O) = 0.75 \pm 0.05$, $T_b = 2100$ К, $\sigma_b(O_{130.5}) = 1.8 \pm 0.1 \times 10^{-11}$ см^{1.142}

2.5. Анализ неопределенностей

Точность измерений, представленных в этой работе, рассматривалась с учетом следующих источников ошибок:

1. Ошибка определения скорости ударной волны (как следствие — ошибки в определении T_5 , p_5 , n_5), манометрические ошибки при приготовлении экспериментальных смесей.
2. Натекание воздуха из атмосферы в ударную трубу за характерное время проведения эксперимента + дегазация со стенок УТ + влияние примесей, содержащихся в Ag + оценка возможного воздействия остаточных паров воды на стенках УТ с точки зрения вероятной бимолекулярной кинетики.
3. Влияние молекулярного кислорода, н-пентанола, примесей и паров воды на абсорбционный сигнал за счет паразитного поглощения соответствующих атомов и молекул.
4. Ошибка определения уровня поглощения и перевода сигнала поглощения в абсолютные концентрации по модифицированному закону Ламберта–Бера, то есть с помощью калибровочной кривой.

Итоговые оценки погрешностей (подробное качественное и количественное описание источников ошибок и методов их учета согласно каждому пункту) представлены в нашей недавней работе [27]. Используя анализ представления ошибок через среднеквадратичные отклонения, расчетное значение экспериментальной погрешности настоящих измерений по неопределенности отдельных факторов составило 11.1% в исследуемом диапазоне температур 1700–3000 К и давлениях 2–3 бар.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Экспериментальные и расчетные профили концентрации атомарного кислорода

Основная серия экспериментов проводилась в смеси 10 ppm n-C₅H₁₁OH + 10 ppm O₂ + Ag в диапазоне температур 1700–3000±50 К и давлениях 2–3 бар. Во всех экспериментах по окислению н-пентанола регистрировалось резонансное поглощение атомарного кислорода на длине волны 130.5 нм и профиль давления. Примеры типовых экспериментальных сигналов представлены

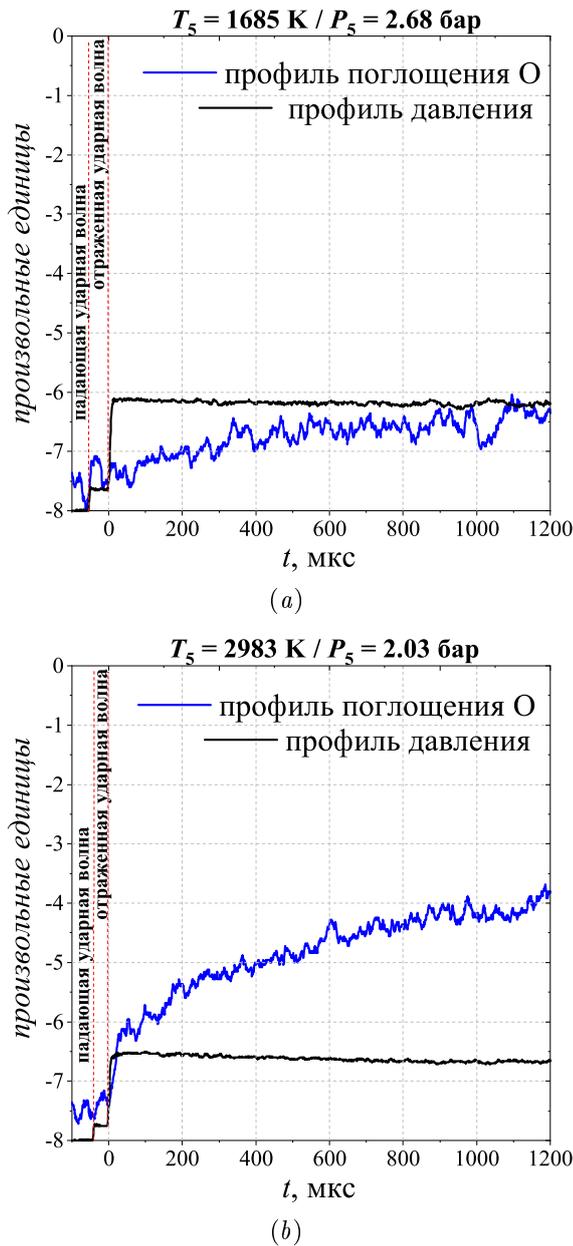


Рисунок 2. Типичные сигналы поглощения атомов кислорода и давления в смеси 10 ppm $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ + 10 ppm O_2 + Ar при относительно высоких и низких температурах.

на рисунке 2. За фронтом отраженной ударной волны наблюдается увеличение сигнала поглощения, вызванное диссоциацией O_2 на O-атомы — более быстрой в случае высоких температур и медленной в случае низких. Сигнал поглощения при низких температурах заметно увеличивается на первых 500 мкс, однако далее растет незначительно. При высоких температурах абсорбционный профиль показывает рост в течение всего экспериментального времени наблюдения. Профили давления за отраженными ударными волнами остаются практически неизменными на протяжении времени экспериментального наблюдения и отражают постоянство плотности и температуры смеси (в рамках заявленных неопределенностей) в исследовательской секции ударной трубы. На рисунке 3 приведены экспериментальные профили окисления n -пентанола во всем исследуемом диапазоне температур и давлений. В диапа-

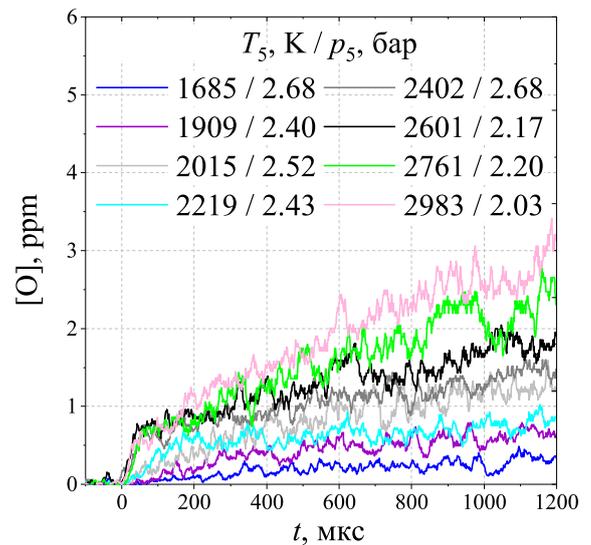
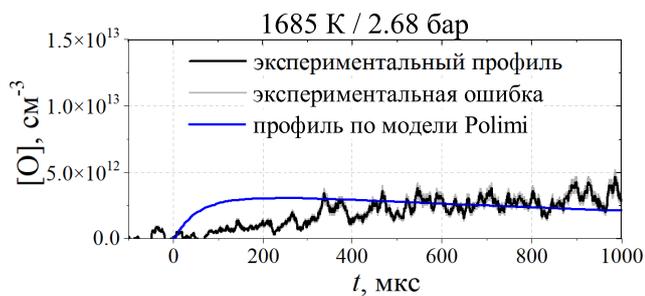


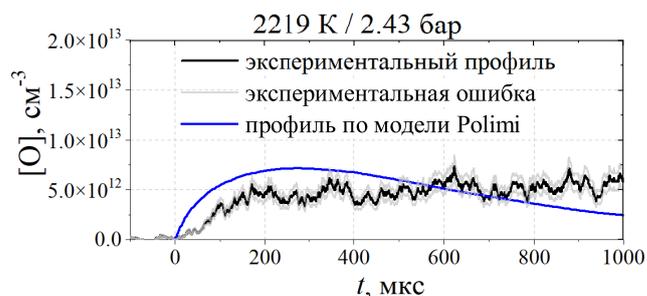
Рисунок 3. Экспериментальные профили мольных долей образования атомарного кислорода в исследуемом диапазоне температур и давлений.

зоне температур от ≈ 1700 до 2000 К наблюдается плавное, ускоряющееся (с ростом температуры) повышение мольной доли O-атомов на протяжении всего времени экспериментального наблюдения. При температуре ≈ 2200 К профиль имеет явный излом первоначального наклона образования атомов кислорода, который происходит на ≈ 200 мкс. Начиная с 2400 К профили имеют практически идентичный излом с характерным временем в ≈ 50 мкс, однако дальше скорость образования атомов кислорода планомерно увеличивается с ростом температуры. Такие изломы могут свидетельствовать о резкой смене кинетического механизма, то есть реакций, отвечающих за образование и/или потребление атомов кислорода в ходе взаимодействия n -пентанола и продуктов его распада с атомами и молекулами кислорода.

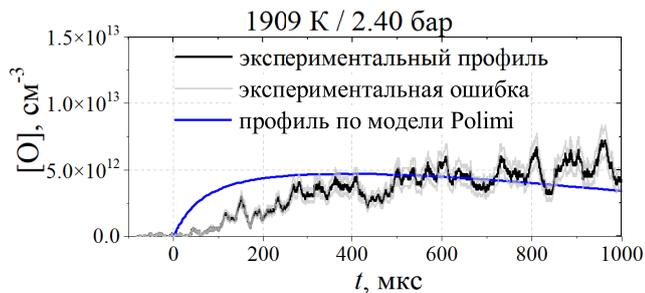
Каждый эксперимент при соответствующих термодинамических и химических параметрах был также смоделирован численно с использованием современной модели горения углеводородов и оксигенатов *Polimi* [23]. Расчеты проводились в программном пакете *OpenSMOKE++* [32] с использованием реактора постоянного объема. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O радикалов при окислении n -пентанола приведены на рисунках 4–6. Для простоты описания соответствующие профили приведены для относительно низко- ($1700\text{--}2200$ К), средне- ($2200\text{--}2600$ К) и высокотемпературных ($2600\text{--}3000$ К) диапазонов исследований (НТ-, СТ- и ВТ-диапазоны, соответственно). В низкотемпературном диапазоне модель *Polimi* [23] находится в разумном согласии с экспериментальными данными. Кинетическая схема удовлетворительно описывает скорость образования O-атомов, несколько ее завышая в первые ≈ 200 мкс, и корректно предсказывает общий уровень концентрации атомов кислорода, незначительно ошибаясь в конце НТ-диапазона на поздних временах экспериментального наблюдения с ≈ 500 мкс. Среднетемпературный диапазон окисления n -пентанола описывается моделью уже менее удовлетворительно.



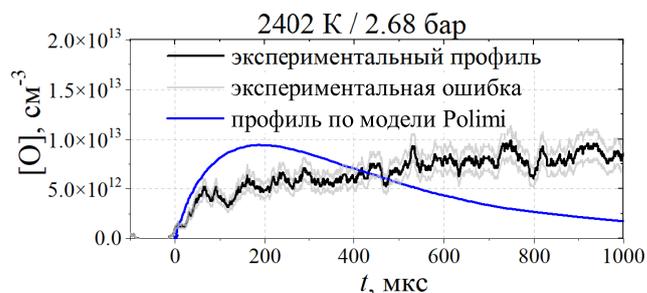
(a)



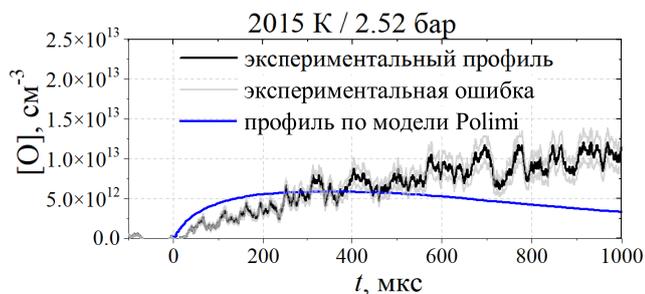
(a)



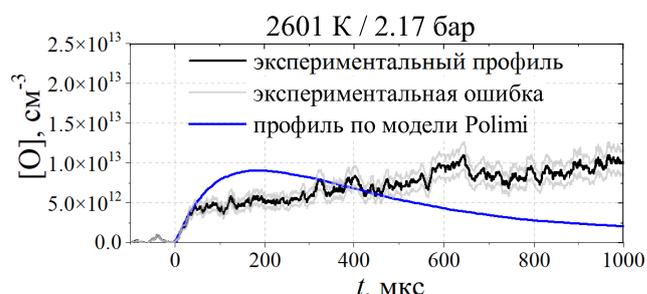
(b)



(b)



(c)



(c)

Рисунок 4. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов при окислении *n*-пентанола в относительно низкотемпературном диапазоне (НТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

Модель относительно корректно описывает начало СТ-диапазона при ≈ 2200 К, ошибаясь в скорости образования атомов кислорода на первых ≈ 200 мкс и в динамике образования атомов кислорода с 400 мкс. С дальнейшим ростом температуры до ≈ 2600 К наблюдается все более сильное расхождение форм экспериментальных и модельных профилей О-атомов. Модель *Polimi* [23] начинает точно описывать скорость образования атомов кислорода на первых ≈ 100 мкс, однако ошибается как в продолжительности данной кинетической фазы, так и в дальнейшей динамике образования и потребления атомов кислорода в бимолекулярных реакциях окисления *n*-пентанола и продуктов его распада. Кинетическая схема предсказывает формирование локальных пиков концентрации за 250–150 мкс (с ростом температуры), которые не наблюдаются в эксперименте. При максимальных исследуемых температурах до 3000 К модель *Polimi* [23] также точно описывает первичную скорость образования О-атомов при окислении *n*-пентанола, однако, аналогично СТ-диапазону, после 50 микросекунд экспериментальные и модельные профили начинают сильно расходиться, опять же воспроиз-

Рисунок 5. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления О-атомов при окислении *n*-пентанола в относительно среднетемпературном диапазоне (СТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

водя моделью отсутствующие в экспериментах локальные пики концентрации с последующим доминированием потребления атомарного кислорода над его образованием; также хорошо заметно, что с ростом температуры расхождение между моделью и экспериментом усиливается.

В целом, можно сказать, что модель *Polimi* [23] обладает разумной предсказательной способностью представленных экспериментальных данных только в узком диапазоне температур 1800 ± 150 К. Дальнейшее повышение температуры приводит к сильному падению прогностической эффективности тестируемой модели.

3.2. Кинетический анализ

Для определения специфики протекающей кинетики окисления *n*-пентанола были проведены интегральные анализы путей образования (АПО) и чувствительности (АЧ) при характерных экспериментальных температурах (выбраны внутри соответствующих НТ-, СТ- и ВТ-диапазонов). Поскольку АПО и АЧ — интегральные, основным параметром анализа являлись их вре-

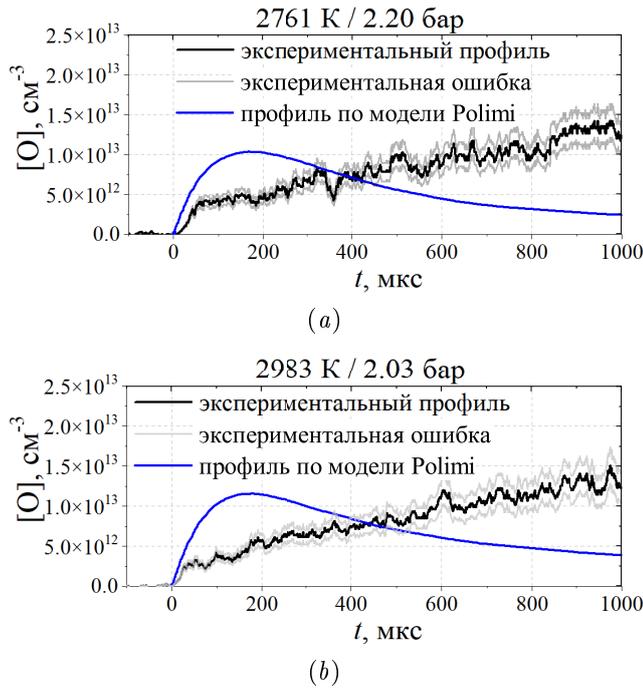


Рисунок 6. Экспериментальные и численные концентрационно-временные профили образования и потребления O-атомов при окислении n-пентанола в относительно высокотемпературном диапазоне (ВТ). Нанесенная погрешность оценивается в 11.1%.

менные интервалы, на которых по каждому моменту времени суммировались локальные коэффициенты чувствительности (для АЧ) и концентрации соответствующих продуктов (для АПО). Коэффициенты чувствительности нормировались на локальную концентрацию атомов кислорода в каждый момент времени. Временные интервалы, на которых проводились анализы, определялись для каждого характерного экспериментального профиля индивидуально. Поскольку в НТ-диапазоне не наблюдалось резких смен доминирующих кинетических механизмов, то профили были разделены на фазу от 0 до 500 мкс, и фазу с 500 до 1000 мкс, чтобы выявить все участвующие в окислении n-пентанола и продуктов его распада реакционные пути. СТ- и ВТ-диапазоны, с характерными ярко-выраженными фазами образования O-атомов, были разделены соответственно, то есть первые 0–50/200 мкс — фаза первичного образования O-атомов (ФПО), и оставшееся после ФПО время наблюдений до 1000 мкс — фаза вторичного образования и расходования O-атомов (ФВО). Примеры выбора временных интервалов ФПО и ФВО приведены на рисунке 7. На рисунках 8–10 приведены анализы путей образования и чувствительности для смеси 10 ppm n-пентанола с 10 ppm O₂ в Ar при соответствующих температурах внутри низко-, средне- и высокотемпературных диапазонов.

При низких температурах ФПО характеризуется появлением O-атомов посредством реакций ветвления (2–4) цепи, с потреблением атомов кислорода ацетиленом (5, 6) и метильным радикалом (7). В ФВО сохраняется прирост атомарного кислорода за счет реакций разветвления (2, 3), а потребление обусловлено ацетиленом (5, 6), с меньшей ролью метильного радикала (7):

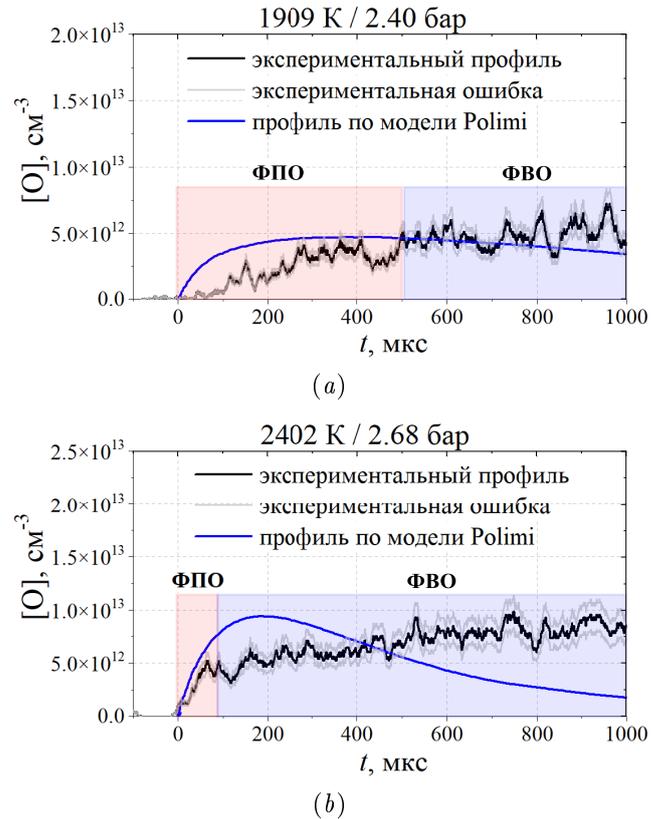
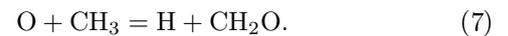
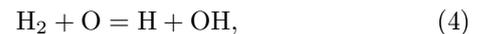
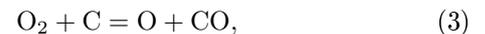
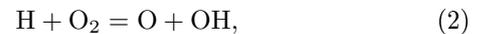
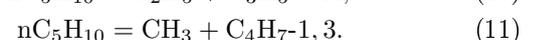
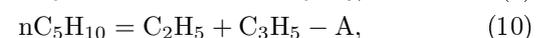
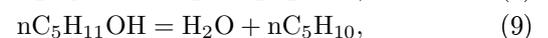
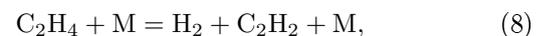


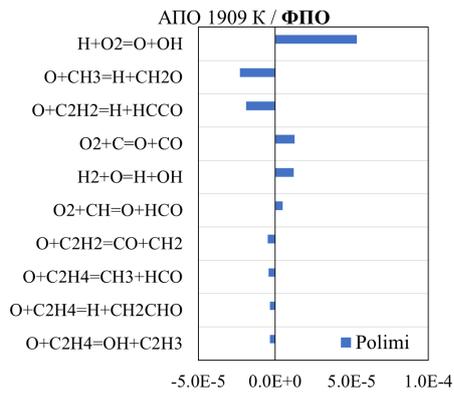
Рисунок 7. Пример выбора фаз первичного образования атомарного кислорода (красные области) и фаз его вторичного образования (синие области) для проведения соответствующих анализов путей образования и чувствительности.



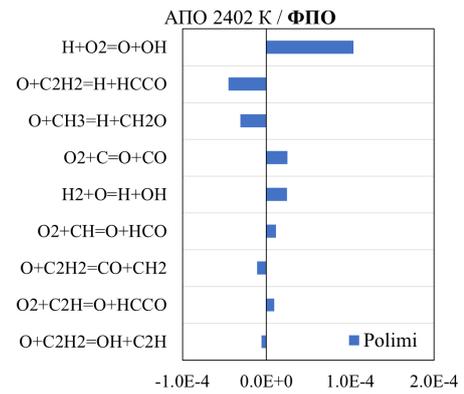
При этом в ФПО наблюдается чувствительность к реакциям ветвления цепи (2–4) и реакции окисления метильного радикала (7); заметная чувствительность наблюдается также к реакциям разложения этилена (8) и n-пентанола (9–11). ФВО чувствительна уже к реакциям ветвления цепи (2, 3), отвечающим за стабильное образование O-атомов, и, преимущественно, к реакциям окисления ацетилена (5, 6), с меньшей чувствительностью к реакции окисления метильного радикала (7), ответственным за их потребление:



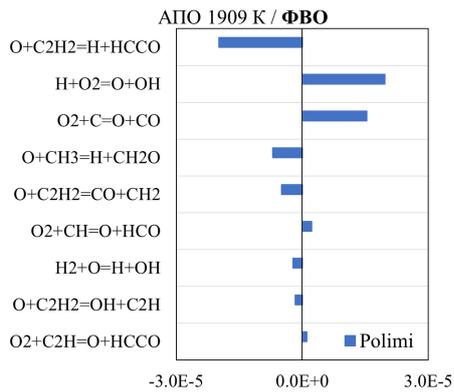
При средних температурах в ФПО наблюдается активация дополнительных каналов образования атомов кислорода через окисление молекулярного кислорода



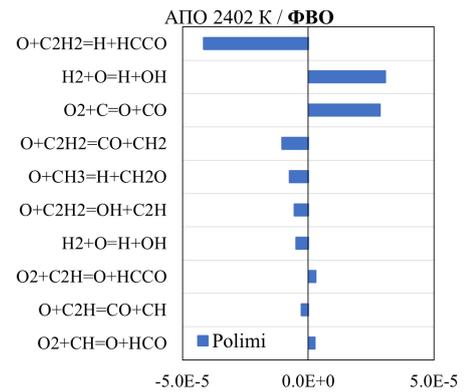
(a)



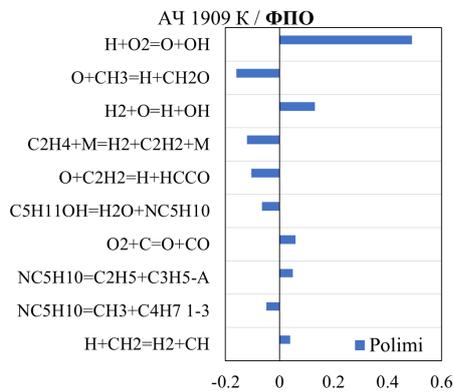
(a)



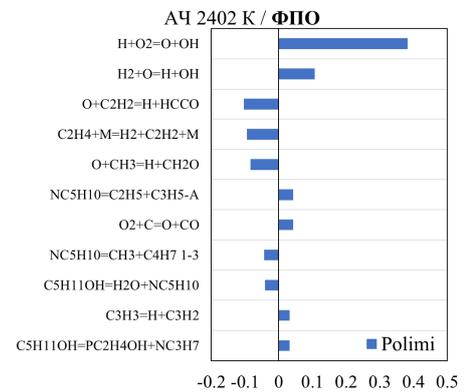
(b)



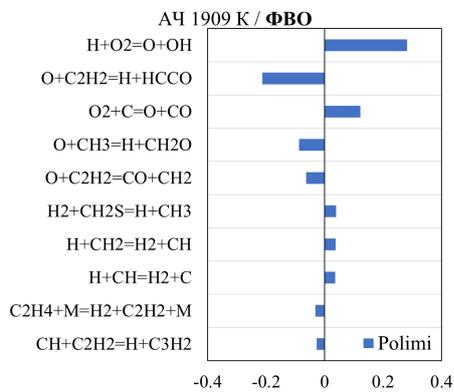
(b)



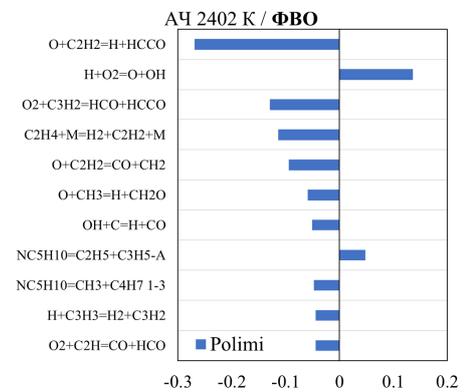
(c)



(c)



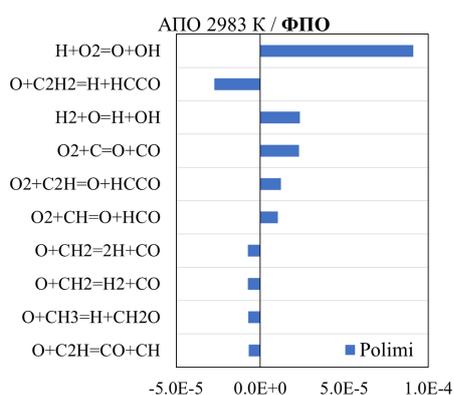
(d)



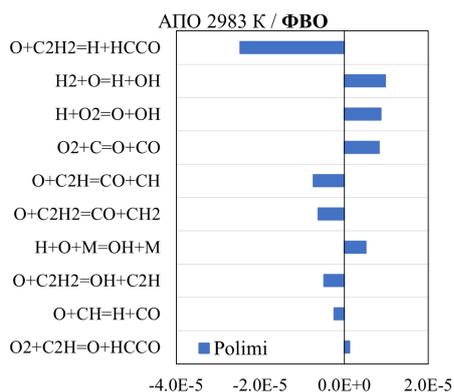
(d)

Рисунок 8. Низкотемпературный диапазон. (a), (b) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в [кмоль, м⁻³, с⁻¹]. (c), (d) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.

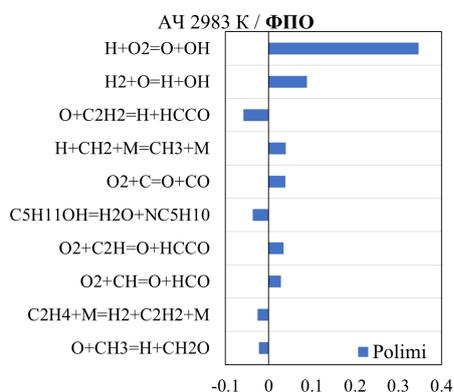
Рисунок 9. Среднетемпературный диапазон. (a), (b) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в [кмоль, м⁻³, с⁻¹]. (c), (d) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.



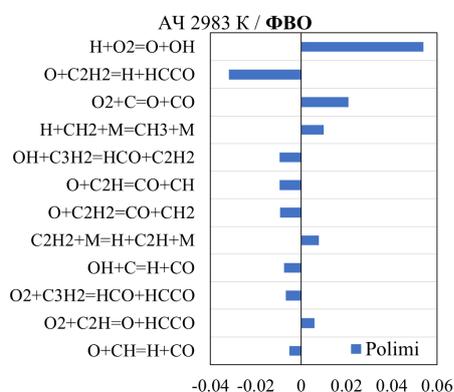
(a)



(b)

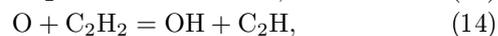


(c)

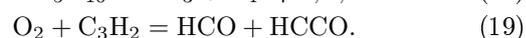
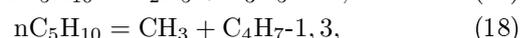


(d)

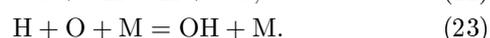
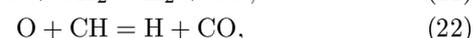
активными радикалами C_2H и CH (12, 13), однако их роль мала; потребление контролируется реакциями окисления ацетилена (5, 6) и метильного радикала (7). В ФВО атомы кислорода преимущественно расходуются в реакциях с ацетиленом (5, 6), с активацией дополнительного канала (14) и много меньшей ролью метильного и этинильного радикалов (7, 15):



При этом в ФПО наблюдается чувствительность к реакциям окисления ацетилена (5), метильного радикала (7), первичного (9, 16) и вторичного разложений (дальнейшее разложение крупных “осколков”) *n*-пентанола (17, 18). В ФВО определяющей чувствительностью обладают реакции окисления ацетилена (5, 6), а также реакция окисления циклопропенилидена молекулярным кислородом (19), метильного радикала атомарным кислородом (7), с умеренной чувствительностью к разложению этилена (8) и к реакциям вторичного разложения *n*-пентанола (17, 18):

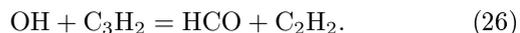
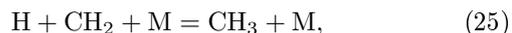
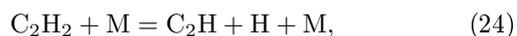


При дальнейшем повышении температуры до ≈ 3000 К в ФПО заметно увеличивается доля образования кислорода за счет реакций окисления O_2 радикалов CH и C_2H (12, 13); в потреблении атомов кислорода доминирует канал окисления ацетилена (5), умеренную роль также играют реакции O -атомов с метиленом (20, 21), метильным (7) и этинильным (15) радикалами. Потребление в ФВО — это, опять же, ацетилен (5, 6, 14), с меньшей ролью окисления этинильного (15) и CH (22) радикалов атомами кислорода. Также стоит отметить, что такой температуры хватает для диссоциации гидроксильного радикала (23), которая вносит небольшой вклад в образование O -атомов:



При этом в ФПО наблюдается чувствительность, помимо ацетилена (6), к реакциям диссоциации метильного радикала (24) и разложения *n*-пентанола (9), с появлением небольшой чувствительности к реакциям окисления мелких радикалов O_2 (12, 13); значительно меньшая чувствительность к диссоциации этилена (R7) и реакции окисления метильного радикала (7). В ФВО определяющая чувствительность к кинетике ацетилена (5, 6, 24), высокая к диссоциации CH_3 (25), умеренная к окислению этинильного радикала (12, 15) и кинетике циклопропенилидена (19, 26):

Рисунок 10. Высокотемпературный диапазон. (a), (b) — анализ путей образования (АПО) атомов кислорода по фазам их первичного (ФПО) и вторичного (ФВО) образований в $[кмоль, м^{-3}, с^{-1}]$. (c), (d) — нормализованные коэффициенты анализа чувствительности (АЧ) по ФПО и ФВО.



Следует заключить, что реакции ветвления цепи (2–4) являются определяющими в образовании атомов кислорода во всем исследуемом диапазоне температур, по мере повышения которой также активируются дополнительные каналы образования атомов кислорода через взаимодействие молекул кислорода с мелкими радикалами, например (12, 13). Потребление атомов кислорода в НТ-диапазоне контролируется ацетиленом (5, 6) и метильным радикалом (7), причем роль последнего значительно падает с ростом температуры и заменяется кинетикой окисления мелких радикалов, например (21, 22). Определяющая чувствительность наблюдается к тем же основным каналам образования и потребления атомов кислорода, перечисленным выше. Отдельно стоит отметить заметную чувствительность модели к реакции первичного разложения *n*-пентанола (9) во всех температурных диапазонах, которая несколько падает по мере роста температуры; реакции вторичного разложения *n*-пентанола (10, 11) обладают заметной чувствительностью в НТ- и СТ-диапазонах, которая полностью пропадает в ВТ-диапазоне. С ростом температуры также наблюдается значительная роль реакций диссоциации ряда ключевых соединений, например (23–25).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа полученных профилей окисления *n*-пентанола в НТ-диапазоне (рисунки 4–6) видно, что наибольшие расхождения с моделью *Polimi* [23] проявляются в ФПО, где за образование атомов кислорода ответственны хорошо исследованные и верифицированные реакции ветвления цепи (2–4), составляющие ядро любой кинетической модели, включая исследуемую. И, поскольку даже при низких температурах в ФПО, параллельно с реакциями образования атомов кислорода, активно протекают и реакции их потребления, то именно на них и следует обратить внимание. Из анализа чувствительности (рисунок 7) хорошо видно, что реакции окисления метильного ацетилена (5, 6) и метильного радикала (7) крайне чувствительны к изменениям скоростных коэффициентов. Более того, в наших недавних работах мы отмечали важность этих реакций при окислении других кислородсодержащих углеводородов [28, 33, 34], и также провели исследования по кинетике окисления ацетилена [25], которые могут быть полезны в уточнении соответствующих скоростных коэффициентов и/или соотношений ветвления реакций (5, 6) в кинетических моделях горения, включая и модель *Polimi* [23]. Выражение константы скорости важнейшей реакции окисления метильного радикала (7) в тестируемой модели присвоено согласно теоретической работе Хардинга с соавторами [35]. Уточняющие квантово-химические расчеты были проведены в [36], где авторы отметили значительное расхождение полученных ими данных как по абсолютным значениям константы скорости реакции (7), так и по ее температурной зависимости.

Также следует отметить реакции термической диссоциации *n*-пентанола с последующим разложением его первичных продуктов. Как уже отмечалось, кинетика окисления C_5 спиртов представлена лишь небольшим числом исследований, вследствие чего, помимо недостаточной информации о скоростных коэффициентах реакций, могут также отсутствовать и важные реакционные пути. Тем не менее, основные пути разложения *n*-пентанола были рассчитаны в теоретических работах, например [15, 18], и частично верифицированы на экспериментальных данных по основным продуктам (H_2O , CO_2 , H_2 и др.). Большой интерес вызывают специфические реакции молекул спирта с активными радикалами. В приведенных работах отмечается, что многочисленные реакционные пути отрыва водорода от *n*-пентанола различными радикалами (H , OH , O и др.) подобны реакциям в *n*-бутаноле, кинетика окисления которого исследована несоизмеримо лучше [1]. Дальнейшая кинетика взаимодействия первичных продуктов распада *n*-пентанола, например циклопентана (C_5H_{10}), а также C_4 - C_0 соединений, с различными атомами и молекулами представлена и реализована в модели *Polimi* [23] по иерархическому принципу достаточно обширно. Таким образом, предполагается, что основные реакционные пути разложения и окисления C_5 соединений известны, однако константы скорости данных реакций определены либо по аналогии с C_2 - C_4 спиртами и/или алканами, либо согласно единичным теоретическим работам, верифицированным экспериментально в узком диапазоне температур и давлений. Эти выводы согласуются с работой [37], в которой авторы показали, что основная проблема эффективности современных кинетических моделей — это, прежде всего, неопределенность используемых в них кинетических данных, поскольку большинство констант скоростей реакций известны с фактором ошибки 5–10. Конкретизируя вышеизложенное, квантово-химическими методами были определены 7 каналов разложения *n*-пентанола, из которых, как видно, только две реакции (9, 16) имеют чувствительность. Хорошо видно, что эти реакции записаны в упрощенном виде распада без участия третьего тела *M*, требуя дополнительных теоретических и экспериментальных исследований для уточнения скоростных коэффициентов реакций термической диссоциации *n*-пентанола и взаимодействия спирта и его “осколков” с основными атомами, радикалами и молекулами (H , OH , CH_3 , O и др.).

Расхождения численных и экспериментальных данных в СТ- и ВТ-диапазонах (рисунки 5, 6) могут быть обсуждены совместно — это характерное соответствие скоростей образования кислорода в ФПО при несоответствии времен протекания этих фаз, и полном отсутствии описательных способностей модели в ФВО, где модели предсказывают формирование локальных пиков концентрации, отсутствующих в эксперименте. Подобное поведение профилей на ранних временах может быть объяснено, опять же, определяющей ролью реакций ветвления цепи (2–4), которые хорошо воспроизводят первоначальные скорости образования кислорода, а также уменьшением роли реакции (7), константа скорости которой, как было показано, учтена в модели *Polimi* [23] с существенной ошибкой. Интересен и тот факт, что в СТ- и ВТ-диапазонах ослабевает чувстви-

тельность к реакциям разложения *n*-пентанола (10, 11) и его “осколков” (17, 18), которые также определены с большой ошибкой, однако меньше влияют на форму кислородного профиля в ранние моменты времени. Дальнейшее расхождение профилей, по-видимому, является следствием сильной переоценки моделью констант скоростей основных реакционных путей потребления O-атомов — это, в первую очередь, реакции окисления ацетилена (5, 6) и кинетика метилена, этинильного и СН радикалов. Здесь следует отметить, что кинетика окисления ацетилена изучена куда более детально [25], нежели кинетика окисления мелких радикалов, поэтому основное внимание следует уделить именно им. Так, анализируя модели, можно заметить, что константы скорости реакций окисления метилена (20, 21) и этинильного радикала (12, 15) взяты из несколько устаревшей и глобально оптимизированной кинетической схемы *GRI-Mech 3.0* [38], то есть могут быть уточнены более новыми работами, например [39], где обобщены измерения и рекомендована константа скорости реакции окисления метильного радикала (15). Константа скорости важной при высоких температурах реакции окисления СН радикала (22) оценена согласно работе Мессинга с соавторами [40] и может быть уточнена рекомендациями более современных обзоров, например [41]. В рамках данной работы мы не считаем правомерным проводить подобные компиляции и можем лишь рекомендовать авторам и разработчикам современных кинетических моделей горения учесть полученные результаты и проведенный кинетический анализ.

Перспективность такого иерархического подхода к уточнению элементарной кинетики окисления углеводородов уже была продемонстрирована в наших недавних работах [25, 28], где совместно с создателями оригинальной кинетической модели горения [42], соответствующая модель была пересмотрена с обновлением констант скоростей ключевых реакционных путей, что привело к существенному повышению ее предсказательных способностей при окислении множества углеводородов и их кислородсодержащих производных.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Надежность современной кинетической модели горения *Polimi* [23] была проверена экспериментально путем анализа взаимодействия *n*-пентанола и молекулярного кислорода за ударными волнами. Образование и потребление атомов кислорода измерялось с помощью атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии и сравнивалось с численным моделированием. Хотя предсказания модели в относительно низкотемпературном диапазоне 1700–2000 К были признаны удовлетворительными, эксперименты выявили и слабые предсказательные способности тестируемой модели при температурах 2000–3000 К. Интегральные анализы путей образования и чувствительности показали, что образование атомов кислорода контролируется хорошо известными реакциями ветвления цепи, а потребление — небольшими C₁-C₂ частицами, среди которых определяющую роль играет ацетилен, метильный радикал, метилен и метилидин. На основе анализа кинетических параметров ключевых реакций были предложены рекомендации по замене ряда скоростных коэффициентов

на более точные, что, несомненно, повысит предсказательные качества тестируемой модели и может быть полезным для разработки новых иерархических кинетических схем горения высших спиртов. Полученные экспериментальные данные также являются надежным источником верификации и оптимизации последующих моделей горения углеводородов и их кислородсодержащих производных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarathy S M, Oßwald P, Hansen N and Kohse-Höinghaus K 2014 *Progress in Energy and Combustion Science* **44** 40–102
2. Koh L P and Ghazoul J 2008 *Biological Conservation* **141** 2450–2460
3. Cann A F and Liao J C 2010 *Appl Microbiol Biotechnol* **85** 893–899
4. Peralta-Yahya P P and Keasling J D 2010 *Biotechnology Journal* **5** 147–162
5. Yaman H and Yesilyurt M K 2021 *Engineering Science and Technology, an International Journal* **24** 1329–1346
6. Yilmaz N and Atmanli A 2017 *Fuel* **210** 75–82
7. Vinod Babu M, Madhu Murthy K and Amba Prasad Rao G 2017 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78** 1068–1088
8. Campos-Fernandez J, Arnal J M, Gomez J, Lacalle N and Dorado M P 2013 *Fuel* **107** 866–872
9. Li L, Wang J, Wang Z and Liu H 2015 *Energy* **80** 575–581
10. Rajesh Kumar B and Saravanan S 2016 *Fuel* **170** 49–59
11. Rajesh Kumar B and Saravanan S 2015 *Fuel* **160** 217–226
12. Wei L, Cheung C and Huang Z 2014 *Energy* **70** 172–180
13. Togbé C, Halter F, Foucher F, Mounaim-Rousselle C and Dagaut P 2011 *Proceedings of the Combustion Institute* **33** 367–374
14. Tang C, Wei L, Man X, Zhang J, Huang Z and Law C K 2013 *Combustion and Flame* **160** 520–529
15. Heufer K A, Sarathy S M, Curran H J, Davis A C, Westbrook C K and Pitz W J 2012 *Energy Fuels* **26** 6678–6685
16. Welz O, Klippenstein S J, Harding L B, Taatjes C A and Zádor J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 350–354
17. Welz O et al 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3112
18. Zhao L, Ye L, Zhang F and Zhang L 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 9238–9244
19. Serinyel Z, Togbé C, Dayma G and Dagaut P 2014 *Combustion and Flame* **161** 3003–3013
20. Lucassen A, Park S, Hansen N and Sarathy S M 2015 *Proceedings of the Combustion Institute* **35** 813–820
21. Zhang X, Yang B, Yuan W, Cheng Z, Zhang L, Li Y and Qi F 2015 *Proceedings of the Combustion Institute* **35** 409–417
22. Köhler M, Kathrotia T, Oßwald P, Fischer-Tammer M L, Moshhammer K and Riedel U 2015 *Combustion and Flame* **162** 3197–3209
23. Nativel D, Pelucchi M, Frassoldati A, Comandini A, Cuoci A, Ranzi E, Chaumeix N and Faravelli T 2016 *Combustion and Flame* **166** 1–18
24. Gaydon A G and Hurle I R 1963 *The shock tube in high-temperature chemical physics* (London: Chapman and Hall) 23
25. Alekseev V A, Bystrov N S, Emelianov A V, Eremin A V,

- Yatsenko P I and Konnov A A 2022 *Combustion and Flame* **238** 111924
26. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Loukhovitski B, Sharipov A and Yatsenko P 2020 *Combustion and Flame* **218** 121–133
27. Bystrov N, Emelianov A, Eremin A and Yatsenko P 2023 *Combustion and Flame* **258** 113096
28. Capriolo G, Bystrov N, Emelianov A, Eremin A, Yatsenko P and Konnov A 2021 *Fuel* **287** 119499
29. Pamidimukkala K M, Lifshitz A, Skinner G B and Wood D R 1981 *The Journal of Chemical Physics* **75** 1116–1122
30. Jerig L, Thielen K and Roth P 1991 *AIAA Journal* **29** 1136–1139
31. Takahashi K, Yamamoto O, Inomata T and Kogoma M 2007 *Int. J. Chem. Kinet.* **39** 97–108
32. Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T and Ranzi E 2015 *Computer Physics Communications* **192** 237–264
33. Bystrov N S, Emelianov A V, Eremin A V and Yatsenko P I 2019 *PhChGD* **20** 1–15
34. Быстров Н С, Емельянов А В, Еремин А В и Яценко П И 2021 *ГуВ-2021-4* **14** 30–45
35. Harding L B, Klippenstein S J and Georgievskii Y 2005 *Proceedings of the Combustion Institute* **30** 985–993
36. Xu Z F, Raghunath P and Lin M C 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 7404–7417
37. Wang H and Sheen D A 2015 *Progress in Energy and Combustion Science* **47** 1–31
38. Smith G P, Golden D M, Frenklach M, Moriarty N W, Eiteneer B and Goldenberg M GriMech3.0 36 URL http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
39. Nori V N and Seitzman J M 2009 *Proceedings of the Combustion Institute* **32** 895–903
40. Messing I, Filseth S V, Sadowski C M and Carrington T 1981 *The Journal of Chemical Physics* **74** 3874–3881
41. Baulch D L et al 2005 *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34** 757–1397
42. Capriolo G, Brackmann C, Lubrano Lavadera M, Methling T and Konnov A 2021 *Proceedings of the Combustion Institute* **38** 805–812

Влияние гидротермальной карбонизации на теплофизические свойства опила

К. О. Крысанова и Я. Д. Пудова

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: pudova.y.d@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

Аннотация. Изучено влияние температуры гидротермальной карбонизации на энергетические свойства биоугля, полученного из древесных опилок. Было обнаружено, что повышение температуры термообработки с 190 до 230 °С приводит к снижению выхода биоугля на 17%. Степень дезоксигенирования, содержание углерода и теплотворная способность биоугля при этом в значительной степени (более чем на 20% по сравнению с исходным материалом по каждому показателю) увеличивались с повышением температуры гидротермальной карбонизации. Было обнаружено, что при низких температурах процесса (190 °С) минеральный компонент биомассы вымывается в воду, снижая показания зольности в 2 раза. Термогравиметрический анализ показал, что биоуголь обладает большим экзотермическим эффектом и почти не имеет эндотермического эффекта, по сравнению с биомассой. Это свидетельствует о более низкой влажности углей и их большей теплотворной способности. Также биоуголь более термостойкий, что свидетельствует о высоком содержании в нем лигнина. <https://doi.org/10.33849/2023206>

1. ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века ознаменовалось бурным развитием технологий переработки вторичной биомассы — различных органических отходов естественного происхождения, прежде всего отходов сельского хозяйства (соломы, рисовой и подсолнечной шелухи, багассы и т.д.), а также деревообрабатывающей промышленности (опил). Этот всплеск объясняется необходимостью утилизации постоянно возобновляемых многотонных отходов различных видов и жесткими требованиями снижения выбросов оксидов углерода. Подобное топливо, полученное из биомассы, в отличие от ископаемого, не нарушает баланс углекислого газа в атмосфере, что в будущем позволит сдерживать интенсивный рост концентрации CO₂.

Традиционными методами переработки растительного сырья являются пиролиз и газификация, использующие высокие температуры (400–500 °С и 700–900 °С, соответственно). В конце прошлого века к ним добавился такой перспективный процесс переработки биомассы как гидротермальная карбонизация (ГТК) — пиролизический метод облагораживания биомассы для получения биоугля. Особенностью этого процесса является мягкие условия осуществления, что делает этот процесс более экономически выгодным в сравнении с высокотемпературными методами.

ГТК — это современный экологичный способ облагораживания углеродсодержащего сырья, направленный на достижение растительным сырьем теплотехнических показателей, сравнимых с бурными углями [1]. Процесс протекает при температурах от 180 до 280 °С в присутствии воды и без доступа воздуха [2]. Основным преимуществом процесса гидротермальной карбонизации биомассы является возможность перерабатывать биомассу, имеющую высокую влажность, в том числе осадки сточных вод и отходы животноводства [3].

Полученные продукты гидротермальной карбонизации отличаются высокими теплотехническими показателями и гидрофобностью. Последнее положительно влияет на транспортные характеристики получаемого

топлива, что делает его пригодным для длительных перевозок и экспорта [4].

В литературе есть большое количество работ, посвященных гидротермальной карбонизации лигноцеллюлозной биомассы, в том числе отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности. Были проведены исследования различных видов биомассы, относящихся к древесным и сельскохозяйственным отходам: древесина ивы, сосны и дуба [5–7], оливковые отходы [8], отходы кукурузы [9], рисовая шелуха [10].

Смит с соавторами в своем исследовании [5] изучали влияние температуры гидротермальной карбонизации на различную лигноцеллюлозную биомассу, в том числе и на древесину дуба. Повышение температуры гидротермальной обработки с 200 до 250 °С привело к снижению выхода с 70 до 45% и росту высшей теплотворной способности с 15.4 до 31.1 МДж/кг (на 50%). В работе [6] было установлено, что свойства биоуглей, полученных из соснового опила, были значительно улучшены с энергетической точки зрения по сравнению с сырой биомассой: содержание углерода и высшая теплотворная способность сырья возросла с 48.10% и 19.12 МДж/кг до 69.05% и 26.66 МДж/кг для биоугля, полученного при 260 °С. Более того, в работе были исследованы термогравиметрические характеристики исходного сырья и биоуглей. Показано, что потеря массы для необработанных опилок была выше, чем для биоуглей, а максимум потери массы снижался с ростом температуры гидротермальной обработки. В другой работе [11] также исследовались физико-химические и термогравиметрические свойства биоуглей, получаемых из кедр. Установлено, что гидротермальная обработка сырья позволила повысить высшую теплотворную способность материала на 28% и достичь показателя в 27.7 МДж/кг. Также выдвинуто предположение, что максимум потери массы для биоугля из кедр при 370–420 °С связан с деструкцией целлюлозы и лигнина.

В работе представлены результаты исследования влияния температур процесса ГТК на сырье — опил.

Таблица 1. Характеристики опила (на сухое состояние).

Зольность (масс %)	Элементный состав (масс %)					Теплота сгорания (МДж/кг)	
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	Q_H	Q_L
0.54	48.78	5.85	0.11	0.25	44.47	19.06	17.74

Основной задачей являлось исследование теплотехнических характеристик получаемых биоуглей, а также исследование термогравиметрических характеристик полученных продуктов. Следует отметить, что, в отличие от других работ, посвященных термогравиметрическому исследованию биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией, эксперименты были проведены в среде, имитирующей воздух, с целью оценки их способности к горению. Также дополнительно была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия для измерения тепловых эффектов при горении биоуглей.

2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В таблице 1 представлены характеристики исследуемого сырья — опила.

Для проведения эксперимента опил массой 30 г смешивали с водой в пропорции 1:5 (по объему). Далее сырье загружалось в реактор в стеклянной колбе, который продувался азотом для создания инертной среды. Реактор нагревался до требуемой температуры от 190 до 230 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и выдерживался при этой температуре в течение 4 ч. После охлаждения реактора полученная суспензия разделялась на жидкую фракцию и твердый остаток на фильтровальной бумаге. Твердый остаток высушивали до постоянной массы.

Для определения влажности (*W*, масс %), зольности (*A*, масс %) и термогравиметрических характеристик был использован термоанализатор TGA/DSC 1 Mettler Toledo, позволяющий проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термогравиметрический (ДСК) анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию. Термогравиметрический анализ ТГА и ДСК проводили в атмосфере, имитирующей воздух (смесь кислорода и азота). Для изучения горения биоуглей исследования выполнялись при скорости нагрева 20 °C/мин.

Элементный анализ проводили на приборе Vario MICRO Cube, предназначенном для одновременного определения содержания элементов *C*, *H*, *N* и *S* в образцах.

Кислород (*O*, масс %) определяли из материального баланса по остаточному принципу:

$$O = 100 - (C + H + N + S + A), \quad (1)$$

где *C*, *H*, *N*, *S*, *A* — содержание углерода, водорода, азота, серы и золы в пересчете на сухое состояние, масс %.

Теплотворные способности материалов — высшая теплота сгорания (Q_H , МДж/кг) и низшая теплота сгорания (Q_L , МДж/кг) были рассчитаны из уравнения

Таблица 2. Массовый выход биоуглей.

Температура (°C)	Массовый выход (масс %)
190	70.31
210	66.31
230	57.85

Таблица 3. Элементный состав биоуглей.

Температура (°C)	Элементный анализ (масс %)					
	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	<i>A</i>
190	57.36	5.67	0.09	0.23	36.38	0.27
210	65.09	5.22	0.1	0.22	28.84	0.53
230	69.73	5.54	0.12	0.24	23.05	0.93

Менделеева также на основе элементного состава:

$$Q_H = 0.339C + 1.256H + 0.109S - 0.109O, \quad (2)$$

$$Q_L = 0.339C + 1.256H + 0.109S - 0.109O - 0.0252(9H + W). \quad (3)$$

Массовый выход (y_m , масс %) определяет процентное содержание сырья, остающегося в биоугле, и рассчитывался как отношение массы обработанного продукта (m_c , г) к массе сырой биомассы (m_b , г):

$$y_m = \frac{m_c}{m_b} 100. \quad (4)$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Массовый выход биоугля

В таблице 2 представлены массовые выходы получаемых биоуглей.

Согласно полученным данным биоуголь, полученный методом гидротермальной карбонизации отличается массовыми выходами продуктов. При температуре 230 °C выход составлял всего 57.85 масс %.

Увеличение температуры обработки сырья приводило к снижению массовых выходов. Выходы снижались с 70.31 до 57.85 масс % (на 17%) при увеличении температуры с 190 до 230 °C.

Уменьшение выходов биоуглей определяется протекающими химическими реакциями в процессах. При гидротермальной карбонизации основной реакцией, влияющей на потерю массы, является гидролиз [12]. Известно, что с возрастанием температуры увеличивается степень гидрализации продуктов. В случае опила этими продуктами являются целлюлоза и гемицеллюлозы — наряду с лигнином, основными структурными компонентами растительной биомассы, что объясняет меньший выход биоуглей.

3.2. Элементный анализ и теплотворная способность биоугля

Элементный состав биоуглей, полученных при разных температурах в процессе ГТК, представлены в таблице 3.

Таблица 4. Теплотворные способности биоуглей.

Температура (°C)	Теплотворная способность (МДж/кг)	
	Q_H	Q_L
190	22.62	21.34
210	25.50	24.32
230	28.11	26.78

Гидротермическая обработка опила при относительно низкой температуре (190 °C) увеличила концентрацию углерода в биоугле до 57.36 масс.%, по сравнению с исходным материалом, а повышение температуры обработки до 230 °C позволило увеличить ее до 69.73 масс.%, в то же время наблюдалось снижение содержания кислорода в образце почти на 49%, в сравнении с исходным опилом.

В случае гидротермальной карбонизации наблюдается снижение минеральной части при обработке сырья при низких температурах. Это обуславливается выщелачиванием минеральных компонентов в воду в процессе обработки, которое происходит за счет деградации гемицеллюлоз, структурного элемента биомассы, обладающего в своем составе наибольшим количеством минеральных компонентов. Данный механизм описан в литературе [13]. Наименьшее количество минеральных веществ наблюдается в образце, полученном при 190 °C — 0.27 масс %, что в 2 раза меньше, чем у исходного сырья (0.54 масс %).

На основании данных, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что все исследованные образцы были карбонизированы и дезоксигенированы. Это оказывает положительное влияние на их теплотехнические характеристики, в частности, на значения теплотворных способностей, что показано в таблице 4.

С возрастанием температуры обработки сырья увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание кислорода, что положительно влияет на теплотворные способности биоуглей. Самые высокие значения получены для образца, полученного при температуре процесса 230 °C: $Q_H = 28.11$ МДж/кг, $Q_L = 24.32$ МДж/кг. При увеличении температуры гидротермальной карбонизации с 190 до 230 °C, теплотворные способности возрастали следующим образом: на 24% Q_H и на 27% Q_L .

3.3. Термогравиметрический анализ

На рисунке 1 показаны диаграммы термогравиметрического анализа исходных опилок. На рисунке 2 показаны диаграммы термогравиметрического анализа полученных биоуглей. Первая кривая (TGA) на рисунке показывает потерю массы при программируемом нагреве. Кривые показывают, что биоуголь полностью выгорает при более высокой температуре, чем опилки, что указывает на большую термическую стабильность биоугля. Это может быть связано с тем, что полученный биоуголь имеет более высокое содержание лигнина и ароматических соединений, чем исходная биомасса.

Вторая кривая описывает изменение теплового потока во время нагрева и указывает на экзотермичность (если она выше 0) или эндотермичность процессов

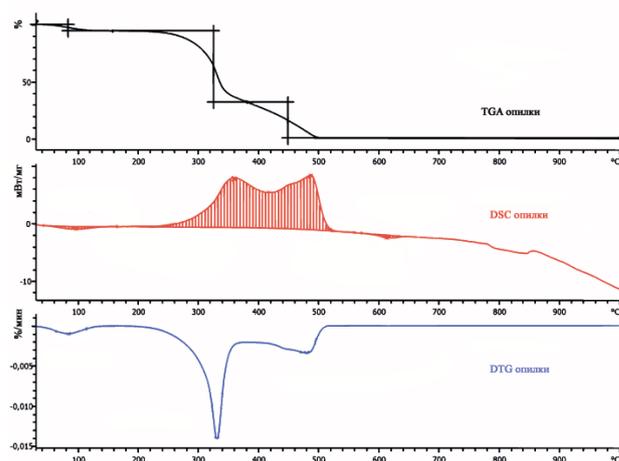


Рисунок 1. Термогравиметрические характеристики древесных опилок.

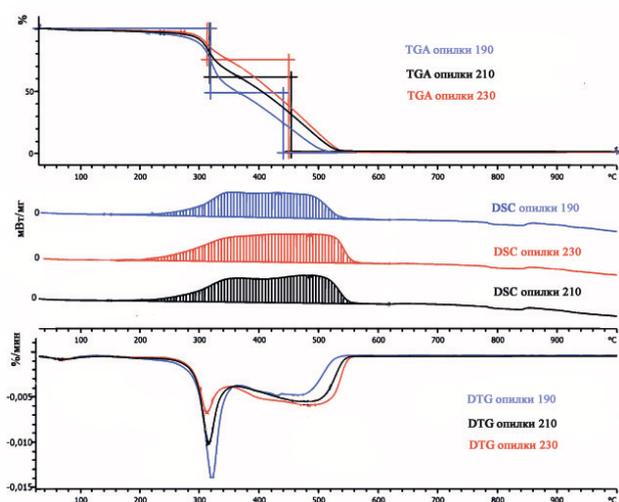


Рисунок 2. Термогравиметрические характеристики биоуглей.

(если она ниже 0). Можно видеть, что эндотермический эффект характеризует первую стадию нагрева опилок. Эндотермический эффект биоугля почти незаметен на кривой на рисунке 2. Возможно, это связано с удалением воды из материала. На следующем этапе наблюдалось экзотермическое разложение материалов, сопровождавшееся заметным выделением тепла. В случае исходной биомассы этот эффект может быть обусловлен экзотермическим разложением полисахаридов или других термолабильных компонентов опилок, а также гуминовых кислот [14].

В таблице 5 приведены данные по сравнительному анализу разложения исходных опилок и биоугля. Согласно полученным данным, биоуголь начинает терять воду при температуре, на 10–15 °C более низкой по сравнению с исходной биомассой. Возможно, это связано с менее гидрофильной природой биоугля. Это также подтверждается заметно более низким значением эндотермического эффекта, наблюдаемого для биоугля, который почти не виден на кривых опила. Экзотермический эффект зависит от температуры обработки биомассы. Биоугли, полученные при более низкой температуре гидротермальной карбонизации (190 °C), разлагались с меньшим

Таблица 5. Сравнительный анализ разложения древесных опилок и биоугля.

Температура, °С	Исх. опилки	Гидротермальная карбонизация		
		190	210	230
Начало разложения	82.53	69.95	70.26	67.46
Начало тепловых эффектов	229.67	178.10	171.7	168.7
Конец тепловых эффектов	530.78	542.36	559.86	561.45

выделением тепла, по сравнению с биоуглями, полученными при более высокой температуре. Однако, даже при низких температурах тепловой поток был выше, чем у исходной биомассы. Следует также отметить, что температурный диапазон теплового потока увеличивался с повышением температуры производства биоугля. Третья кривая на рисунке 1 и рисунке 2 показывает разностный термогравиметрический коэффициент измерения Dm (потери веса или увеличения веса) при нагревании, интерпретацию изменения веса Dm по температуре T или времени ($-dm/dt$). Высота пика дифференциального термогравиметрического анализа (DTG) при любой температуре показывает скорость потери массы (dm/dT в единицах мг/мин). Следует также отметить, что при повышении температуры производства биоугля пиковая температура снижается. Это говорит о том, что разложение биоуглей происходит легче, что связано со значительными изменениями в структуре материала.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение биоуглей из отходов растительного происхождения — перспективное направление в альтернативной энергетике в настоящее время. Процесс гидротермальной карбонизации — это перспективный способ

переработки растительной биомассы в высококачественное энергетическое сырье, пригодное для топливных целей. Температура процесса значительно влияет на теплотворные характеристики, элементный состав и выход получаемых биоуглей. Значительно меняется элементный состав сырья, поскольку в полученных образцах наблюдается карбонизация и дезоксигинация полученных продуктов. Также имеет место снижение зольности биоуглей при низких температурах обработки, что объясняется выщелачиванием минеральных компонентов сырья в воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhai Y 2018 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **90** 223–247
2. Šliz M and Wilk M 2020 *Renewable Energy* **156** 942–950
3. Zhai Y, Peng C, Xu B, Wang T, Li C, Zeng G and Zhu Y 2017 *Energy* **127** 167–174
4. Krysanova K, Krylova A, Pudova Ya and Kulikova M 2021 *Solid Fuel Chem.* **55**(5) 306–311
5. Smith A M, Singh S and Ross A B 2016 *Fuel* **169** 135–145
6. Li J, Zhao P, Li T, Lei M, Yan W and Ge S 2020 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **146** 104771
7. Sermyagina E, Saari J and Vakkilainen E 2015 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **113** 551–556
8. Volpe M and Fiori L 2017 *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **124** 63–72
9. Wu S, Wang Q, Cui D, Sun H, Yin H, Xu F and Wang Z 2023 *J. Energy Inst.* **108** 101209
10. Lynam J G, Reza M T, Yan W, Vásquez V R and Coronella C J 2015 *Biomass Convers. Biorefin.* **5** 173–181
11. Li H, Wang S, Yuan X, Xi Y, Huang Z, Tan M and Li C 2018 *Bioresour. Technol.* **249** 574–581
12. Ischia G and Fiori L 2020 *Waste Biomass Valorization* **6** 1–28
13. Adolfsson K, Yadav N and Hakkarainen M 2020 *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **23** 18–24
14. Klavins M, Ansonē L, Tjutrins J, Silamikele O and Purmalis O 2010 *Mires and peat Differential thermal analysis of peat and peat humic acids in relations to their origin* ed Klavins M (Riga: University of Latvia Press)

Оценка оптических свойств радиопрозрачных теплозащитных материалов волокнистой структуры

Е. П. Пахомов и В. П. Петровский

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

E-mail: b1p2a3@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 июля 2023 г.

Аннотация. Анализируются условия работы антенно-фидерного оборудования современных высокоскоростных летательных аппаратов. Отмечается существенная роль излучения в тепловом балансе поверхности радиопрозрачных элементов конструкций, выполняемых из материалов на основе кремнеземистых волокон. Работа посвящена экспериментальному исследованию оптических характеристик таких материалов, а именно, спектральной зависимости нормальных отражательной и пропускательной способности пластин из кремнеземистого материала волокнистого строения и их зависимости от толщины пластин. Отмечается, что так как толщина радиопрозрачных вставок много меньше их размеров, то можно ограничиться одномерным рассмотрением переноса энергии излучения с данной длиной волны через бесконечно большую пластину, т.е. не рассматривать собственно механизмы рассеивания света и ограничиться определением только нормальных спектральных величин отражения и пропускания, что существенно упрощает задачу. В качестве первого приближения принято, что для материала из кремнеземистых волокон характер зависимости коэффициента отражения (зависящего от состояния только поверхностного слоя) и коэффициента пропускания от длины волны света определяется в первую очередь видом и строением материала и слабо зависит от температуры. При таком подходе для оценок поведения материала при высоких температурах достаточно получения спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания при нормальных условиях (без выполнения высокотемпературных исследований), что и было сделано с использованием доступных стандартных измерительных средств. <https://doi.org/10.33849/2023207>

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные высокоскоростные летательные аппараты (ЛА) оснащены разнообразным антенно-фидерным оборудованием для обеспечения надежной радиосвязи с наземными и спутниковыми станциями. Большие скорости создают высокий уровень тепловых нагрузок и тепловых ударов на радиопрозрачных элементах конструкции ЛА, что вызывает необходимость создания материалов способных сохранять радиопрозрачность при нагреве до 2000–2500 К при сохранении достаточного уровня теплозащиты [1].

Радиопрозрачные теплозащитные материалы (РТЗМ) должны обладать высокими и стабильными в широком интервале рабочих температур диэлектрическими характеристиками в сочетании с высокой термохимической стойкостью к воздействию высокотемпературных тепловых потоков.

Подобным набором свойств обладает кремнезём (SiO_2) в виде волокон диаметром 1–10 мкм [2]. Из таких волокон можно изготавливать либо материал типа ваты, либо изготавливать жгуты диаметром 0.5–1.5 мм с последующим изготовлением из них композиционных материалов класса (SiO_2 – SiO_2) с 2D или 3D плетением и пропиткой пространства между волокнами аэрозолем кремнезёма.

2. ТЕПЛОВЫЙ РЕЖИМ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

В установлении теплового режима радиопрозрачной теплозащиты при температурах поверхности выше 2000 К практически определяющую роль играет излучение, что следует из анализа теплового баланса такой защиты для любого момента времени ее работы.

Плотность конвективного теплового потока в стенку равна для каждого момента времени $q(\text{конв}) = \alpha(H)[H(\text{потока}) - H(\text{стенки})] \sim 1\text{--}5 \text{ МВт/м}^2$ и задается величиной энтальпийного коэффициента теплообмена и разностью энтальпий набегающего потока и горячей стенки.

Плотность собственно кондуктивного теплового потока в стенку $q(\text{конд})$, необходимого для нестационарного разогрева стенки до реализуемой в каждый момент времени температуры поверхности (обычно около $0.5\text{--}1.5 \text{ МВт/м}^2$), определяется теплоемкостью, плотностью, теплопроводностью и толщиной материала (или материалов при многослойном исполнении) стенки.

Третий компонент теплового баланса — излучение горячей стенки во внешнюю среду — $\varepsilon\sigma T^4$, где ε — эффективная степень черноты материала поверхности стенки (интегральная излучательная способность в полусферу). Для 2000–2500 К $\sigma T^4 = 0.9\text{--}2.2 \text{ МВт/м}^2$, т.е. все три члена теплового баланса соизмеримы по величине.

Пересечение кривых $q(\text{конв}) = f(T)$ и $q(\text{ст}) = [q(\text{конд}) + \varepsilon\sigma T^4] = f(T)$ дает значение реализуемой в рассматриваемый момент времени температуры поверхности материала теплозащиты.

Видно, что величина этой температуры определяется в первую очередь величиной интегральной излучательной способности материала поверхности стенки ε . Однако, оптические свойства материалов волокнистого строения, к тому частично прозрачных, практически не известны. Поэтому возникла необходимость их оценки.

3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОЛОКНИСТОГО СТРОЕНИЯ

Для рассматриваемой задачи теплозащиты достаточно одномерного рассмотрения (толщина покрытия много меньше ее размеров). Это означает, что можно ограничиться одномерным рассмотрением переноса энергии излучения с данной длиной волны через бесконечно большую пластину, т.е. не рассматривать собственно механизмы рассеивания света и ограничиться определением только нормальных спектральных величин отражения — $\varepsilon(\text{отраж})_\lambda$ и пропускания — $\varepsilon(\text{проп})_\lambda$, что существенно упрощает задачу. В этом случае $\varepsilon(\text{изл})_\lambda = \varepsilon(\text{погл})_\lambda = 1 - \varepsilon(\text{отраж})_\lambda - \varepsilon(\text{проп})_\lambda$.

В качестве первого приближения можно принять, что для материала из кремнеземистых волокон характер зависимости коэффициента отражения (зависящего от состояния только поверхностного слоя) и коэффициента пропускания от длины волны света определяется в первую очередь видом и строением материала и, вероятно, слабо зависят от температуры (с ростом температуры несколько растет поглощение, что подтверждают данные [2], где до 1500 К получено небольшое (до 10%) увеличение поглощения только на некоторых участках спектра).

Тогда для теплового излучения интегральные характеристики материала можно определить как $\varepsilon = \int \varepsilon I(\lambda) d\lambda / \Delta\lambda \sigma T^4$, где $I(\lambda) = (2\pi hc / \lambda^5) / [\exp(hc/kT\lambda) - 1]$ — излучение черного тела.

При таком подходе для оценок поведения материала при высоких температурах достаточно получения спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания при нормальных условиях (без выполнения высокотемпературных исследований), что и было сделано с использованием доступных стандартных измерительных средств.

Соответственно, для одномерного приближения принципиально упрощается и задача аналитического исследования переноса лучистой энергии через частично прозрачную стенку. Для этого достаточно дополнительно получить экспериментальные данные о зависимости $\varepsilon(\text{отраж})_\lambda$ и $\varepsilon(\text{проп})_\lambda$ от толщины слоя материала опять же при нормальных условиях.

3.1. Нормальная отражательная способность

На рисунке 1 приведены полученные результаты для спектральной зависимости нормального коэффициента отражения в полусферу кремнеземистого материала волокнистого (средний диаметр волокон около 6–7 мкм) строения толщиной 5 мм с двухмерным плетением жгутов (диаметр 0.5–1.5 мм) в диапазоне длин волн от 0.4 до 6.6 мкм.

Для оценки отражения в области $\lambda > 6.6$ мкм, где находится максимум теплового излучения при $T < 500$ К, были использованы измерения на Фурье-спектрометре ФТ-801 с приставкой ПРИЗ отражения под углом 45° (рисунок 1), увеличенные в 20 раз для обеспечения согласования с измерениями отражения в полусферу в области $\lambda = 0.4$ –6.6 мкм.

На рисунке приведена принятая для расчетов интегральной отражательной способности аппроксимация спектральной нормальной отражательной способности

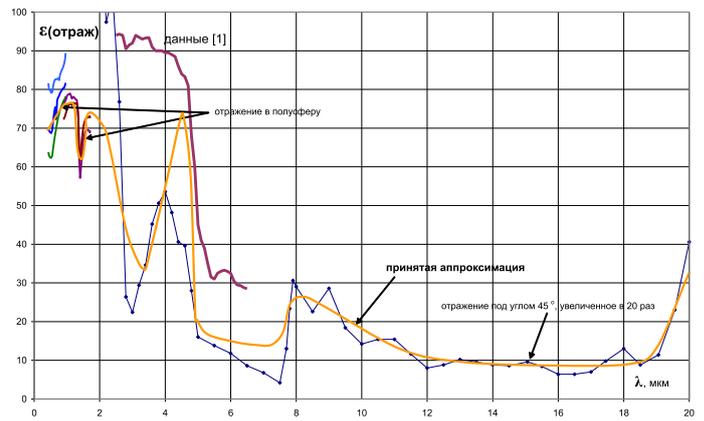


Рисунок 1. Зависимость от длины волны коэффициента отражения в полусферу кремнеземистого материала волокнистого строения с двухмерным плетением жгутов волокон. Толщина слоя материала 5 мм.

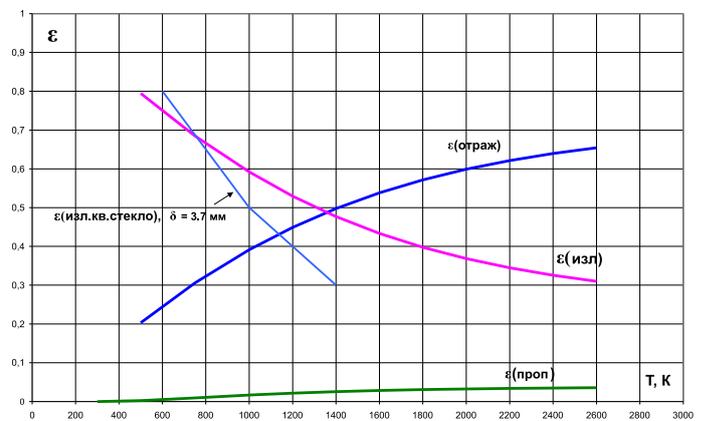


Рисунок 2. Зависимость интегральной отражательной, пропускательной и излучательной способности пластин кремнеземистых материалов волокнистого строения толщиной 5 мм от температуры.

пластин толщиной 5 мм. Сравнение полученных результатов с данными [1] для кремнеземистого материала волокнистого строения ТЗМК-10, созданного для летательного аппарата “Буран”, показало их качественное согласие (рисунок 1). Материал ТЗМК-10 имел меньший диаметр волокон (2–3 мкм) и строение типа слабоспеченной ваты.

Видно, что в области до 2.5 мкм величина отражения исследуемой волокнистой структуры составляет 70 и более процентов, в то время как такой же материал в виде кварцевого стекла отражает только 4–6%.

На рисунке 2 приведена соответствующая полученной спектральной зависимости зависимость интегральной отражательной способности рассматриваемого материала от температуры (в рамках принятых допущений).

Видно, что по мере роста температуры, ведущего к смещению максимума теплового излучения в область меньших длин волн, где велико спектральное отражение, величина интегрального отражения теплового излучения волокнистым материалом существенно растет, а величина интегральной излучательной способности, соответственно, падает.

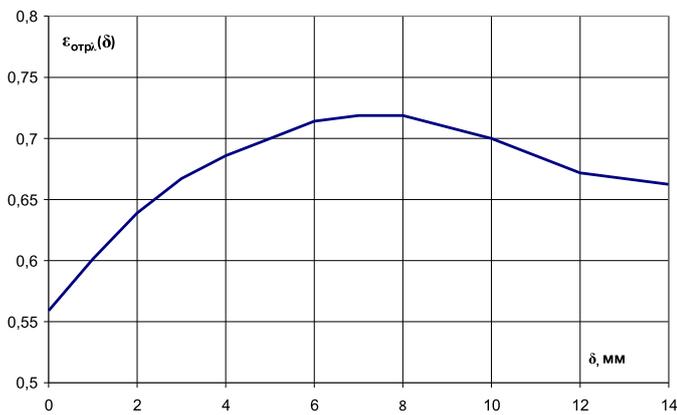


Рисунок 3. Результаты измерения относительной величины спектральной отражательной способности пластин из материала волокнистого строения разной толщины на $\lambda = 0.53$ мкм.

В частности из полученных данных следует, что спектральная степень черноты на пирометрической длине волны ($\lambda = 0.65$ мкм) оказывается меньше 0.25, что соответствует существенному занижению измеряемой яркостной температуры от ее истинного значения (при $T_{\text{ярк}} = 2000$ К $T_{\text{ист}} > 2287$ К).

Так как в материалах волокнистого строения, к тому же частично прозрачных, нет сплошной поверхности, то отражение в них происходит в слое определенной толщины. Поэтому были выполнены измерения зависимости относительной величины отражательной способности от толщины пластин. Использовался кремневый фотодиод ФД-42К с линейной зависимостью тока от освещенности (до 1100 лк или 0.51 мА выходного сигнала). Диаметр приемного элемента ФД-42К — 10 мм. Фотодиод располагался под углом около $30\text{--}40^\circ$ к направлению луча на расстоянии около 4 см от образца, который освещался зеленым лучом ($\lambda = 0.53$ мкм) диаметром около 0.6 см (для хотя бы частичного усреднения структуры материала). Полученные результаты приведены на рисунке 3.

Видно, что действительно в отражении участвуют слои материалов вплоть до толщины около 7–15 мм. Уменьшение отражения при увеличении толщины более 7–8 мм обусловлено уменьшением вклада отражения от задней поверхности.

3.2. Нормальная пропускательная способность

Первые оценки спектральной зависимости нормальной пропускательной способности материалов волокнистого строения были выполнены с измерением энергии излучения, прошедшего в направлении падающего луча, без учета рассеянного излучения.

Грубая оценка дает, что эта величина может быть в сотни раз меньше искомой интегральной пропускательной способности в полусферу на задней поверхности образца. Эти измерения были нужны для определения вида спектральной зависимости этого параметра.

Оказалось, что эта величина имеет максимум в области $\lambda = 1\text{--}2$ мкм с величиной пропускания около 0.01–0.015%. В области длин волн от 0.4 до 0.8 мкм это

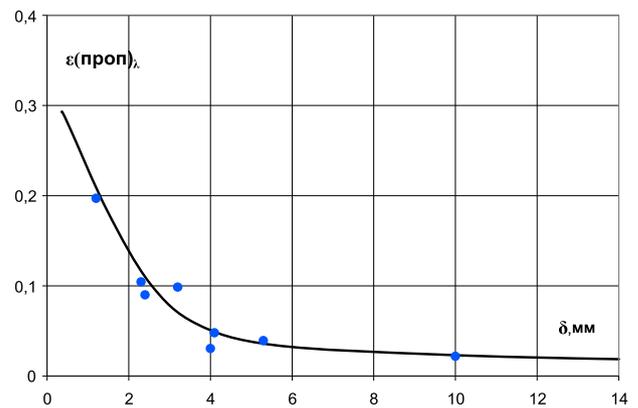


Рисунок 4. Результаты измерения спектрального пропускания пластин материала волокнистого строения разной толщины на $\lambda = 0.53$ мкм.

величина меньше 0.004%, а в остальной части спектра (от 1.5 до 20 мкм) меньше 0.001%.

При освещении поверхности пластины толщиной 5 мм из материала волокнистого строения узким ($d = 1\text{--}2$ мм) зеленым лучом ($\lambda = 0.53$ мкм) измерение зависимости сигнала фотодиода от его расстояния от задней поверхности пластины (толщиной 5 мм) дало для прижатого датчика (расстояние от чувствительного элемента до поверхности образца около 1 мм) — 0.027 мА, для расстояния от датчика до поверхности образца 1 мм — 0.023 мА, для 5 мм — 0.014 мА, для 20 мм — 0.009 мА и для 100 мм — 0.001 мА. Экстраполяция на $x = 0$ (на сбор рассеянного излучения в полусферу) дает величину около 0.031 мА при величине сигнала без образца 0.85 мА. Таким образом, величина спектрального коэффициента пропускания пластины из материала волокнистого строения толщиной 5 мм на длине волны 0.53 мкм составляет около 4%. По-видимому, эта величина определяется в первую очередь типом материала (кремнеземом) и строением образца (диаметром волокон, плетением и пропиткой) и вряд ли существенно зависит от температуры.

Результаты измерений зависимости величины нормальной пропускательной способности от толщины слоя материала на $\lambda = 0.53$ мкм приведены на рисунке 4.

Отметим наличие существенной нестабильности локальной (по площади поверхности образца) величины пропускания, обусловленной волокнистым строением материала (свет, попавший внутрь волокон-световодов, легко распространяется вдоль них) и соизмеримостью диаметра жгутов и толщины материала.

С учетом данных [1] для ТЗМК-10 принята следующая спектральная зависимость пропускательной способности пластин материала волокнистого строения толщиной 5 мм: до $\lambda = 2.5$ мкм $\varepsilon(\text{проп})_\lambda = 4\%$, далее линейное падение до нуля к $\lambda = 5$ мкм, что позволило рассчитать температурную зависимость величины интегральной пропускательной способности $\varepsilon(\text{проп})$, приведенную на рисунке 2.

Следует отметить, что сравнительно небольшая величина пропускания горячих слоев теплозащиты тем не менее оказывает весьма существенное влияние на фор-

мирование температурного режима следующего за ним слоя низкотемпературного конструкционного материала, так как небольшая величина плотности прошедшего лучистого теплового потока оказывается здесь соизмеримой с величиной плотности кондуктивного теплового потока.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты оценки оптических свойств кремнеземистых волокнистого строения материалов позволили выполнить оценки реального теплового режима работы материалов теплозащиты радиопрозрач-

ных участков поверхности высокоскоростных летательных аппаратов и открывают возможность численного исследования переноса энергии излучения в таких условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров В А 2012 *Модель Диффузии Излучения для Радиационно-Конвективного Теплопереноса в Высокотемпературных Полупрозрачных Рассеивающих Теплоизоляционных Материалах* : Монография (Москва: МГТУ МИРЭА)
2. Petrovskiy V P, Pakhomov E P, Politiko A A, Semenenko V N, Chistyayev V A, Balakirev B A, Pervov A Yu, Kamalov A D and Sotskova L P 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012032

Генерация второй гармоники инфракрасного лазера для контроля частоты измерителем длины волны оптического диапазона

Б. Б. Зеленер^{1,2}, К. П. Галстян^{1,3}, Н. В. Морозов^{1,2}, Е. В. Вильшанская¹,
С. Я. Саакян¹ и В. А. Саутенков¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет), Каширское шоссе, 31, Москва 115409, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-кт, 53, Москва 119333, Россия

E-mail: bobozel@mail.ru

Статья поступила в редакцию 8 ноября 2023 г.

Аннотация. В работе представлен метод расширения диапазона измерителя длин волн путем удвоения частоты инфракрасного (ИК) лазера с использованием нелинейного кристалла для генерации второй гармоники. Метод основан на использовании периодически поляризованного кристалла ниобата лития, легированного оксидом магния (MgO:PPLN), для генерации второй гармоники излучения ИК-лазера, что позволяет расширить возможности прибора для измерения длин волн оптического диапазона для контроля частоты ИК-лазеров. Предложенное решение упрощает экспериментальную установку, расширяет возможности измерителя длин волн и позволяет обойтись без дополнительного измерительного оборудования для ИК-диапазона. Этот метод может быть успешно интегрирован в уже существующие экспериментальные установки при сравнительно малых дополнительных затратах. <https://doi.org/10.33849/2023208>

1. ВВЕДЕНИЕ

Контроль частоты перестраиваемых лазеров необходим во многих задачах лазерной спектроскопии. Интерферометр Фабри–Перо является самым распространенным прибором для анализа частотного спектра излучения и измерения относительной частоты перестройки лазерного излучения. Ультростабильные интерферометры широко применяются в метрологии и стандартах частоты для создания стабильных лазерных систем [1]. Для стабилизации и измерения абсолютного значения частоты лазерного излучения применяют реперные газовые ячейки, атомные пучки, высокотемпературные ячейки [2] и газоразрядные лампы [3]. Однако, для многих задач найти подходящий частотный репер достаточно затруднительно. Например, для измерения энергии ридберговских переходов [4] или для измерения и стабилизации частоты лазеров в экспериментах по лазерному охлаждению щелочноземельных металлов [5].

Для лазерного охлаждения нейтральных атомов и ионов щелочноземельных [5] и редкоземельных элементов [6, 7] зачастую используются несколько источников лазерного излучения видимого и ИК-диапазонов. Современные измерители длины волны на основе интерферометров Физо [8] позволяют измерять длину волны источников лазерного излучения с абсолютной точностью менее 2 МГц, достаточной для большинства задач лазерного охлаждения. Такие измерители длины волны используют для стабилизации сразу всех источников лазерного излучения или для контроля частоты лазеров в реальном времени [8–10].

В наших экспериментах [4, 11, 12], для исследования ультрахолодной плазмы кальция используется 8 различных источников лазерного излучения: для лазерного охлаждения и захвата атомов в магнитооптическую ловушку (МОЛ) необходимо два лазера с длинами волн 423 и 671 нм; для исследования плазмы методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) ионов

необходимо как минимум два источника лазерного излучения с длинами волн 397 и 866 нм; для фотоионизации или создания ридберговских атомов используются лазеры с длиной волны 390 и 797 нм [13]. Для дальнейшего охлаждения нейтрального кальция, получаемого в обычной МОЛ, необходимо использовать два дополнительных источника лазерного излучения с длинами волн 1978 и 430 нм, для захвата нейтральных атомов кальция в метастабильном состоянии в МОЛ, сформированную инфракрасным лазером (ИК-МОЛ).

Первая ИК-МОЛ для метастабильных атомов кальция была получена в работе [14]. В дальнейшем была продемонстрирована возможность субдоплеровского лазерного охлаждения в градиенте поляризаций метастабильных атомов кальция на длине волны 1978 нм [15]. Для стабилизации частоты ИК-лазера использовались резонансы поглощения в газоразрядной ячейке [3]. Естественная ширина охлаждающего оптического перехода $4s4p\ ^3P_2-4s3d\ ^3D_3$ составляет $\Gamma/2\pi = 57$ кГц [15], что соответствует доплеровскому пределу охлаждения, всего $T_D = \hbar\Gamma/(2k_B) = 1.4$ мК.

В большинстве экспериментов с щелочноземельными и редкоземельными атомами используются лазеры от оптического до ближнего ИК-диапазона (от 350 нм до 1.3 мкм). Современные измерители длины волны покрывают весь этот диапазон. Однако для измерения длины волны более 1.3 мкм необходимы специальные измерители длины волны с линейными ПЗС-матрицами, способными детектировать инфракрасное излучение. В настоящей работе предложено использовать периодически поляризованный кристалл ниобата лития, легированный оксидом магния (MgO:PPLN) для генерации второй гармоники излучения ИК-лазера. Это позволяет расширить диапазон измеряемых длин волн стандартного измерителя длины волны оптического диапазона для контроля частоты ИК-лазеров. Предложенное решение сильно упрощает экспериментальную установку,

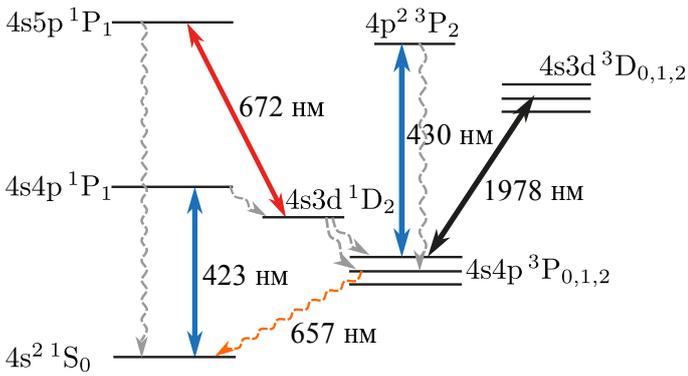


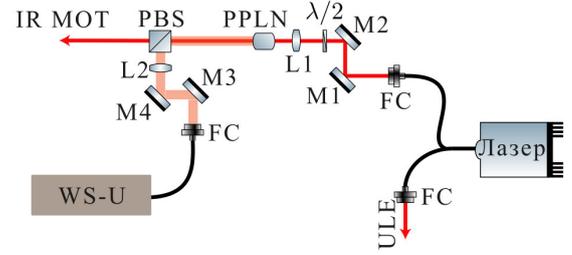
Рисунок 1. Энергетические уровни атома кальция, используемые при лазерном охлаждении в обычной и ИК-МОЛ. Волнистыми стрелками обозначены спонтанные переходы с соответствующих уровней.

расширяет возможности стандартного измерителя длины волны и избавляет от необходимости приобретать отдельный измеритель для ИК-диапазона. Данное решение может быть интегрировано в уже существующие экспериментальные установки без значительных материальных затрат.

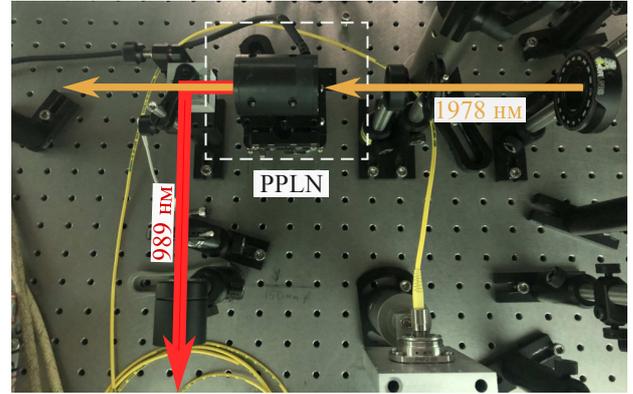
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Лазерное охлаждение и захват в МОЛ атомов кальция осуществляется на переходе $4s^2 1S_0 - 4s4p 1P_1$ при помощи лазера с длиной волны 423 нм, частота которого стабилизируется по горячей газовой ячейке с холодными окнами [2]. Для предотвращения оптической накачки атомов на долгоживущие метастабильные уровни $4s4p 3P_{0,1,2}$ используется лазер с длиной волны 672 нм, стабилизированный на частоте перехода $4s3d 1D_2 - 4s5p 1P_1$ при помощи калиброванного измерителя длины волны Angstrom WS-U, снабженного оптическим переключателем, для одновременного измерения частоты до десяти источников лазерного излучения с абсолютной точностью порядка 2 МГц. Схема уровней энергии атома кальция, используемых для лазерного охлаждения, представлена на рисунке 1. В обычной МОЛ для атомов кальция температура газа составляет порядка 2–4 мК и ограничена естественной шириной охлаждающего перехода $\Gamma/2\pi = 34$ МГц.

Для создания ИК-МОЛ из метастабильных атомов кальция используется лазер с длиной волны 1978 нм работающий на частоте перехода $4s4p 3P_2 - 4s3d 3D_3$ (см. рисунок 1). В качестве охлаждающего лазера нами используется волоконный лазер NP-Photonics (модель FLS-40-3-1978-1-1) с выходной мощностью 50 мВт и ширина линии менее 50 кГц, сравнимой с шириной охлаждающего перехода. Диапазон перестройки волоконного лазера путем изменения температуры составляет до 30 ГГц, плавная непрерывная перестройка осуществляется пьезокерамикой в диапазоне до ± 150 МГц. Для детектирования атомов, захваченных в ИК-МОЛ, используется дополнительный источник лазерного излучения с длиной волны 430 нм, настроенный на частоту перехода $4s4p 3P_2 - 4p^2 3P_2$, который осуществляет оптическую накачку атомов в ИК-МОЛ из состояния $4s4p 3P_2$ в состояние $4s4p 3P_1$. Для обнаружения атомов регистрируются



(a)



(b)

Рисунок 2. Принципиальная схема установки и фотография оптической схемы. (a) Выходное излучение волоконного лазера коллимируется при помощи волоконных коллиматоров (FC); часть излучения направляется в ультрастабильный интерферометр из стекла ULE, а другая часть, при помощи зеркал (M1 и M2), фокусируется линзой с фокусным расстоянием 75 мм (L1) в нелинейный кристалл (PPLN); вторая гармоника излучения отделяется от излучения накачки на поляризационном кубике (PBS), играющем роль дихроичного зеркала; полуволновая поляризационная пластинка $\lambda/2$ используется для согласования поляризации входного излучения лазера с осью кристалла; вторая гармоника излучения коллимируется линзой L2 и согласовывается с волоконным входом измерителя длины волны двумя зеркалами (M1 и M2) и волоконным коллиматором FC. (b) Фотография экспериментальной установки. Стрелками показан оптический путь лазера накачки с длиной волны 1978 нм и второй гармоники излучения с длиной волны 989 нм.

фотоны с длиной волны 657 нм, испускаемые атомами при спонтанном распаде из состояния $4s4p 3P_1$ в основное состояние $4s^2 1S_0$ (оранжевая волнистая стрелка на рисунке 1).

На рисунке 2 представлена принципиальная схема и фотография системы удвоения частоты. Частота волоконного ИК-лазера стабилизируется по ультрастабильному интерферометру из стекла ULE. Большая часть излучения лазера фокусируется посредством линзы с фокусным расстоянием 75 мм на торец нелинейного кристалла (производитель Covention, модель MSHG2100-0.5-40). Излучение ИК-лазера фокусируется в перетяжку с радиусом на уровне e^{-2} , равным $w_0 = \lambda f / (\pi w) = 43$ мкм, где $f = 75$ мм, $\lambda = 1978$ нм и радиус падающего на линзу пучка $w = 1.1$ мм. При этом релеевская длина составляет $z_R = \pi w_0^2 / \lambda = 2.9$ мм.

Для удвоения частоты используется периодически поляризованный кристалл ниобата лития, легированный оксидом магния (MgO:PPLN). Кристалл предна-

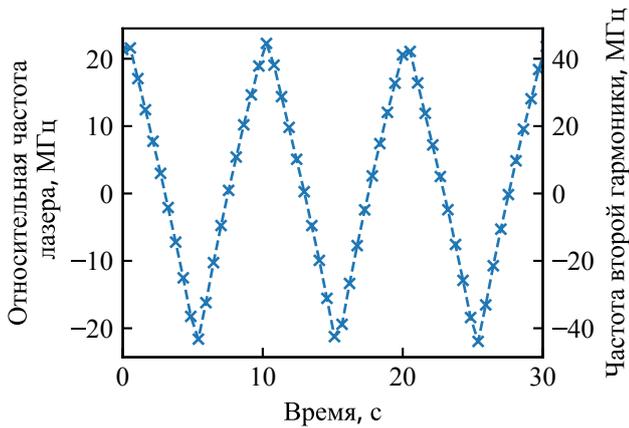


Рисунок 3. Измерение частоты ИК-лазера в режиме сканирования внешним сигналом при помощи калиброванного измерителя длины волны Angstrom WS-U. Ноль по оси ординат слева (справа) соответствует частоте 151543.805 ГГц или 1978.256 нм (303087.61 ГГц или 989.128 нм).

значен для генерации второй гармоники излучения накачки в диапазоне длин волн 1925–2250 нм (после удвоения 963–1125 нм). На кристалле находятся 9 периодически поляризованных структур (дорожек) с периодами 28.40, 29.00, 29.60, 30.20, 30.80, 31.40, 32.00, 32.60 и 33.20 мкм. Апертура каждой дорожки составляет 0.5×0.5 мм², рабочий диапазон температур составляет 30–200 °С. Кристалл состоит из нескольких дорожек с различными периодами, что позволяет при одной температуре кристалла получить вторую гармонику для нескольких различных длин волн излучения накачки. Оптимальная периодически поляризованная структура (дорожка) и температура кристалла выбираются в зависимости от длины волны лазера накачки. Длина всего PPLN-кристалла $d = 40$ мм, толщина 5 мм, ширина 10 мм. Кристалл помещен в печь (Covesion PV40), температура которой регулируется прецизионным термостатом (Covesion OC2) с точностью ± 0.01 °С. Удвоенное излучение с длиной волны 987 нм и излучение накачки с длиной волны 1978 нм разделяются на выходе кристалла-удвоителя при помощи поляризационного делительного кубика, играющего роль дихроичного зеркала.

Вторая гармоника излучения накачки заводится в одномодовое оптическое волокно и передается в многоканальный переключатель измерителя длины волны Angstrom WS-U. Большая часть излучения лазера накачки проходит через PPLN-кристалл и формирует пучки ИК-МОЛ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 3 представлено измерение частоты при плавной перестройке длины волны лазера внешним напряжением, подаваемым на пьезокерамику. Ноль по оси ординат соответствует частоте 151543.805 ГГц или 1978.256 нм. Экспериментально была выбрана периодически поляризованная структура (дорожка) на кристалле и подобрана оптимальная температура кристалла ≈ 81 °С. Мощность после удвоения частоты составила 2.5 мкВт, при мощности накачки 25 мВт. Современные измерители длины волны используют для регистрации интерференционной картины ПЗС-линейки, имеющие большую чувствительность [8]. Для измерения длины волны необходима очень малая мощность лазерного излучения. Предложенная в работе оптическая схема позволяет использовать излучение накачки (1978 нм), прошедшее через PPLN-кристалл, в дальнейших экспериментах для создания ИК-МОЛ. Это решение сильно упрощает юстировку и проектирование удвоителя частоты на основе PPLN-кристалла, в отличие от систем удвоения частоты с резонаторами Фабри–Перо или кольцевыми резонаторами. В случае необходимости, большую эффективность удвоения частоты можно достигнуть лучшим пространственным согласованием излучения накачки с PPLN-кристаллом и подбором оптимальной дорожки на кристалле (и соответствующей ей оптимальной температуры кристалла). Общая эффективность удвоения частоты зависит от отношения длины кристалла к конфокальному параметру $2z_R$. Согласно [16] оптимальным является значение отношения $d/(2z_R) = 2.84$. Теоретически, наибольшей эффективности удвоения можно достигнуть фокусировкой пучка накачки линзой с фокусным расстоянием $f = 116$ мм, тогда ширина пучка на уровне e^{-2} составит $w_0 = 66$ мкм. Как было показано в работе [17] эффективность удвоения частоты может достигать более 50%. В нашем случае, существенное увеличение эффективности удвоения приведет к уменьшению мощности излучения, формирующего ИК-МОЛ, и является нежелательным.

Для получения ИК-МОЛ отдельной проблемой является настройка лазера на частоту охлаждающего перехода $4s4p\ ^3P_2-4s3d\ ^3D_3$. Длина волны перехода была измерена в работе [18] и составляет 1977.679 нм в воздухе (или 1978.219 нм в вакууме, что соответствует частоте 151546.6 ГГц). Частота охлаждающего перехода известна с неудовлетворительной точностью, учитывая естественную ширину данного перехода, которая составляет всего $\Gamma/2\pi = 57$ кГц. Для настройки и отладки ИК-МОЛ необходимо экспериментально определить резонансную частоту перехода, зарегистрировав взаимодействие лазерного излучения с парами кальция (поглощение или факт захвата атомов в ИК-МОЛ) с последующим измерением частоты лазерного излучения при помощи калиброванного измерителя.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен удобный и простой способ расширения диапазона измеряемых длин волн стандартного измерителя длин волн оптического диапазона при помощи удвоения частоты ИК-лазера нелинейным PPLN-кристаллом. Современные прецизионные измерители длины волны не имеют подвижных частей и состоят из интерферометров Физо, собранных в монолитном корпусе. Увеличение диапазона измерений за счет удвоения частоты измеряемых лазеров PPLN-кристаллом также является крайне стабильным решением ввиду отсутствия резонатора в оптической схеме. Благодаря своей стабильности и отсутствию подвижных частей системы на основе PPLN-кристаллов нашли применение в космических экспериментах [17]. Описанная в работе система удвоения частоты представляет собой очень простое и сравнительно недорогое решение,

которое может быть интегрировано как в уже существующие установки, так и в коммерческие измерители длины волны в качестве дополнительной опции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаднов Н О, Масалов А В, Сорокин В Н, Хабарова К Ю и Колачевский Н Н 2017 *Квантовая электроника* **47** 421–5
2. Vilshanskaya E V, Saakyan S A, Sautenkov V A, Murashkin D A, Zelener B B and Zelener B V 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012130
3. Hansen D and Hemmerich A 2005 *Phys. Rev. A* **72** 022502
4. Зеленер Б Б, Саакян С А, Саутенков В А, Вильшанская Е В, Зеленер Б В и Фортов В Е 2019 *Письма в ЖЭТФ* **110** 767–71
5. Mills M, Puri P, Yu Y, Derevianko A, Schneider C and Hudson E R 2017 *Phys. Rev. A* **96** 033402
6. Provorchenko D, Tregubov D, Mishin D, Yaushev M, Kryuchkov D, Sorokin V, Khabarova K, Golovizin A and Kolachevsky N 2023 *Atoms* **11** 30
7. Семенин Н В, Борисенко А С, Заливако И В, Семериков И А, Аксенов М Д, Хабарова К Ю и Колачевский Н Н 2022 *Письма в ЖЭТФ* **116** 74–9
8. Саакян С А, Саутенков В А, Вильшанская Е В, Васильев В В, Зеленер Б Б и Зеленер Б В 2015 *Квантовая электроника* **45** 828–32
9. Couturier L, Nosske I, Hu F, Tan C, Qiao C, Jiang Y H, Chen P and Weidemüller M 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 043103
10. Kim J, Kim K, Lee D, Shin Y, Kang S, Kim J R, Choi Y, An K and Lee M 2021 *Sensors* **21** 6255
11. Зеленер Б Б, Бронин С Я, Вильшанская Е В, Вихров Е В, Галстян К П, Морозов Н В, Саакян С А, Саутенков В А и Зеленер Б В 2022 *Квантовая электроника* **52** 523–7
12. Zelener B B, Vilshanskaya E V, Morozov N V, Saakyan S A, Bobrov A A and Zelener B V 2022 Steady-state ultracold plasma arXiv:2212.04389 [physics.plasm-ph]
13. Зеленер Б Б, Вильшанская Е В, Саакян С А и Саутенков В А 2022 *Вестник ОИВТ РАН* **7** 85–6
14. Grünert J and Hemmerich A 2001 *Appl. Phys. B* **73** 815–8
15. Grünert J and Hemmerich A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 041401(R)
16. Boyd G D and Kleinman D A 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 3597–639
17. Lévêque T, Antoni-Micollier L, Faure B and Berthon J 2014 *Appl. Phys. B* **116** 997–1004
18. Risberg G 1968 *Ark. Fys.* **37** 231

Bose–Einstein condensate and excited single-particle states

V. B. Bobrov^{1,2} and S. A. Trigger^{1,2}

¹ Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Izhorskaya 13 Bldg 2, Moscow 125412, Russia

² National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Krasnokazarmennaya st. 14, build. 1, Moscow 111250, Russia

E-mail: satron@mail.ru

Received July 20, 2023

Abstract. On the basis of the second quantization formalism in the framework of the self-consistent Hartree–Fock approximation, it is shown that to describe the Bose–Einstein condensate in an inhomogeneous weakly nonideal gas of bosons, it is necessary to take into account excited single-particle states. It has been established that the description of the corresponding excited states essentially depends on the degree of inhomogeneity of the boson system. If all gas particles are in a Bose–Einstein condensate, then the resulting equations correspond to the stationary Gross–Pitaevskii equation. <https://doi.org/10.33849/2023209>

1. INTRODUCTION

Experiments on the observation of the Bose–Einstein condensate (BEC) in ultracold rarefied gases of alkali metals [1–3] have stimulated a great theoretical and experimental interest in this phenomenon [4–7]. Ultracold gases provide a unique opportunity to study various quantum effects at the macroscopic level.

For this purpose, the non-stationary Gross–Pitaevsky (GP) equation [8, 9] considering an external field [10], is widely used.

However, when using the GP equation, the following circumstances must be taken into account. On the one hand, the derivation of the GP equation is based on the use of the hypothesis of the existence of “quasi-averages” and the representation of the creation and annihilation operators with zero momentum as c-numbers (see [11, 12] for more details).

Although the stationary GP equation is very successfully used to describe vortex structures in the BEC, where an external field is absent [8, 9], the results of its application, on the whole, do not correspond to the equilibrium theory of Bogoliubov [11, 13] for a homogeneous boson gas, within which the number of particles in the BEC N_0 differs on the total number of particles N (see also [14]).

On the other hand, when describing a homogeneous system with BEC, there are certain doubts regarding the hypothesis of the existence of “quasi-averages” and the representation of the creation and annihilation operators as c-numbers. This procedure formally does not correspond to the commutation relations for these operators in the framework of the standard diagram technique of quantum statistical mechanics, where the average value of one operator of creation or annihilation of a particle for an arbitrary state equals zero. The respective doubts and the alternative approach, free from the hypothesis about “quasi-averages” are considered, in particular, in [15–18].

An alternative description of an equilibrium rarefied inhomogeneous gas of bosons in the ground state can be based on the use of the multi-configurational time-dependent Hartree method for bosons (MCTDHB). The method was first introduced as the best mean-field (BMF) method in [19–21], with the generalized time-independent theory treated in [22] and the time-dependent in [23].

Another variant of description is associated with the use of the self-consistent Hartree–Fock approximation (SHFA), when for both systems with an integer (bosons) or semi-integer (fermions) spin values can be considered from a unified standpoint (see [24–26] and references therein). In this paper, within the framework of the SHFA, we will show the possibility of taking into account the difference between the number of particles in the BEC N_0 and the total number of particles N when describing the ground state of an inhomogeneous boson gas. In doing so, we will discuss the question of approaching the thermodynamic limit, which is essential in the study of a weakly inhomogeneous system of bosons.

2. SELF-CONSISTENT HARTREE–FOCK APPROXIMATION AND STATIONARY GROSS–PITAEVSKY EQUATION

We consider an equilibrium inhomogeneous system consisting of N bosons with zero spin, which are in a macroscopic but finite volume V in a static external field with a scalar potential $v^{(ext)}(\mathbf{r})$. This system is characterized by the Hamiltonian

$$\hat{H} = \int_V d^3r \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}(\mathbf{r}_1) \right\} \hat{\Psi}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

where $U(\mathbf{r})$ is the potential energy of the pair interaction of bosons.

In the representation of occupation numbers, the field operators $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$ and $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ can be written as $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_k \varphi_k^*(\mathbf{r}) \hat{a}_k^+$ and $\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_k \varphi_k(\mathbf{r}) \hat{a}_k$. Here $\varphi_k(\mathbf{r})$ is a complete system of one-particle wave functions characterized by some set of quantum numbers k : $\int_V d^3r \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_l(\mathbf{r}) = \delta_{k,l}$, \hat{a}_k^+ and \hat{a}_k are boson creation and annihilation operators respectively, in the state described by the one-particle wave function $\varphi_k^*(\mathbf{r})$.

In this case, the system under consideration is characterized by the wave function $\Phi(N_0, N_1 \dots N_\alpha \dots)$ in the representation of occupation numbers in the Fock space, where $N_k = 0, 1, 2, \dots$ is the number of particles (occupation

number) in a state with a set of quantum numbers k so that the wave function Φ satisfies the equation $\hat{H}\Phi = E_\Phi\Phi$. Further, to describe a weakly nonideal system of bosons, we will use SHFA.

Then, in accordance with the Wick–Bloch–Dominicis theorem [27] applied to quantum mechanics, the expected value of the normal product of the same number of creation and annihilation operators is represented as the sum of all possible pair products

$$\langle \Phi^{SHFA} | \hat{a}_k^+ \hat{a}_l | \Phi^{SHFA} \rangle = N_l \delta_{kl}, \quad \sum_k N_k = N. \quad (2)$$

In turn, the energy E_Φ^{SHFA} corresponding to the wave function Φ^{SHFA} in the SHFA has the form

$$\begin{aligned} E_\Phi^{SHFA} &= \langle \Phi^{SHFA} | \hat{H} | \Phi^{SHFA} \rangle = \\ &= \sum_k N_k \int_V d^3r \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_k(\mathbf{r}) + \\ &= \frac{1}{2} \sum_k N_k (N_k - 1) \int_V d^3r \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \\ &\quad | \varphi_k(\mathbf{r}) |^2 | \varphi_k(\mathbf{r}_1) |^2 + \\ &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k} N_k N_l \int_V d^3r \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \\ &\quad \{ | \varphi_k(\mathbf{r}) |^2 | \varphi_l(\mathbf{r}_1) |^2 + \gamma_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \gamma_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \}, \end{aligned} \quad (3)$$

where $\gamma_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) = \varphi_k^*(\mathbf{r}_1) \varphi_k(\mathbf{r})$.

Note that a state with a wave function Φ^{SHFA} for a given number of particles N (2) corresponds to a well-defined set of nonzero occupation numbers $\{N_k\}$. This means that if the corresponding set $\{N_k\}$ satisfying condition (2) is known, the energy of the considered system E_Φ^{SHFA} in a given external field $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ is a functional of the wave functions: $E_\Phi^{SHFA} = E_\Phi^{SHFA}[\varphi_k]$. To determine the ground state energy E_0^{SHFA} of such a system it is naturally to apply the inequality

$$E_0^{SHFA} \leq E_\Phi^{SHFA}[\varphi_0] \quad (4)$$

However, to use inequality (4) in the variational procedure adopted in quantum mechanics (see, e.g., [28]), a set of nonzero occupation numbers $\{N_k\}$ corresponding to the ground state of the considered boson system should be known. Here the fundamental difference between the boson and the fermion systems is manifested. For fermions, due to the Pauli principle, the admissible values of N_k are 0 or 1. In other words, to find the energy of the ground E_0^{SHFA} for the boson system, we should consider the energy $E_\Phi^{SHFA}[\varphi_k]$ not only as a functional of wave functions φ_k , but also as a function of the occupation numbers N_k , i.e. $E_\Phi^{SHFA} = E_\Phi^{SHFA}([\varphi_k], N_k)$ according to condition (2). A similar statement is valid for the wave functions $\varphi_k = \varphi_k(\mathbf{r}, \{N_l\})$.

The ‘‘traditional’’ assumption is that in a weakly nonideal boson gas, the ground state corresponds to the presence of all particles in the same single-particle state (see, e.g., [11–13]). Thus, it is assumed that accounting for the interaction between bosons (the last two terms on the right-hand side of (3)) does not affect the situation

that takes place for non-interacting bosons (taking into account only the first term on the right-hand side of (3)). This means that in the ground state of the considered inhomogeneous system of bosons

$$N_0 = N; \quad N_{k \neq 0} = 0, \quad (5)$$

where N_0 — the number of particles in a single-particle state with the lowest energy ε_0 (BEC).

Then, varying equality (3) taking into account (4), (5), we arrive at the conclusion that the one-particle wave function $\varphi_0(r)$ corresponding to the ground state in SHFA satisfies the stationary nonlinear equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + (N-1) \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \varphi_0(\mathbf{r}_1) |^2 \right\} \varphi_0(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \varphi_0(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Equation (6) directly follows from inequality (4), considered as a condition for the minimum of functional (3) with regard to (5). This result can be obtained from the coordinate representation for the many-particle wave function in the form of a product of one-particle wave functions (see [24] for more details).

In the case of $N \gg 1$, we can replace the one-particle wave functions $\varphi_k(\mathbf{r})$ in (5) by the so-called BEC wave function of the form

$$\Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \varphi_0(\mathbf{r}), \quad (7)$$

which, as is easy seen, satisfies the stationary equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}) |^2 \right\} \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

$$\int_V d^3r | \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}) |^2 = N.$$

This equation for $U(\mathbf{r}) = U_0 \delta(\mathbf{r})$ turns into the stationary Gross–Pitaevsky equation ($\delta(\mathbf{r})$ is the Dirac δ -function).

Thus, putting the wave function BEC $\Phi_0^{BEC}(\mathbf{r})$ (7) into consideration is a formal mathematical trick that allows only the exclusion of the number of particles N from the nonlinear Schrödinger equation (6), transferring the value of N to the normalization condition (8). The one-particle wave function $\varphi_0(\mathbf{r})$ (6), corresponding to the ground state of one particle in the self-consistent field of the remaining $N - 1$ particles, taking into account their indistinguishability (identity), has a direct physical meaning.

It immediately follows from (8) that

$$\begin{aligned} N \varepsilon_0 &= \int_V d^3r \Phi_0^{*BEC}(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + \right. \\ &\quad \left. \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) | \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}) |^2 \right\} \Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (9)$$

In this case, the energy of the ground state of the boson system, according to (4)–(8), is given by

$$E_0^{SHFA} = N\varepsilon_0 - \frac{1}{2} \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times |\Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}_1)|^2 |\Phi_0^{BEC}(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (10)$$

Therefore, the energy of the ground state E_0^{SHFA} of the boson system in the considered approximation is not determined only by the value of $N\varepsilon_0$ (9).

At first glance, given that the energies E_0^{SHFA} and ε_0 are functions of the number of particles N , to solve this problem, we can use the equality that directly follows from (8)–(10) under the condition $N \gg 1$ [18].

$$\frac{dE_0^{SHFA}(N)}{dN} = \varepsilon_0(N) \quad (11)$$

However, two essential circumstances should be taken into account. First, the number of particles N is a discrete quantity, so its minimum change ΔN is equal to $\Delta N_{min} = 1$. At the same time, equality (11) makes sense if we assume that the number of particles N is a continuous quantity. Second, the integration of equation (11) implies setting the value $E_0^{SHFA}(N)$ at a certain number of particles (meaning the boundary condition for equation (11)) at $N \gg 1$. In addition, the energy $\varepsilon_0(N)$ essentially depends on the boundary conditions for the wave functions in (6) and (8).

Thus, in the general case, the energy $\varepsilon_0(N)$, found from the stationary Gross–Pitaevsky equation, does not determine the energy of the ground state of a finite inhomogeneous degenerate Bose gas, although the wave function Φ_0^{BEC} (7) corresponds to this state.

The corresponding problems are well-known in statistical thermodynamics in connection with the determination of the chemical potential (see [29] for more details). It is necessary to take into account the procedure for approaching the thermodynamic limit (see, e.g., [30]) to solve them when describing systems in a state of thermodynamic (statistical) equilibrium.

$$\lim_{T \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \bar{n} = \frac{N}{V} = const < \infty \quad (12)$$

where \bar{n} is the average density of the number of particles in the system occupying the volume V . In this case, the quantity \bar{n} can be considered as a continuous variable (see [25] for more details).

3. EXCITED STATES IN THE SELF-CONSISTENT HARTREE–FOCK APPROXIMATION

As noted above, condition (5) generally only holds if the interaction between bosons is not taken into account. Thus, strictly speaking, when considering interacting bosons, it is necessary to take into account the possibility that, in order to determine the energy of the ground state, it is necessary to take into account also the excited one-particle states.

When using SHFA, we mean the analogy with considering a system of interacting fermions (e.g., an inhomogeneous system of electrons (see [28] for more

details)). In other words, we will assume that the occupation numbers N_i in the functions $E_{\Phi}^{SHFA} = E_{\Phi}^{SHFA}([\varphi_k], N_i)$ and $\varphi_k = \varphi_k(\mathbf{r}, N_i)$ are known. This means that the ground state is determined not by a single one-particle wave function φ_0 (see above), but by a set of wave functions φ_k , including excited one-particle states.

Assuming that the numbers N_k are known, we vary equality (4) by the method of indefinite Lagrange multipliers. Taking into account the normalization condition $\int_V d^3r |\varphi_0(\mathbf{r})|^2 = 1$, one can come to the conclusion that the one-particle wave function $\varphi_0(\mathbf{r})$, corresponding to the ground state within the SHFA, satisfies the stationary nonlinear and non-local equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + (N_0 - 1) \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) |\varphi_0(\mathbf{r}_1)|^2 \right\} \varphi_0(\mathbf{r}) + \sum_{k \neq 0} N_k \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \{ |\varphi_k(\mathbf{r}_1)|^2 \varphi_0(\mathbf{r}) + \gamma_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \varphi_0(\mathbf{r}_1) \} = \varepsilon_0 \varphi_0(\mathbf{r}). \quad (13)$$

In the case of $N \gg 1$, we can replace in (13) the one-particle wave functions $\varphi_k(\mathbf{r})$ by functions of the form (see (7))

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \varphi_k(\mathbf{r}), \quad \int_V d^3r |\Phi_k(\mathbf{r})|^2 = N, \quad (14)$$

and rewrite Eq. (13) in the form

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \left[n_0 |\Phi_0(\mathbf{r}_1)|^2 + \sum_{k \neq 0} n_k |\Phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \right\} \Phi_0(\mathbf{r}) + \sum_{k \neq 0} n_k \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \Phi_k^*(\mathbf{r}_1) \Phi_k(\mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_0 \Phi_0(\mathbf{r}), \quad (15)$$

where $n_k = N_k/N$ is the relative number of particles (“concentration” of particles) in a state with a set of quantum numbers k :

$$\sum_k n_k = 1, \quad (16)$$

To determine the wave function $\Phi_1(\mathbf{r})$ corresponding to the first excited state, we proceed similarly, but in addition to the normalization condition, we also take into account the orthogonality condition:

$$\int_V d^3r |\Phi_1(\mathbf{r})|^2 = N, \quad \int_V d^3r \Phi_1^*(\mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{r}) = 0. \quad (17)$$

When conditions (17) are satisfied for the energy of the first excited state E_1^{SHFA} of such a system, we can apply the inequality (see, e.g., [28])

$$E_1^{SHFA} \leq E_{\Phi}^{SHFA}[\Phi_1] \quad (18)$$

Thus, the wave function $\Phi_1(\mathbf{r})$ for the first excited state is determined by equation

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \left[n_1 |\Phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 + \sum_{k \neq 1} n_k |\Phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \right\} \Phi_1(\mathbf{r}) + \sum_{k \neq 1} n_l \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \Phi_k^*(\mathbf{r}_1) \Phi_k(\mathbf{r}) \Phi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1 \Phi_1(\mathbf{r}) \quad (19)$$

In a similar way, we find equations for the wave functions of various states $\Phi_k(\mathbf{r})$, which are orthogonal to each other and normalized to the total number of particles N

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} + v^{ext}(\mathbf{r}) + \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \left[n_k |\Phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 + \sum_{l \neq k} n_l |\Phi_l(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \right\} \Phi_k(\mathbf{r}) + \sum_{l \neq k} n_l \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \Phi_l^*(\mathbf{r}_1) \Phi_l(\mathbf{r}) \Phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \Phi_k(\mathbf{r}), \quad (20)$$

In this case, according to (3), the energy of the ground state of an inhomogeneous system of bosons within the SHFA is given by

$$E_0^{SHFA} = N \sum_k n_k \varepsilon_k - \frac{1}{2} \sum_k n_k \int_V d^3r \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \left[n_k |\Phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 + \sum_{l \neq k} n_l |\Phi_l(\mathbf{r}_1)|^2 \right] |\Phi_k(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{2} \sum_k n_k \int_V d^3r \int_V d^3r_1 U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \times \Phi_k^*(\mathbf{r}_1) \Phi_k(\mathbf{r}) \sum_{l \neq k} n_l \Phi_l^*(\mathbf{r}) \Phi_l(\mathbf{r}_1). \quad (21)$$

As noted above, for fixed N under a given external field $v^{(ext)}(\mathbf{r})$, the quantities ε_k , $\Phi_k(\mathbf{r})$ and E_0^{SHFA} depend on the set of particle concentrations $\{n_k\}$, the values of which are assumed as known. However, in fact, these values are unknown a priori.

This means that it is necessary to proceed to the final stage, i.e., — the determination of the ground state energy E_0 as a minimum of the value E_0^{SHFA} (21), considered as a function of the set of particle concentrations $\{n_k\}$:

$$E_0 = \min_{\{n_k\}} E_0^{SHFA}(\{n_k\}). \quad (22)$$

This problem can be solved by standard methods of mathematical analysis, taking into account the normalization condition (16) for fixed values of N under a given external field $v^{(ext)}(\mathbf{r})$.

The corresponding computational procedure was implemented for the one-dimensional case in [20], and in [21] for the one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional cases for certain potentials of the external field $v^{(ext)}$ and the number of particles N in the framework of the BMF-method, the implementation of which leads to the results, similar to those presented above when approaching the limit $V \rightarrow \infty$.

It is assumed that the system of bosons is in an external field, which ensures its finite state, localized in a limited region of space. This means that the system under consideration is characterized by a discrete energy spectrum, and its wave functions rather quickly (exponentially) tend to zero as it moves away from the localization region. In this regard, the following remark should be made.

Although expression (21) for the energy of the ground state does not explicitly contain the potential of the external field $v^{ext}(\mathbf{r})$, this result makes sense only in the presence of an external field that ensures the spatial localization of the system under consideration as a whole. Formally, this is related to applying the orthogonality condition to the one-particle wave functions $\Phi_k(\mathbf{r})$ in the derivation. The ground state energy E_0 , like the wave functions $\Phi_k(\mathbf{r})$, the energy levels ε_k , and the concentration n_k are functionals of the external field potential $v^{ext}(\mathbf{r})$:

$$E_0 = E_0[v^{ext}], \quad \Phi_k = \Phi_k[v^{ext}], \\ \varepsilon_k = \varepsilon_k[v^{ext}], \quad n_k = n_k[v^{ext}]. \quad (23)$$

In other words, each quantity in (15) fundamentally depends on the form and parameters of the potential $v^{ext}(\mathbf{r})$.

In addition, it is necessary to solve the problem of the boundary conditions for the wave functions $\Phi_k(\mathbf{r})$ appearing in the system of equations (20) on the boundaries of the macroscopic volume V . In this case, the results have physical meaning after excluding the quantity V from consideration, i.e. after approaching the limit $V \rightarrow \infty$.

According to the above consideration, we “tacitly” considered that the system of bosons is in an external field $v^{(ext)}(\mathbf{r})$, which ensures the spatial localization of a given total number of bosons N in a relatively small region of space compared to the macroscopic volume V , with taking into account the subsequent tendency to the limit $V \rightarrow \infty$. In this case, as boundary conditions for the wave functions $\psi_k(\mathbf{r})$ in relations (20), (21), we can use zero values for the wave functions at “infinity”: $\psi_k(|\mathbf{r}|) \rightarrow \infty$, which provides the normalization condition and corresponds to the consideration of localized states with a discrete energy spectrum. But such a system is characterized by a zero value of the average density of the number of bosons \bar{n} :

$$\bar{n} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = 0. \quad (24)$$

This means that the system under consideration has no thermodynamic limit (see (12)). Usually, the procedure that ensures the transition to the thermodynamic limit (12) is implemented using the Gibbs grand canonical distribution based on the assumption that the system under consideration, being a part of a “big” system (the so-called

“Universe”), is in thermodynamic equilibrium with it, which is determined by the given values of the chemical potential and temperature (see, for example, [31]). Thus, the total number of particles in the system under consideration is not fixed but is determined by the given values of the chemical potential and temperature. This means that the bosons of the system under consideration can lie outside the volume V , which must be taken into account when setting the boundary conditions on the surface that limits the volume V for the wave functions describing the corresponding states of the bosons. Traditionally, when considering homogeneous systems, the so-called periodic boundary conditions are used in this case (see [31] for more details). However, the results obtained in this work are based on the use of the condition on a given total number of particles N . Thus, the corresponding results, generally speaking, do not correspond to the consideration using the Gibbs grand canonical distribution.

4. CONCLUSIONS

Within this approach, two options for further consideration are possible:

- based on the grand canonical Gibbs distribution, which corresponds to the traditional consideration of the equilibrium properties of the boson gas, including the Bogoliubov hypothesis of “quasi-averages”;
- on the basis of the Gibbs microcanonical distribution, when the equilibrium state of the bosonic system is not determined by the thermostat surrounding this system, but is its “true” state.

The difference between these variants is related to the degree of inhomogeneity of the system of bosons under consideration, which is determined by the parameters (characteristics) of the external field potential. In the case of strong inhomogeneity, the equilibrium system of bosons, which contains a macroscopic but finite number N of particles located in an unlimited space, does not have a thermodynamic limit. Then, the resulting system of equations should be considered as nonlinear Schrödinger equations for spatially localized systems with a fixed finite number of particles and a discrete energy spectrum. In turn, in the limit of weak inhomogeneity, we can use the traditional approach based on the concept of chemical potential. In this case, according to Pitaevskii [12], the corresponding consideration corresponds to the semiclassical approximation.

The obtained theoretical results show that the consequent accounting of the excited states in the degenerate Bose system permits finding the ground state energy of the degenerate Bose system. In the framework of Hartree–Fock approximation, assuming that BEC occupied only one single-particle state, we arrive at the stationary Gross–Pitaevskii equation (8). It is shown, however, that in this case, there is no need to assume the existence of anomalous averages. In general, similarly to the homogeneous case [11, 13, 14], the BEC in the inhomogeneous external field can be distributed on different single-particle states. The appropriate ground state energy due to interaction between particles can be found by the numerical solution of the obtained non-linear integral

equations (20), (21). The numerical solution of these equations is a separate and complex problem. On this basis, it will be clarified whether the energy of the ground state corresponds to the distribution of particles over a set of single-particle states and what these states are.

The results of the relevant studies will be presented in separate publications.

REFERENCES

1. Anderson M H, Ensher J R, Matthews M R, Wieman C E and Cornell E A 1995 *Science* **269** 195
2. Davis K, Mewes M O, Andrews N, van Druten N, Durfee D, Kurn D and Ketterle W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3969
3. Bradley C, Sackett C, Tollett J and Hulet R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1687
4. Dalfovo F, Giorgini S, Pitaevskii L P and Stringari S 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 463
5. Pethick C J and Smith H 2002 *Bose–Einstein Condensation in Dilute Gases* (Cambridge: Cambridge University Press)
6. Pitaevskii L P and Stringari S 2003 *Bose–Einstein Condensation* (Clarendon: Oxford University Press)
7. Andersen J 2004 *Rev. Mod. Phys.* **75** 599
8. Gross E P 1961 *Nuovo Cimento* **20** 454
9. Pitaevskii L P 1961 *Sov. Phys. JETP* **13** 451
10. Pitaevskii L P 2006 *Phys. Usp.* **49** 333
11. Bogoliubov N N 1991 *Selected Works. Part II. Quantum and Classical Statistical Mechanics* (New York: Gordon and Breach)
12. Lifshitz E M and Pitaevskii L 1980 *Statistical Physics, Part 2: Theory of the Condensed State* (Oxford: Butterworth-Heinemann)
13. Bogoliubov N N 1947 *J. Phys. (USSR)* **11** 23
14. Lee T D and Yang K 1957 *Phys. Rev.* **105** 1119
15. Zhang C H and Fertig H A 2006 *Phys. Rev. A* **74** 023613
16. Navez M H and Bongs K 2009 *EPL* **88** 60008
17. Bobrov V B, Trigger S A and Yurin I M 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1938
18. Ettouhami A M 2012 *Progr. Theor. Phys.* **127** 453
19. Cederbaum L S and Streltsov A I 2003 *Phys. Lett. A* **318** 564
20. Streltsov A I and Cederbaum L S 2005 *Phys. Rev. A* **71** 063612
21. Alon O E, Streltsov A I and Cederbaum L S 2005 *Phys. Lett. A* **347** 88
22. Streltsov A I, Alon O E and Cederbaum L S 2006 *Phys. Rev. A* **73** 063626
23. Alon O E, Streltsov A I and Cederbaum L S 2008 *Phys. Rev. A* **77** 033613
24. Legget A J 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 307
25. Bobrov V B, Zagorodny A G and Trigger S A 2018 *Low Temp. Phys.* **44** 1211
26. Bobrov V B, Trigger S A and Zagorodny A G 2021 *Low Temp. Phys.* **47** 347
27. Bloch C and de Dominicis C 1958 *Nucl. Phys.* **7** 459
28. Messiah A 1958 *Quantum Mechanics* (New York: J. Wiley and Sons)
29. Bobrov V B, Mendeleev V and Trigger S A 2015 *High Temp.* **53** 599
30. Bogolubov N N and Bogolubov N N J 1992 *Introduction to Quantum Statistical Mechanics* (London: Gordon and Breach)
31. Balesku R 1975 *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York: J. Wiley and Sons)

Влияние длины метеорного следа на его эффективную площадь рассеяния

Н. Д. Наумов и В. П. Петровский

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: b1p2a3@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 июля 2023 г.

Аннотация. На основе принципа Гюйгенса сформулирован метод оценки поля электромагнитной волны, обратно рассеянной плазмой метеорного следа. Получены аналитические выражения для эффективной площади рассеяния (ЭПР) неуплотненного и переуплотненного метеорных следов. Показано, что приемлемое выражение для ЭПР протяженного метеорного следа получается при корректном учете продольной интерференции элементарных волн. <https://doi.org/10.33849/2023210>

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость оценки рассеяния радиоволн различными плазменными образованиями обусловлена практическими задачами, такими как: радиолокация [1], метеорная радиосвязь [2] и метеорная радиоастрономия [3]. Проблематика определения эффективной площади рассеяния (ЭПР) как в радиочастотном [4, 5], так и оптическом диапазонах длин волн [6] остается актуальной и в настоящее время. Расчет поля рассеянной электромагнитной волны на основе решения волнового уравнения с соответствующими граничными условиями является сложной задачей, требующей применения численных методов. Для проведения оценок важную роль играет разработка упрощенных аналитических моделей [7, 8].

Данная работа посвящена построению такой модели для оценки ЭПР метеорного следа. Недостатком существующей аналитической модели [9] является то обстоятельство, что полученное выражение для ЭПР применимо только в случае короткого метеорного следа. Это, в частности, выражается в том, что, согласно результату работы [9], интенсивность рассеянного радиоизлучения для ракурсного угла 90° квадратично зависит от длины следа, что не согласуется с данными для протяженных метеорных следов. В связи с этим в метеорной радиосвязи и метеорной радиоастрономии для получения приемлемого значения ЭПР длина следа полагается равной половине длины первой зоны Френеля [2, 3]. Как показано в данной работе, адекватное выражение для оценки ЭПР в случае протяженного метеорного следа получается при корректном учете продольной интерференции элементарных волн.

2. ПЕРЕУПЛОТНЕННЫЙ МЕТЕОРНЫЙ СЛЕД

Вначале рассмотрим переуплотненный метеорный след, т.е. когда его плазма отражает падающую радиоволну. В качестве простой модели такого следа можно рассматривать отражающий цилиндр (см. рисунок 1). Введем декартову и цилиндрическую системы координат с началами в центре цилиндра и осью Oz вдоль его оси симметрии. Предполагается, что радиопередатчик находится в плоскости Oyz . Цилиндр будем считать длинным, если отношение длины цилиндра h к поло-

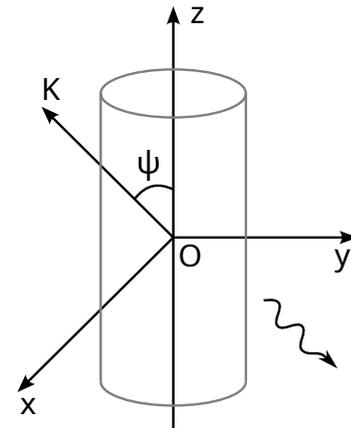


Рисунок 1. Расчетная схема.

вине длины первой зоны Френеля $L = \sqrt{\lambda R/2}/\sin \psi$ не является малой величиной. Здесь λ — длина волны, R — расстояние от цилиндра до точки расположения радиопередатчика, ψ — ракурсный угол, т.е. угол между осью Oz и волновым вектором радиоволны.

Для оценки поля рассеянной волны будем исходить из принципа Гюйгенса, согласно которому это поле является суперпозицией полей элементарных волн, создаваемых электрическими вибраторами. В качестве таких вибраторов рассматриваются токи, возбуждаемые падающей волной в небольших участках отражающей поверхности.

Практической моделью электрического вибратора является электрический диполь Герца, для напряженности поля которого в дальней зоне имеем [10]:

$$\mathbf{E} = -e_\theta \frac{Id}{2\lambda R} W \sin \theta e^{i\omega t - iKR}. \quad (1)$$

Здесь I — амплитуда электрического тока, d — длина диполя, W — волновое сопротивление вакуума, $\omega = Kc$, $K = 2\pi/\lambda$ — волновое число, c — скорость света, θ — угол в сферической системе координат, связанной с осью диполя, e_θ — орт этой системы координат для угла θ . Угол θ характеризует направление на точку наблюдения.

Для оценки поля электромагнитной волны, рассеянной отражающей поверхностью, можно использовать

метод физической оптики. В этом методе источником вторичных волн является электрический ток, возбуждаемый волной на поверхности ее отражения. Вектор линейной плотности этого тока \mathbf{J} определяется магнитным полем \mathbf{B} падающей волны: $\mathbf{J} = 2[\mathbf{uB}]$, где \mathbf{u} — единичный вектор нормали к поверхности.

Для получения расчетной формулы рассмотрим элемент отражающей поверхности dS , расположение которого определяется радиус-вектором \mathbf{q} . Выберем в качестве нулевой фазу падающей радиоволны в начале системы координат. Тогда с учетом сдвига фазы волны для амплитуды линейной плотности тока на рассматриваемом элементе поверхности найдем:

$$\mathbf{J}_0 = 2[\mathbf{uB}_0]e^{-i\mathbf{Kq}}.$$

Здесь \mathbf{B}_0 — амплитуда магнитного поля падающей волны, $\mathbf{K} = k\mathbf{w}$ — ее волновой вектор, где \mathbf{w} — единичный вектор в направлении падения волны.

Ось диполя Герца параллельна вектору \mathbf{J}_0 , направление на точку наблюдения определяется вектором $(-\mathbf{w})$, поэтому орты сферической системы координат, связанной с осью диполя, вычисляются с помощью следующих формул:

$$\mathbf{e}_r = -\mathbf{w}, \quad \mathbf{e}_\varphi = \frac{1}{\sin\theta}[\mathbf{e}_z\mathbf{e}_r], \quad \mathbf{e}_\theta = [\mathbf{e}_\varphi\mathbf{e}_r],$$

где $\mathbf{e}_z = \mathbf{J}_0/J_0$, $\sin\theta = |[\mathbf{e}_z\mathbf{e}_r]|$. Для произведения амплитуды электрического тока на длину диполя, создаваемого рассматриваемым элементом отражающей поверхности, имеем: $Id = J_0dS$. Далее, волновой вектор обратно рассеянной волны равен $(-\mathbf{K})$, поэтому для нее фазовый множитель имеет то же значение $e^{-i\mathbf{Kq}}$.

Как уже указывалось, рассеянное поле является суперпозицией полей элементарных волн, создаваемых электрическими вибраторами. В итоге с учетом выражения (1) для поля обратно рассеянной волны найдем:

$$\mathbf{E}_s = -\frac{1}{\lambda R}\mathbf{E}_0 \int (\mathbf{u}\mathbf{w}) \exp(-2i\mathbf{Kq})dS, \quad (2)$$

где \mathbf{E}_0 — амплитуда электрического поля падающей волны; интегрирование проводится по всей отражающей поверхности. После вычисления этого интеграла можно найти ЭПР:

$$\sigma = 4\pi R^2 \frac{|E_s|^2}{|E_0|^2}.$$

Применительно к рассматриваемой задаче $\mathbf{q} = a \cos\varphi\mathbf{i} + a \sin\varphi\mathbf{j} + z\mathbf{k}$, где a — радиус цилиндра, $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — орты декартовой системы координат, а интегрирование в выражении (2) нужно провести по облучаемой боковой поверхности цилиндра, т.е. $dS = a d\varphi dz$. Поскольку радиопередатчик излучает сферическую волну, которая в дальней зоне для небольшого участка ее фронта рассматривается как плоская, то для длинного цилиндра нужно учитывать зависимость направления волнового вектора падающей волны от расположения отражающего элемента.

Обозначим через χ угол между осью Oz и вектором из точки расположения радиопередатчика в точку рас-

положения элемента dS . Тогда $\mathbf{K} = -\sin\chi\mathbf{j} + \cos\chi\mathbf{k}$, где, как следует из геометрических соображений, с точностью до членов первого порядка по величине z/R

$$\sin\chi \approx \sin\psi(1 - \frac{z}{R}\cos\psi), \quad \cos\chi \approx \cos\psi + \frac{z}{R}\sin^2\psi.$$

Зависимость направления волнового вектора от z следует учитывать только при интегрировании по продольной координате; для интегрирования по угловой координате $\chi = \psi$, поскольку радиус цилиндра мал по сравнению с длиной первой зоны Френеля. В итоге после вычисления интеграла (2) для ЭПР отражающего цилиндра найдем:

$$\sigma = \pi\Lambda(kaL \sin\psi)^2 [J_1^2(\xi) + E_1^2(\xi)]. \quad (3)$$

Здесь $\Lambda = |F(\zeta) - F(\eta)|^2/4$, $F(x) = C(x) - iS(x)$, $C(x)$ и $S(x)$ — интегралы Френеля, $J_1(x)$ — функция Бесселя, $E_1(x)$ — функция Вебера [11], а также введены обозначения:

$$\xi = 2ka \sin\psi, \quad \zeta = 2\frac{L}{\lambda} \cos\psi + \frac{h}{L}, \quad \eta = \zeta - 2\frac{h}{L}.$$

На рисунке 2 для ракурсного угла 90° представлена зависимость фактора Λ от длины метеорного следа. Как видно из этого графика, для короткого следа, т.е. когда $h/L \ll 1$, ЭПР квадратично зависит от длины цилиндра. При $h > L$ эта зависимость становится немонотонной, поэтому используемый в [2, 3] метод оценки ЭПР протяженного метеорного следа для $\psi = 90^\circ$, когда длина следа полагается равной половине длины первой зоны Френеля, приводит к завышенному значению его ЭПР.

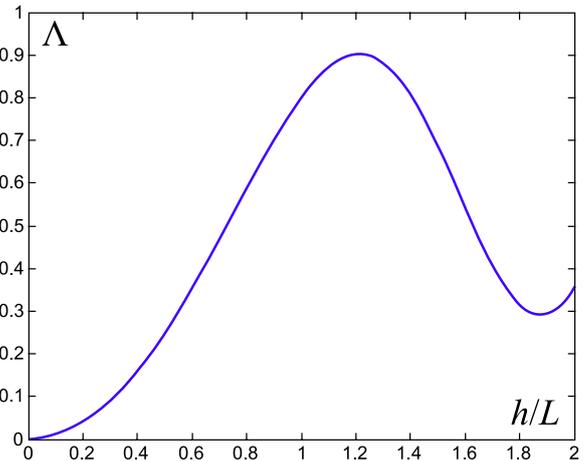


Рисунок 2. Зависимость фактора Λ от длины цилиндра для ракурсного угла 90° .

3. НЕУПЛОТНЕННЫЙ МЕТЕОРНЫЙ СЛЕД

Теперь рассмотрим неуплотненный метеорный след, т.е. плазма является проницаемой для падающей радиоволны. Электрическое поле волны приводит к возникновению в плазме переменного электрического тока, т.е. каждый малый объем плазмы dV становится источ-

ником вторичной сферической волны. Для амплитуды плотности электрического тока имеем (плазму считаем холодной) [12]:

$$\mathbf{j}_0 = -\frac{ie^2 N(\rho)}{m_e \omega} \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (4)$$

где $N(\rho)$ — зависимость концентрации электронов от радиальной координаты. Соответственно, для произведения амплитуды электрического тока на длину диполя, создаваемого элементом объема dV , получим: $Id = j_0 \Delta V$.

Поскольку направление на точку наблюдения определяется вектором $(-\mathbf{w})$, а ось диполя параллельна вектору \mathbf{E}_0 , то $\mathbf{e}_\theta = -\mathbf{E}_0/E_0$, т.е. для обратного рассеяния волны проникаемой плазмой угол $\theta = 90^\circ$. Из выражений (1, 4) получим следующий результат для амплитуды волны, рассеянной элементом объема dV проникаемой плазмы:

$$d\mathbf{E}_s = i\mathbf{E}_0 \frac{r_e}{R} N(\rho) e^{-2i\mathbf{K}\mathbf{r}} dV,$$

где r_e — классический радиус электрона. После интегрирования по угловой координате найдем:

$$\mathbf{E}_s = 2i\pi \mathbf{E}_0 \frac{r_e}{R} \int_0^a N(\rho) J_0(2K\rho \sin \psi) \rho d\rho \cdot \int_{-h/2}^{h/2} dz \exp(-2iKz \cos \chi), \quad (5)$$

где $J_0(x)$ — функция Бесселя.

Фигурирующий в выражении (5) интеграл по радиальной координате можно вычислить в явном виде, если $N(\rho) = N_0 \sum_{n=0}^m \alpha_n \tau^n$, где $\tau = \rho^2/a^2$, N_0 — концентрация электронов на оси следа, т.е. $\alpha_0 = 1$. В этом случае для ЭПР метеорного следа получается следующее выражение:

$$\sigma = 16\pi\Lambda \left[\pi r_e a^2 L N_0 \sum_{n=0}^m \alpha_n f_n(\xi) \right]^2,$$

$$f_n(x) = \frac{1}{x^2} [2nJ_0(x) + xJ_1(x) - 4n^2 f_{n-1}(x)],$$

$$f_0(x) = \frac{J_1(x)}{x}.$$

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическая значимость полученных результатов состоит в возможности их использования для оценки ЭПР метеорных следов, а также для тестирования расчетных программ численного моделирования рассеяния электромагнитных волн плазменными образованиями.

Следует также отметить, что при $h/L \ll 1$, используя асимптотическое разложение интегралов Френеля при больших значениях аргумента, найдем:

$$\Lambda = \frac{\sin^2(kh \cos \psi)}{(kL \cos \psi)^2}.$$

В этом случае выражение (3) совпадает с полученным в работе [9] результатом для ЭПР короткого отражающего цилиндра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финкельштейн М И 1983 *Основы радиолокации* (Москва: Радио и связь)
2. Долуханов М П 1962 *Дальнее распространение ультракоротких волн* (Москва: Связьиздат)
3. Мак-Кинли Д 1964 *Методы метеорной астрономии* (Москва: Мир)
4. Гайдаев А А 2016 *Вестник ДГТУ. Технические науки* **43**(4) 42–52
5. Сулимов А И и Карпов А В 2019 Численное моделирование частотных характеристик метеорных радиоотражений от метеорных следов *Труды XXVI Всероссийской открытой научной конференции «Распространение радиоволн»* т. II ред. Лукин Д С и др. (Казань: Изд-во Казан. ун-та) с. 457–460
6. Храмов И М 2010 *Радиотехника* **11** 79–84
7. Шустиков В Ю 2018 *Вестник Концерна ВКО «Алмаз-Антей»* **2** 75–81
8. Рунов А А 2021 *Вестник Концерна ВКО «Алмаз-Антей»* **4** 76–93
9. Crispin Jr J W and Maffett A L 1965 *Proc. IEEE* **53** 833–848
10. Никольский В В 1978 *Электродинамика и распространение радиоволн* (Москва: Наука)
11. Абрамовиц М и Стиган И (ред.) 1979 *Справочник по специальным функциям* (Москва: Наука)
12. Гинзбург В Л 1967 *Распространение электромагнитных волн в плазме* (Москва: Наука)