

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА ЛАЗЕРНО-НАГРЕТЫХ НАНОЧАСТИЦ С ОКРУЖАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДОЙ

Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, М.Г. Фальченко

*Объединённый институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Ижорская ул., 30/19*

Аннотация

В работе проведено моделирование процессов лазерного нагрева и последующего охлаждения наночастиц в газовой среде. Детально проанализирован процесс поглощения лазерной энергии наночастицами в пределе Рэлея с учетом временного и пространственного распределения энергии в лазерном пучке, а так же охлаждение при столкновениях наночастиц с молекулами окружающей газа в свободно-молекулярном режиме и потери энергии наночастицами в процессе их испарения и радиационного теплообмена. На основе развитой модели создано программное обеспечение для анализа и интерпретации полученных в эксперименте сигналов теплового излучения лазерно-нагретых наночастиц (лазерно-индуцированной инкаандесценции) и определения их текущих размеров. Результаты работы могут быть применены для создания диагностического комплекса по мониторингу загрязнений окружающей среды и средств контроля при производстве нанопорошков.

MODELLING OF HEAT TRANSFER PROCESSES OF LASER HEATED NANOPARTICLES WITH GAS ENVIRONMENT

The model of heat transfer of laser heated nanoparticles in the gas environment was developed for laser induced incandescence (LII) signals interpretation. The model take into account the nanoparticles absorption of the laser energy in the Raleigh limit conditions, particle cooling by radiation, evaporation of the particles material and conduction heat transfer with the molecules of the bath gas. The known temperature dependences of the heat capacity and density of the soot and bulk iron were used for the calculations for carbon and iron nanoparticles. The particle diameters log-normal distribution function was applied to calculate the particle thermo radiation. On the base of the model developed the program code was created for mean particle diameter extraction from experimental incandescence signals. The results of nanoparticle sizing, obtained by LII, were compared with the electron microscopy data and a good agreement both in count median diameter and standard deviation were found.

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы оптической диагностики играют важную роль в исследовании процессов формирования наночастиц, в контроле при их производстве, при мониторинге загрязнения окружающей среды. Эти методы не требуют подготовки образцов для исследования, измерения осуществляются в режиме реального времени, и они не оказывают заметного возмущающего воздействия на объект. Традиционные методы, такие как лазерная экстинкция, применяемая для определения объемной концентрации конденсированной фазы, метод лазерного рассеяния для определения размеров наночастиц имеют ряд ограничений по сравнению с относительно недавно развитым методом лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ). Преимущества метода ЛИИ перед другими методами заключаются в том, что он может быть успешно применен как для измерения очень малых объемных концентраций наночастиц, так и для измерения размеров наночастиц от нескольких нанометров в диаметре в широком диапазоне условий окружающей среды. Основные принципы метода ЛИИ для измерения объемной концентрации конденсированной фазы были предложены Мелтоном [1]. Они основываются на быстром нагреве наночастиц лазерным импульсом и анализе регистрируемого теплового излучения. Интенсивность сигнала ЛИИ пропорциональна объемной концентрации конденсированной фазы, а время его спада зависит от размера наночастиц. Метод лазерно-индуцированной инкаандесценции был впервые применен для проведения качественных наблюдений за временным и про-

странственным распределением углеродных наночастиц, образующихся при горении топлива в камерах двигателей внутреннего сгорания и в пламенах [2,3]. Количественные измерения размеров методом ЛИИ производятся путем регистрации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых наночастиц и сравнения его с рассчитанной зависимостью излучения наночастиц с учетом процессов нагрева и охлаждения. Метод ЛИИ также может использоваться для получения количественной информации об объемной фракции конденсированной фазы [4] при проведении соответствующих калибровочных измерений [5].

Воздействие на углеродные наночастицы импульсным лазерным излучением активно исследовалось в последние годы. Многие экспериментальные и теоретические работы фокусировались на выяснении деталей процессов нагрева, охлаждения и изменения структуры и свойств наночастиц [6,7]. На основе этих исследований были разработаны модели, которые позволяют с различной степенью точности описать наблюдаемое излучение, возникающее при лазерном нагреве углеродных наночастиц. Точность результатов численного моделирования нагрева и охлаждения углеродных наночастиц ограничена неопределенностью их структуры и термодинамических свойств, а так же неопределенностью условий окружающей среды (температура, давление, влияние активных примесей) в условиях реальных экспериментов в двигателях и пламенах. Опыт применения метода ЛИИ для измерения размеров и объемной фракции конденсированной

фазы не углеродных наночастиц ограничивается весьма небольшим числом исследований. Данная работа посвящена развитию модели ЛИИ для измерения размеров углеродных и железных наночастиц, разработке и внедрению расчетного алгоритма интерпретации экспериментальных данных на основе развитой модели и созданию программного приложения для обработки полученных экспериментальных данных.

2. ИЗМЕРЕНИЕ СИГНАЛОВ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ

Типичная схема ЛИИ измерений размеров наночастиц представлена на рис. 1. В качестве источника нагрева наночастиц обычно используется импульсный Nd:Yag лазер, генерирующий излучение на длине волны 1.064 мкм с временем импульса по полуширине около 10 нс. Время-разрешенные сигналы инкандесценции регистрируются на двух длинах волн оптического диапазона с помощью прибора 4, включающего двухканальную оптическую схему из линз, полупрозрачное зеркало и фильтры, а так же два фотоэлектронных умножителя. Полученные данные записываются на цифровой осциллограф с полосой пропускания не менее 500 МГц.

Типичный вид ЛИИ сигнала представлен на рис. 2. В результате нагрева за короткое время излучение достигает максимума, а затем спадает при охлаждении наночастиц.

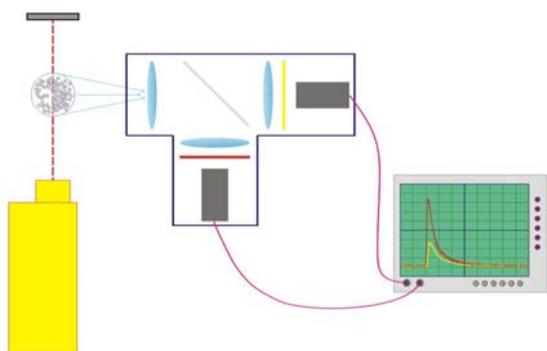


Рис. 1. Схема ЛИИ измерений. 1 – область, содержащая наночастицы; 2 – импульсный Nd:Yag лазер; 3 – измеритель энергии лазера; 4 – прибор для регистрации излучения ЛИИ; 5 – осциллограф

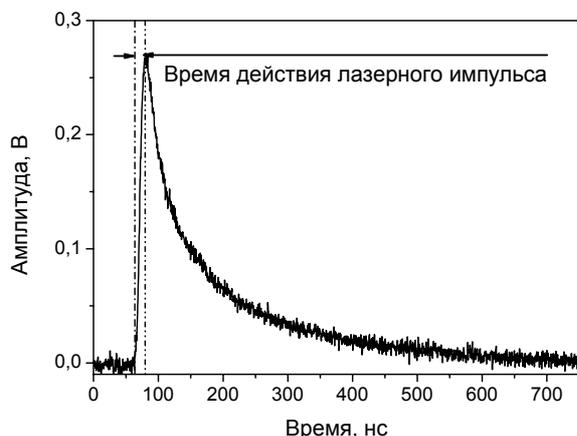


Рис. 2. Характерный вид сигнала инкандесценции

3. МОДЕЛЬ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ

3.1. Уравнения баланса энергии и массы

Модель лазерно-индуцированной инкандесценции базируется на законах сохранения энергии (1) и массы (2) в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения сферической наночастицы.

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{conv} - q_{evap}, \quad (1)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -J_{evap}. \quad (2)$$

В уравнениях (1,2) m_p, c_p, T_p – масса, теплоемкость и текущая температура наночастицы; J_{evap} – поток массы с поверхности наночастицы в процессе испарения; q_{abs} – поток энергии лазера, поглощенный наночастицей; q_{conv} – поток энергии в процессе конвективного теплообмена; q_{evap} – поток энергии с поверхности наночастицы в процессе испарения; q_{rad} – поток энергии теплового излучения с поверхности наночастицы; t – время. Схематично на рис. 3, а также в правой части выражения (1), показаны основные процессы нагрева и охлаждения наночастиц. Энергия наночастиц полученная в результате нагрева лазерным импульсом расходуется в процессе конвективного теплообмена с молекулами окружающего газа, в процессе теплового излучения наночастиц и при испарении материала наночастиц. Форма наночастиц в модели является сферической, что позволяет существенно упростить модель, а отклонения от сферической формы (<20 %) не приводит существенным отклонениям в описании излучения [8].

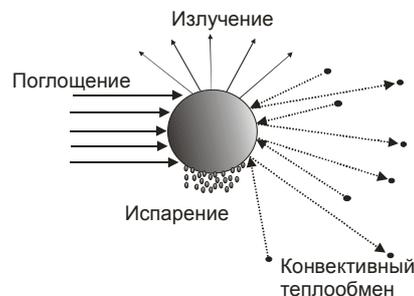


Рис. 3. Схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения

3.2. Нагрев наночастиц лазерным импульсом

Поглощение лазерного излучения сферической наночастицей в пределе Рэля ($d_p \ll \lambda_{laser}$) описывается соотношением, полученным в [1]:

$$q_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m) R_0 g(t)}{\lambda_{laser} g_1}, \quad (3)$$

где d_p – диаметр наночастицы; λ_{laser} – длина волны нагревающего лазера; R_0 – интегральная плотность энергии лазера; $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения; g_1 – интеграл временного профиля; $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления наночастицы m , определяемого комплексным числом $m = n - ik$:

$$E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (4)$$

В качестве $g(t)$ в модели применяется реальный временной профиль плотности энергии, при котором происходит лазерный нагрев наночастиц в эксперименте (рис. 4).

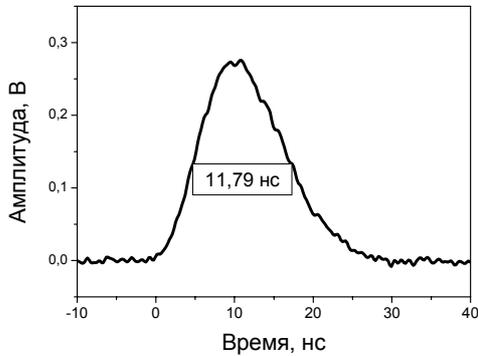


Рис. 4. Экспериментально измеренный временной профиль распределения энергии лазера

Для расчета потока энергии, поглощенного наночастицей (3) необходимы знания о величине $E(m)$, которая априори может быть неизвестна, поскольку данные о коэффициенте преломления произвольных наночастиц отсутствуют в литературе. Для определения величины $E(m)$ в модели производится сравнение максимальной температуры нагрева наночастиц лазерным излучением, которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ. Поскольку нагрев наночастиц лазерным импульсом в пределе Рэлея вне зависимости от их размера происходит до одной и той же максимальной температуры T_p^0 , то в упрощенном виде (без учета охлаждения) из уравнения (1) следует

$$T_p^0 = T_g - \frac{6\pi R_0 E(m)}{\rho_p c_p \lambda_{laser}} \quad (5)$$

где ρ — плотность наночастиц, а T_g — температура окружающего газа.

Альтернативой для определения максимальной температуры нагрева наночастиц T_p^0 лазерным импульсом является использование метода двухлучевой пирометрии. Измерение сигнала проводят на двух длинах волн. Точное значение максимальной температуры наночастиц может быть получено, если предположить, что плотность излучения от них описывается законом Планка с известным спектральным распределением излучательной способности наночастиц $\varepsilon(\lambda)$. Полученная таким образом температура считается равновесной температурой наночастиц всех размеров. В простейшем случае, если распределение энергии по диаметру лазерного луча равномерное, то справедливо выражение для интенсивности сигнала излучения на длине волны λ :

$$S = C \frac{8\pi^3 d_p^3 h c^2 \varepsilon(\lambda)}{\lambda^5} \left[\exp \left(\frac{hc}{\lambda k_B T_p} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (6)$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; k_B — постоянная Больцмана; C — калибровоч-

ная константа, характеризующая параметры регистрирующей системы. Применение (6) к измеренному отношению максимальных интенсивностей излучения для двух различных длин волн λ_1 и λ_2 приводит к выражению

$$T_p^0 = \frac{hc}{k_B} \frac{(\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})}{\ln \left[\frac{S_1 C_2 \varepsilon(\lambda_2) \lambda_1^5}{S_2 C_1 \varepsilon(\lambda_1) \lambda_2^5} \right]} \quad (7)$$

Для достаточно широкого диапазона длин волн отношение излучательных способностей углеродных и железных наночастиц с размерами более 1 нм может быть аппроксимировано [9]:

$$\frac{\varepsilon(\lambda_2)}{\varepsilon(\lambda_1)} \sim \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (8)$$

Если отношение констант C_1/C_2 неизвестно, то система может быть откалибрована с использованием источника, моделирующего излучение черного тела известной температуры, тогда

$$T_p^0 = \frac{hc}{k_B} \frac{(\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})}{\ln \left[\frac{S_1 S_{BB_2} \varepsilon(\lambda_2)}{S_2 S_{BB_1} \varepsilon(\lambda_1)} \right] + \frac{hc}{k_B T_{BB}} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)} \quad (9)$$

где S_{BB} — амплитуда сигнала от калибровочного источника; T_{BB} — температура источника. Значение $E(m)$ определяется при его подборе таким образом, чтобы максимальные температуры, определенные по соотношениям (5) и (9) совпадали.

Если распределение энергии по диаметру лазерного луча неоднородно, то в модели используется ее экспериментально измеренный пространственный профиль (рис. 5).

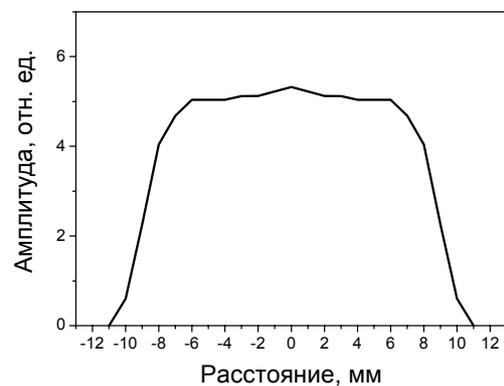


Рис. 5. Экспериментально измеренный пространственный профиль распределения энергии лазерного луча

В случае использования экспериментально измеренного пространственного профиля распределения энергии лазера, становится невозможным применять упрощенные формулы (7, 9) для расчета максимальной температуры частиц в связи с тем, что в таком случае в системе нагрев разных областей происходит с разной энергией лазера, и все частицы нагреваются до разных максимальных температур. Поэтому в модели используется эффективная температура T_e , которая определяется следующим образом. Суммарное излучение на длине волны λ может быть теоретически рассчитано

путем деления объема лазерного луча на K одинаковых сегментов:

$$S = A \sum_{k=1}^K N \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_k}\right) - 1 \right]} \times \frac{\pi^2 d_p^3 E(m)}{\lambda} \Delta x, \quad (10)$$

где A – площадь сечения лазерного луча; N – количество частиц в сегменте Δx ; T_k – максимальная температура наночастиц в сегменте Δx , нагреваемого соответствующим участком лазерного луча в распределении (см. рис. 5), которая вычисляется при помощи численного решения уравнения (1). Эффективная температура T_e должна удовлетворять отношению интенсивностей на двух длинах волн:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{E(m_1)}{\lambda_1^6} \frac{\lambda_2^6}{E(m_2)} \frac{\exp(hc/\lambda_2 k_B T_e) - 1}{\exp(hc/\lambda_1 k_B T_e) - 1} \quad (11)$$

Подставляя (10) в (11) и пользуясь тем, что

$$\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \gg 1, \quad (12)$$

эффективная температура T_e может быть выражена

$$T_e = \frac{\frac{hc}{k_B} (\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})}{\ln \left[\frac{\sum_{k=1}^K \exp\left(-\frac{hc}{k_B \lambda_1 T_k}\right)}{\sum_{k=1}^K \exp\left(-\frac{hc}{k_B \lambda_2 T_k}\right)} \right]}. \quad (13)$$

3.3. Охлаждение наночастиц при столкновении с молекулами окружающего газа

Конвективный теплообмен наночастиц с окружающей газовой средой может происходить в свободно-молекулярном режиме, переходном режиме и в режиме сплошной среды. Определяющим параметром системы является число Кнудсена, которое равно отношению длины свободного пробега частиц к характерному размеру частицы.

$$Kn = l/d_p. \quad (14)$$

Для большинства условий, в которых обычно проводятся измерения ЛИИ и при размерах наночастиц менее 30 нм число Кнудсена больше 1. Конвективный теплообмен в этих условиях происходит в свободно-молекулярном режиме за счет соударений наночастицы с молекулами окружающего газа. Тепловой поток с поверхности наночастицы может быть представлен как [10]

$$q_{cond} = \alpha \pi \frac{d_p^2}{8} p_g c_t \frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right), \quad (15)$$

$$\text{где } c_t = \sqrt{8RT_g / \pi \mu_g} \quad (16)$$

– средняя тепловая скорость молекул газа; p_g – общее давление смеси газов; γ – показатель адиабаты газа разавителя; α – коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа на поверхности наночастиц; R – универсальная газовая постоянная; μ_g – молекулярный вес молекул окружающего газа. Если измерения производятся в среде не инертного

газа, который имеет постоянную теплоемкость, не зависящую от температуры, то вместо показателя адиабаты γ в модели применяется величина γ^* , определяемая соотношением [11]

$$\frac{1}{\gamma^* - 1} = \frac{1}{T_p - T_g} \int_{T_g}^{T_p} \frac{1}{\gamma - 1} dT, \quad (17)$$

В выражении (17) при вычислении γ используется температурная зависимость для теплоемкости газа:

$$c_{p,g} = a_{c,g} + b_{c,g} \cdot T_g + \frac{c_{c,g}}{T_g^2}, \quad (18)$$

где $a_{c,g}, b_{c,g}, c_{c,g}$ – эмпирические коэффициенты.

Основная неопределенность при расчете конвективного теплообмена в свободно-молекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации. Для углеродных наночастиц значение этого коэффициента в различных источниках варьируется от 0.23 до 1 [12]. Для железных наночастиц, такие данные получены только в аргоне, гелии, и азоте [13,14]. Данную неопределенность можно устранить, используя кроме ЛИИ измерений, независимые измерения размеров наночастиц другими методами.

3.4. Охлаждение наночастиц испарением

Если нагрев наночастиц происходит до температур, превышающих температуру испарения, то атомы или более крупные кластеры могут покидать поверхность наночастицы. Количество тепловых потерь в ходе испарения будет определяться молярной массой испаряющихся кластеров W_V , энтальпией парообразования ΔH_V , и скоростью потери массы dm_p/dt :

$$q_{evap} = - \frac{\Delta H_V}{W_V} \frac{dm_p}{dt}. \quad (19)$$

Предполагается, что испаренная с поверхности наночастицы масса будет оставаться в газовой фазе, при этом температура пара равна температуре наночастицы, тогда в соответствии с [15]:

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 p_V \sqrt{\frac{W_V}{2\pi RT_p}}, \quad (20)$$

а давление пара над поверхностью частицы p_V рассчитывается при помощи уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$p_V = p_{ref} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right], \quad (21)$$

где p_{ref} и T_{ref} – температура и давление в тройной точке.

Для определения давления углеродного пара над поверхностью углеродных наночастиц в уравнении Клапейрона – Клаузиуса (21) использовались значения $p_{ref} = 1 \text{ атм}$ и $T_{ref} = 3915 \text{ К}$. В работе [16] проведен анализ вклада кластеров углерода $C_1 - C_{10}$ при потере тепла за счет испарения. В настоящей модели принято приближение, что все кластеры, уносимые с поверхности – это кластеры C_3 ($W_V = 36 \text{ г/моль}$) их вклад намного превосходит вклад остальных кластеров в об-

щий поток уносимого вещества [17]. За величину энтальпии парообразования углерода в настоящей модели принято значение $\Delta H_V = 7.78 \times 10^5$ Дж/моль [17].

В случае моделирования процессов теплообмена железных наночастиц с окружающей газовой средой в настоящей модели было принято, что с поверхности в процессе испарения уносятся атомы железа. Для определения давления над поверхностью наночастицы использовались значения $p_{ref} = 3337$ Па, $T_{ref} = 2500$ К и $\Delta H_V = 3.7576 \times 10^5$ Дж/моль [14].

3.5. Охлаждение наночастиц излучением

Для расчета потока теплового излучения с поверхности наночастиц во всем спектральном диапазоне в модели используется закон Стефана – Больцмана:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \varepsilon \sigma_{SB} (T_p^4 - T_g^4), \quad (22)$$

где σ_{SB} – постоянная Стефана–Больцмана; ε – интегральная излучательная способность. Хотя излучение наночастиц не является излучением абсолютно черного тела, погрешность в определении радиационного теплового потока пренебрежимо мала при давлении около или больше атмосферного, так как вклад теплового излучения в общих потерях энергии мал. Однако при низких давлениях, когда радиационный механизм теплообмена становится доминирующим, необходимо использовать более общее выражение, основанное на законе Планка:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^\infty \varepsilon_\lambda \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [\exp(hc/\lambda k_B T) - 1]} d\lambda. \quad (23)$$

Для определения спектрального коэффициента излучения ε_λ используется приближение Рэлея [16]:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda}. \quad (24)$$

Интегрирование выражения (23) дает следующий результат при $E(m)$ не зависящем от длины волны

$$q_{rad} = \frac{199\pi^3 d_p^3 (k_B T)^5 E(m)}{h(hc)^3}. \quad (25)$$

Эмпирические зависимости $E(m)$ от длины волны в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра для углеродных наночастиц можно найти в [18,19]. Для железных наночастиц такие данные отсутствуют.

3.6. Теплоемкость и плотность наночастиц

Для решения уравнений (1,2,5) необходимы данные о теплоемкости и плотности наночастиц. Для углеродных наночастиц в модели используется температурная зависимость теплоемкости графита, показанная на рис. 6 [20], аппроксимированная при помощи полиномиальных зависимостей вида

$$c_p = a_{pp} + b_{pp} \cdot T_p + \frac{c_{pp}}{T_p^2}, \quad (26)$$

где a_{pp}, b_{pp}, c_{pp} – эмпирические коэффициенты.

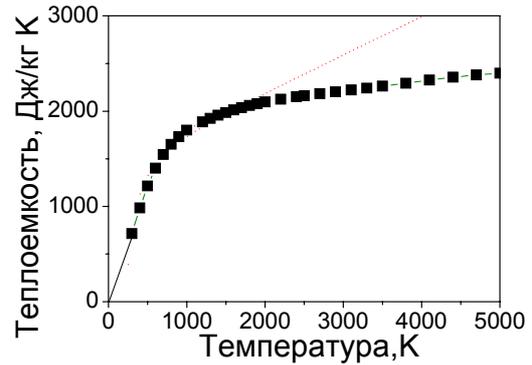


Рис. 6. Зависимость теплоемкости графита от температуры

Для теплоемкости железных наночастиц в модели использована температурная зависимость теплоемкости твердого железа [20], показанная на рис. 7 и введенная в схему расчета в виде кусочно-гладких кривых.

Для вычисления плотности углеродных наночастиц в настоящей модели используется температурная зависимость [16]

$$\rho_p = 2.3031 - 7.3106 \times 10^{-5} T \text{ г/см}^3. \quad (27)$$

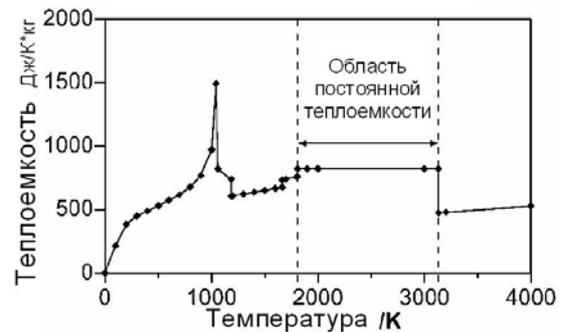


Рис. 7. Зависимость теплоемкости железа от температуры

Принято полагать, что при высоких температурах в наночастицах сосуществуют две фазы – жидкая и твердая. Используемое значение плотности учитывает вклад обеих фаз, а также изменение структуры наночастиц вследствие лазерного нагрева [16]. Для расчета уравнений баланса энергии и массы лазерно-нагретых железных наночастиц использовалось значение плотности для твердого железа $\rho_p = 7700$ кг/м³.

3.7. Распределение наночастиц по размерам

В качестве функции распределения наночастиц по размерам в модели применена логнормальная функция распределения, наиболее часто встречающаяся при описании статистических процессов [21]. В соответствии с [13,14] данное предположение подтверждается многочисленными данными электронной микроскопии наночастиц.

Выражение для логнормального распределения записывается как

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d_p \cdot \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] dd_p, \quad (27)$$

где CMD – средний размер частиц; σ_g – геометрическое отклонение от среднего размера.

3.8. Расчет сигнала излучения

Для расчета сигнала ЛИИ, находится решение системы дифференциальных уравнений (1, 2) методом Рунге – Кутты 2го порядка относительно текущей температуры наночастиц, а сам сигнал ЛИИ от одиночной сферической наночастицы с диаметром d_p на длине волны λ , с точностью до константы C , определяется выражением, основанном на законе Планка:

$$S_d(t) = C \cdot \left\{ \frac{d_p^3}{\exp[(\chi \cdot T_g)/(T_p(t))] - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right\}, \quad (28)$$

$$\text{где } \chi = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T_g}, \quad (29)$$

d_{p0} – начальный размер наночастицы до начала процесса испарения.

Интегральный сигнал от ансамбля наночастиц, распределение по размерам которых описывается функцией (27), равен

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) df. \quad (30)$$

В итоге экспериментально-измеренный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой (30) при варьировании среднего размера наночастиц и геометрического отклонения. В поле решений CMD и σ_g методом наименьших квадратов ищется наилучшее решение. Максимальная амплитуда экспериментального сигнала ЛИИ на второй длине волны используется для подбора значения функции $E(m)$, как описано в разделе 3.2.

4. ПРОГРАММНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ЛП 1.0

На основе развитой в данной работе модели было создано программное обеспечение ЛП 1.0, предназначенное для интерпретации экспериментальных ЛИИ сигналов и определения размеров углеродных и железных наночастиц. В алгоритме программы реализовано решение системы дифференциальных уравнений (1–2), проведение аппроксимации экспериментального сигнала излучения от наночастиц расчетной кривой методом наименьших квадратов. В результате такой аппроксимации при варьировании размера наночастиц определяется их диаметр (в случае монодисперсного распределения), либо при варьировании среднего диаметра и известном геометрическом отклонении σ_g определяется средний диаметр наночастиц (CMD), либо путем варьирования двух переменных определяется два параметра CMD и σ_g (при использовании логнормального распределения наночастиц по размерам). Подбор оптимального решения по параметрам CMD и σ_g осуществляется в пределах $0 \div 100$ нм и $1.0 \div 1.4$ соответственно.

Программа поддерживает все форматы файлов, записываемых при помощи современных осциллографов. Работа с файлами данных включает обработку экспериментального сигнала любой длины и его по-

следующую запись при необходимости в удобной форме для иных приложений.

В программу включен подбор решения с использованием максимальной температуры наночастиц, определенной как при помощи измеренной энергии лазера и известной функции коэффициента преломления $E(m)$ (формула (5)), так и с применением метода двухцветной пирометрии (7), (9), (13). В первом случае используются входные данные для функции $E(m)$ (коэффициент преломления), во втором случае подбор $E(m)$ осуществляется до достижения равенства температур, рассчитанных формулам (5) и (13). Процедура подбора значения $E(m)$ осуществляется до тех пор, пока различие в значениях температур не будет превышать $\pm 0.5\%$. Таким образом, из экспериментальных данных могут быть извлечены значения априори неизвестной функции $E(m)$ на длине волны лазера, нагревающего наночастицы.

Для ввода данных по температурным зависимостям, используемым в расчетах, а также пространственного и временного профилей распределения энергии в луче лазера в программе реализован специальный графический редактор, а также предусмотрена возможность использования полиномиальных приближений.

Программа предусматривает возможность сохранения результатов расчета (найденные значения T_p^0 , d_p , CMD , поле пар значений CMD и σ_g , в случае подбора решения по двум параметрам), используемых констант, входных параметров и логических переменных, экспериментальной кривой и расчетной кривой, в едином типизированном файле отчета (*.ger) с возможностью дальнейшей печати, систематизации и хранения данных.

5. ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АККОМОДАЦИИ

Привлекая для анализа данные измерений размеров наночастиц, полученные при помощи электронной микроскопии, и сравнивая их с данными о размерах, полученные методом ЛИИ, можно определить априори неизвестный коэффициент аккомодации поступательной энергии молекул газовой среды на поверхности наночастиц. Данная процедура будет более корректной, если в процессе теплообмена наночастиц с окружающим газом отсутствует испарение и радиационный теплообмен, тогда процесс охлаждения целиком определяется конвективным тепловым потоком от наночастицы к газовой среде в свободно-молекулярных условиях (15). На рис. 8. представлена гистограмма размеров железных наночастиц синтезированных при лазерном УФ фотолизе на длине волны 248 нм смеси 10 мбар $Fe(CO)_5$ + 1 бар Ar, полученная при обработке электронных микрофотографий и аппроксимированная кривой логнормального распределения с параметрами $CMD = 12.1$ нм, $\sigma_g = 1.12$. Экспериментальная установка и условия синтеза были аналогичны описанным в работе [13].

На рис. 9. приведены результаты измерения методом ЛИИ размеров растущих железных наночастиц, синтезированных в эксперименте, для которого представлены наночастицы на рис. 8. При интерпретации экспериментальных сигналов ЛИИ в модели исполь-

зовались различные значения коэффициентов аккомодации аргона на поверхности железных наночастиц, что приводило к существенному отличию их размеров. Из рассмотрения рис. 9. видно, что после времени реакции около 5000 мкс размер наночастиц не меняется и может быть сравнен с данными электронной микроскопии. Для исследуемых условий размеры наночастиц, измеренные методом ЛИИ и с помощью электронной микроскопии совпадают при значении коэффициента аккомодации $\alpha = 0.1$.

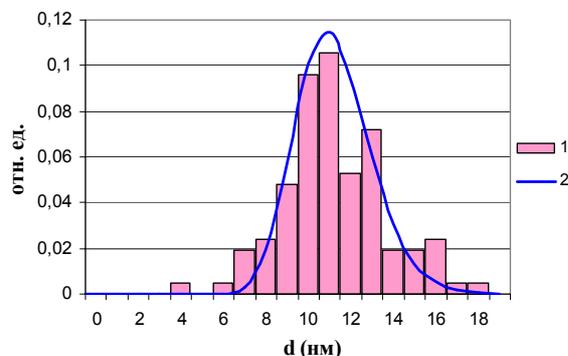


Рис. 8. Распределение железных наночастиц по размеру. 1 – данные электронной микроскопии; 2 – аппроксимация

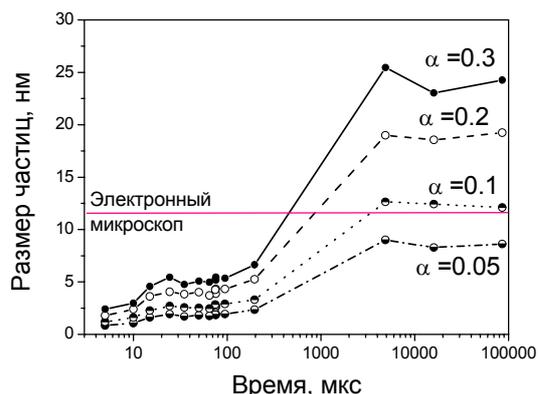


Рис. 9. Временные профили размеров растущих железных наночастиц, измеренные методом ЛИИ с использованием различных значений коэффициентов аккомодации

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе развита модель теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой для описания процесса лазерно-индуцированной инкаандесценции. Построен алгоритм извлечения размеров наночастиц и исследования их свойств при сопоставлении результатов моделирования с экспериментальными данными. На основе развитой модели создано программное приложение для интерпретации полученных экспериментальных сигналов инкаандесценции, с возможностью подбора решения по двум параметрам в распределении наночастиц по размерам (среднему диаметру и геометрическому отклонению от среднего размера). В модели применены температурные зависимости теплоемкости и плотности материала наночастиц, реальные временные и пространственные профили распределения энергии в лазерном луче. При помощи созданного программного обеспечения получены временные профили размеров растущих железных наночастиц, а так же извлечен коэффи-

циент аккомодации тепловой энергии молекул аргона на поверхности железных наночастиц.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A – площадь сечения лазерного луча, m^2 ;
- $a_{c,g}$, $b_{c,g}$ и $c_{c,g}$ – эмпирические коэффициенты в температурной зависимости теплоемкости газа от температуры;
- a_{pp} , b_{pp} и c_{pp} – эмпирические коэффициенты в температурной зависимости теплоемкости наночастиц от температуры;
- c – скорость света в вакууме, m/s ;
- C – калибровочная константа, $1/m^2$;
- c_p – теплоемкость наночастиц, $Dж/моль K$;
- CMD – средний размер наночастиц в логнормальном распределении, m ;
- d_p – диаметр наночастиц, m ;
- d_{p0} – диаметр наночастиц до начала процесса испарения, m ;
- $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления;
- $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения;
- g_I – интеграл временного профиля энергии лазерного излучения, c ;
- h – постоянная Планка, $Dж·с$;
- ΔH_V – энтальпия парообразования, $Dж/моль$;
- J_{evap} – поток вещества уносимого с поверхности наночастицы при испарении, $кг/с$;
- k – показатель поглощения в коэффициенте преломления;
- k_B – постоянная Больцмана, $Dж/K$;
- K – число сегментов в лазерном луче;
- l – длина свободного пробега молекул газа, m ;
- m_p – масса наночастицы, $кг$;
- m_g – масса молекул газа разбавителя, $кг$;
- m – коэффициент преломления;
- n – показатель рассеяния в коэффициенте преломления;
- N – количество наночастиц в сегменте лазерного луча Δx ;
- p_g – давление газа, $Па$;
- p_{ref} – давление в тройной точке, $Па$;
- p_v – давление пара над поверхностью частицы, $Па$;
- q_{abs} – поток энергии лазера, поглощаемый наночастицей, $Dж/с$;
- q_{cond} – поток энергии уносимый в результате конвективного теплообмена, $Dж/с$;
- q_{evap} – поток энергии уносимый в результате испарения, $Dж/с$;
- q_{rad} – поток энергии уносимый в результате радиационного теплообмена, $Dж/с$;
- R_0 – плотность энергии лазера, $Dж/m^2$;
- R – универсальная газовая постоянная, $Dж/моль K$;
- S_{BB} – интенсивность излучения источника, моделирующего черное тело, $Вт/m^2$;
- S – интенсивность излучения ансамбля наночастиц, $Вт/m^2$;
- S_d – интенсивность излучения сферической наночастицы, $Вт/m^2$;
- T_{BB} – температура черного тела, K ;
- T_p – текущая температура наночастиц, K ;
- T_p^0 – максимальная температура нагрева наночастиц, K ;
- T_g – температура газа, K ;
- T_{ref} – температура в тройной точке, K ;
- T_e – максимальная эффективная температура нагрева наночастиц, K ;
- T_k – максимальная температура нагрева наночастиц в сегменте лазерного луча Δx , K ;
- t – время, $с$;
- W_V – молекулярная масса атомов или кластеров, уносимых с поверхности наночастицы при испарении, $кг/моль$;
- Δx – длина сегмента лазерного луча, m^2 ;
- α – коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул газа на поверхности наночастиц;
- γ – показатель адиабаты газа разбавителя;
- γ^* – эффективный показатель адиабаты газа разбавителя;

λ_{laser} – длина волны лазера, м;
 λ – длина волны регистрируемо излучения, м;
 μ_g – молекулярная масса молекул окружающего газа;
 ρ_p – плотность наночастиц, кг/м³;
 ε_λ – спектральная излучательная способность наночастиц;
 ε – интегральная излучательная способность наночастиц;
 σ_{SB} – постоянная Стефана – Больцмана, Вт/м²К⁴;
 σ_g – геометрическое отклонение в лог-нормальном распределении.

Индексы:

k – порядковый номер сегмента лазерного луча.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Melton L.A. Soot diagnostics based on laser heating // Appl. Opt. V. 23. 1984. P. 2201.
- Vander Wal R.L., Dietrich D.L. Laser-induced incandescence applied to droplet combustion // Appl. Opt. V. 34. 1995. P. 1103.
- Ni T., Pinson J.A., Gupta S., Santoro R.J. Two-dimensional imaging of soot volume fraction by the use of laser-induced incandescence // Appl. Opt. V. 34. 1995. P. 7083.
- Snelling D.R., Thomson K.A., Smallwood G.J., Gulder O.L. Two-dimensional imaging of soot volume fraction in laminar diffusion flames // Appl. Opt. V. 38. 1999. P. 2478.
- Choi M.Y., Jensen K.A. Calibration and correction of laser-induced incandescence for soot volume fraction measurements // Combustion and Flame. V. 112. 1998. P. 485.
- Vander Wal R.L., Ticich T.M., Stephens A.B. Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence? // Appl. Phys. B: Lasers Opt. V. 67. 1998. P. 115.
- Appel J., Jungfleisch B., Marquardt M., Suntz R., Bockhorn H. Assessment of soot volume fraction from laser-induced incandescence by comparison with extinction measurements in laminar, premixed, flat flames // Proc. 26th Symposium on Combustion. 1996. P. 2387.
- Tekasakul P., Loyalka S.K. Evaporation from non-spherical particles: the equivalent-volume and inscribed sphere approximations for nearly spherical particles // Aerosol Science. V. 33. 2002. P. 307.
- Snelling D.R., Liu F., Smallwood G.J. and Gulder Ö.L. Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame // Combustion and Flame, V. 136. 2004. P. 180.
- Liu F., Daun K.J., Snelling D.R., Smallwood G.J. Heat conduction from a spherical nano-particle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence // Appl. Phys. B. V. 83. 2006. P. 355.
- Filippov A.V., Rosner D.E. Energy transfer between an aerosol particle and gas at high temperature ratios in the Knudsen transition regime // J. Heat Mass Transf. V. 43. 2000. P. 127.
- Schulz C., Kock B.F., Hofmann M. Laser-induced incandescence: recent trends and current questions // Appl. Phys. B. V. 83. 2006. P. 333.
- Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kock B., Schulz Ch. Influence of the bath gas on the condensation of supersaturated iron atom vapour at room temperature // Journal of Physics D. V. 41. 2008. P. 521.
- Kock B., Kayan C., Knipping J., Ortner H.R., Roth P. Comparison of LII and TEM Sizing During Synthesis of Iron Particle Chains // Proc. of the Combustion Institute. V. 30. 2004. P. 1689.
- Smallwood G.J., Snelling D.R., Liu F., Gulder O.L. Clouds Over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot // Transactions of the ASME. V.123. 2001. P. 814.
- Michelsen H.A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles // J. Chem. Phys. V. 118. 2003. P. 7012.
- Leider, H.R., Krikorian, O.H., Young, D.A. Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point // Carbon. V. 11. 1973. P. 555.
- Köylü Ü.Ö. Quantitative analysis of in situ optical diagnostics for inferring particle/aggregate parameters in flames: Implications for soot surface growth and total emissivity // Combustion and Flame V. 109. 1996. P. 488.
- Köylü Ü.Ö. and Faeth G.M. Spectral extinction coefficients of soot aggregates from turbulent diffusion flames // J. Heat Transfer. V. 118. 1996. P. 415.
- Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., et all. JANAF Thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. V. 14. 1985.
- Карасев Б.В. Логарифмически нормальное распределение // Природа. № 11. 1995. С. 41.