

Оценка фотофоретического взаимодействия аэрозольных частиц в стратосфере

А.А. Черемисин, А.В. Кушнаренко*

Сибирский федеральный университет
660062, г. Красноярск, просп. Свободный, 79

Поступила в редакцию 29.01.2010 г.

Проведен расчет фотофоретических сил взаимодействия двух частиц сферической формы в зависимости от их размеров и расстояния между ними. Рассмотрены частицы, которые подобно частицам сажи хорошо поглощают солнечное излучение и ИК-излучение Земли. Расчет фотофоретических сил проведен в приближении свободномолекулярного газокинетического режима на основе использования алгоритмов Монте-Карло. Показано, что в стратосфере, в условиях освещения солнечным светом, возникают фотофоретические силы отталкивания, которые значительно, в десятки и сотни раз, превышают силу тяжести. В ночных условиях, когда поглощается только инфракрасное излучение Земли, эти силы заметно ослабевают. Зависимость этого взаимодействия от расстояния между частицами близка к кулоновскому типу в диапазоне расстояний, в котором число Кнудсена системы больше единицы. Таким образом, можно предположить, что фотофоретические силы способны повлиять на коагуляцию аэрозольных частиц в зависимости от их размеров, оптических свойств, а также условий освещения.

Ключевые слова: аэрозоль, фотофорез, стратосфера, Монте-Карло, коагуляция; aerosol, stratosphere, photophoresis, coagulation, Monte Carlo.

Введение

Коагуляция частиц является одним из наиболее важных процессов, протекающих в аэрозольных системах. Эти процессы существенны и для стратосферного аэрозоля, который интенсивно изучается в последние полстолетия [1, 2], включая и исследования физико-химических процессов, протекающих при антропогенном воздействии [3, 4]. В связи с развитием средств вычислений имеется много работ, посвященных моделированию процессов коагуляции [5–8].

Основные представления, которые заложены в современные модели коагуляции, известны довольно давно [9, 10]. Это броуновское движение частиц и межчастичное взаимодействие, которое обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса, а также кулоновскими электростатическими силами, если коагулирующие частицы заряжены [11]. Кроме того, в настоящее время появились работы, посвященные расчету взаимодействия частиц вследствие проявления эффекта термофореза, который относится к классу газокинетических явлений. Термофорез — это направленное движение аэрозольных частиц, возникающее при наличии градиентов температурных полей в газовой среде [12].

Согласно расчетам [13] взаимодействие частиц, вовлеченных в термофоретическое движение, достаточно слабое и уменьшается в зависимости от рас-

стояния между частицами как $1/r_{12}^7$, где r_{12} — расстояние между центрами частиц. Более существенное взаимодействие возникает при седиментации частиц за счет распространения вязких возмущений в среде. Сила этого взаимодействия в какой-то степени сопоставима с силой тяжести, действующей на частицы. Эти расчеты основывались на решении уравнений газовой динамики со специальными граничными условиями, учитывающими проскальзывание газовых молекул в кнудсеновском слое и справедливыми при малых значениях числа Кнудсена.

В настоящей статье рассмотрено взаимодействие частиц, возникающее как следствие другого газокинетического явления — фотофореза. Расчеты основаны на использовании приближения свободномолекулярного газокинетического режима и разработанных ранее алгоритмов Монте-Карло, которые в данном случае подверглись незначительной модификации. Ранее эти алгоритмы были использованы при анализе стратификации аэрозоля в верхней атмосфере под действием сил гравитофотофореза [14–16].

Расчет фотофоретического взаимодействия двух сферических аэрозольных частиц в стратосфере

Рассмотрена аэрозольная система, состоящая из двух одинаковых частиц сферической формы радиуса r_0 , в газе с температурой $T = 195$ К и давлением $p = 9370$ Па. Это условия стратосферы на высоте

* Александр Алексеевич Черемисин (cher@akadem.ru);
Андрей Викторович Кушнаренко (akushnarenko@sfu-kras.ru).

17 км. Расстояние между центрами частиц r_{12} является переменной величиной. В дневное время суток система поглощает энергию солнечного света и ИК-излучение Земли, а в ночное время только ИК-излучение. Поглощая электромагнитное излучение, аэрозольные частицы нагреваются и начинают испытывать действие силы, которую называют фотофоретической.

Молекулы газовой среды, имеющие максвелловское распределение по скоростям, столкнувшись с поверхностью одной из частиц, передают ей импульс. В общем случае молекулы могут испытать цепь столкновений, когда, отразившись, например, от поверхности первой частицы, они затем попадают на поверхность второй частицы и т.д. В конечном итоге молекулы покидают пределы аэрозольной системы. Результат столкновения молекул с поверхностью частиц определяется значением коэффициента аккомодации α , который трактуется в рамках зеркально-диффузной схемы отражений, сформулированной еще Максвеллом. При падении молекулы на поверхность α есть вероятность диффузионного отражения с распределением по скоростям, соответствующим температуре поверхности в точке отражения, а $(1 - \alpha)$ есть вероятность зеркального отражения. В данных расчетах положено, что $\alpha = 0,5$.

Фотофоретические силы F_{ph} рассчитывались на основе приближения свободномолекулярного газокINETического режима и использования метода Монте-Карло. При больших расстояниях между частицами, таких что $r_{12}/r_0 \gg 1$, взаимодействие между ними становится пренебрежимо малым. При этом расчет фотофоретической силы, действующей на каждую из частиц, соответствует вычислению интеграла [16]:

$$F_{ph} = \frac{p}{2\sqrt{T}} \int_S \alpha_s (\sqrt{T_s} - \sqrt{T}) dS \approx \frac{p}{4T} \int_S \alpha_s \Delta T_s ds,$$

где интегрирование ведется по поверхности частицы S ; α_s – значение коэффициента аккомодации в точке s поверхности; ΔT_s – разность температур поверхности и окружающего газа. В данных расчетах пренебрегается неравномерностью распределения температуры по поверхности частиц, предполагается также, что коэффициент аккомодации является постоянной величиной, поэтому фотофоретические силы становятся равными нулю при больших расстояниях между частицами. В этом приближении пренебрегается силами классического продольного ΔT -фотофореза.

Методика расчетов формально справедлива для разреженных газовых сред, когда число Кнудсена аэрозольной системы $Kn = l_{av}/r_{12} = 1$, где l_{av} – средняя длина свободного пробега молекул в газе. Для рассматриваемой высоты в стратосфере $l_{av} = 0,42$ мкм. В этой ситуации при рассмотрении процесса столкновений молекул с поверхностями аэрозольной системы можно пренебречь столкновениями молекул газа между собой. Согласно [17] использование приближения свободномолекулярного газокINETического режима для изолированных квазисферических частиц является хорошим приближением для расчета сил и в переходном режиме при $Kn \geq 1$. Погреш-

ность составляет 20% от величины сил при $Kn = 1$ и падает квадратично с ростом числа Кнудсена. В случае, рассматриваемом в данной статье, фотофоретическое взаимодействие возникает за счет пучков молекул, которые, отразившись от поверхности одной частицы и испытав эффект аккомодации, попадают на поверхность другой. Пусть l – расстояние между точками поверхностей, которое должны пройти молекулы в пучке. Доля молекул, которые, стартуя с одной поверхности, достигнут следующей без столкновений, равна $\exp(-l/l_{av})$, а доля молекул исходного пучка, претерпевших столкновения, равна $[1 - \exp(-l/l_{av})]$.

Будем считать, что рассеянные молекулы приобретают в среднем характеристики окружающего газа и уже не вносят вклад в фотофоретическое взаимодействие. В этом предположении относительное ослабление фотофоретической силы соответствует усреднению доли рассеянных молекул по всем молекулярным пучкам: $\delta = \langle [1 - \exp(-l/l_{av})] \rangle$.

В силу неравенства $l < r_{12}$, которое легко доказать для случая двух одинаковых сфер, и соотношения $r_{12} = l_{av}/Kn$, соответствующего определению числа Кнудсена, имеем неравенство $l < l_{av}/Kn$ и оценку сверху $\delta < [1 - \exp(-l_{av}/Kn)]$. Согласно этой оценке следует ожидать, что для рассматриваемой системы, состоящей из двух взаимодействующих через газовую среду аэрозольных частиц, погрешность вычислений сил без учета столкновений молекул при $Kn = 1$ будет того же порядка величины, что и для изолированной квазисферической частицы. При уменьшении расстояния между частицами и при больших по сравнению с единицей числах Кнудсена погрешность будет уменьшаться. При $Kn < 1$ столкновения молекул подавляют фотофоретическое взаимодействие между частицами, и фактически действующие силы при малых значениях числа Кнудсена могут быть существенно меньше их оценок, выполненных в приближении свободномолекулярного режима.

Температура поверхностей частиц рассчитывалась на основе упрощенной модели теплового баланса в системе [14], которая ранее была использована при расчетах фотофоретических сил, действующих на аэрозольные агрегаты [15]. В рамках этой модели предполагается, что температура поверхности каждой из частиц приближенно постоянна, каждая из частиц поглощает и излучает энергию независимо друг от друга и система достигла стационарного состояния по тепловым потокам. В данном случае есть две одинаковые частицы, температуры которых не отличаются, поэтому вместо системы уравнений рассматривалось уравнение теплового баланса только для одной из частиц:

$$\frac{dQ}{dt} = H + \Phi_{abs}^V + \Phi_{abs}^{IR} - \Phi_{emi}^{IR} = 0. \quad (1)$$

Здесь dQ/dt – суммарный поток энергии, поступающей в частицу;

$$H = -(\lambda_{11} + \lambda_{12})(T_s - T)$$

— поток энергии, переносимый молекулами газа; T_s — температура поверхности обеих частиц; T — температура окружающего газа. Коэффициенты молекулярного теплопереноса: λ_{11} — между рассматриваемой частицей и окружающим газом и λ_{12} — между частицами, рассчитывались на основе метода Монте-Карло; Φ_{abs}^{IR} и Φ_{abs}^V — потоки ИК-излучения Земли и солнечной радиации видимого диапазона, поглощаемые частицей; Φ_{emi}^{IR} — поток излучаемой частицей ИК-энергии. Для расчета этих потоков использовались следующие выражения [16]:

$$\begin{aligned}\Phi_{abs}^V &= \pi r_0^2 I_V \varepsilon_{abs}^V, \\ \Phi_{abs}^{IR} &= 2\pi r_0^2 \sigma T_B^4 \varepsilon_{abs}^{IR}, \\ \Phi_{emi}^{IR} &= 4\pi r_0^2 \sigma T_S^4 \varepsilon_{emi}^{IR}.\end{aligned}$$

Здесь $I_V = 1,368 \text{ кВт/м}^2$ — солнечная постоянная; σ — постоянная Стефана–Больцмана. ИК-излучение Земли представлено излучением абсолютно черной поверхности с температурой $T_B = 255 \text{ К}$. С помощью радиационных коэффициентов ε_{abs}^V , ε_{abs}^{IR} , ε_{emi}^{IR} учитываются оптические характеристики частиц, их размеры и спектральный состав излучений:

$$\varepsilon = \int J(\lambda) u_\lambda d\lambda / \left(\int u_\lambda d\lambda \right), \quad (2)$$

где u_λ — планковское спектральное распределение при заданной температуре; λ — длина волны;

$$J(\lambda) = A(\lambda) / (\pi r_0^2)$$

— фактор эффективности поглощения; $A(\lambda)$ — сечение поглощения для частиц. Эти коэффициенты по своему смыслу являются средними или эффективными относительными сечениями поглощения. При расчете ε_{abs}^{IR} использовалось распределение Планка, соответствующее температуре 255 К, для ε_{abs}^V — 600 К, для ε_{emi}^{IR} — температура поверхности частиц T_s . Сечения поглощения частиц рассчитывались по теории Ми. Оптические свойства частиц определяет комплексный показатель преломления, равный $1,95 - i \cdot 0,66$ для всех длин волн. Такой показатель преломления соответствует сильно поглощающим излучение материалам, и частицы по оптическим свойствам можно отнести к классу сажеподобных [16, 17].

При больших расстояниях между частицами, таких что $r_{12}/r_0 \rightarrow \infty$, поток тепла, переносимого молекулами [16]:

$$H = -\alpha \pi c_{ef} v_T \frac{p}{kT} r_0^2 (T_s - T),$$

где $c_{ef} = c_V + 1/2k$ — эффективная теплоемкость молекул; c_V — теплоемкость газа при постоянном объеме в расчете на одну молекулу; k — постоянная Больцмана. Для двухатомных молекул $c_{ef} \approx 3k$;

$v_T = \sqrt{8kT/\pi m}$ — тепловая скорость молекул; m — средняя масса молекул газа.

Результаты расчетов и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость фотофоретических сил взаимодействия от расстояния между частицами для условий стратосферы на высоте 17 км в дневное (рис. 1, а) и ночное (рис. 1, б) время.

Величина силы приведена в виде отношения силы к весу частиц mg , а расстояние между центрами частиц — как отношение r_{12} к радиусу частиц r_0 . При этом плотность частиц полагалась равной 1000 кг/м^3 . Для обеих осей использованы логарифмические шкалы. Силы направлены по прямой, соединяющей центры частиц, и являются силами отталкивания. Справа на рис. 1 указаны величины радиусов частиц, для которых проведены расчеты.

Как видно из рис. 1, а, в дневное время за счет фотофоретического взаимодействия между субмикронными сажеподобными частицами возникают значительные по величине силы отталкивания, в десятки и сотни раз превосходящие вес этих частиц. Зависимость величины силы от расстояния хорошо аппроксимируется зависимостью кулоновского типа, $F_{ph} \sim r_{12}^{-2}$. В ночное время, когда частицы могут поглощать только ИК-излучение Земли, величина сил существенно уменьшается (рис. 1, б), но зависимость величины силы от расстояния остается того же самого кулоновского типа.

На рис. 2 представлены зависимости максимальных значений фотофоретических сил взаимодействия от размеров частиц. Максимальные значения сил наблюдаются, когда частицы практически начинают соприкасаться друг с другом при $r_{12} = 2r_0$. Пунктиром показаны завышенные оценки фотофоретических сил, когда $\text{Kn} < 1$.

Сравнивая рис. 2, а и 2, б, видим, что при одних и тех же значениях радиуса частиц силы, действующие на частицы в дневное время, в десятки и даже в сотни раз превышают силы, действующие в ночное время. Величина фотофоретической силы обусловлена перепадом температур между поверхностью частиц и окружающим газом. В свою очередь, этот перепад температур, согласно (1), определяется потоками поглощаемой энергии излучений. Анализ, аналогичный проведенному в работе [16], показал, что изменение величины сил в дневное и ночное время обусловлено, в первую очередь, отличием поглощаемых частицами потоков ИК и солнечного излучения из-за разницы эффективных сечений поглощения ε_{abs}^{IR} и ε_{abs}^V . Кроме того, разность температур между поверхностью частиц и окружающим газом в ночное время, а следовательно, и величина фотофоретических сил заметно уменьшаются за счет потоков ИК-энергии, излучаемых частицами.

Различие в характере зависимостей фотофоретических сил от размеров частиц в дневное и ночное время также, главным образом, связано с изменением спектрального состава поглощаемых излучений.

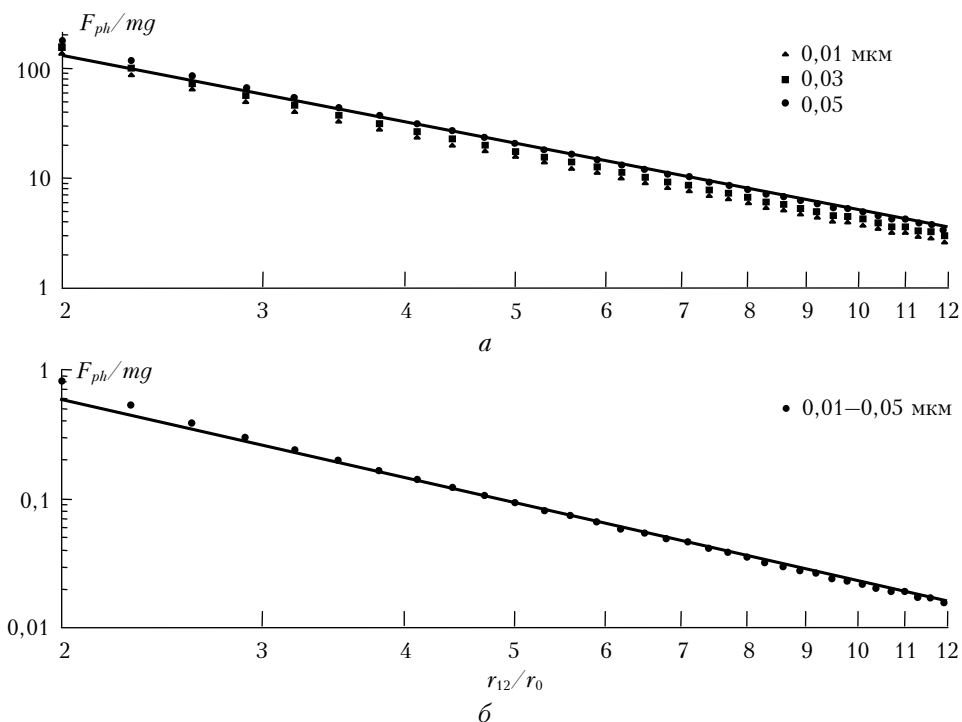


Рис. 1. Относительная фотофоретическая сила отталкивания F_{ph} для двух одинаковых частиц сферической формы в зависимости от расстояния между частицами r_{12} : *a* – условия стратосферы на высоте 17 км в дневное время; *б* – ночное время; сплошная линия – кулоновская аппроксимация для силы

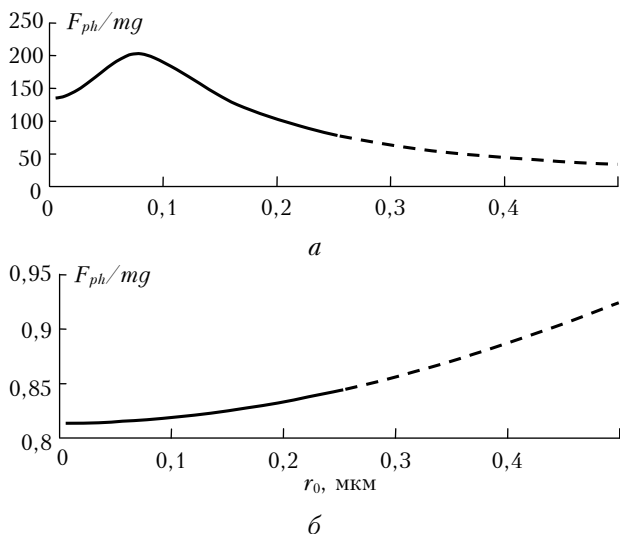


Рис. 2. Максимальная величина фотофоретической силы взаимодействия в зависимости от радиусов частиц: *a* – дневное время; *б* – ночное время

Расчет эффективного сечения поглощения ε_{abs}^{IR} для ИК-излучения, поглощаемого в ночное время, в рассматриваемом диапазоне размеров частиц r_0 соответствует интегрированию по длинам волн λ в (2), когда значения дифракционного параметра $\rho_{diff} = 2\pi r_0/\lambda$ являются малыми и зависимость относительного сечения поглощения от этого параметра близка к линейной. В дневное время солнечная энергия практически полностью преобладает в потоках поглощаемой частицами энергии излучений. На зависимости силы от размера в дневное время (см. рис. 2, *a*)

наблюдается максимум при $r_0 \approx 0,08$ мкм. При $r_0 < 0,08$ мкм область интегрирования в (2) соответствует малым значениям дифракционного параметра. При $r_0 \sim 0,08$ мкм интегрирование ведется в окрестности $\rho_{diff} = 1$, где достигается максимальное значение относительного сечения поглощения. При $r_0 > 0,08$ мкм поведение кривой связано со стабилизацией относительного и эффективного сечений поглощения, что происходит при $\rho_{diff} > 1$.

Заключение

Расчеты показывают, что в условиях стратосферы между аэрозольными частицами существует взаимодействие, обусловленное действием фотофоретической силы. Зависимость этого взаимодействия от расстояния между частицами близка к кулоновскому типу в диапазоне расстояний, в котором значения числа Кнудсена системы меньше 1. Для сажеподобных, по своим оптическим свойствам, субмикронных и тонкодисперсных частиц величина фотофоретической силы взаимодействия в дневное время может в десятки и даже сотни раз превысить силу тяжести. В ночное время величина фотофоретического взаимодействия существенно падает. Таким образом, согласно проведенным расчетам фотофоретические силы взаимодействия являются достаточно дальнедействующими, могут иметь большую величину и способны, тем самым, повлиять на коагуляцию аэрозольных частиц в зависимости от их размеров, оптических свойств, а также условий освещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-05-00734а) и Министерства науки и образования РФ (проект № 2.1.1/6996).

1. Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Крапивин В.Ф. Свойства, процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля: от нано- до глобальных масштабов. СПб.: ВВМ, 2007. 860 с.
2. Зуев В.В., Ельников А.В., Бурлаков В.Д. Лазерное зондирование средней атмосферы. Томск: Изд-во «РАСКО», 2002. 352 с.
3. Поповичева О.Б., Старик А.М. Авиационные сажевые аэрозоли: физико-химические свойства и последствия эмиссии в атмосферу (обзор) // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2007. Т. 43. № 2. С. 147–164.
4. Луишиков А.А., Загайнов В.А., Аграновский И.Е., Любовецкая Ю.С. Физико-химические процессы образования атмосферных аэрозолей // Ж. физ. хим. 2008. Т. 82. № 10. С. 1950–1958.
5. Zhao H., Zheng C., Xu M. Multi-Monte Carlo method for particle coagulation: description and validation // Appl. Math. Commun. 2005. V. 167. N 2. P. 1383–1399.
6. Maricq M.M. Coagulation dynamics of fractal-like soot aggregates // J. Aerosol. Sci. 2007. V. 38. N 2. P. 141–156.
7. Palaniswamy G., Loyalka S.K. Direct simulation, Monte Carlo, aerosol dynamics: Coagulation and condensation // Annal. Nuclear Energy. 2008. V. 35. N 3. P. 485–494.
8. Nowakowski B., Sitariski M. Brownian coagulation of aerosol particles by Monte Carlo simulation // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 83. N 2. P. 614–622.
9. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. 351 с.
10. Fuchs N.A. On the Brownian coagulation of aerosols // J. Colloid and Interface Sci. 1980. V. 73. N 1. P. 248–249.
11. Tan B., Wang L., Wu Z. An approximate expression for the coagulation coefficient of bipolarly charged particles in an alternating electric field // J. Aerosol Sci. 2008. V. 39. N 9. P. 793–800.
12. Баканов С.П. Термофорез в газах при малых числах Кнудсена // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 133–152.
13. Keh H.J., Chen S.H. Particle interactions in termophoresis // Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. N 21. P. 3395–3407.
14. Cheremisin A.A., Vassilyev Yu.V., Kushnarenko A.V. Photophoretic forces for bispherical aerosol particles // Proc. SPIE. 2002. V. 5027. P. 21–32.
15. Cheremisin A.A., Vassilyev Yu.V. Numerical calculation gravito-photophoretic movement for aerosol aggregates. A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, USA, 2006. V. 148. P. 131–135.
16. Cheremisin A.A., Vassilyev Yu.V., Horvath H. Gravito-photophoresis and aerosol stratification in the atmosphere // J. Aerosol Sci. 2005. V. 36. N 11. P. 1277–1299.
17. Rohatschek H. Semi-empirical model of photophoretic forces for the entire range of pressures // J. Aerosol Sci. 1995. V. 26. N 5. P. 717–734.

A.A. Cheremisin, A.V. Kushnarenko. Estimation of photophoretic interaction of aerosol particles in the stratosphere.

Photophoretic interaction of spherical form particles has been calculated depending on their sizes and distance between them. Particles strongly absorbing visible solar and terrestrial IR radiations, similar to soot particles, have been considered. Free-molecule regime approximation and Monte Carlo algorithms have been used to calculate these forces. Photophoretic repulsive forces significantly exceed gravity by tens or hundreds times in the stratosphere during daytime when particles absorb solar radiation. These forces decrease considerably at night when only terrestrial IR radiation is absorbed. The dependence of photophoretic interaction on distance is of Coulomb type at Knudsen number more than one. It is possible to assume that photophoretic forces are able to affect aerosol particles coagulation depending on particles sizes, optical properties, and irradiation conditions.