

*А.Н. Алексеев, Т.В. Андрухова*

### **Изучение структуры вещества атмосферных аэрозолей при воздействии мощного лазерного излучения на мишени**

Цель данной работы – экспериментальное исследование дисперсного состава и рентгеноструктурного анализа аэрозоля, образованного при воздействии мощного лазерного излучения на твердые образцы некоторых веществ.

Для исследования процессов взаимодействия мощного лазерного излучения (МЛИ) с материалами, входящими в состав атмосферных аэрозолей, а также для анализа структуры возникающих при этом вторичных частиц была собрана установка (рис. 1) и изготовлены плоские образцы-мишени каждого вещества. Они изготавливались из таких веществ, как  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , встречающихся в приземном слое атмосферы. Воздействие на образцы проводилось сфокусированным излучением  $\text{CO}_2$ -лазера при различных мощностях 75–250 Вт и времени воздействия ~ 5–15 с.

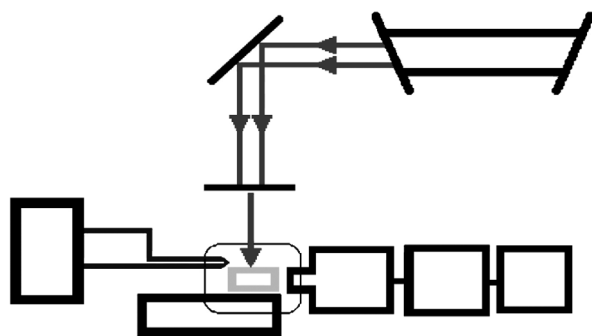


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

При воздействии МЛИ на поверхность мишени происходил быстрый разогрев, разрушение и испарение исследуемого вещества. Вторичные частицы, образовавшиеся в результате воздействия на мишени, собирались на кварцевую подложку, расположенную на расстоянии 2–5 мм от фокуса линзы (рис. 2). Далее подложка помещалась под микроскоп, проводилось визуальное определение количества частиц, а также выборочно осуществлялось их микрофотографирование. Кроме того, проводился рентгеноструктурный анализ указанных выше веществ с помощью установки ДРОН-2. В ряде случаев выброс продуктов разрушения происходил в виде светящейся плазменной струи. По мере увеличения времени воздействия можно выделить три основных стадии: 1 – свечение мишени; 2 – появление и рост факела выброса паров; 3 – активный выброс полидисперсных частиц рас-

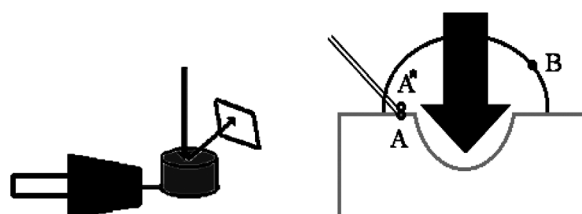


Рис. 2. Схема держателя получения вторичных частиц в вакуумной камере при пониженном давлении и область воздействия лазерного излучения на образец

плава. Наличие задержки между началом воздействия лазерного излучения и моментом появления пара объясняется тем, что часть энергии в начале воздействия тратится на разогрев мишени до температуры, при которой начинается интенсивное испарение вещества. Высокоскоростное испарение частицы характеризуется большой неоднородностью температурного поля и значительным температурным градиентом. Температура поверхности существенно зависит от режима взаимодействия, имеет определенную временную динамику. Более 70% частиц, полученных испарением при различных давлениях в вакуумной камере, попадают в интервал от 0,4 до 6 мкм. Для некоторых веществ получено, что при изменении давления в функции распределения частиц по размерам появляются два максимума (так как более крупные частицы являются агрегированными из мелких) и происходит уширение указанного выше интервала. Наиболее вероятной причиной такого распределения по размерам вторичных частиц является увеличение скорости истечения паров при снижении давления и, следовательно, уменьшения вероятности слияния частиц в процессе конденсационного роста. Процесс конденсации происходит во время лазерного воздействия. Схема образования конденсационных частиц следующая: лазерное излучение разогревает мишень до температуры кипения, образующиеся пары истекают в виде струи в окружающее пространство. Ускорение паров до звуковой скорости происходит в тонком слое у поверхности, при этом пар резко охлаждается и переходит в неустойчивое пересыщенное состояние, которое в дальнейшем, вследствие конденсационного скачка, переходит в насыщенное [1–3]. Вещество в зависимости от условий (давления и температуры) может находиться в различных формах и состояниях. Сначала идет образование из частиц длинных нитей,

что характерно для частиц в сильных электрических полях, которые затем обрастают частицами. Наблюдалось образование нескольких видов частиц: частицы расплава и частицы конденсационного типа.

При относительно низких давлениях и температурах электронно-ядерное вещество конденсируется; структура конденсата может быть периодической (чистые кристаллы) и неперiodической (жидкость, аморфные твердые тела, сплавы, полимеры). В некоторых случаях конденсат может обладать структурными свойствами, промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости (жидкие или мезоморфные кристаллы). С ростом давления и температуры структура конденсата упрощается; молекулы или молекулярные комплексы разрушаются, и конденсат переходит в чисто атомарное состояние. Электронные оболочки атомов перестраиваются, происходит отрыв наружных электронов, определяющих химическую

индивидуальность вещества. Проходя через серию структурных превращений, конденсат приобретает, в конечном счете, структуру, обладающую металлическими свойствами. Получены фрактальные кластеры, состоящие из малых частиц (рис. 2–4); капли расплава, на поверхности которых произошла кристаллизация вещества в виде моно- и поликристаллов (рис. 3); фуллерены (рис. 3) и элементы фрагментированного вещества мишени (рис. 4–6).

Фрактальные агрегаты обычно образуются при ассоциации случайно движущихся частиц и обладают свойствами неидеальных фрактальных систем. Агрегаты имеют конечный размер. Это происходит, как правило, по двум причинам: во-первых, из-за деформации структуры агрегатов тепловыми флуктуациями и гравитационными силами; во-вторых, наличие конечного размера фрактального агрегата или, точнее, наличие такого размера, превышение

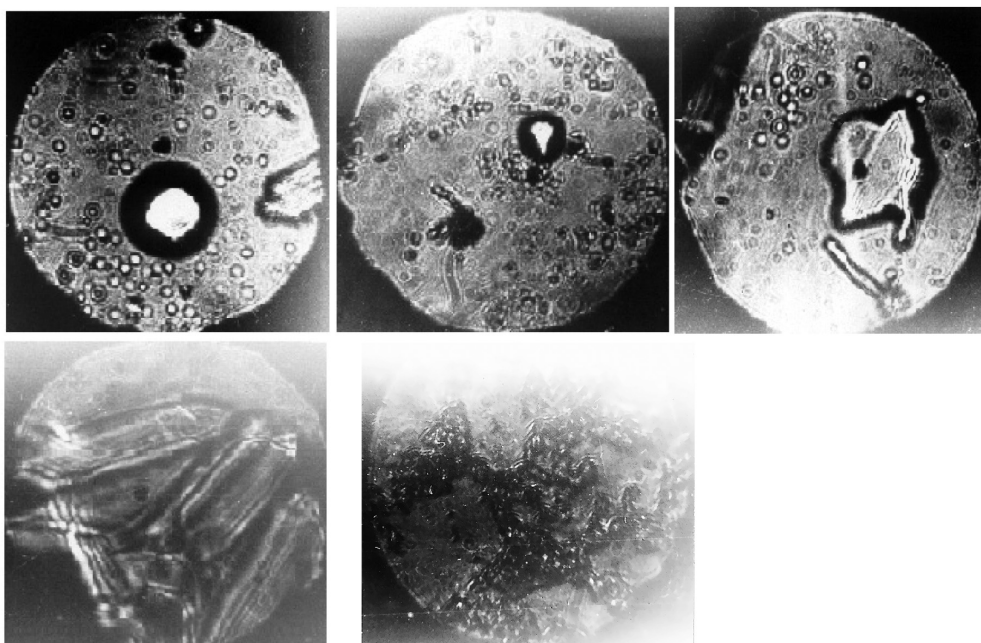


Рис. 3. Фотографии конденсата и вторичных частиц испаренного  $\text{Na}_2\text{HSO}_4$

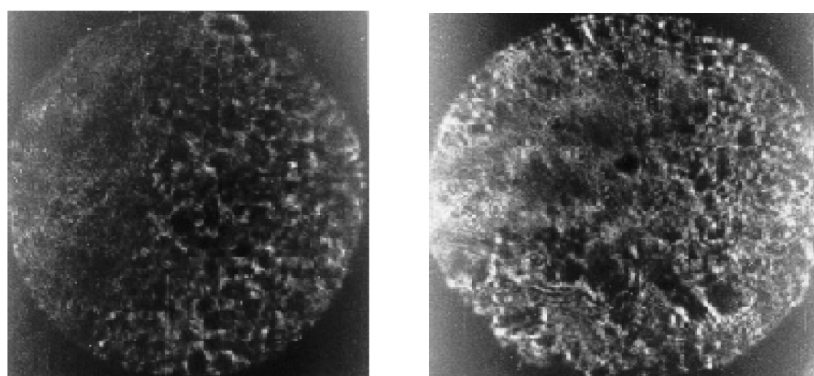


Рис. 4. Фотографии конденсата и вторичных частиц испаренного  $\text{PbO}$

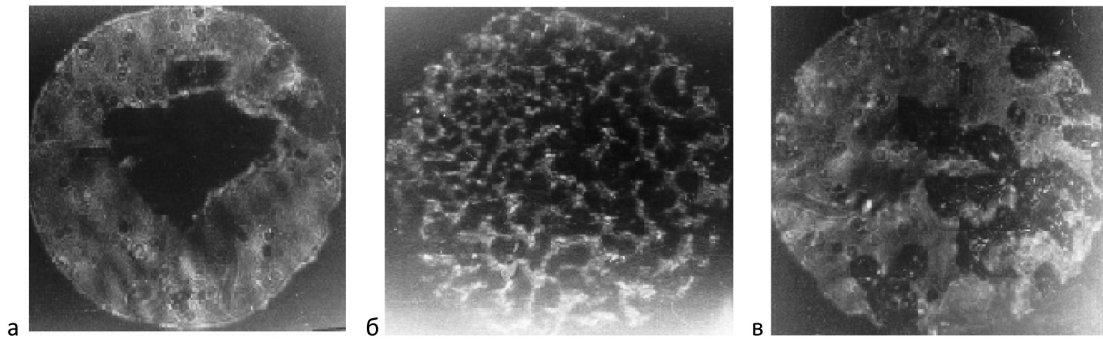


Рис. 5. Фотографии конденсата и вторичных частиц испаренных  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (б, в)

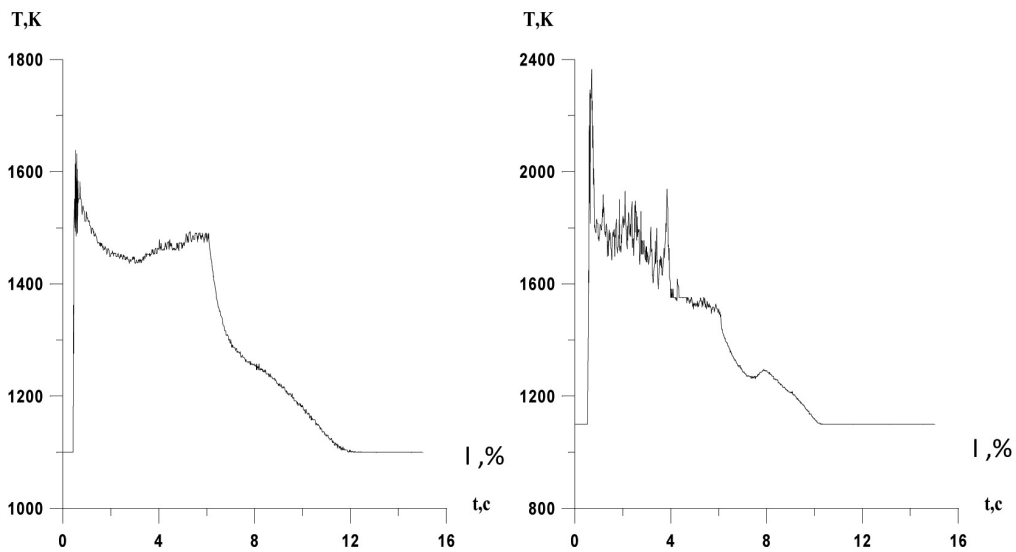


Рис. 6. Динамика температур при воздействии МЛИ на образцы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{PbO}$  за время 15 с

которого приводит к усредненной однородности таких агрегатов, может происходить из-за условия роста агрегатов. Фрактальным структурам присуще свойство самоподобия. Объединение частиц может происходить тремя путями: диффузионно-ограниченное агрегатообразование; кластер – кластерное; химически ограниченное образование агрегатов. Каждому механизму присуща своя фрактальная размерность. В первом случае рост агрегатов происходит за счет присоединения отдельных частиц, движущихся по случайным траекториям. Во втором – частицы вначале объединяются в небольшие агрегаты, а окончательный рост агрегатов происходит из более мелких, при этом образуются рыхлые агрегаты. Третий – это некий средний механизм между двумя первыми, который отличается большим количеством контактов между частицами, прежде чем происходит их соединение. Для лазерного способа получения наиболее вероятен второй механизм, который отличается самой низкой фрактальной размерностью и рыхлыми агрегатами (рис. 2–4).

Одновременно с изучением размеров вторичных частиц проводилось исследование динамики температуры поверхности облучаемых образцов  $T(t)$  скоростным цветовым пирометром с временным разрешением  $\sim 10^{-4}$  с (рис. 7). Данный пирометр определяет температуры в диапазоне от 1100 до 3000 К, поэтому на рисунке начальный участок процесса соответствует нижнему пределу измерения  $T$ .

Анализируя данные экспериментальные зависимости  $T(t)$ , на каждой из кривых можно выделить три характерных температурных участка. На первом участке за время  $\Delta t_1$  ( $\sim 0,5$  с) от начала действия лазерного излучения происходит быстрый нагрев образца до максимальной температуры  $T_{\text{max}}$ .

На втором участке за время  $\Delta t_2$  ( $2 \div 8$  с) происходит выгорание мишени, а температура вещества в зоне воздействия изменяется слабо. Резкий спад температуры наблюдается на третьем участке за время  $\Delta t_3$  ( $2 \div 7$  с) в связи с тем, что прекращается воздействие МЛИ и образец остывает. На всех графиках в третьей области наблюдается линейная зависимость темпе-

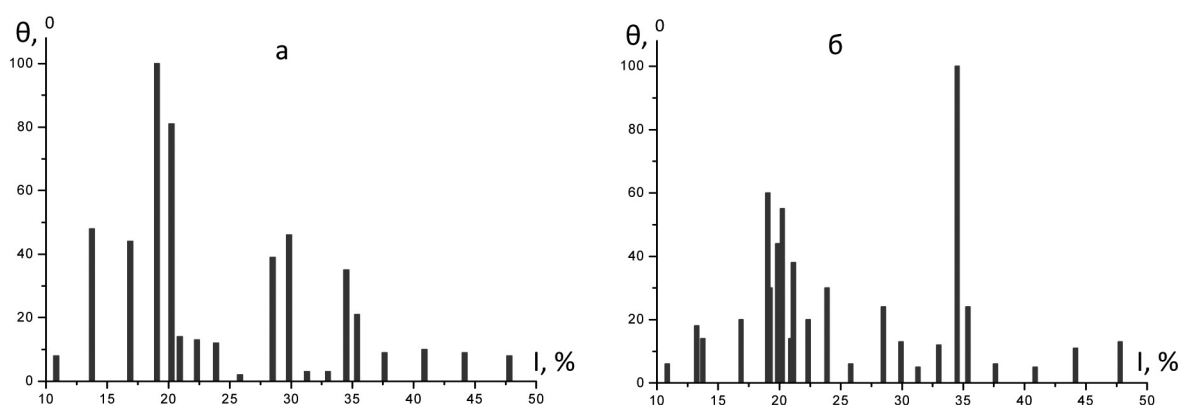


Рис. 7. Штрих-диаграммы сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ): *а* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

ратуры от времени. При сравнении температурных зависимостей для образцов различных веществ наблюдается идентичное поведение  $T(t)$  независимо от их состава.

Наибольшие шумы наблюдаются на пике температуры для  $\text{PbO}$ . Данное явление объясняется тем, что в момент воздействия при высокой температуре происходит химическая реакция монооксида свинца и веществ, находящихся в воздухе, с выделением вторичных продуктов в виде парогазового облака при последующей их переконденсации, а также чистого свинца в кратере воздействия, кристаллизующегося при остывании образца. Это выявлено как визуально, так и при рентгеноструктурном анализе образца до и после воздействия, а также вторичных частиц. Для остывшего образца монооксида свинца характерно наличие в кратере пузырька со слоистой структурой стенок и внешней поверхностью, напоминающей кубооктаэдр, усеченный октаэдр или усеченный кубооктаэдр. На поверхности плоского образца при воздействии МЛИ наблюдается искрение, которое фиксируется пирометром. Подобное искрение наблюдалось при воздействии МЛИ на образцы твер-

дофазного аэрозоля, выбрасываемого в атмосферу ОАО «Алтай-кокс».

Эффективным методом исследования веществ, входящих в состав атмосферного аэрозоля, является метод рентгеновского анализа. Он позволяет установить кристаллическую структуру вещества и, соответственно, идентифицировать его по кристаллоструктурным характеристикам.

Результаты применения рентгеновского метода к изучению структурно фазовых изменений исследуемых веществ, происходящих в результате воздействия МЛИ, приведены на рисунках 6–11 в виде штрих-диаграмм. Рентгенограммы исследуемых образцов получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием кобальтового излучения при рабочем напряжении 20–30 кВ и анодном токе 10 мА.

Как видно из рисунка 10, исходная рентгенограмма хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) практически полностью соответствует рентгенограмме вещества после лазерного воздействия. Положение дифракционных максимумов не изменяется, соотношение интенсивностей остается практически таким же. Это свидетельствует о том, что химический состав вещества после лазерного

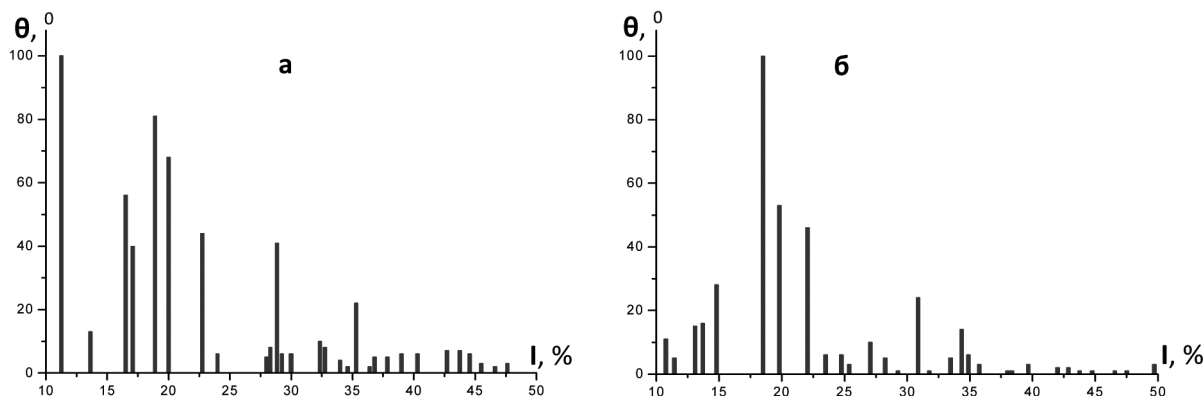


Рис. 8. Штрих-диаграммы натрия сернокислого безводного ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ): *а* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

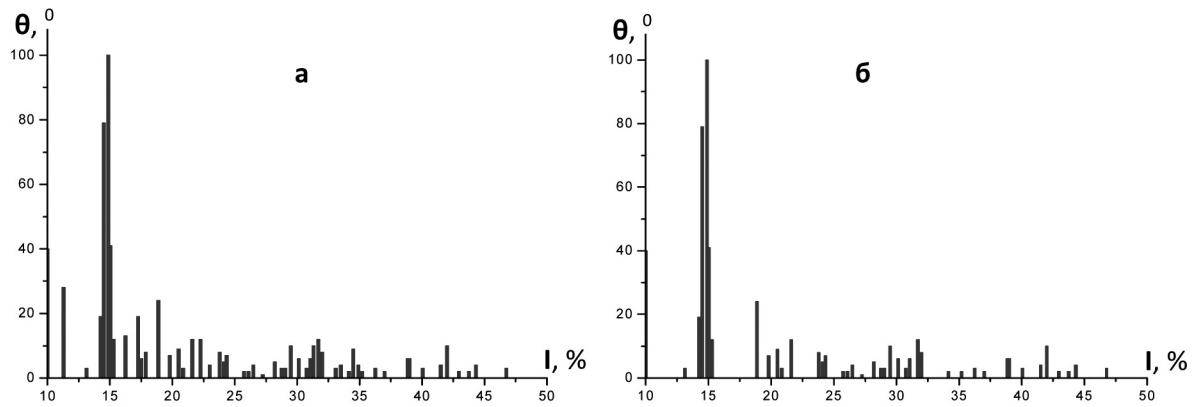


Рис. 9. Штрих-диаграммы натрия сернокислого кислого ( $\text{NaHSO}_4$ ):  
*а* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

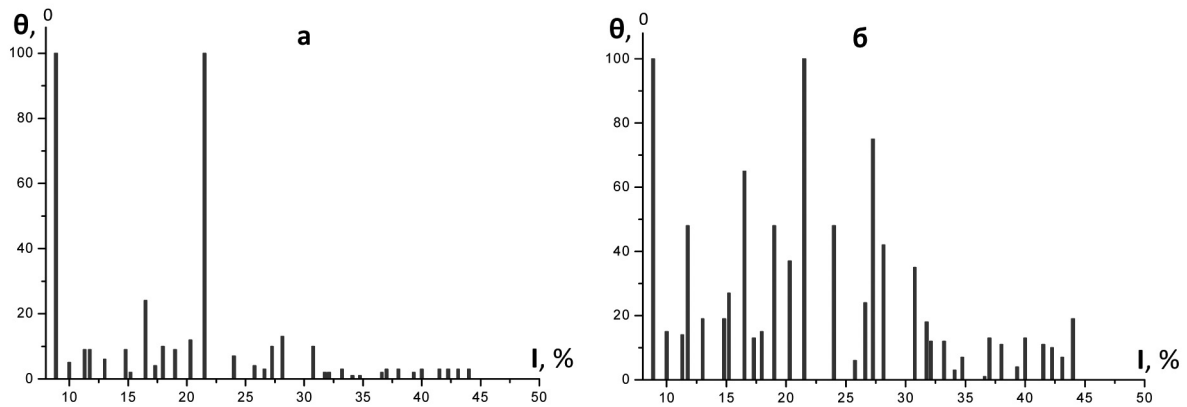


Рис. 10. Штрих-диаграммы хлорного железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ):  
*а* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

воздействия не изменяется и сохраняется исходная кристаллическая структура.

Для хлорида железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 9) наблюдается неизменность в положении дифракционных максимумов при наличии изменений в соотношении интенсивностей пиков, что позволяет сделать вывод о сохранении химического состава исходного вещества.

Как показывает анализ рентгенограммы, исходные данные оксида свинца ( $\text{PbO}$ ) соответствуют одной из модификаций этого вещества (а именно, желтому оксиду свинца) с небольшими добавлениями красного оксида. В результате лазерного воздействия, как видно из рисунка 11, получившееся вещество имеет структуру желтого оксида свинца. При этом на рентгенограмме наблюдается небольшое количество малоинтенсивных пиков, вызванных, очевидно, наличием примесей. Ввиду малой интенсивности дифракционных пиков идентифицировать их состав и характер не представляется возможным.

Для сульфата натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и гидросульфата натрия ( $\text{NaHSO}_4$ ), как

видно из рисунков 6–8, рентгенограммы, соответствующее исходным образцам, существенно отличаются от рентгенограмм веществ, образовавшихся в результате лазерного воздействия. Дифракционным пикам, соответствующим исходному веществу, добавляются дополнительные максимумы, что предположительно можно связать либо с появлением высокотемпературных модификаций (для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), либо с появлением продуктов частичного разложения (для  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaHSO}_4$ ) в виде полисульфидов типа  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_n$  и кристаллогидратов, имеющих большое количество модификаций кристаллической структуры.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в результате воздействия лазерного излучения получившееся вещество либо имеет тот же самый химический состав, что и исходное, возможно, с другой модификацией кристаллической структуры, либо представляет собой смесь исходного вещества и продуктов частичного разложения в виде полисульфидов и кристаллогидратов.

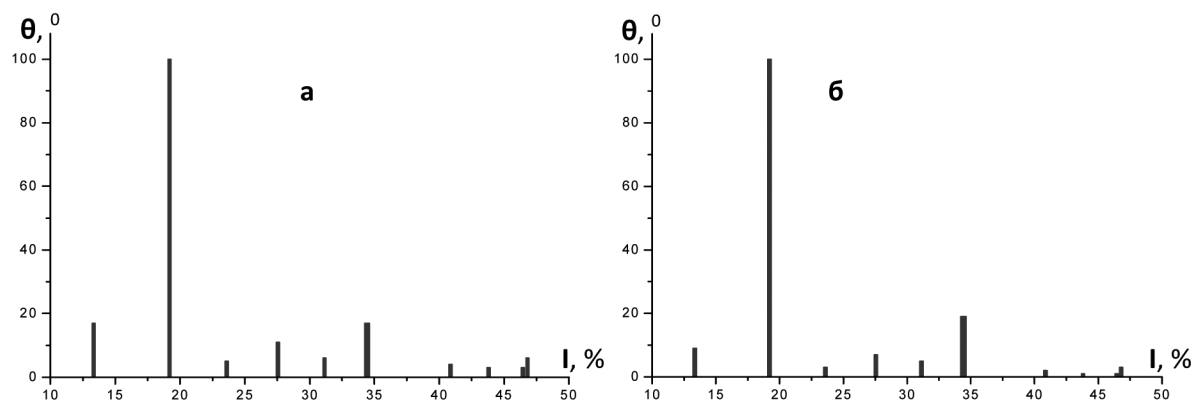


Рис. 11. Штрих-диаграммы аммония хлористого ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):  
*a* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

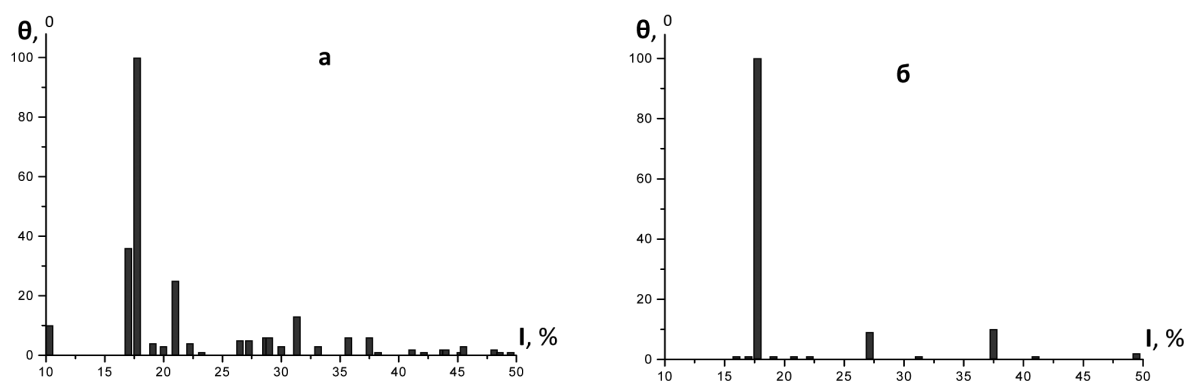


Рис. 12. Штрих-диаграммы монооксида свинца ( $\text{PbO}$ ):  
*a* – до взаимодействия с МЛИ; *б* – после взаимодействия с МЛИ

Необходимо отметить, что для большинства исследованных веществ наблюдается изменение

в соотношении интенсивностей дифракционных пиков.

### Библиографический список

1. Гейнц, Ю.Э. Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля / Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов, В.Е. Зуев, А.М. Кабанов, В.А. Погодаев. – Новосибирск, 1999.
2. Пахомов, А.В. Аэрозоли лазерной плазмы : дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.В. Пахомов. – М., 1990.
3. Букатый, В.И. Моделирование и расчет параметров тепломассооборота, возникающего в окрестностях тугоплавкой частицы / В.И. Букатый, К.В. Соломатин // Оптика атмосферы и океана : тез. докл. IV симпозиума. – Томск, 1997.
4. Букатый, В.И. Моделирование процессов испарения тугоплавкой частицы и разлет испаренного вещества в атмосфере : препринт / В.И. Букатый, Г.В. Куприенко, К.В. Соломатин. – Барнаул, 1997.
5. Чистякова, Л.К. Нелинейные эффекты при распространении интенсивных лазерных импульсов в аэрозольных средах. Экспериментальные исследования : дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 2001.