

УДК 533 6.011

**ОБ УЧЕТЕ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ПРИ ПИРОЛИЗЕ
УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ****М.М. Кузнецов, Ю.Д. Кулешова***Московский государственный областной университет
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

Аннотация. Исследована химическая релаксация релеевского газа в ударной волне. Аналитически вычислены функция распределения пар молекул и константа поступательно неравновесной скорости пиролиза типичных углеродосодержащих летучих веществ.

Ключевые слова: химическая релаксация, ударная волна, пиролиз, гиперзвук, неравновесность, течение.

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий наблюдается повышенный интерес к возможности получения углеродо- и металосодержащих наночастиц с заданными свойствами (фуллерены, нанотрубки, карбины, ультрадисперсные алмазы и т.д.) в высокотемпературных газовых реакциях за ударными волнами. Ударные волны являются также надежным средством экспериментального исследования кинетических механизмов формирования углеродных частиц вследствие пиролиза углеводородов в ударных трубах. В настоящее время в результате таких исследований разработано несколько кинетических моделей, которые с различной степенью детализации позволяют осмысливать экспериментальные данные о кинетике сажеобразования. В частности, в одной из таких моделей [1] предлагается в качестве сажеобразующей системы использовать смеси, содержащие бикарбонил углерода (C_3O_2). Как показано авторами [1], преимущества подобной системы по сравнению с традиционными заключаются в том, что при пиролизе исходных молекул в ударных волнах сразу образуется углеродный пар, а не промежуточные молекулярные соединения, длительно распадающиеся до атомов углерода через сложную систему цепных реакций. В конечном счете именно это обуславливает более эффективное образование конденсированных частиц углерода при пиролизе в ударных волнах. Качественная картина подобного кластерообразования сводится к тому, что его скорость лимитируется темпом распада исходного материала. В связи с этим определенный интерес представляет неисследованный до сих пор вопрос о влиянии поступательной неравновесности на скорость распада исходного материала не за фронтом ударной волны, как это имеет место во всех известных работах, а непосредственно в ее фронте.

Исследование поступательной неравновесности в ударных волнах, проведенное к настоящему времени показало, что для однокомпонентного газа она должна быть незначительной. Так, в работе [2] было проведено сравнение результатов вычисления функции распределения пар молекул по относительным скоростям, полученных с использованием методов Монте-Карло и Мотт-Смита. Результаты вычислений практически совпали в широком диапазоне чисел Маха набегающего потока вплоть до $M_0 = 0$. Однако существенного влияния поступательной неравновесности не было обнаружено.

Анализируя величину относительного превышения концентрации пар энергетически активных молекул над соответствующей концентрацией в поступательно равновесной зоне за ударной волной, полученную в работе [2], можно показать, что она имеет максимум при величине относительной скорости молекул, равной удвоенной разности среднемассовых скоростей газа перед фронтом ударной волны и за ним. Этот максимум асимптотически при числе Маха набегающего потока стремящегося к бесконечности ($M_\infty \rightarrow \infty$) и отношении плотностей в ударной волне стремящемся к нулю, $\varepsilon = \rho_\infty / \rho_s \rightarrow 0$ приближенно равен:

$$F(\varepsilon, x) = (1 - v_\alpha)^2 + \frac{\varepsilon v_\alpha}{\sqrt{2}} (1 - v_\alpha) \exp\left(\frac{1}{2\varepsilon}\right). \quad (1)$$

Здесь $v_\alpha = [1 + \exp(x/\Delta)]^{-1}$ – решение Мотт-Смита для концентрации молекул n в ударной волне ($n = n_0[v_\alpha + (1 - v_\alpha)\varepsilon^{-1}]$, n_0 – концентрация частиц в набегающем потоке), x , Δ – соответственно координата и толщина ударной волны [3].

Из соотношения (1) следует, что максимум отношения функции распределения пар молекул в ударной волне к аналогичной равновесной функции за ее фронтом определяется только двумя параметрами: степенью сжатия в волне ε^{-1} и значением переменной координаты x .

Численные значения функции $F(\varepsilon, x)$ сильно, нелинейным образом зависят от параметра ε . Так при $\varepsilon = \frac{1}{16}$ они сравнимы с единицей, а при $\varepsilon = \frac{1}{25}$ величина F равна 150.

Аналогичное рассмотрение, проведенное нами для смеси газов с сильно различающимися по массе компонентами, что и соответствует типичному составу сажеобразующей смеси в ударных волнах ($\frac{m_\beta}{m_\alpha} = 10 - 100$, $\frac{n_\beta}{n_\alpha} = 1 - 0,1$ %) показало, что функция F

зависит уже от трех параметров: ε , x , $\varepsilon_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\beta}$. С учетом малости параметров M_∞^{-1} , ε , ε_α эта функция может быть представлена аналитически в следующем виде:

$$F(\varepsilon, \varepsilon_\alpha, x) \cong \varepsilon \varepsilon_\alpha \exp\left(\frac{1}{2\varepsilon \varepsilon_\alpha}\right). \quad (2)$$

Численные значения величины (2) при $\varepsilon = 1/4$ (одноатомный газ), $\varepsilon_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\beta} = 0,2$ и $0,1$ соответственно равны:

$$F(1/4; 0,2; \frac{x}{\Delta} \rightarrow \infty) = 5,5 \cdot 10^3,$$

$$F(1/4; 0,2; \frac{x}{\Delta} \rightarrow \infty) = 1,2 \cdot 10^8.$$

Из формулы (2) видно, что величины $F(\varepsilon; \varepsilon_\alpha; x)$ являются сильной нелинейной функцией двух параметров ε и ε_α .

Можно показать, что скорость поступательно-неравновесного пиролиза R_u , вычисляемая статистически на основе Мотт-Смитовской функции распределения пар имеет следующий вид:

$$R_u(\varepsilon, \varepsilon_\alpha, \theta_d, x) = R_A \exp[(2\sqrt{2\varepsilon\theta_d} - \bar{u})\bar{u}(2\varepsilon)^{-1}] . \quad (3)$$

Здесь R_A – равновесная, аррениусовская скорость пиролиза за ударной волной, $\theta_d = E_d / kT_s$, k – константа Больцмана, T_s – температура за ударной волной, $\bar{u} = u / u_\infty$, u – относительная скорость легкой (α) и тяжелой (β) компонент смеси в ударной волне, u_∞ – скорость смеси в набегающем потоке, перед ударной волной ($x \rightarrow -\infty$), u – является функцией двух параметров x и ε_α , $u = u(x, \varepsilon_\alpha)$.

Численная величина отношения $\bar{R}$ скорости неравновесного пиролиза R_u к равновесному R_A определялись для типичных значений параметра θ_d в сажеобразующих реакциях $\theta_d = 10 - 30$. При этом было получено:

$$\begin{aligned} \bar{R} (1/4; 0,1; 10; \frac{x}{\Delta} \rightarrow \infty) &= 5,5 \cdot 10^3 , \\ \bar{R} (1/4; 0,1; 20; \frac{x}{\Delta} \rightarrow \infty) &= 5,5 \cdot 10^3 , \\ \bar{R} (1/4; 0,1; 30; \frac{x}{\Delta} \rightarrow \infty) &= 1,2 \cdot 10^8 . \end{aligned} \quad (4)$$

Как следует из оценок (4) величина $\bar{R}$ сильно нелинейным образом зависит от значений энергетического параметра θ_d .

Концентрация кластеров углерода, образующихся при распаде углеродосодержащих летучих соединений в ударной волне, очень «чувствительна» к величине температуры за ударной волной T_s [1]. Большие значения T_s ($T_s > 2500$ K) могут приводить к диссоциации кластеров и, в конечном итоге, к уменьшению объемного выхода наноматериала [1]. В связи с этим целесообразно определить значения эффективной температуры за ударной волной T_e , при которой поступательно-неравновесная скорость распада летучих соединений в ударной волне сравнивается с аррениусовской скоростью пиролиза. Формула для соответствующего пересчета имеет простой вид:

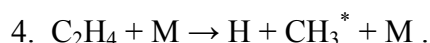
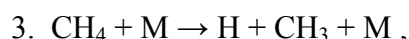
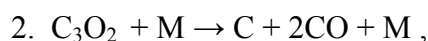
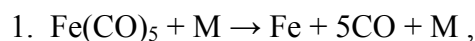
$$\frac{T_e}{T_s} = [1 - (2\varepsilon\theta_d)^{-1/2}]^2 (1 - \varepsilon_\alpha)^{-1} . \quad (5)$$

Численные значения относительной эффективной температуры (5) для характерных значений параметров ε , ε_α , θ_d оказались равными:

$$\begin{aligned} \frac{T_e}{T_s} (\varepsilon = 0,25; \varepsilon_\alpha = 0,1; \theta_d = 10) &= 0,305 , \\ \frac{T_e}{T_s} (\varepsilon = 0,25; \varepsilon_\alpha = 0,1; \theta_d = 20) &= 0,468 . \end{aligned} \quad (6)$$

Оценки (6) свидетельствуют о значительном снижении нагрева за ударной волной, необходимого для протеканий реакций пиролиза, которое может достигать 50% – 70%.

В заключение были проведены оценки длин релаксации за ударной волной в калибрах длины пробега l_S , для аррениусовского пиролиза – l_A / l_S , и поступательно-неравновесного – l_u / l_S , для четырех типичных реакций пиролиза:



В реакциях распада углеродосодержащих веществ: пентокарбонила ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), недоокиси углерода (C_3O_2), метана (CH_4) и этилена (C_2H_4) в качестве относительно легкого газа разбавителя М были соответственно выбраны: гелий He (в случаях 1,3,4) и аргон (в случае 2). Типичное процентное соотношение «тяжелого» углеродосодержащего компонента и «легкого» компонента разбавителя составляло 1% к 99%. Значения искомых параметров l_A/l_S и l_u/l_S представлены в таблице, где величина A , $(\frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}})$ – так называемый частотный множитель химической реакции.

Давление за скачком P_S и концентрация углеродосодержащих молекул соответственно равнялись $P_S = 10^5$ Па, $n_\beta = 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

	M	$\varepsilon_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\beta}$	T_S, K	A	$\frac{E_d}{RT_\beta}$	l_A / l_S	l_u / l_S
1	He	17	1200	$2 \cdot 10^{15}$	16,7	10^3	0,1
2	Ar	5	1500	$1,5 \cdot 10^{15}$	20,4	10^5	2
3	He	4	1600	$3,3 \cdot 10^6$	27,5	10^4	20
4	He	7	2000	$10^{17,6}$	25,7	10^4	0,1

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что поступательно-неравновесный пиролиз эффективно происходит уже на длинах, сравнимых с толщиной ударной волны в релеевском газе $\Delta \approx \frac{m_\beta}{m_\alpha} l_S$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вагнер Х.Г., Власов П.А., Дерге К.Ю., Еремин А.В., Заслонко И.С., Танке Д. Кинетика образования кластеров углерода в процессе пиролиза C_3O_2 // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №5. – с. 645-656.

2. *Mott-Smith H.M.* The solution of the Boltzmann equation for a shock wave. // *Phys. Rev. A*, 1951, v.82, p.885-892.
3. *Куликов С.В., Терновая О.Н., Черешнев С.Л.* Специфика поступательной неравновесности во фронте ударной волны в однокомпонентном газе // *Химическая физика*. – 1993. – Т.12, №3. – С. 340-342.

ON THE TRANSLATIONAL NONEQUILIBRIUM PIROLYS OF CARBONE MATERIALS

M. Kuznetsov, Ju. Kuleshova

*Moscow State Regional University
10a, Radio st., Moscow, 105005 Russia*

Abstract: The chemical relaxation of Relay gas in shock wave is investigated. Analytically two-particle molecular distribution function and the coefficient of translational non-equilibrium pyrolyses rate of typical carbon materials have been obtained.

Keywords: chemical relaxation, shock wave, pyrolyses, hypersound, non-equilibrium, flow.

УДК 532.783

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ МИКРОРЕЛЬЕФОМ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В.В. Беляев*, В.Г. Мазаева, А.А. Минько***, С.Н. Тимофеев*****

**Московский государственный областной университет,
Учебно-научная лаборатория теоретических и практических нанотехнологий
105005, Москва, ул. Радио, д. 10а*

***ГНЦ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений
11123, Москва, шоссе Энтузиастов, 38*

****НИИ прикладных физических проблем
220064, Минск, ул. Курчатова, 7*

Аннотация. Созданы новые кремнийорганические соединения (КОС) на основе циклических и линейных силоксанов с различной структурой заместителей, обеспечивающей микрорельеф с размером в диапазоне размеров молекулярных фрагментов. Измерены характеристики ориентации жидких кристаллов (ЖК) на пленках исследованных КОС. Получена однородная планарная ориентация ЖК с углом наклона от 0,7° до 1,9°. Увеличение глубины микрорельефа приводит к небольшому увеличению угла наклона. Азимутальное сцепление лучше для пленок КОС без молекулярного микрорельефа или для пленок КОС, молекулы которых содержат полярную группу.