

- fabricated on a silicon wafer // IEEE Trans. on Electron Devices. — 1979. — V. 26, I. 12. — P. 1880–1886.
4. Knudsen M. Eine Revision der Gleichgewichtsbedingung der Gase. Thermische Molekularströmung // Ann. der Phys. — 1910. — Bd. 31, Nr. 9. — S. 205–229.
  5. S. Varoutis, D. Valougeorgis, F. Sharipov. Rarefied Gas Flow through Tubes of Finite Length. In the Proceedings of the 26th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics. 2008. AIP Conf. Proc. 1084, pp. 1111-1116.
  6. Titerev. Efficient Deterministic Modelling of Three-Dimensional Rarefied Gas Flows. Communications in Computational Physics, 2012.
  7. [www.geuz.org/gmsh/](http://www.geuz.org/gmsh/)
  8. Черемисин Ф.Г. Консервативный метод вычисления интеграла столкновений Больцмана // Доклады РАН. Т. 357. № 1. С. 53-56. 1997
  9. Черемисин Ф.Г. Решение кинетического уравнения Больцмана для высокоскоростных течений // ЖВМ и МФ.Т. 46 № 2, С.329-343. 2006
  10. Tcheremissine F.G. Solution of the Boltzmann Kinetic Equation for Low Speed Flows //Transport Theory and Statistical Physics. Vol. 37, N.5, pp. 564 - 575, 2008
  11. [www.gnuplot.info](http://www.gnuplot.info)

УДК 533 6.011

**М.М. Кузнецов<sup>1,2</sup>, С.В. Матвеев<sup>2</sup>, Л.В. Смотров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт  
(государственный университет)*

<sup>2</sup> *Московский государственный областной университет*

### **ПОСТУПАТЕЛЬНО НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПИРОЛИЗ В СИЛЬНО ДИСПЕРГИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ГАЗОВ**

*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:* Ключевые слова: кинетика, уравнения, неравновесный, химический ,реакция, ударная волна, распределение, молекулярный.

**M. Kuznetsov, S. Matveev, L. Smotrova**

<sup>1</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology (State University)*

<sup>2</sup> *Moscow State Regional University*

## FORWARD NON-EQUILIBRIUM PYROLYSI IN THE STRONGLY DISPERGATED MIXTURES OF GASES

*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:* kinetic, equation, nonequilibrium, chemical, reaction shock wave, distribution, molecular.

Возможность получения материалов с заданными свойствами (нанотрубки, ультрадисперсные алмазы и т.д. [1]), по-прежнему, поддерживает интерес к исследованию высокотемпературного пиролиза газообразных соединений в ударных волнах. При этом одним из, теоретически до конца не выясненных вопросов, остается вопрос об удобных в эксперименте, критериях учёта поступательной неравновесности внутри фронтов ударных волн.

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

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий наблюдается повышенный интерес к возможности получения углеродо- и метало-содержащих наночастиц с заданными свойствами (фуллерены, нанотрубки, карбины, ультра-дисперсные 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 [2] предлагается в качестве сажеобразующей системы использовать смеси, содержащие бикарбонил углерода ( $C_3O_2$ ). Как показано авторами [2], 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 опреде-

ленный 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.

Как оказалось, несмотря на все разнообразие систем активированных химических реакций, эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в главном асимптотическом приближении (при значительном превышении кинетической энергии молекул над энергией их теплового движения) может быть учтен универсальной формулой, включающей все основные физические факторы, определяющие этот эффект.

Наиболее сложной составляющей в аналитическом выражении функции распределения пар молекул в ударной волне (при использовании бимодальной аппроксимации Тамма-Мотт-Смита) является т.н. «перекрестная» мода  $G_{ij}^{(neq)}$

Для удобства аналитического исследования выражение для функции  $G_{ij}^{(neq)}$  удобно записать в безразмерной форме, перенормировав, полученное ранее в работе [3] выражение для  $G_{ij}^{(neq)}$  на характерную величину тепловой скорости молекул  $V_T$ , связанную с эффективной «поперечной» температурой  $T_{ij}^\perp$  в смеси идеальных газов с компонентами (i, j).

Это выражение, нормированное на единицу, т.е.  $\int_0^\infty G_{ij}^{(neq)} d\zeta = 1$ , имеет следующий вид:

$$G_{ij}^{(neq)} = A_{ij}^{(neq)} (\Delta V_{ij})^{-1/2} \left\{ \exp[-V_{ij}(\zeta - \eta)^2] \cdot \exp(-\zeta^2) \cdot \text{Erfi}(\zeta) + \exp[-V_{ij}(\zeta + \eta)^2] \exp(-\zeta^2) \text{Erfi}(\zeta) \right\} \quad (1)$$

Здесь

$$A_{ij}^{(neq)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} V_{ij} \quad V_{ij} = T_{ij}^\perp / T_{ij}^{//}$$

$$T_{ij}^{//} = (T_i^{//} m_j + T_j^{//} m_i) / (m_i + m_j) \quad \Delta V_{ij} = 1 - V_{ij} \quad \zeta = g_{ij} V_T^{-1}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{2kT_{ij}^\perp}{\mu_{ij}}}, \quad T_{ij}^\perp = (m_i T_j^\perp + m_j T_i^\perp) / (m_i + m_j), \quad \mu_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$$

$k$  – постоянная Больцмана.

$g_{ij}$  – скорость относительного движения молекул с массами  $m_i$  и  $m_j$ ,

$$\eta_{ij} = U_{ij} V_T^{-1}$$

$U_{ij}$  – средне- массовая макроскопическая скорость относительного движения континуумов смеси газов сортов i и j,  $U_{ij} = U_i - U_j$

$$\zeta_{\pm ij} = \sqrt{\Delta V_{ij}} \zeta \pm \eta_{ij} V_{ij} / \sqrt{\Delta V_{ij}}$$

$Erfi(x)$  - интеграл вероятности мнимого аргумента<sup>^</sup>

$$Erfi(x) = -iErfi(ix), i^2 = -1$$

$$Erfi(x) = \int_0^x \exp(t^2) dt \quad [4]$$

(В дальнейшем для удобства записи формул индексы  $i$  и  $j$ , будут опущены).

Важно отметить, что параметры  $V_{ij} \equiv V$  и  $\Delta V_{ij} \equiv \Delta V$ , как показывают численные расчеты ударной волны [5-7] и эксперимент [8], оказываются существенно меньше единицы.

Это обстоятельство позволяет в целях построения максимально упрощенной и наглядной аналитической оценки эффекта высокоскоростной поступательной неравновесности применить асимптотический подход к дальнейшему анализу распределения пар молекул (1), (где  $G_{ij}^{(neq)} \equiv G^{(neq)}$ ). Полагая величину  $\Delta V$  асимптотически малой  $\Delta V \rightarrow 0$ , получим, что аргументы  $\zeta_{\pm}$  в выражениях для интегралов вероятности мнимого аргумента становятся асимптотически большими по сравнению с единицей.

$\zeta_{\pm} \gg 1$ , т.к. величина  $(\eta V / \sqrt{\Delta V})$  при

$$\Delta V \rightarrow 0, \eta \approx 1, V \approx 1 \quad (2)$$

асимптотически стремится к бесконечности.

Важно отметить, что предельный переход  $(\eta V / \sqrt{\Delta V}) \rightarrow \infty$  возможен не только в случае (2), но и в случае

$$\eta \gg 1, \Delta V \approx 1, V \approx 1, \quad (3)$$

что физически соответствует большим значениям макроскопической скорости « $U$ » относительного движения континуумов газов сортов  $i$  и  $j$ , сталкивающихся в ударной волне, по сравнению со скоростью теплового движения  $V_T$

Асимптотическое условие (2) реально выполняется в однокомпонентных или релеевских смесях газов с большим преобладанием концентрации легкой компоненты  $n_l$  над концентрацией  $n_h$  тяжелой, при  $n_l \gg n_h$  и  $m_l \ll m_h$  [5].

Случай (3) наиболее интересен для рассматриваемой теории, т.к. эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в ударной волне был обнаружен при наличии высокопороговых процессов электронного возбуждения молекул [9 - 11] или их высокопороговой диссоциации, лимитирующей времена рождения активных радикалов в реакциях горения [12].

В обоих случаях, используя при  $\zeta \gg 1$  связь функций  $Erfi(\zeta)$  с вырожденной гипергеометрической функцией  $\hat{O} = \left(\frac{1}{3}, \frac{3}{2}; \zeta^2\right)$  [4], т.е.

$$Erfi(\zeta) = \zeta \hat{O} \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \zeta^2\right) \quad (4)$$

Получим:

$$Erfi(\zeta) \approx (1/2\zeta) \exp(\zeta^2) \quad (5)$$

Функция распределения пар молекул (1) в силу соотношения (5) преобразуется к виду:

$$G^{(neq)} = A^{(neq)} (\Delta V)^{-1/2} \left\{ \exp[-V(\zeta - \eta)^2] (2\zeta_+)^{-1} + \exp[-V(\zeta + \eta)^2] (2\zeta_-)^{-1} \right\} \quad (6)$$

Наличие выражения (6) позволяет получить, в частности, аналитические представления констант поступательно неравновесных высокопороговых химических реакций  $K^{(neq)}$  для наиболее часто используемых в практических приложениях моделей сечения процессов  $\sigma(\zeta)$ , когда эти сечения зависят только от энергии относительного движения сталкивающихся молекул и не зависят от их внутренних (квантовых) состояний (раздел 9 [13]):

$$K^{(neq)} = \int_{\zeta_0}^{\infty} G^{(neq)} \sigma(\zeta) d\zeta \quad (7)$$

Здесь  $\zeta_0 = \sqrt{\frac{\mu E_0}{2kT^\perp}}$ ,  $E_0$  - энергия активации неупругих соударений

частиц компонентов «i» и «j» смеси газов.

Проведенный анализ аналитических свойств эллипсоидальной функции распределения пар молекул позволяет сформулировать основную концепцию существования эффекта высокоскоростной поступательной неравновесности в ударных волнах. Она заключается в том, что для реализации этого эффекта число пар высокоскоростных молекул, способных преодолеть энергетический барьер активации, должно соот-

ветствовать «куполу» эллипсоидального распределения пар молекул, а не его «хвосту», как в поступательно равновесном случае.

Для моделей сечений бинарных столкновений с энергетическим порогом (раздел 9.[13])

эллипсоидальное распределение пар молекул (6) позволяет учесть эффект высокоскоростной поступательной неравновесности универсальной формулой, включающей все основные физические факторы, определяющие этот эффект.

Эта формула для отношения констант скоростей поступательного неравновесных  $K_{ij}^{(neq)}$  и равновесных  $K_{ij}^{(eq)}$  реакций имеет следующий вид :

$$K_{ij}^{(neq)} / K_{ij}^{(eq)} \approx \exp \left[ Q_0^{ij} / T_{ij} - (T_{ij} / T_{ij}^{\parallel}) \left( \sqrt{Q_0^{ij} / T_{ij}} - \sqrt{Q_u^{ij} / T_{ij}} \right)^2 \right] \quad (8)$$

$$Q_0^{ij} = E_0^{ij} / k \quad Q_u^{ij} = \mu_{ij} u_{ij}^2 / 2K \quad 3T_{ij} = T_{ij}^{\parallel} + 2T_{ij}^{\perp}$$

$$T_{ij} = (m_i T_j + m_j T_i) / (m_i + m_j)$$

$$T_{ij}^{(\alpha)} = (m_i T_j^{(\alpha)} + m_j T_i^{(\alpha)}) / (m_i + m_j) \quad \alpha = \parallel, \perp$$

$E_0^{ij}$  - энергия активации химической реакции компонентов смеси  $i$  и  $j$ ,

$\mu_{ij}$ ,  $U_{ij}$  - приведенная масса и относительная средне - массовая скорость компонентов  $i$  и  $j$ ,  $k$  - постоянная Больцмана,  $m_i$  и  $m_j$  - массы молекул компонентов смеси.

В заключение на основе формулы (8) 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

1.  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{M} \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO} + \text{M}$
2.  $\text{C}_3\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C} + 2\text{CO} + \text{M}$
3.  $\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{M}$
4.  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3^* + \text{M}$

В реакциях распада углеродосодержащих веществ: пентокарбонила ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), недокси углерода ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ), метана ( $\text{CH}_4$ ) и этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) в качестве относительно легкого газа разбавителя  $\text{M}$  были соответственно выбраны: гелий  $\text{He}$  (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 искомым параметров  $l_A / l_S$  и  $l_u / l_S$  представлены в таблице, где величина

$A, \frac{сМ^3}{моль \cdot с}$  – т.н. частотный множитель химической реакции. Давление

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

Данные, представленные в табл.1, свидетельствуют о том, что поступательно-неравновесный пиролиз эффективно происходит уже на длинах, сравнимых с толщиной ударной волны в релеевском газе

$$\Delta \approx \frac{m_\beta}{m_\alpha} l_S$$

Таблица 1

Оценка релаксации в поступательном неравновесном пиролизе

	М	$\varepsilon_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\beta}$	T <sub>S</sub> , К	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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии – М.: Техносфера, 2010 – 336 с
2. 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<sub>3</sub>O<sub>2</sub> // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №5. – с. 645-656.
3. Кузнецов М.М., Кулешова Ю.Д., Смотрова Л.В. Эффект высокоскоростной поступательной неравновесности в бимодальной ударной волне. Вестник МГОУ. Сер. № «Физика-математика», 2012, №2 с.108-115.
4. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.Н. Интегралы и ряды, Наука, Гл. ред. Физ-мат. лит., 1981 г.
5. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.Л. Распределение молекулярных скоростей во фронте ударной волны в газовых смесях. – Изв. АН СССР, Механика жидкостей и газа. -1990. №2, с. 144-150.
6. Bird G.A., Shock wave structure in Gas Mixtures. Proceed. of the 14-th. Int. Symp. on Rar. Gas Dyn., ed. by H.Oguchi, V.1, 1985, pp. 175-182.

7. В.В. Аристов, Черемисин Ф.Г.. Прямое численное решение кинетического уравнения Больцмана. Изд.ВЦ РАН, М., 1992 г., 187 с.
8. Muntz E.P., Harnett L.N. Molecular Velocity Distribution Function Measurement in a Normal Shock Wave. The Physics of Fluids, V.12, No 10, 1969, pp.2027-2035
9. Генич А.П., Куликов С.В., Соловьев М.Е., Черешнев С.Л. Влияние поступательной неравновесности в ударной волне на скорость элементарных молекулярных процессов. Фундаментальные проблемы физики ударных волн. Тезисы докладов т.1., Часть 2, 1987 г., с. 240-242.
10. Козлов П.В., Лосев С.А., Романенко Ю.В. Поступательная неравновесность во фронте ударной волны в смеси аргона и гелия. Письма в ЖТФ, 2000, т.26, вып. 22, с.69-75
11. Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В., Неадиабатическое возбуждение молекул йода в зоне поступательной неравновесности ударной волны
12. Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., академик В.Е. Фортов. Неравновесное воспламенение кислородно-водородных смесей во фронте слабой ударной волны. Доклады РАН, т.373, №4, 2000, с. 487-490.
13. Физико-химические процессы в газовой динамике. – т.1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / под ред. Г.Г. Черногo и С.А. Лосева. – М.: Изд. Моск. ун-та. 1995. – 350 с.

УДК 533.6.071.08.632.57

**И.А. Амелюшкин<sup>1</sup>, А.Л. Стасенко<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Центральный аэрогидродинамический институт  
имени проф. Н.Е. Жуковского (ЦАГИ)*

*<sup>2</sup>Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет) (МФТИ);*

**СТОХАСТИКА И ДЕТЕРМИНИЗМ  
ДВИЖЕНИЙ КАПЕЛЬ ВОДЫ  
В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ АЭРОЗОЛЬНОМ ПОТОКЕ,  
ОБТЕКАЮЩЕМ ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

*Аннотация.* Исследовано влияние броуновского движения частиц и турбулентных пульсаций несущего газа на траектории малых частиц аэродисперсного потока и на коэффициент их захвата обтекаемым телом.

*Ключевые слова:* броуновское рассеяние частиц, турбулентные пульса.