

01;02;03;04

Равновесный состав и эффективный показатель адиабаты кластеризующейся углеродной плазмы

© Б.И. Резников, Н.И. Алексеев, С.В. Бобашев, Б.Г. Жуков, С.А. Поняев, Р.О. Куракин, С.И. Розов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: boris.reznikov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 9 декабря 2010 г.)

Проведен расчет равновесного состава и эффективного показателя адиабаты низкотемпературной углеродной плазмы, содержащей 8 компонент C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C^+ , C_2^+ , e . Найден диапазон температур и давлений, в котором в газовом потоке происходит образование многоатомных кластеров. Показано, что эффективный показатель адиабаты углеродной плазмы есть немонотонная функция температуры. В области параметров, где смесь состоит в основном из многоатомных кластеров, показатель адиабаты близок к единице. Отмечено, что аномально низкие значения эффективного показателя адиабаты служат признаком значительной концентрации многоатомных молекул в струе плазмы и могут быть обнаружены в эксперименте по обтеканию тел потоком низкотемпературной углеродной плазмы.

Введение

Информация о термодинамических параметрах расширяющейся высокоскоростной плазменной струи необходима для понимания процессов, происходящих в струе, и оценки перспективности разрабатываемых генераторов плазмы [1,2]. Для технических приложений весьма важно изучение процесса расширения плазмы, состоящей из вещества, способного к кластеризации, например, паров металла или углеродной плазмы. Из-за того, что пар, возникающий при испарении графита, является смесью многоатомных молекул, энергии образования компонент и равновесный состав такого пара всегда представляли интерес как для химиков, так и для физиков и астрофизиков в связи с наблюдением в спектрах звезд и пламен линий, отождествляемых с различными компонентами углеродного пара [3]. В настоящее время расчет состава низкотемпературной углеродной плазмы является необходимой частью моделей, объединяющих химическую кинетику и газодинамику истечения струи из объема дуги к стенкам разрядной камеры [4–6].

Недавние эксперименты с ускорением свободного плазменного поршня в рельсовом электромагнитном ускорителе (рельсотроне) с угольными электродами выявили возможность создания сверхзвуковых плазменных струй углеродной плазмы, максимальная скорость которых достигает 10–14 km/s [1]. Оценки показали, что при рабочем токе 50–60 kA температура плазмы на выходе из канала рельсотрона составляет примерно 20 000–25 000 K, давление газа 7–8 МПа, степень однократной ионизации близка к единице, а показатель адиабаты 1.2–1.25 [2]. По сравнению со стандартными условиями фуллереновой дуги [7] струя, истекающая из канала рельсотрона, характеризуется гораздо более высокими начальными значениями температуры и давления, высокой начальной концентрацией плазмы, оказывающей влияние на поток по всей длине течения,

и высокой начальной скоростью газа. Расширение струи приводит к сильному охлаждению плазмы, падению давления и резкому изменению ее основных термодинамических параметров.

Цель данной работы — расчет равновесного состава и термодинамических параметров низкотемпературной углеродной плазмы. Исследуется широкий диапазон температур и давлений, охватывающий область температур от почти полной однократной ионизации плазмы до относительно низких температур, при которых образуются многоатомные молекулы. Основное внимание уделяется определению границ диапазона температур и давлений, в котором многоатомные компоненты существенно влияют на значение эффективного показателя адиабаты.

1. Формулировка задачи

1.1. Для описания состояния среды в струе плазмы в качестве первого приближения рассмотрим смесь идеальных газов, состоящую из молекул и частично ионизованных атомов, в которой протекают равновесные химические реакции. При реализации модели основной проблемой является расчет констант равновесия химических реакций. Для интересующего нас диапазона температур и давлений константы реакций с участием атомов и ионов углерода C , C^+ , C^- , димера и его ионов C_2 , C_2^+ , C_2^- и многоатомных молекулярных комплексов C_3 , C_4 , C_5 приведены в справочнике [8]. Возможность рассмотрения кластеров большего размера связана с использованием полуэмпирических методов квантовой химии [9], позволяющих рассчитывать различные структуры кластеров размером в десятки атомов, что особенно существенно в области низких температур.

Поскольку для углерода потенциал ионизации I равен 11.26 eV, для температур порядка 5000–6000 K и ниже заряженные компоненты можно не учитывать и рассматривать смесь C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , возникающую

в результате диссоциации и ассоциации многоатомных молекул $C_2 \rightleftharpoons 2C$, $C_3 \rightleftharpoons 3C$, $C_4 \rightleftharpoons 4C$, $C_5 \rightleftharpoons 5C$. При температурах выше 0.5 eV начинается ионизация, приводящая к образованию положительно заряженных ионов $C^+ + e \rightleftharpoons C$, $C_2^+ + e \rightleftharpoons 2C$ и электронов. При еще более высоких температурах концентрация молекулярных компонент становится исчезающе малой, и плазма является трехкомпонентной смесью атомов, ионов углерода и электронов C , C^+ , e . Для получения количественных данных по ионизованным компонентам и обеспечения плавного перехода между двумя диапазонами температур рассмотрим смесь, состоящую из 8 компонент C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C^+ , C_2^+ , e .

Уравнения равновесия реакций, содержащие 8 неизвестных [8]

$$\frac{p^j(C_1)}{p(C_j)} = K_j(T) \quad (j = 2, \dots, 5),$$

$$p_1/(p_8 p_6) = K_6, \quad p_1^2/(p_8 p_7) = K_7, \quad (1)$$

замыкаются законом Дальтона и условием электронейтральности

$$\sum_{j=1}^5 p(C_j) + p_6 + p_7 + p_8 = P, \quad p_8 = p_6 + p_7. \quad (2)$$

Здесь P — полное давление, компоненты C , C^+ , C_2^+ , e обозначены индексами 1, 6, 7, 8. Считается, что плазма является идеальным газом, а температура электронов равна температуре тяжелых частиц. Вводя мольные доли компонент $x_j = p_j/P$, $j = 1, \dots, 8$, получаем из (1) выражения

$$x_j = x_1^j \varphi_j, \quad \varphi_j = P^{j-1}/K_j \quad (j = 2, \dots, 5),$$

$$x_6 x_8 = x_1 \varphi_6, \quad x_7 x_8 = x_1^2 \varphi_7, \quad \varphi_6 = (K_6 P)^{-1}, \quad \varphi_7 = K_7^{-1}, \quad (3)$$

содержащие функции φ_j , которые явно зависят от температуры и давления. Мольные доли нейтральных компонент выражаются через концентрацию атомов углерода $x_1 \equiv x(C)$. Используя условие электронейтральности $x_8 = x_6 + x_7$, получаем аналогичные выражения для концентраций x_6 , x_7 , x_8 через концентрацию x_1 :

$$x_6 = \left(\frac{x_1 \varphi_6}{1 + x_1 \varphi_7 / \varphi_6} \right)^{1/2}, \quad x_7 = x_1 \varphi_7 / \varphi_6 x_6, \quad x_8 = x_6 + x_7. \quad (4)$$

Последняя находится из закона Дальтона, который представляет собой нелинейное уравнение, эффективно решаемое методом Ньютона

$$F(x_1) = \sum_1^8 x_j - 1, \quad \frac{\partial F}{\partial x_1} = 1 + \sum_{j=2}^5 j x_1^{j-1} \varphi_j + 2 \sum_6^7 \frac{\partial x_j}{\partial x_1}. \quad (5)$$

При малой концентрации ионизованных компонент треть слагаемое в выражении для $\partial F/\partial x_1$ можно опустить без ущерба для сходимости итераций.

1.2. Определим теперь величину эффективного значения показателя адиабаты γ . Для случая теплоемкости, зависящей от температуры, существуют различные способы вычисления γ [10]. Для частично ионизованного газа γ определялось как отношение мольных значений энтальпии и внутренней энергии $\gamma = h^{(M)}/\varepsilon^{(M)}$, позволяющее записать $\varepsilon^{(M)}$ в виде, совпадающем с записью для случая постоянных значений теплоемкостей $\gamma - 1 = RT/\varepsilon^{(M)}$ [11] (далее обозначение (M) опускается).

Для смеси идеальных газов выражение для h и ε имеет вид

$$\varepsilon = h - RT, \quad h = \sum_{j=1}^8 x_j h_j,$$

$$h_j = h_j^0(T) - h_j^0(0) + \Delta_r H_j^0(0). \quad (6)$$

Величина $\Delta h^T = h_j^0(T) - h_j^0(0)$ учитывает энергию поступательных, колебательных, вращательных степеней свободы и электронного возбуждения. Величина $\Delta_r H_j^0(0)$ — энтальпия образования j -го компонента из исходных компонент. Для реакции $jC \rightarrow C_j$ энтальпия образования равна $\Delta_r H_j^0(0) = -D_j^{(c)}$, где $D_j^{(c)} > 0$ — энергия полной диссоциации молекулы C_j на атомы углерода. Значения $h_j^T = h_j^0(T) - h_j^0(0)$, энергии $\Delta_r H_j^0(0)$ и константы равновесия $K_p(T)$ реакций приведены в справочнике [8].

При низких температурах для смесей, состоящих из многоатомных молекул, внутренняя энергия ε может стать отрицательной. Определение $\gamma = h/\varepsilon$ в этом случае дает физически бессмысленные значения в окрестности температур, соответствующих нулю внутренней энергии. Поэтому при рассмотрении смесей многоатомных молекул следует пользоваться другим выражением эффективного значения показателя адиабаты, следующим из определения адиабатической скорости звука и первого начала (при $dQ = 0$):

$$a^2 = \left(\frac{dp}{\rho} \right)_s = \frac{p}{\rho} \frac{dh}{d\varepsilon}, \quad \gamma = (dh/dT)/(d\varepsilon/dT) = C_p/C_v. \quad (7)$$

Такое же выражение для γ может быть получено из соотношения $p/\rho^\gamma = C$.

При известном составе $x_j(T)$ и значениях $h_j^T(T) = h_j^0(T) - h_j^0(0)$, взятых из таблиц, величины C_p , C_v и γ находились численным дифференцированием функции $h(T)$, по формулам второго порядка точности.

2. Результаты расчета

2.1. На рис. 1 и 2 для диапазона $3000 \leq T \leq 8000$ К и двух значений давления приведены зависимости от температуры молярных концентраций C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 . На нижней границе интервала температуры присутствует только пентауглерод, который с повышением температуры распадается на компоненты с меньшим числом

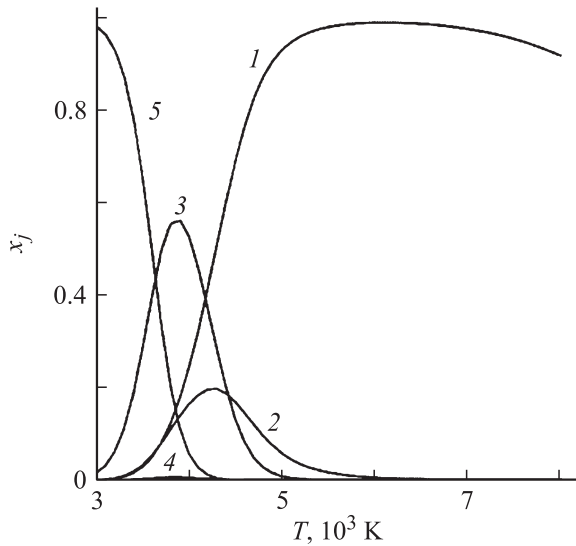


Рис. 1. Зависимость концентраций компонент x_j от температуры при давлении $P = 10$ кПа. 1 — C, 2 — C₂, 3 — C₃, 4 — C₄, 5 — C₅.

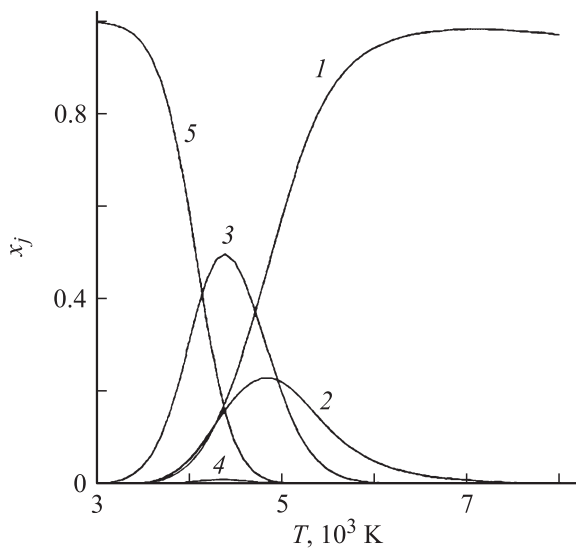


Рис. 2. Зависимость концентраций компонент x_j от температуры при давлении $P = 0.1$ МПа. 1 — C, 2 — C₂, 3 — C₃, 4 — C₄, 5 — C₅.

атомов и фактически исчезает уже при $T > 5000$ К. Зависимости от температуры концентраций x_2 , x_3 , x_4 немонотонны. Увеличение концентраций этих молекул при низких температурах результат диссоциации C₅, а убывание при более высоких температурах связано с их диссоциацией. Тетрауглерод C₄ присутствует в смеси в малых количествах. При рассмотренных давлениях и $T \approx 6000$ К диссоциация завершается, молярная концентрация атомарного углерода достигает максимума, после чего начинает убывать из-за ионизации атомов. При повышении давления граница области полного исчезновения C₅ и положения максимумов C, C₂, C₃

сдвигаются в область более высоких температур, а убывание концентрации атомов углерода происходит более медленно (рис. 2). Полученный эффект преобладания C₅ при низких температурах связан с ограничениями рассматриваемой модели. В реальных условиях вместо преобладания одной из компонент происходит лавинообразный процесс появления группы многоатомных кластеров.

При температурах около и выше 6000 К в рассматриваемом диапазоне давлений концентрация молекул становится пренебрежимо малой, и все параметры смеси могут быть рассчитаны в рамках трехкомпонентной модели C, C⁺, e [2], использующей уравнение Саха и расчет константы равновесия с учетом электронного возбуждения атомов и ионов по данным [8].

2.2. На рис. 3 и 4 для „низкотемпературного“ и „высокотемпературного“ диапазонов температур и различных давлений представлены зависимости эффективного показателя адиабаты от температуры. Для „высокотемпературного“ диапазона (рис. 4) молекулы не учитывались. Две основные особенности зависимости $\gamma(T)$ видны из этих рисунков (см. кривые 1–3). Первая — это близость величины γ к 1 в области с достаточно значительной концентрацией немонотонных кластеров (см. также рис. 1 и 2). Вторая — немонотонность этой зависимости, насчитывающей несколько экстремумов, положение и величина которых зависят от давления. Немонотонность функции $\gamma(T)$ — следствие влияния на внутреннюю энергию смеси соотношения энергии поступательных степеней свободы и химической энергии. В частности, уменьшение γ при малых значениях электронной концентрации (рис. 4) определяется преобладающим вкладом энергии ионизации, а рост увеличением от-

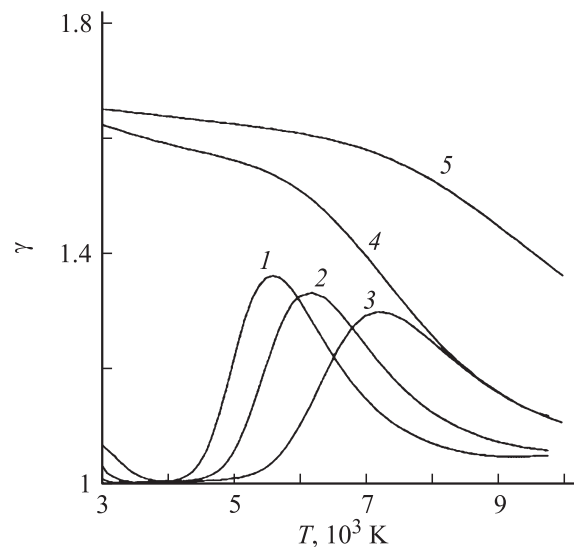


Рис. 3. Зависимость эффективного показателя адиабаты γ от температуры при различных давлениях P : 1 — 2, 2 — 10, 3 — 100 кПа. Кривые 4, 5 рассчитаны при $P = 100$ кПа без учета кластеризации (трехкомпонентная модель C, C⁺, e). Кривая 4 — расчет γ по формуле (7), 5 — $\gamma = h/\epsilon$.

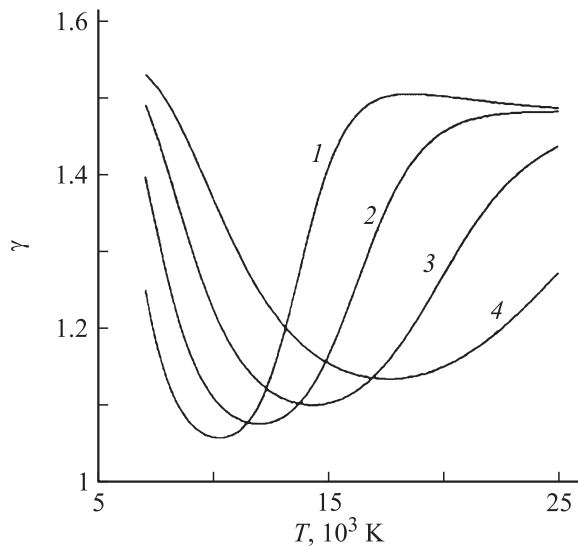


Рис. 4. Зависимость эффективного показателя адиабаты $\gamma(T)$ (формула 7) при $T \geq 7000$ К для трехкомпонентной модели С, С⁺, е при различных давлениях P : 1 — 10; 2 — 100 кПа, 3 — 1, 4 — 10 МПа.

носительного вклада энергии поступательных степеней свободы (рис. 4 при $x_e \rightarrow 0.5$). Область, где $d\gamma/dT > 0$ (рис. 3), связана с уменьшением отрицательной химической энергии (распад кластеров). С началом ионизации компонент ($T > 5000-6000$ К) действие этого фактора прекращается и увеличение γ сменяется уменьшением его значения. Увеличение давления задерживает развал кластеров (см. рис. 1 и 2) и сдвигает положение максимума γ в область более высоких температур. Поведение γ вблизи 3000 К определяется свойствами пентауглерода, так как С₅ это наиболее крупный кластер, рассматриваемый моделью.

Несколько замечаний по поводу метода расчета γ . Кривая 4 на рис. 3 получена для трехкомпонентной модели С, С⁺, е [2], не рассматривающей при низких температурах кластеризацию атомов углерода. При вычислении γ по формуле (7) производные по температуре электронной концентрации $\partial x_e / \partial T$ и энергии электронного возбуждения атомов и ионов рассчитывались аналитически. При $T > 8000$ К, когда при всех давлениях концентрация кластеров пренебрежимо мала, обе модели дают одинаковые результаты. Полное совпадение расчетных значений γ , полученных совершенно различными способами, положительно тестирует обе используемые модели. Кривая 5 на рис. 3 также рассчитана для трехкомпонентной модели, однако по формуле $\gamma = h/\epsilon$. В области начала ионизации кривые 4 и 5 заметно различаются, однако при низких температурах дают достаточно близкие значения γ и стремятся к значению $\gamma = 5/3$ для одноатомного газа.

2.3. На рис. 5, 6 представлены зависимости концентрации электронов и положительно заряженных ионов С₂⁺. Число молекулярных ионов С₂⁺ на несколько порядков

меньше числа ионов углерода С⁺. При $T = 6000$ К и $P = 10$ кПа плотность электронов примерно равна $n_e \approx 2.5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. В области температур, соответствующих началу ионизации, концентрация $x_1 \approx 1$, и молярные концентрации заряженных компонент определяются из соотношений

$$x(C^+) \approx x_e = \varphi_6^{1/2}, \quad x(C_2^+) = \varphi_7 \varphi_6^{-1/2}. \quad (8)$$

2.4. Сильная зависимость концентрации многоатомных кластеров от температуры влияет на величину молярной массы и скорости звука в смеси. С увеличением температуры молярная масса уменьшается от 60 до 12 g/mol, а скорость звука (рис. 7) возрастает от 0.7 km/s при $T = 3000$ К до 2.5 km/s при $T \approx 8000$ К.

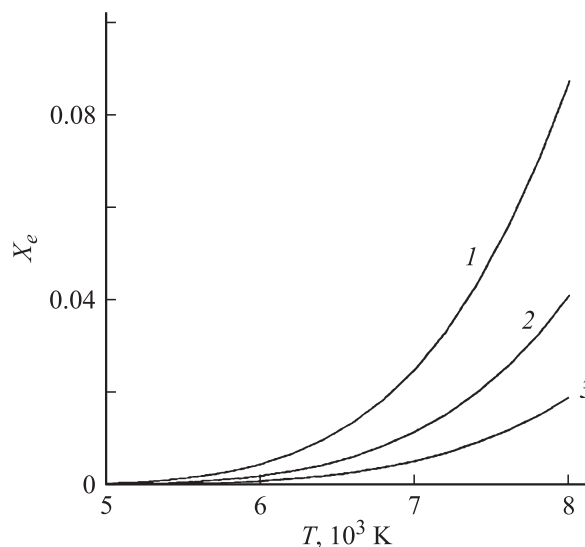


Рис. 5. Зависимость молярной концентрации электронов от температуры при различных давлениях P : 1 — 2, 2 — 10, 3 — 50 кПа.

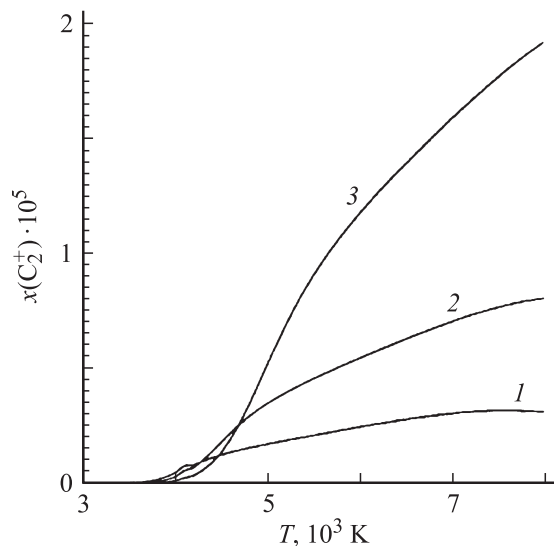


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов С₂⁺ от температуры при различных давлениях P , атм: 1 — 2, 2 — 10, 3 — 50 кПа.

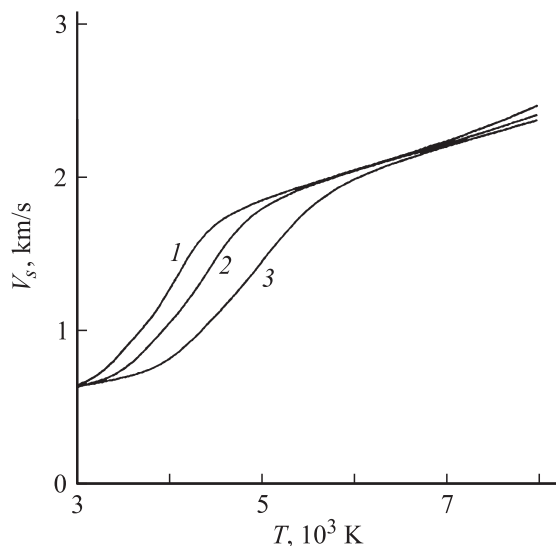


Рис. 7. Зависимость скорости звука от температуры при различных давлениях P : 1 — 2, 2 — 10 кПа, 3 — 0.1 МПа.

В диапазоне температур, где происходит образование кластеров, скорость звука зависит от давления и уменьшается с температурой гораздо быстрее из-за увеличения молярной массы смеси и уменьшения показателя γ . Данный эффект, как и близость значения γ к 1, должен иметь газодинамические проявления. При температурах выше характерного диапазона образования кластеров в области малой ионизации скорость звука изменяется значительно медленней и практически не зависит от давления.

Заключение

Полученные результаты указывают диапазон параметров, в котором при охлаждении струи плазмы в смеси появляются молекулы диуглерода и триуглерода, а при еще более низких температурах происходят реакции ассоциации с образованием многоатомных кластеров. Переход в область более низких температур требует использования полуэмпирических методов квантовой химии или рассмотрения упрощенных моделей для выявления общих закономерностей процесса кластеризации.

Эффективный показатель адиабаты γ является немонотонной функцией температуры и отражает химические превращения в смеси — образование многоатомных молекул при низких температурах и ионизацию атомов углерода при температурах, больших 6000 К. В диапазоне температур, где преобладают многоатомные молекулы, величина γ заметно ниже характерного диапазона значений для однократно ионизированной газовой плазмы и при $T \leq 5000$ К весьма близка к единице. Данный вывод не зависит от числа кластеров, учитываемых моделью при более низких температурах.

При низких температурах, меньших 4000 К, изменение концентрации многоатомных кластеров не описы-

вается моделью равновесных химических реакций, и в газовом потоке возможна конденсация. Это означает, что количественные результаты по составу плазмы в этом диапазоне температур являются весьма приближительными. Однако и в этом случае вывод об аномально низких значениях показателя адиабаты остается. Эти аномалии могут быть обнаружены в эксперименте по обтеканию тел потоком низкотемпературной углеродной плазмы и могут служить подтверждением образования многоатомных молекул в расширившейся и охлажденной струе плазмы, генерируемой в канале рельсотрона.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-12, гранта РФФИ № 09-08-00964-а и Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (гос. контракт № 02.740.11.0201).

Список литературы

- [1] Бобашев С.В., Жуков Б.Г., Куракин Р.О., Поняев С.А., Резников Б.И., Розов С.И. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 2. С. 54–59.
- [2] Бобашев С.В., Жуков Б.Г., Куракин Р.О., Поняев С.А., Резников Б.И., Розов С.И. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 45–50.
- [3] Palmer H.V., Shelef M. // Chem. & Phys. of Carbon. 1968. Vol. 4. P. 85–135.
- [4] Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А. // Хим. физ. 1998. Т. 17. Вып. 9. С. 71–84.
- [5] Крестинин А.В., Моравский А.П. // Хим. физ. 1999. Т. 18. Вып. 3. С. 58–66.
- [6] Алексеев Н.И., Дюжнев Г.А. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 121–129.
- [7] Афанасьев Д.В., Блинов И.О., Богданов А.А., Дюжнев Г.А., Каратаев В.И., Кругликов А.А. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–85.
- [8] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 4. М.: Наука, 1982.
- [9] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия, 1986. 248 с.
- [10] Тарнавский Г.А., Шпак С.И. // Сибирский журнал индустриальной математики. 2001. Т. IV. № 1(7). С. 177–197.
- [11] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.