

Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации
Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И. Максимов

Модели и моделирование
в научных исследованиях

Учебное пособие по курсу
«Методология научных исследований»

Иваново 2006

УДК 537.521

Максимов А.И. Модели и моделирование в научных исследованиях: учебное пособие по курсу «Методология научных исследований» /А.И. Максимов; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2006 -88с.

Данное учебное пособие является составной частью курса «Методология научных исследований».

В основе пособия лежит изложение теории размерностей, возможности прямого применения которой проиллюстрированы на различных примерах физического и физико-химического характера, включая анализ процесса фронтальной полимеризации.

На базе теории размерностей дано изложение теории подобия, варианты которой проанализированы для случая неравновесной газоразрядной плазмы. С использованием теории подобия рассмотрены физико-химические, математические и компьютерные модели неравновесной плазмы, включая модели, учитывающие нелинейные свойства системы, вызванные иницируемыми плазмой химическими реакциями.

Учебное пособие «Модели и моделирование в научных исследованиях» может быть полезно студентам ВХК РАН, но также студентам других специальностей, аспирантам и молодым научным сотрудникам.

Табл.5. Ил. 30. Библиогр.: 3 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук профессор А.М. Колкер (Институт химии растворов РАН); доктор химических наук Киселев М.Г. (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

Ивановский государствен-
ный химико - технологи-
ческий университет, 2006

Оглавление	3
Введение	5
Глава 1. Теория размерности и подобие физико-химических явлений	6
1.1. Размерности физических величин и П - теорема	6
1.2. Параметры, определяющие класс явлений и типичные примеры приложения методов теории размерности	16
1.3. Подобие и моделирование явлений	18
Глава 2. Фронтальная полимеризация	23
Глава 3. Теория подобия неравновесной плазмы	35
3.1. Что значит описать неравновесную плазму?	35
3.2. Преобразования подобия	36
3.3. Коэффициенты подобных преобразований	36
3.4. Баланс тяжелых частиц. Процессы, удовлетворяющие условиям подобия и нарушающие их	38
3.5. Баланс энергии тяжелых частиц. Температура газа	38
3.6. Уравнения Максвелла и преобразования подобия	40
3.7. Условия подобных преобразований	40
3.8. Подобные преобразования в химически реагирующих плазменных системах	41
3.8.1. Преобразования концентраций частиц и скоростей химических процессов	41
3.8.2. Преобразования степеней химических превращений	42
3.8.3. Тренировка и эксплуатация газоразрядных приборов	43
3.9. Экспериментальная проверка выводов В – инвариантной теории подобия	44
3.10. Основные соотношения Р – инвариантной теории подобия газового разряда	51
3.10.1. Определение подобных разрядов	51
3.10.2. Коэффициенты подобных преобразований	52
3.10.3. Преобразования скоростей плазменных процессов и концентраций реагентов	53
3.10.4. Р–инвариантная теория подобия и уравнения Максвелла	54
3.10.5. Преобразование температуры газа	55
3.10.6. Сравнение коэффициентов подобных преобразований в В – и Р – инвариантных теориях	55
Глава 4. Модели неравновесной газоразрядной плазмы	56
4.1. Диффузионная теория плазмы низкого давления. Уравнение непрерывности электронного потока	56
4.2. Граничные условия для электронов и интегральное уравнение баланса	58

4.3. Решение интегрального уравнения баланса электронов	61
4.3.1. Использование функций распределения заданного вида	61
4.3.2. Газоразрядная плазма при низких плотностях тока. Приведенное поле в плазме.	63
4.4. Зависимость свойств плазмы от ее плотности. Нелинейные эффекты. Роль химических превращений	66
Глава 5. Нелинейные модели газоразрядной плазмы	67
5.1. Иерархия динамических моделей химически реагирующей плазмы	67
5.2. Подсистема объемных химических реакций. Колебательные реакции, инициируемые плазмой	69
5.3. Подсистема гетерогенных химических реакций. Влияние газообразных продуктов плазменного травления на динамику модифицирования поверхностных свойств полимеров. Плазмохимический «гетерогенный» осциллятор	73
5.3.1. Ингибирование процесса модифицирования продуктами первой стадии реакции	73
5.3.2. Модифицирование поверхностей полимеров при наличии взаимного влияния каналов процесса	74
5.4. Плазмохимический осциллятор. (Динамика изменений объемных свойств плазмы при наличии обратной связи)	76
5.5. Влияние химических превращений на баланс зарядов. Бистабильность	77
5.6. Взаимосвязь подсистем гетерогенных химических реакций с тепловым резервуаром. «Локальный» взрыв	81
Список литературы.	87

Ни одно человеческое исследование не может называться наукой, если оно не прошло через математические доказательства

Леонардо до Винчи

ВВЕДЕНИЕ

Любое научное исследование, имеющее целью познание природы, предполагает создание некоторого образа исследуемого явления, свойства которого и вытекающие из них следствия, в том числе практические, позволяют экспериментальную проверку. Фактически всегда речь идет о создании некоторой модели явления, независимо от того формулируем мы свою задачу в этих терминах или нет. В науках, которые мы привыкли называть *точными* и к когорте которых примыкает все больше наук, ранее считавшихся гуманитарными, результат исследований всегда (рано или поздно) формулируется на языке математики.

Первичные результаты экспериментатора – результаты тех или иных измерений. Сами по себе они отнюдь не составляют науки. Результаты измерений мы, как правило, представляем в виде некоторых зависимостей. Следующий наш шаг заключается в попытке объяснить эти зависимости. Для этого мы должны догадаться, как протекает исследуемый процесс или развивается исследуемое явление. Например, имея зависимость концентрации продуктов некоторой реакции от времени ее протекания, мы делаем предположения о механизме химического процесса, о последовательности его стадий, о влиянии на каждую из них внешних (контролируемых) условий и т.д. Наши «догадки» позволяют нам сформулировать *физико-химическую модель* изучаемого процесса. Эту модель мы можем (хотя и не всегда) описать в виде формул и других математических соотношений. Будучи сформулированными таким образом, наши «догадки» превращаются в *математическую модель* процесса. Теперь средства математики дают нам возможность проанализировать все возможные следствия, вытекающие из модели, и сравнить их с экспериментом. Проверив работоспособность модели в пределах исследованных экспериментально условий, мы можем пойти дальше и предсказать что-то, что еще не наблюдалось экспериментально. Если наша модель работоспособна (адекватно отражает действительность), она обладает прогностическими свойствами и представляет собой действительный шаг в познании исследуемого явления. Все вышесказанное есть очевидный путь научного познания, и мы здесь хотим лишь подчеркнуть, что его (этот путь) целесообразно описывать на языке создания и использования моделей. Мы сознательно отделили модель физико-химическую от математической модели. Математические модели, которые в настоящее время чаще всего анализируются (решаются) методами дискретной математики с помощью компьютеров, приобрели весьма существенную независимость. Их подчас

можно рассматривать как автономные. Возникла проблема согласованного развития классического эксперимента и компьютерного моделирования.

Действительно, для приобретения знаний в настоящее время недостаточно средств натурального эксперимента. Как бы ни была развита прецизионная техника исследований, методы натурального эксперимента не всеильны. Их познавательная сила ограничена. Прежде всего, это связано с тем, что измерения, как правило, не являются прямыми. Косвенная информация, полученная из измерений, требует количественной обработки и интерпретации. Но эта работа может быть выполнена только на основе математических моделей, которые должны адекватно отражать результаты эксперимента.

К сожалению, в настоящее время не существует математических моделей, описывающих с необходимой точностью все многообразие наблюдаемых в эксперименте явлений.

В то же время простая сумма результатов натурального эксперимента и уравнений математических моделей еще не обеспечивает успеха в научных исследованиях. Для успешной работы необходимо придерживаться определенной концепции. Такая концепция, разработанная академиком А.А. Самарским, получила название вычислительного эксперимента.

ГЛАВА I. ТЕОРИЯ РАЗМЕРНОСТИ И ПОДОБИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

1.1. Размерности физических величин и П – теорема

Физические соотношения инвариантны относительно выбора системы координат.

При фактическом написании уравнений и в конкретных числовых расчетах необходимо вводить и использовать различные системы координат. Эти системы координат в общем случае могут быть произвольными, однако во многих случаях системы координат выбираются из соображений простоты и удобства вычислений или анализа численных расчетов. Возможный произвол в выборе систем координат, привносимый принятыми способами описания изучаемых явлений, не связан с существом самих явлений, и поэтому различные уравнения, выражающие собой некоторые физические свойства и факты, должны обладать свойством инвариантности относительно выбора системы координат.

Размерные величины

С другой стороны, определение и задание различных величин – характеристик среды, поля и процессов, например, плотности, энергии, скорости, заряда и т.д. – с помощью чисел связано с использованием

определенных единиц измерения, выбор которых также зависит от исследователя.

Величины, численное значение которых в рассматриваемых вопросах зависит от выбора единиц измерения, называются размерными величинами. Например, энергию можно измерять в килограммометрах, в джоулях, в калориях, в тоннах угля или килограммах урана, в рублях и еще во многих других единицах измерения. Соответствующие числа, определяющие величину энергии, существенно зависят от выбора единицы измерения.

Действия с большим числом характеристик, связанных между собой различными определениями и различными уравнениями, показывают, что единицы измерения для разных характеристик, вообще говоря, связаны между собой. Например, единица измерения для скорости связана с единицами измерений для длины и времени.

Первичные (основные) единицы измерения

Наряду с зависимыми единицами измерения нужно рассматривать первичные, независимые единицы измерения, вводимые опытным путем, вообще говоря, с помощью специальных теоретически произвольных условий. Так, например, известными способами вводятся различные первичные, или основные, единицы измерения для длины, времени и массы.

Величины, для которых единицы измерения вводятся из опыта с помощью эталонов, *по условию* называются первичными или основными. При этом сами единицы измерения также называются первичными или основными.

Вторичные, производные единицы измерения

Единицы измерения для других величин, которые получаются из определения этих величин через первичные, называются производными или вторичными единицами измерения.

Различные системы единиц измерения

В качестве величин, для которых выбираются первичные единицы измерения, можно брать различные величины. В различных областях применения выгодно и удобно выбирать в качестве первичных единиц измерения свои местные первичные единицы измерения, причем разные в различных случаях. Возникли различные системы единиц измерения, возникла задача о переходе (пересчетах) от одной системы единиц измерения к другой.

Распространены следующие системы единиц измерения: CGS, в которой в качестве первичных единиц измерения приняты сантиметр, грамм, секунда; MKS, в которой в качестве основных единиц измерения приняты метр, килограмм-сила и секунда; система СИ, в которой основными

единицами измерения являются метр, килограмм-масса, секунда, ампер, градус Кельвина, свеча, а также другие системы единиц измерения.

На практике часто пользуются только тремя первичными единицами измерения, (например, так обстоит дело при использовании систем единиц измерения CGS, MKS); единицы измерения для всех остальных величин рассматриваются как производные единицы измерения.

После установления основных единиц измерения единицы измерения для других размерных величин, с производными единицами измерения, получаются автоматически из определения этих величин.

Формула размерности

Выражение производной единицы измерения через основные единицы измерения называется размерностью. В системе CGS формулы размерности содержат три аргумента: символы единицы длины L , единицы времени T и единицы массы M . Например, символ единицы измерения для силы записывается в форме

$$K = \frac{ML}{T^2} = MLT^{-2}.$$

В системе CGS формулы размерности для всех физических величин представляют собой степенные одночлены вида

$$N = L^l T^t M^m, \quad (1.1)$$

где показатели степени l, t, m – некоторые целые или дробные вещественные числа.

Аналогичный вид имеет формула размерности в системе MKS

$$N = L^{l_1} T^{t_1} K^{k_1}, \quad (1.2)$$

где l_1, t_1, k_1 – соответствующие показатели размерности.

Переход от формул (1.1) к соответствующим формулам (1.2) можно получить после замены символа M на символ K по формуле $M = KT^2L^{-1}$.

Формулы размерности позволяют определить численные масштабные множители для пересчета соответствующих характеристик при изменении величин первичных единиц измерения.

Если вместо заданных единиц измерения длины L , времени T и массы M перейти к новым единицам измерения, меньшим для длины в a раз, для времени в b раз и для массы в g раз, то новая единица измерения для величины N с размерностью (1.1) будет меньше первоначальной в

$$a^l b^t g^m \quad (1.3)$$

раз. Это позволяет легко устанавливать переходные масштабные множители для вторичных единиц измерения при изменении величин первичных единиц измерения.

Число первичных единиц измерения

Число первичных единиц измерения может быть и бывает больше трех. Например, во многих вопросах газовой динамики и термодинамики, кроме метра килограмма и секунды в качестве первичных единиц измерения, определенных опытным путем, обычно используют единицы измерения для температуры: градус Цельсия, градус Фаренгейта, градус Кельвина и т.п., а для количества тепловой энергии – одна малая или большая калория, джоуль. Таким образом, можно рассматривать и пользоваться системами единиц измерения с пятью первичными единицами измерения. Рассматриваются и применяются системы с первичными единицами измерения для электромагнитных величин и т.д. В этих случаях формулы размерностей будут представлять собой степенные одночлены вида (1.1) с большим числом аргументов.

О возможности увеличивать число первичных единиц измерения

Можно вводить системы единиц измерения, вообще говоря, с любым числом первичных единиц. В частности, для длины, времени и скорости можно выбирать независимые единицы измерения из опыта, но в этом случае формулу для скорости нужно писать в виде:

$$v = k \frac{ds}{dt}, \quad (1.4)$$

где k – размерная постоянная, зависящая от выбора единиц измерения. Если принять, что k является абсолютной численной постоянной (т.е. одинаковой во всех употребляемых системах единиц измерения), равной или не равной единице, то получится, что в любой системе единиц измерения единицы измерения для v, ds, dt зависимы.

На практике такое условие обычно всегда и принимается.

Если рассмотреть соотношение:

Тепловая энергия = I · Механическая энергия,

то можно выбрать отдельные независимые единицы измерения для тепловой энергии, например, калорию и для механической энергии, например, килограммометр. В этом случае в формулах и уравнениях появляется размерная постоянная I – механический эквивалент тепла с размерностью

$$|I| = \frac{\text{Калория}}{\text{Килограммометр}}; \quad (1.5)$$

«физическая» постоянная I аналогична постоянной k в формуле (1.4).

О возможности уменьшать число первичных единиц измерения

Постоянную I можно рассматривать как размерную постоянную при независимых единицах измерения для тепловой и механической энергии или как масштабную, безразмерную постоянную, если единицы измерения

тепловой и механической энергии различаются только как единицы измерения для одной и той же величины, например как футы и метры.

Аналогичным образом можно рассматривать фундаментальное уравнение физики

$$E = mc^2, \quad (1.6)$$

где E, m, c – энергия, масса и скорость света в пустоте. Если в уравнении (1.6) принять, что c – универсальная постоянная, которую можно приравнять единице в классе допустимых систем единиц измерения аналогично постоянной k в формуле (1.4), то в этом случае возможные различные единицы измерения для энергии и массы получаются зависимыми.

Такого рода соображения могут послужить основой для сокращения числа первичных единиц измерения. Если зафиксировать размерную универсальную постоянную в законе всемирного тяготения

$$F = f \frac{m_1 m_2}{r^2}, \quad (1.7)$$

то получится добавочная связь между первичными единицами измерения для массы, времени и расстояния.

Таким путем можно получать системы единиц измерения с различным числом первичных единиц измерения. В частности, можно ввести систему с универсальными единицами измерения, в которой единицы измерения всех величин навсегда фиксированы и поэтому все величины можно рассматривать как безразмерные.

Относительность понятия размерных и безразмерных величин

Понятия размерных и безразмерных (отвлеченных) величин относительны. Это надо понимать следующим образом. При рассмотрении данного состояния или некоторой совокупности явлений вводятся различные переменные или постоянные характеристики процессов и объектов. Для получения численных значений явно или неявно используется в действительности или допускается потенциально некоторый запас – совокупность систем единиц измерения.

Величины, численное значение которых зависит от выбора конкретной системы единиц измерения из допускаемой совокупности систем единиц измерения, называются размерными.

Величины, численное значение которых одно и то же во всех системах единиц измерения этой совокупности систем, называются безразмерными или отвлеченными.

Например, геометрическому объекту – углу можно поставить в соответствие различные числа: число радиан, градусов, долей прямого угла и т. п.; поэтому при включении во множество допускаемых систем единиц измерения систем с различными единицами измерения для угла величину угла нужно рассматривать как размерную величину. Если, однако, мы ограничимся рассмотрением только таких систем единиц измерения, в которых углы измеряются только в радианах, то угол можно рассматривать

как отвлеченную, безразмерную величину. Такое условие по отношению к измерению углов часто принимается на практике.

Таким же путем любую другую величину (например, время или длину) можно посчитать безразмерной величиной при соответствующем выделении запаса систем единиц измерения, в которых единица измерения для этой величины одна и та же во всех используемых в данном вопросе системах единиц измерения. В приложениях условие о безразмерности угла удобно, условие о безразмерности длины неудобно. Это связано с тем, что для геометрически подобных систем соответственные углы одинаковы, а соответственные длины различны.

Появление размерных физических постоянных как аргументов исследуемых функций

Из дальнейшего вытекает, что в некоторых случаях, вообще говоря, выгодно увеличивать число первичных единиц измерения.

Однако эта выгода обычно аннулируется тем, что при увеличении числа первичных единиц измерения появляются существенные для рассматриваемых задач дополнительные физические постоянные типа механического эквивалента тепла I или скорости света или гравитационной постоянной f . Подобные постоянные будут входить в уравнения процессов и другие условия задач, и их необходимо причислять к определяющим параметрам и включать в аргументы рассматриваемых функциональных связей. Поэтому в общем случае не получается дополнительных упрощений от увеличения числа первичных единиц измерения. Однако существенная польза от этого получается тогда, когда из дополнительных физических соображений становится известным, что такого рода физические постоянные (типа I или f) несущественны в данных функциональных соотношениях.

В этом и заключается причина того, что стандартная система единиц измерения с фиксированными постоянными значениями величин I, c, f невыгодна и не применяется на практике во многих технических и физических задачах.

О возможной пользе применения разных систем единиц измерения

В некоторых вопросах в науке ясно проявляется тенденция к стандартизации и к административному введению универсальной системы единиц измерения. В ряде случаев, очевидно, это очень удобно и полезно, однако привязывание универсальной системы единиц измерения к определенным физическим постоянным или условиям во многих случаях является искусственным. Наоборот, самая возможность использования произвольных единиц измерения и независимость изучаемых законов от выбора системы единиц измерения может служить источником полезных выводов.

В этих вопросах имеется полная аналогия между выбором систем единиц измерения и выбором систем координат и систем отсчета вообще. Можно, конечно, фиксировать вполне определенную одну и ту же универсальную систему отсчета и исследовать все явления только в этой системе. Однако самая возможность применения различных систем отсчета и возможность в конкретных задачах применять характерные специальные системы отсчета является основой плодотворного метода исследований в физике. Больше того, основное положение физики об инвариантности физических законов относительно выбора систем координат и систем отсчета (например, инерциальных систем отсчета) является в известном смысле иным представлением таких универсальных законов физики, как закон сохранения количества движения, закон сохранения энергии и закон сохранения момента количества движения.

II – теорема

Рассмотрим теперь структуру функциональных связей между вообще размерными величинами, выражающих собой физические закономерности, инвариантные относительно выбора систем единиц измерения.

Пусть мы имеем некоторую размерную или безразмерную величину a , которая является функцией независимых между собой, вообще, размерных величин a_1, a_2, \dots, a_n :

$$a = f(a_1, a_2, \dots, a_k, a_{k+1}, \dots, a_n). \quad (1.8)$$

Некоторые из величин a_1, a_2, \dots, a_n в рассматриваемом процессе могут быть постоянными, другие переменными. Относительно переменных величин предположим, что либо их значения отличны от нуля или бесконечности, либо функция (1.8) непрерывна при обращении соответствующих аргументов в нуль или бесконечность.

Примем, что в аргументах функциональной связи (1.8) отмечены *все* размерные и безразмерные постоянные или переменные величины, от которых зависят рассматриваемые значения величины a .

Найдем теперь структуру функции f в (1.8) в предположении, что эта функция выражает собой некоторый физический закон, не зависящий от выбора систем единиц измерения.

Пусть среди размерных величин a_1, a_2, \dots, a_n первые k величин ($k \leq n$) имеют независимые размерности (число основных единиц измерения должно быть больше или равно k).

Независимость размерностей означает, что формула, выражающая размерность одной из величин, не может быть представлена как комбинация в виде степенного одночлена формул размерности для других величин. Например, размерности длины L , скорости L/T и энергии ML^2/T^2 независимы, размерности длины L , скорости L/T и ускорения L/T^2 зависимы.

Среди механических величин обычно имеется не более трех с независимыми размерностями. Предположим, что k равняется наибольшему числу параметров с независимыми размерностями, поэтому размерности величин a, a_{k+1}, \dots, a_n можно выразить через размерности параметров a_1, \dots, a_k .

Примем k величин a_1, \dots, a_k с независимыми размерностями за основные величины и введем для их размерностей обозначения:

$$|a_1| = A_1, |a_2| = A_2, \dots, |a_k| = A_k.$$

Размерности остальных величин будут иметь вид

$$|a| = A_1^{m_1} A_2^{m_2} \dots, A_k^{m_k}$$

$$|a_{k+1}| = A_1^{p_1} A_2^{p_2} \dots, A_k^{p_k}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$|a_n| = A_1^{q_1} A_2^{q_2} \dots, A_k^{q_k}.$$

Изменим теперь единицы измерения величин a_1, \dots, a_k соответственно в a_1, a_2, \dots, a_k раз; численные значения этих величин и величин a, a_{k+1}, \dots, a_n в новой системе единиц будут соответственно равны

$$a'_1 = a_1 a_1, a'_1 = a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_k^{m_k} a,$$

$$a'_2 = a_2 a_2, a'_{k+1} = a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_k^{p_k} a_{k+1},$$

$$\dots\dots\dots$$

$$a'_k = a_k a_k, a'_n = a_1^{q_1} a_2^{q_2} \dots a_k^{q_k} a_n.$$

В новой системе единиц измерения соотношение (1.8) примет вид:

$$a' = a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_k^{m_k} a = a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_k^{m_k} f(a_1, a_2, \dots, a_n) =$$

$$= f(a_1 a_1, a_2 a_2, \dots, a_k a_k, a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_k^{p_k} a_{k+1}, \dots, a_1^{q_1} a_2^{q_2} \dots a_k^{q_k} a_n) \quad (1.9)$$

Это равенство показывает, что функция f обладает свойством однородности относительно единиц измерения величин a_1, \dots, a_k .

Воспользуемся выбором a_1, a_2, \dots, a_k для сокращения числа независимых переменных у функции f . Положим

$$a_1 = 1/a_1, a_2 = 1/a_2, \dots, a_k = 1/a_k.$$

При таком выборе масштабов значения первых k аргументов в правой части соотношения (1.9) будут равны 1 независимо от численного значения величин a_1, \dots, a_k . Таким образом, используя то обстоятельство, что соотношение (1.8), согласно предположению, не зависит от выбора системы единиц измерения, мы будем выбирать систему единиц измерения так, чтобы k аргументов функции f имели фиксированные постоянные значения, равные единице.

В этой относительной системе единиц измерения численные значения параметров a, a_{k+1}, \dots, a_n определяются формулами:

Всякое физическое соотношение между размерными величинами можно сформулировать как соотношение между безразмерными величинами. В этом, собственно, и заключается источник полезных приложений метода теории размерностей к исследованию физических задач.

Чем меньше число параметров, определяющих изучаемую величину, тем больше ограничена форма функциональной зависимости и тем проще вести исследование. В частности, если число используемых основных единиц измерения равно числу определяющих параметров, которые в этом случае имеют независимые размерности, то с помощью теории размерности эта зависимость полностью определяется с точностью до постоянного множителя.

В самом деле, если $n = k$, то из параметров a_1, a_2, \dots, a_n нельзя образовать безразмерной комбинации, и поэтому функциональная зависимость (1.10) может быть представлена в виде:

$$a = C a_1^{m_1} a_2^{m_2} \dots a_n^{m_n},$$

где C – безразмерная постоянная, а показатели степеней легко определяются с помощью формулы размерности для a . Безразмерную постоянную C можно определить либо экспериментально, либо теоретически, решая соответствующую математическую задачу.

Очевидно, что теория размерности может принести тем больше пользы, чем больше мы можем выбирать основных единиц измерения.

Выше мы видели, что число основных единиц измерения можно выбирать произвольно; однако увеличение числа основных единиц измерения связано с введением дополнительных физических постоянных, которые также должны фигурировать среди определяющих параметров. Увеличивая число основных единиц измерения, мы увеличиваем число определяющих параметров; в общем случае разность $n + 1 - k$, равная числу безразмерных параметров, в которых формулируется физическое соотношение, остается постоянной.

Увеличение числа основных единиц измерения может приносить пользу только в том случае, когда из дополнительных физических соображений ясно, что физические постоянные, возникающие при введении новых основных единиц измерения, несущественны. Например, если мы рассматриваем явление, в котором имеют место механические и тепловые процессы, то для измерения количества тепла и механической энергии мы можем ввести две различные единицы измерения – калорию и джоуль, но при этом необходимо ввести в рассмотрение размерную постоянную I – механический эквивалент тепла. Допустим теперь, что мы рассматриваем явление теплопередачи в движущейся идеальной несжимаемой жидкости. В этом случае не происходит превращения тепловой энергии в механическую и обратно, и поэтому тепловые и механические процессы будут протекать независимо от значения механического эквивалента тепла. Если бы мы располагали возможностью изменять величину механического эквивалента

тепла, то это никак не сказалось бы на значениях характерных величин. Следовательно, в рассматриваемом случае постоянная I не войдет в физические соотношения, и увеличение числа основных единиц измерения позволит получить с помощью теории размерности дополнительные важные сведения.

1.2. Параметры, определяющие класс явлений, и типичные примеры приложения методов теории размерности

Выяснение системы, определяющих параметров на основании математической постановки задачи

Приложения теории размерности основаны на применениях в изучаемых проблемах Π – теоремы. В связи с этим возникает задача о перечислении аргументов – определяющих параметров в функциях вида (1.8).

Основным и первоначальным этапом в постановке задач является выбор модели или системы моделей и схематизация свойств искомого решения. Сюда входит учет условий симметрии и выбор подходящих систем координат. При этом фиксируется система уравнений, система и класс искомого функций, и независимые переменные.

Независимые переменные (например, x, y, z, t) и физические постоянные типа коэффициентов теплопроводности, вязкости, модулей упругости и т.п. необходимо включать в перечень системы определяющих параметров. Кроме того, для данного класса задач необходимо включать в число определяющих параметров задаваемые размерные и безразмерные характеристики области, занятой движущейся средой. Затем необходимо охарактеризовать и включить в число определяющих параметров величины, определяющие задаваемые функции при формулировании граничных и начальных условий.

Если рассматриваемая задача сформулирована как математическая задача, то всегда легко выписать полную таблицу аргументов в функциях вида (1.8) для искомого физических закономерностей. Таков общий путь получения системы определяющих параметров, когда задача поставлена математически.

Определяющие параметры – это все данные, которые надо задавать для вычисления искомого функций различными путями, в том числе и при расчетах на машинах.

При получении нужных ответов с помощью экспериментов также необходимо явно указывать и перечислять все определяющие параметры. Только при этом условии опыт может быть повторен и можно производить сравнения различных экспериментов.

Для выделения таблицы определяющих параметров математическая постановка задачи необязательна.

Указанная выше методика составления таблицы определяющих параметров на основании математической постановки задачи вообще необязательна.

Можно выписать систему определяющих параметров и в тех случаях, когда детальные свойства модели и система уравнений, вообще говоря, неизвестны. Достаточно опереться на предварительные данные или гипотезы о виде функций и о постоянных, которые входят или могут входить в определение модели, в начальные, граничные и другие условия, выделяющие конкретные задачи.

Конечная система определяющих параметров

Рассматривая совокупность различных систем, совершающих некоторые движения, всегда можно ограничить класс допустимых систем и движений так, чтобы конкретная система и ее определенное интересующее нас движение определялись бы конечным числом размерных и безразмерных параметров. Эти ограничения можно наложить путем фиксирования ряда отвлеченных функций или констант, задаваемых условиями задачи.

Система определяющих параметров должна быть полной

Теория размерности, основанная на применении П - теоремы, позволяет получать выводы, вытекающие из возможности применять для описания физических закономерностей произвольные специальные единицы измерения. В связи с этим при перечислении параметров, определяющих класс явлений, необходимо указывать все размерные параметры, связанные с существом явления, независимо от того, постоянны они или переменны. Важно, что параметры могут принимать разные численные значения в разных системах единиц измерения.

Например, ускорение силы тяжести g необходимо всегда включать в систему определяющих параметров, когда тяжесть существенна, несмотря на одинаковость величины g для многих реальных движений. После того как величина g введена в качестве определяющего параметра, без всяких усложнений можно учесть искусственное расширение класса движений путем изменения величины ускорения силы тяжести g . Такой прием иногда позволяет ощутить и получить ценные качественные выводы о влиянии тех или иных параметров, которые согласно П – теореме, могут входить только в комбинациях с ускорением силы тяжести g .

Система определяющих параметров должна обладать свойством полноты. Среди определяющих параметров, некоторые из которых могут быть размерными физическими постоянными, должны быть обязательно величины с размерностями, через которые могут выразиться размерности всех интересующих нас искомых величин.

Если система определяющих параметров с точки зрения их размерности неполна и ее расширение исключается по существу постановки задачи, то это означает, что определяемая величина равна либо нулю, либо бесконечности. С таким случаем мы встречаемся часто при задании начальных условий типа источника с помощью d - функции Дирака.

Недостаточность теории размерности для решения задач

В общем случае методы изучения функциональных зависимостей с помощью Π – теоремы, по существу, ограничены и недостаточны, так как с их помощью невозможно установить связи между безразмерными величинами. Все выводы теории размерности сохраняют свою силу при любых изменениях в уравнениях движения, если только при этом не вводится каких-либо новых задаваемых размерных величин. Например, в уравнениях движения можно умножить различные члены на некоторые положительные или отрицательные безразмерные числа или функции, зависящие от принятой системы определяющих параметров.

Подобные видоизменения, не влияющие на выводы теории размерности, могут существенно влиять на характер физических закономерностей.

Основная польза теории размерности для теоретических и экспериментальных исследований связана с возможностью записи и изучения физических закономерностей в безразмерном виде, инвариантном относительно выбора систем единиц измерения.

1.3. Подобие и моделирование явлений

Моделирование и физическое подобие

Теория размерности и подобия имеет большое значение при моделировании различных явлений. В данном случае мы говорим о физико-химических моделях.

При этом *моделирование есть замена изучения интересующего нас явления в натуре изучением аналогичного явления на модели меньшего или большего масштаба, обычно в специальных лабораторных условиях.*

Основной смысл моделирования заключается в том, чтобы по результатам опытов с моделями можно было давать необходимые ответы о характере эффектов и о различных величинах, связанных с явлением в натуральных условиях.

В большинстве случаев моделирование основано на рассмотрении физически подобных явлений. Изучение интересующего нас натурального явления мы заменяем изучением подобного явления, которое удобнее и выгоднее осуществить. Физическое подобие можно рассматривать как обобщение геометрического подобия. Две геометрические фигуры подобны, если отношения всех соответствующих длин одинаковы. Если известен

коэффициент подобия – масштаб, то простым умножением размеров одной геометрической фигуры на величину масштаба получают размеры другой, ей подобной геометрической фигуры.

Два явления физически подобны, если по заданным характеристикам одного можно получить характеристики другого простым пересчетом, который аналогичен переходу от одной системы единиц измерения к другой. Для осуществления пересчета необходимо знать «переходные масштабы».

Численные характеристики для двух различных, но подобных явлений можно рассматривать как численные характеристики одного и того же явления, выраженные в двух различных системах единиц измерения. Для всякой совокупности подобных явлений все соответствующие безразмерные характеристики (безразмерные комбинации из размерных величин) имеют одинаковое численное значение. Нетрудно видеть, что обратное заключение также справедливо, т.е. если все безразмерные характеристики для двух явлений одинаковы, то явления подобны. Совокупность механически подобных движений определяет собой режим движения.

Подобие двух явлений иногда можно понимать в более широком смысле, принимая, что указанное выше определение относится только к некоторой специальной системе характеристик, полностью определяющей явление и позволяющей находить любые другие характеристики, которые, однако, нельзя получить простым умножением на соответствующие масштабы при переходе от одного к другому «подобному» явлению. Например, в этом смысле два любых эллипса можно считать подобными при использовании декартовых координат, направленных по главным осям эллипсов. Указанным пересчетом можно получить декартовы координаты точек любого эллипса через координаты точек какого-либо одного эллипса (аффинное подобие).

Для сохранения подобия при моделировании необходимо соблюдать некоторые условия. Однако на практике сплошь и рядом эти условия, обеспечивающие подобие явления в целом, не выполняются, и тогда встает вопрос о величине погрешностей (масштабном эффекте), которые возникают при переносе на натуру результатов, полученных на модели.

Критерии подобия

После установления системы параметров, определяющих выделенный класс явлений, нетрудно *установить условия* подобия двух явлений.

В самом деле, пусть явление определяется n параметрами, некоторые из них могут быть безразмерными. Допустим, далее, что размерности определяющих переменных и физических постоянных выражены через размерности k из этих параметров с независимыми размерностями ($k \leq n$). Очевидно, что тогда из n величин можно составить $(n - k)$ независимых безразмерных комбинаций. Все безразмерные характеристики явления

можно рассматривать как функции от этих $(n - k)$ независимых безразмерных комбинаций, составленных из определяющих параметров. Следовательно, среди всех безразмерных величин, составленных из характеристик явления, всегда можно указать некоторую базу, т.е. систему безразмерных величин, которые определяют собой все остальные.

Определенный соответствующей постановкой задачи класс явлений содержит явления, вообще не подобные между собой. Выделение из него подкласса подобных явлений осуществляется с помощью следующего условия.

Для подобия двух явлений необходимо и достаточно, чтобы численные значения безразмерных комбинаций, образующих базу, в этих двух явлениях были одинаковы.

Условия о постоянстве базы отвлеченных параметров, составленных из заданных величин, определяющих явление, называются критериями подобия.

Если условия подобия выполнены, то для фактического расчета всех характеристик в натуре по данным о размерных характеристиках на модели необходимо знать переходные масштабы для всех соответствующих величин. Если явление определяется n параметрами, из которых k имеют независимые размерности, то для величин с независимыми размерностями переходные масштабы могут быть произвольными и их нужно задать с учетом условий задачи, а при экспериментах и с учетом условий опытов. Переходные масштабы для всех остальных размерных величин легко получаются из формул, выражающих размерности каждой размерной величины через размерности k величин с независимыми размерностями, для которых масштабы подсказаны условиями опыта и постановкой задачи.

Пример

1. Система параметров, определяющих поле скоростей и напряжений при движении тела в вязкой жидкости.

Одними из самых главных, центральных задач механики сплошной среды являются задачи о движении тел внутри жидкостей и газов, задачи о вызванном телом возмущенном движении жидкостей или газов и о силах их взаимодействий с телами.

На границах тел, находящихся в контакте с внешней подвижной сплошной средой, возникает система сил взаимодействия. Большое практическое значение имеют свойства этих сил взаимодействия, их зависимость от законов движения тел, от геометрической формы и других особенностей движущейся системы тел.

В рамках теории поступательного движения внутри среды конечных тел, ограниченных поверхностью Σ , представляющей собой границу среды, можно рассматривать две фундаментальные эквивалентные постановки задачи.

Абсолютное движение

Первая постановка относится к задаче об «абсолютном» движении, когда принимается, что жидкость или газ перед телом в бесконечности покоятся, находятся в невозмущенном состоянии, а тела движутся с постоянной поступательной скоростью v .

Обращение движения. Задача обтекания

Вторая постановка отвечает задаче об обтекании неподвижных тел поступательным потоком жидкости или газа, имеющим в бесконечности перед телом постоянную скорость $-v$.

Согласно принципу Галилея-Ньютона прибавление ко всей системе (внешняя среда и тело) поступательной скорости $-v$ равносильно переходу от одной инерциальной системы к другой. Следовательно, в этих двух постановках все силовые взаимодействия одинаковы, относительное поле скоростей в задаче об обтекании получается прибавлением во всех точках к вектору абсолютной скорости вектора $-v$.

Такая эквивалентность положена в основу многих экспериментальных методов исследования этой задачи.

Из общих уравнений движения следует, что механические свойства вязкой несжимаемой жидкости вполне определяются двумя постоянными: плотностью ρ и коэффициентом вязкости μ . Две химически разные вязкие несжимаемые жидкости с одинаковыми $\rho = const$ и $\mu = const$ неразличимы с точки зрения механики. Задача об установившемся обтекании неподвижных тел несжимаемой вязкой жидкостью представляет собой задачу об интегрировании уравнения Навье – Стокса с условиями прилипания жидкости на поверхности тел и с условием, что скорость $-v$ и давление $-P_\infty$ в бесконечности в набегающем потоке заданы. Для нелинейных уравнений Навье -Стокса эта математическая задача очень трудна, нет даже частных точных решений этой задачи для какого-либо тела самой простой формы.

Тем не менее, имеется множество разнообразных теоретических выводов и опытных данных, позволяющих оценивать характер силовых взаимодействий и свойств течения жидкости, получать некоторое представление о влиянии формы тела на величину силовых взаимодействий между жидкостью и телом.

В системе координат, связанной с телом, установившееся поле скоростей относительного или абсолютного движения вязкой несжимаемой жидкости, а также распределение давлений и внутренних вязких напряжений определяются как функции следующей системы параметров

$$r, \mu, \rho, v, a, b, p_\infty, x, y, z, \quad (1.11)$$

где a, b - углы, определяющие ориентацию вектора поступательной постоянной скорости тела относительно системы координат, связанной с телом.

2. Подобие при обтекании тел вязкой несжимаемой жидкостью

В задаче об установившемся обтекании тела несжимаемой вязкой жидкостью все безразмерные величины определяются тремя параметрами: углами a, b и числом Рейнольдса \mathfrak{R} . Условия физического подобия – критерии подобия представляются соотношениями:

$$\begin{aligned}a &= const, \\v b &= const, \\ \mathfrak{R} &= \frac{rvd}{m} = const.\end{aligned}$$

Здесь подразумевается, что постоянство значений указанных величин означает их одинаковость в различных подобных (соответственных) явлениях.

При моделировании явления результаты опытов с моделью можно переносить на натуру только при одинаковых a, b, \mathfrak{R} . Первые два условия всегда легко осуществляются на практике. Труднее удовлетворить третьему условию, особенно в тех случаях, когда обтекаемое тело имеет большие размеры, как, например, крыло самолета. Если модель меньше натуре, то для сохранения величины числа Рейнольдса необходимо либо увеличивать скорость обтекающего потока, что обычно практически неосуществимо, либо существенно изменять плотность и вязкость жидкости. На практике эти обстоятельства приводят к большим затруднениям при изучении аэродинамического сопротивления. Необходимость постоянства числа Рейнольдса привела к постройке гигантских аэродинамических труб, в которых можно производить продувки самолетов в натуральную величину, а также труб закрытого типа, в которых циркулирует с большой скоростью сжатый, т.е. более плотный воздух.

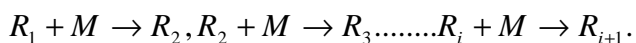
Специальные теоретические и экспериментальные исследования показывают, что в ряде случаев для тел хорошо обтекаемой формы число Рейнольдса заметно влияет только на безразмерный коэффициент лобового сопротивления и иногда очень слабо влияет на безразмерный коэффициент подъемной силы и на некоторые другие величины, играющие весьма важную роль в различных практических вопросах. Следовательно, различие в значении числа Рейнольдса на модели и натуре в некоторых вопросах не является существенным.

ГЛАВА 2. ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В последние годы открыт и исследован новый метод полимеризации, внедрение которого в промышленность наверняка приведет к существенному изменению технологии и увеличению мощности полимеризационных реакторов. Этот метод назван его создателями (академик Н. С. Ениколопов с сотрудниками) методом фронтальной полимеризации. Прежде чем переходить к его описанию, коснемся кратко самой химической реакции полимеризации.

За последние полвека твердо установлено, что процесс полимеризации представляет собой неразветвленную цепную реакцию. Еще в 1934 г. создатель теории цепных реакций академик Н. Н. Семенов указал, что рост полимерной цепи обеспечивается наличием на конце растущей макромолекулы свободной валентности, а «длина цепи в смысле цепной теории равна длине цепи полимера (числу простых ядер в молекуле полимера)».

Полимеризационный процесс в простейшем случае включает в себя три стадии. Прежде всего, происходит так называемое инициирование – молекула мономера должна превратиться в реакционный центр, т.е. частицу, имеющую свободную валентность-радикал $M \rightarrow R_1$. Стадия инициирования может происходить разными путями. Иногда это чисто термический процесс – активные частицы образуются из ненасыщенных молекул мономера за счет энергии теплового движения. При этом двойная связь мономера может превратиться в одинарную с появлением двух свободных валентностей. Например, $C=C \rightarrow -C-C-$. Иногда этот процесс происходит под действием света или ионизирующего излучения. Чаще же всего применяются специальные вещества-инициаторы. Они легко дают радикалы при термическом распаде, которые в результате реакции $I+M \rightarrow IM$ раскрывают двойную связь мономерной молекулы и дают радикал с одним звеном мономера R_1 . Например: $I+C=C \rightarrow I-C-C-I + C$. После инициирования начинает расти полимерная цепь. Ее рост – это последовательность реакций типа



В каждом акте роста цепи к полимерной молекуле добавляется еще одно звено, при этом свободная валентность все время остается на конце цепи. В принципе этот процесс может длиться неограниченно долго (во всяком случае, пока в смеси есть молекулы мономера). Однако есть и процессы, которые приводят к обрыву реакционной цепи.

Вполне может оказаться, что активные концы двух растущих молекул встретятся $R_i + R_k \rightarrow P_{i+k}$. Тогда образуется конечный продукт – молекула полимера, состоящая из $i+k$ звеньев. Расти дальше она не может, поскольку свободные валентности замкнулись друг на друга.

Есть несколько способов проведения процесса полимеризации в промышленных масштабах. При так называемой блочной полимеризации мономер вместе с инициатором подвергается нагреванию. Повышение температуры ведет к росту скорости химических реакций. В результате реакции получается сплошной массивный кусок блочного полимера. При полимеризации в растворе смесь мономера и инициатора растворяется в органическом растворителе. Образовавшийся полимер можно выделить из раствора, например, осаждением. Иногда применяется эмульсионный или суспензионный метод полимеризации, в котором мономер берется соответственно в виде эмульсии или суспензии.

Как это обычно бывает, каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе. Отметим лишь основные особенности реакции полимеризации и подчеркнем трудности, возникающие при промышленном производстве полимеров.

Прежде всего, отметим высокую экзотермичность процесса. Поскольку в процессе полимеризации выделяется тепло, нагрев вещества при этом может достигать нескольких сот градусов. Хотя это и меньше, чем при обычной реакции горения, однако выделение тепла доставляет много хлопот. В реакторе возникает пространственное распределение температуры, а так как скорость реакции зависит от температуры, она (реакция) протекает с неодинаковой скоростью в разных местах реактора. Местные перегревы приводят к деструкции образовавшегося полимера или по меньшей мере к ухудшению его качества (например, потемнению). Бросается в глаза и энергетическая противоречивость технологического процесса. Для запуска реактора смесь сначала принудительно нагревается, а затем приходится бороться с выделяющимся теплом.

Оптимизация работы полимеризационного реактора, т.е. выдача научно обоснованных методов расчета и прогнозирование протекающих процессов, затруднена еще тем, что при реакции изменяются физико-химические характеристики смеси мономер – полимер (вязкость, плотность и т.п.). Увеличение вязкости, например, затрудняет перемешивание массы, которое способствует теплоотводу. Изменение плотности ведет к возникновению температурных и усадочных напряжений.

Способ фронтальной полимеризации, к изложению которого мы переходим, может устранить некоторые из существующих трудностей, присущих промышленным способам получения полимерных материалов. Основное его преимущество заключается в том, что продукт и исходное вещество (мономер) пространственно разделены. Такая «упорядоченность» процесса, конечно, открывает новые пути для целенаправленного вмешательства в реакцию полимеризации.

Прежде чем перейти к теории скорости фронта полимеризации и изучению его структуры, посмотрим, как протекает процесс в объеме, где все характеристики не зависят от пространственных координат. Такой случай реализуется, например, в реакторе идеального перемешивания. При

интенсивном перемешивании ликвидируются перепады температуры и всех концентраций по пространству – эти величины зависят только от времени.

Исследуем процесс инициированной полимеризации. Для простоты будем считать, что инициатора взято достаточно много, так что его расходом можно пренебречь. Это означает, что скорость зарождения первичных радикалов R_1 в реакции $I + M \rightarrow R_1$ определяется только концентрацией мономера (концентрации будем обозначать теми же буквами, что и соответствующее вещество), т.е. $w = kIM$. Конечно, скорость зарождения w может зависеть от температуры, так как обычно константа скорости k быстро возрастает с увеличением температуры.

Считая, что реакция протекает по схеме $R_1 + M \rightarrow R_2 \dots R_i + M \rightarrow R_{i+1} \dots R_i + R_k \rightarrow P_{i+k}$ и полагая константы скоростей реакции роста цепи одинаковыми, запишем кинетические уравнения, которые описывают изменение концентраций во времени:

$$dR_i / dt = w - k_1 R_i M - k_2 R_i \sum_{i=1}^{\infty} R_i. \quad (2.1)$$

Эти несколько громоздкие уравнения (а их число практически бесконечно) имеют простой смысл. Левая часть – скорость изменения концентрации во времени. Первый член правой части (во всех уравнениях, кроме первого) – поступление радикала с определенной длиной цепи вследствие объединения радикала (с длиной на единицу меньше) и молекулы мономера. Второе слагаемое правой части – расход радикала R_i на образование радикала с длиной $i+1$. Наконец, последний член описывает уменьшение числа активных частиц из-за их объединения (сумма взята по радикалам всех длин, так как возможна встреча любых активных частиц). Коэффициенты k_1, k_2 – константы скорости роста и обрыва цепи соответственно.

Если не интересоваться судьбой радикалов данной длины, а изучать процесс полимеризации в целом, то удобно внести обозначение R для суммы концентраций всех активных частиц. Тогда вся бесконечная система уравнений при их суммировании сведется только к одному уравнению:

$$dR / dt = w - k_2 R^2. \quad (2.2)$$

Действительно, если сложить уравнения, то члены, описывающие рост и убыль числа радикалов в процессе увеличения их длины, сокращаются. Не компенсируется только w – скорость зарождения самых коротких радикалов.

Уменьшение количества мономера во времени описывается совсем просто $dM / dt = -k_1 RM$. Поскольку реакция экзотермична и тепло выделяется в процессе присоединения мономерных молекул, то температура будет расти пропорционально скорости падения концентрации мономера:

$$rcdT / dt = k_1 LRM, \quad (2.3)$$

где L – тепловой эффект реакции; r, c – соответственно плотность и теплоемкость смеси. Последние три уравнения полностью описывают процесс полимеризации в однородных по пространству условиях (хорошее перемешивание). Если в начальный момент времени $t=0$ были заданы $R=0, M=M_0, T=T_0$, то в дальнейшем число радикалов начнет расти, температура будет повышаться, а концентрация мономера падать. Независимость последнего уравнения от первых двух только кажущаяся: константы скоростей реакции k_1, k_2 зависят от температуры, поэтому изменение температуры по третьему уравнению должно учитываться при решении первых двух.

Если радикалы R_i достаточно быстро реагируют с мономером, то после некоторого периода их накопления наступит период квазистационарности $dR/dt = 0$, а следовательно

$$R = \sqrt{w/k_2}. \quad (2.4)$$

Поэтому в период квазиравновесия, а он занимает львиную долю всего времени полимеризации, можно рассматривать только два уравнения:

$$dM / dt = -k_1 M \sqrt{w/k_2} \quad (2.5)$$

$$rcdT / dt = k_1 LM \sqrt{w/k_2}. \quad (2.6)$$

Выше уже говорилось, что и константы скоростей k_1, k_2 и скорость зарождения сильно зависят от температуры. Чтобы вступить в химическую реакцию, молекулы должны преодолеть некоторый энергетический барьер. Этой способностью обладают не все молекулы, а лишь те, у которых достаточная тепловая энергия. Доля таких молекул y пропорциональна множителю $\exp(-E/RT)$, где E – энергия активации, R – газовая постоянная (буква R для обозначения концентрации радикалов дальше употребляться не будет – еще небольшая выгода от метода квазистационарных концентраций). Обычные значения энергии активации – десятки килокалорий на моль вещества, а энергия теплового движения при комнатной температуре порядка $RT \approx 1$ ккал/моль. Поэтому $y \ll 1$, и лишь невообразимо малая доля молекул при нормальной температуре может вступить в реакцию. Принимая во внимание последнюю формулу, запишем комплекс констант, входящих в уравнение, в виде

$$k = k_1 \sqrt{w/k_2} = k_0 \exp(-E/RT),$$

где E – энергия активации, учитывающая все три реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность обратного времени. Тогда уравнения (2.5) и (2.6) можно записать в следующем виде:

$$dM / dt = -kM, \quad (2.7)$$

$$dT / dt = kLM / rc. \quad (2.8)$$

Они очень похожи. Так и должно быть, ведь тепло выделяется в процессе реакции, поэтому рост температуры пропорционален убыли мономера.

Если бы эффективная константа скорости k не зависела от температуры, то уравнения легко бы решались. Для мономера получили бы обычный закон экспоненциального убывания концентрации $M = M_0 \exp(-kt)$, а температура возрастала бы пропорционально количеству израсходованного исходного вещества:

$$T = T_0 + L(M - M_0) / rc. \quad (2.9)$$

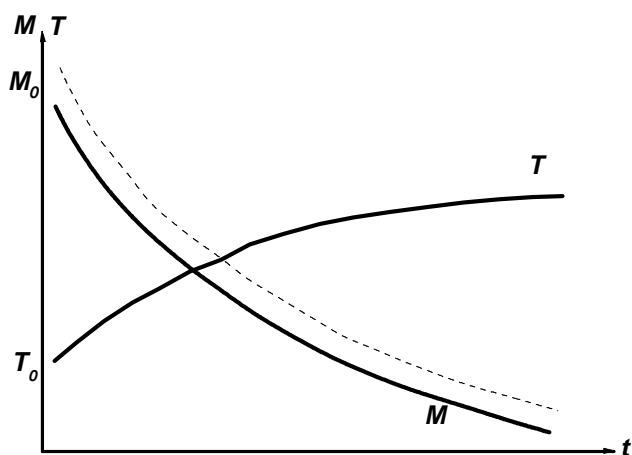
В этих выражениях M_0, T_0 – начальные значения наших переменных. Зависимости концентрации мономера и температуры от времени качественно изображены на рис.2.1,а. Как говорится, ничего интересного – концентрация падает, температура растет.

Учет зависимости константы скорости реакции от температуры приводит к замечательному явлению – самоускорению реакции. С ростом температуры в процессе реакции константа увеличивается, притом тем быстрее, чем выше температура. Поэтому медленный вначале (рис.2.1,б) процесс падения концентрации и роста температуры сменяется быстрым, носящим характер взрывного, процессом. Штриховой линией изображена величина, пропорциональная скорости реакции $[dM / dt]$. Она имеет резкий максимум. Скорость реакции сначала мала, так как низка температура, в конце реакции она стремится к нулю из-за того, что уже нечему реагировать (мала концентрация мономера). Достаточно сравнить штриховые кривые на двух рисунках, чтобы понять, к каким качественным изменениям приводит такое простое свойство химических реакций, как зависимость их скорости от температуры.

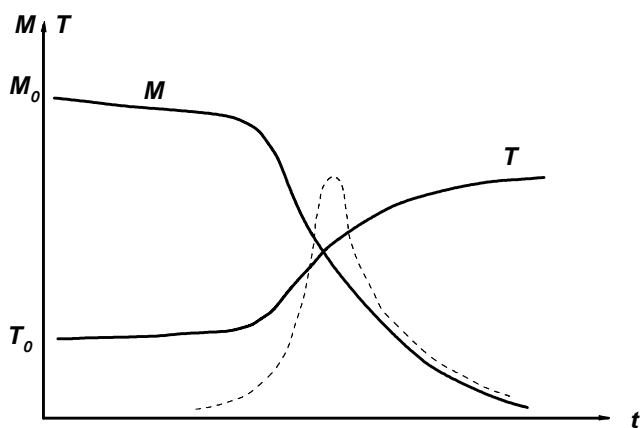
Из-за чрезвычайно малой скорости химических реакций при низких (в данном случае близких к комнатной) температурах полимеризация в смеси мономера и инициатора практически не идет. Даже гремучий газ (смесь водорода и кислорода) при обычной температуре можно хранить как угодно долго. Дело радикально меняется при нагреве смеси. Если температура начинает превышать некоторое критическое значение, которое зависит от состава смеси, условий теплоотвода и геометрии сосуда, реакция начинает прогрессивно самоускоряться. Выделяющееся тепло «разгоняет» реакцию, что, в свою очередь, ускоряет выделение тепла.

Такова картина развития реакции (теплового взрыва) в сосуде, где смесь все время хорошо перемешивается. Температура меняется во времени, но неизменна в пространстве. В каждом элементе объема сосуда в любой момент времени присутствуют и исходные вещества, и продукты, причем в концентрациях, также неизменных по пространству.

А что будет, если мы умышленно создадим пространственное распределение температуры в реакционном сосуде? Пусть смесь имеет температуру T_0 , а ограничивающая ее стенка (рис.2.2) более высокую температуру. Для упрощения положим температуру стенки T_1 равной значению $T_0 = LM_0 / rc$, т.е. температуре, до которой смесь нагрелась бы и



а



б

Рис. 2.1. Зависимость температуры и концентрации мономера от времени при отсутствии (а) и наличии (б) самоускорения процесса.

сама, если бы в ней пошла реакция. Однако реакция в ней практически не идет: начальная температура T_0 очень низка. Конечно, стенка начнет нагревать смесь, зона прогрева будет расти со временем (кривые 1 и 2). В прогретой смеси начнется реакция, будет выделяться тепло, и кое-где температура превысит адиабатическую температуру T_1 (кривая 3). Этот «всплеск» температуры возникает из-за того, что смесь перед реагированием запаслась теплом от стенки.

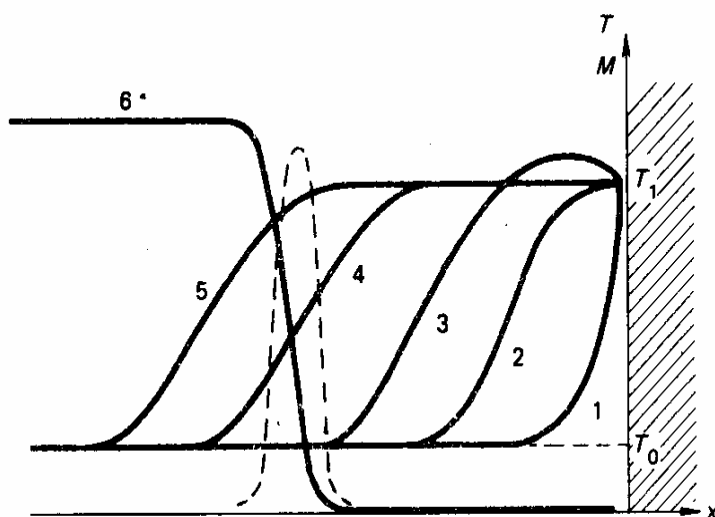


Рис.2.2. Распространение волны полимеризации.

С течением времени будут нагреваться слои вещества, лежащие достаточно далеко от стенки. Но повышение их температуры связано не с потоком тепла от стенки, а с теплом, приходящим от соседних слоев, где реакция уже прошла. Распределение температуры по пространству в последующие моменты времени изображено кривыми 4 и 5. Они очень похожи друг на друга. Сдвинув одну из них, кривые можно практически совместить. Мы присутствовали при рождении волны полимеризации. Она движется влево; позади – разогретый продукт (полимер). Кривая 6 изображает распределение концентрации мономера в волне, а штриховая – скорость химической реакции. Но такой график мы уже видели на предыдущем рисунке. Только там по оси абсцисс было отложено не расстояние, а время. Тепло из прореагировавших слоев процессом теплопроводности доставляется в холодные области и приводит к возможности химической реакции в них. Каждый элемент объема сначала заимствует энергию от соседних, прореагировавших слоев, а затем отдает точно такое же количество холодному слою, лежащему от него с другой стороны. Таким образом, волна полимеризации, зародившись где-либо, поддерживается самостоятельно. Любой элемент объема честно отдает свой энергетический долг. Поэтому на разогрев ему остается ровно столько,

сколько он может выделить собственного тепла, а именно LM_0/rc . Поэтому и температура в волне равна точно T_1 .

Перейдем к количественному описанию явления. Попробуем разобраться в структуре фронта волны и понять, от каких параметров может зависеть ее скорость. Для этого, конечно, следует подождать, когда волна уйдет подальше от стенки. Забыв историю своего рождения, она будет существовать самостоятельно (нагретую стенку смело можно убирать), а ее скорость перестанет зависеть от времени. Такая волна называется стационарной. Ее скорость определяется только процессами, происходящими внутри волны.

Чтобы волна была у нас постоянно перед глазами, следует, конечно, двигаться вместе с ней с ее скоростью. Поэтому выберем систему координат, связанную с фронтом волны. В такой системе координат от времени вообще ничего не будет зависеть. Слева во фронт будет втекать со скоростью u холодное вещество, справа будет вытекать горячий продукт реакции. Если же мы будем считать, что его плотность такая же, как и у исходного вещества, то полимер будет покидать фронт волны также со скоростью u , которую нам и нужно найти.

Перейдем к математике. Распределение мономера в волне будет подчиняться уравнению

$$udM/dx = -kM. \quad (2.10)$$

Действительно, слева записана разность потоков мономера в двух соседних сечениях $uM(x+dx) - uM(x)$, отнесенная к расстоянию между сечениями. Очевидно, что в стационарном случае эта величина в точности должна равняться количеству прореагировавшего в единицу времени вещества в рассматриваемом слое. Эта величина (конечно, поделенная на толщину слоя dx) и записана справа. Отметим полную аналогию данного уравнения с приведенным выше временным уравнением, в котором вместо dt теперь фигурирует величина dx/u . Но ведь именно так связаны элементы времени и пространства в системе координат, относительно которой вещество движется со скоростью u .

Уравнение, описывающее изменение температуры по пространству, несколько сложнее

$$1d^2T/dx^2 - rucdT/dx + kLM = 0. \quad (2.11)$$

Два последних члена не нуждаются в комментариях. Здесь дело обстоит так же, как и при написании уравнения для концентрации. Первый член уравнения обусловлен возможностью передач тепла путем процесса теплопроводности. (В сосуде, где смесь перемешивается и нет градиентов температуры, его включать в уравнение не нужно) Поток тепла пропорционален градиенту температуры, а разность потоков тепла,

естественно, выражается второй производной с коэффициентом l , который является коэффициентом теплопроводности и представляет собой характеристику вещества.

Уравнения переноса массы и тепла, включающие в себя химические источники, полностью определяют задачу. Из них можно найти и значение скорости u , и профили концентрации, и температуры в пространстве, т.е. функции $M(x), T(x)$. К уравнениям нужно добавить только граничные условия: при $x = -\infty \dots T = T_0$; при $x = \infty \dots T = T_1$.

Элементарная теория волны полимеризации включает в себя предположение о сильной зависимости константы скорости реакции k от температуры. Именно по этой причине существует острый пик скорости реакции, совпадающий с пиком тепловыделения (штриховая линия на рис.2.2). Слева от узкой зоны протекания реакции низкая температура, справа нет мономера. Уточним понятие узости зоны. Вспомним выражение для k :

$$k = k_0 \exp(-E/RT).$$

Сравним значения этой функции для двух близко лежащих температур T_1 и $T_1 - \Delta T$, причем $\Delta T \ll T_1$.

Имеем

$$k(T_1)/k(T_1 - \Delta T) = \exp[-E/RT_1 + E/R(T_1 - \Delta T)], \text{ но}$$

$$-E/RT_1 + E/R(T_1 - \Delta T) \approx -E/RT_1 + E/RT_1 + E\Delta T/RT_1^2 = E\Delta T/RT_1^2.$$

Поэтому если принять $\Delta T = RT_1^2/E$, то рассматриваемое отношение будет равно $e \approx 2.72$. При $E = 25$ ккал/моль и $T_1 = 500$ К, что типично для процессов полимеризации, интервал температур, в котором скорость реакции меняется в e раз, будет составлять всего 20 К, что в десять раз меньше полного изменения температуры ($T_0 = 300$ К).

Очевидно, что учитывать химическую реакцию следует только вблизи максимальной температуры. Вне этой области уравнения, описывающие изменение концентрации и температуры, существенно упрощаются:

$$udM/dx = 0, \quad (2.12)$$

$$l d^2T/dx^2 - rucdT/dx = 0. \quad (2.13)$$

Учитывая граничные условия, находим, что в зоне подогрева (именно так назвали область, где вещество нагревается за счет теплопроводности, а тепловыделением от химической реакции можно пренебречь)

$$M(x) = M_0; T(x) = T_0 + (T_2 - T_1) \exp\left(\frac{rucx}{l}\right), \text{ причем } T_2 - \text{ температура, начиная с}$$

которой следует учитывать химическую реакцию. Система координат выбрана так, что при $x = 0$ температура равна T_2 (рис.2.3).

Таким образом, мы практически знаем распределение температур по всему пространству. В зоне подогрева (область I на рис.2.3) температура возрастает от начального ее значения T_0 до температуры T_2 , близкой к максимальной. В очень узкой зоне II (зоне реакции) происходит небольшой

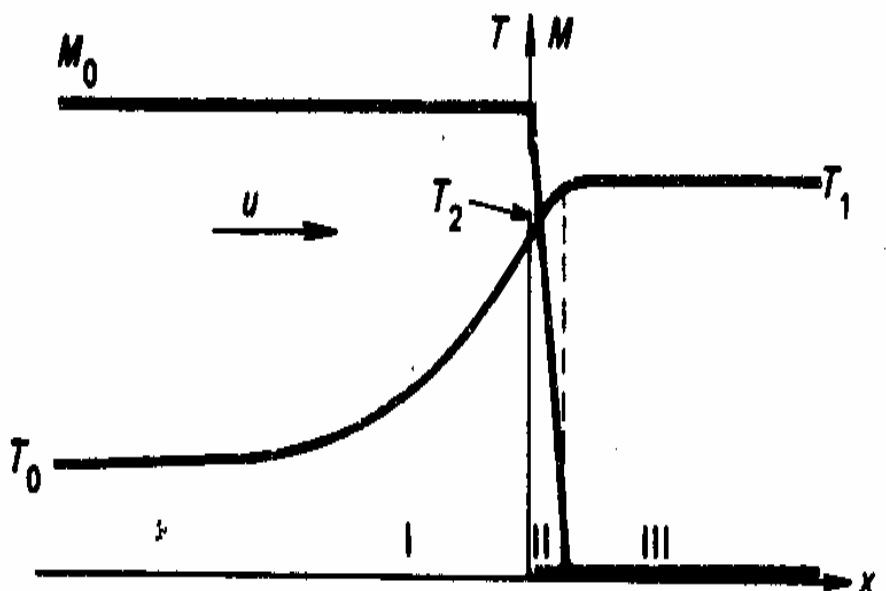


Рис. 2.3. Пространственное распределение температуры и концентрации мономера.

подъем температуры от T_2 до T_1 , и, наконец, в зоне III температура постоянна и равна T_1 . Это зона продукта реакции – заподимеризовавшегося вещества.

На рис.2.3 изображена также зависимость концентрации мономера от координаты x . Очевидно, что в зоне I она равна начальной концентрации M_0 , а в зоне III мономера нет. Все исходное вещество расходуется в узкой реакционной зоне.

Распределение температур в волне фронтальной полимеризации можно измерить на опыте. Для этого в нескольких сечениях цилиндрического образца на его оси клеивается несколько тонких термопар. Реакция полимеризации инициируется с одного торца исследуемого образца. Электрический сигнал с термопары определенным образом связан со значением температуры. Зная расстояния между точками, где клеены термопары, и сравнивая сигналы от них, можно одновременно измерить и скорость полимеризации и найти стационарный температурный профиль, измеренный в волне полимеризации метилметакрилата при давлении в 4 тыс. атм. Применение высоких давлений при полимеризации

необходимо для того, чтобы ликвидировать выкипание мономера и реакцию деструкции образующегося полимера. Кроме того, варьированием давления можно менять скорость фронта полимеризации и регулировать молекулярную массу полимера.

Перейдем теперь к решению нашей основной задачи – нахождению скорости стационарной волны полимеризации. Разумеется, в наш век электронно-вычислительных машин интегрирование двух уравнений для

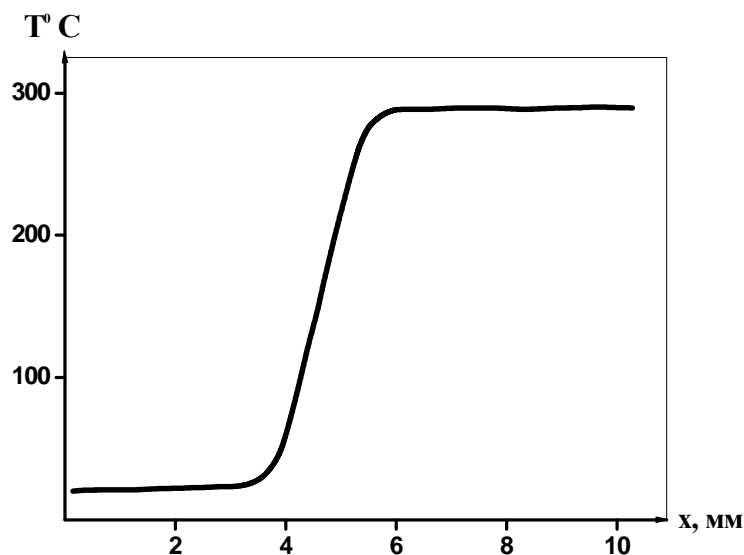


Рис. 2.4. Стационарный температурный профиль при фронтальной полимеризации.

концентрации мономера и температуры не представляет никаких трудностей. Однако всегда полезно получить хотя и приближенный, но аналитический вид зависимости скорости от определяющих ее параметров (начальной температуры, константы скорости химической реакции, теплотворной способности и т.п.).

Прежде всего, попробуем применить соображения размерности. Такой путь, конечно, не может в любом случае дать точный ответ задачи, однако всегда показывает, от каких комбинаций входящих в нее величин зависит решение. Посмотрим еще раз на наши уравнения:

$$udM / dx = 0; \quad (2.12)$$

$$cd^2T / dx^2 - udT / dx + kLM / rc = 0. \quad (2.13')$$

Здесь мы уравнение теплопроводности разделили на rc . При этом возникла величина $c = l / rc$, которая носит название коэффициента температуропроводности; его размерность $см^2/с$. Константа скорости химической реакции имеет размерность обратного времени. Никаких других величин, содержащих в их размерности время, в задачу не входит, поэтому

только из этих величин мы должны комбинировать выражение для скорости фронта волны. Таким образом, мы приходим к выводу, что

$$u \approx \sqrt{ck}. \quad (2.14)$$

В этом выражении не нашлось на первый взгляд места для величины L/c , которая имеет размерность температуры. Но это не так, поскольку $k = k_0 \exp(-E/RT)$. Какую температуру нужно подставить для скорости фронта? Ответ очевиден. Конечно, максимальную, так как реакция идет в основном при температуре $T_1 = T_0 + LM_0/rc$. Поэтому

$$u \approx \sqrt{k_0 \exp E/R(T_0 + LM_0/rc)}. \quad (2.15)$$

При более точном расчете в ответ входит еще и множитель, который указывает узость зоны химической реакции. Весь температурный интервал равен $T_1 - T_0$, а область температур, где протекает химическая реакция, порядка RT_1^2/E , как было показано раньше. Оказывается, чтобы учесть малую ширину зоны реакции, нужно в выражение для скорости ввести еще малое отношение $RT_1^2/E(T_1 - T_0)$. Поэтому с точностью до множителя порядка единицы

$$u^2 \approx \frac{k_0 c R T_1^2}{E(T_1 - T_0)} \exp\left(-\frac{E}{RT_1}\right); T_1 = T_0 + \frac{LM_0}{rc}. \quad (2.16)$$

Хотя здесь поставлен знак приближенного равенства, оно точное, так как множитель, о котором мы только что упоминали, оказывается при точном решении задачи равным единице. Но даже если бы он и отличался от единицы, скажем в p или \sqrt{e} раз, это было бы несущественно. Важен качественный результат – скорость горения в сильной степени зависит от температуры T_1 (максимальной температуры во фронте). Здесь следует заметить, что в теории фронтов, распространяющихся в пространстве химических реакций, как, впрочем, и вообще в химической кинетике, к большой количественной точности обычно стремиться не следует. Причина простая: из-за сложности элементарных атомно-молекулярных процессов, приводящих к реакции, кинетические константы (k_0, E) обычно известны с гораздо меньшей точностью, чем та, с которой мы получили выражение для скорости горения.

Для того чтобы почувствовать порядок величин, с которыми мы имеем дело, приведем численный пример. Полимеризация метилметакрилата под высоким давлением (до 5000 атм) часто проводится с добавлением инициатора – перекиси бензоила, при этом скорости фронта имеют порядок 1

– 5 см/с. Посмотрим, что дает наша формула. Обычные значения для параметров, входящих в задачу, следующие:

$$k_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}, c \approx 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с}, L \approx 15 \text{ ккал} / \text{моль}, c \approx 50 \text{ ккал} / \text{моль} \text{ KE} \approx 20 \text{ ккал} / \text{моль}.$$

Поскольку инициатора мало, то M_0/r равно единице, а максимальный разогрев $T_1 - T_0 = L/c = 300\text{K}$ (см. рис.2.4). Подставляя эти численные значения в формулу, получим $u \approx 1,3 \text{ см} / \text{с}$, что хорошо согласуется с экспериментом.

ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ ПОДОБИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

3.1. Что значит «описать» неравновесную плазму?

Выше при формулировке условий подобия мы начинали наши рассуждения словами «пусть явление определяется n параметрами». Следовательно, прежде чем говорить о теории подобия неравновесной плазмы, мы должны узнать эти n параметров, определяющих плазму, мы должны однозначно «описать» неравновесную плазму. Как мы описываем равновесную химическую систему? Мы задаем давление, температуру, объем и количества компонентов этой системы. В случае систем очень далеких от состояния равновесия число требуемых для описания параметров резко возрастает. Задача «полного описания» может стать практически невыполнимой. Так, по отношению к газоразрядной плазме мы, по-видимому, можем сказать, что ее описание полно, если заданы концентрации всех ее нейтральных и заряженных компонентов, их функции распределения по состояниям непрерывного и дискретного спектров, так же как граничные условия для всех нейтральных и заряженных компонентов и полей. Тогда *две плазменные системы можно назвать подобными, если описывающие их уравнения, включающие начальные и граничные условия, инвариантны относительно масштабных преобразований.* При этом как задание **всех** параметров, так и выделение определяющих параметров представляется делом безнадежным. Это значит, что мы можем задать только параметры, **определяющие свойства системы с точки зрения решения конкретной проблемы.** Для многих случаев важных с теоретической точки зрения, так же как во многих приложениях определяющим свойством неравновесной плазмы является электронная функция распределения. Ее мы можем рассматривать как «внутренний определяющий параметр» и определить подобные плазменные системы, как системы, обладающие одинаковыми электронными функциями распределения в соответствующих точках пространства. Тогда условия подобных преобразований («внешние определяющие параметры») могут быть найдены на основе анализа кинетического уравнения для электронного газа, записываемого, как

правило, в большинстве интересующих нас случаев в виде уравнения Больцмана. Решение кинетического уравнения дает искомую функцию распределения. Следовательно, в основе теории подобия должно лежать требование инвариантности кинетического уравнения относительно преобразований подобия. Такая теория подобия получила название В-инвариантной теории подобия неравновесной плазмы.

3.2. Преобразования подобия

Пусть $\Psi(\bar{r}, t)$ - любая физическая величина, характеризующая плазму. Перейдем от системы 1 к системе 2, изменив в a раз пространственно-временные масштабы. При этом

$$\bar{r}_2 = a\bar{r}_1, t_2 = at_1. \quad (3.1)$$

В соответствии с требованиями теории размерности соответствующее этому переходу изменение величины $\Psi(\bar{r}, t)$ будем искать в виде

$$\Psi(a\bar{r}_1, at_1, \dots) = a^m \Psi(\bar{r}_1, t_1, \dots), \quad (3.2)$$

где m – коэффициент преобразования величины $\Psi(\bar{r}, t)$.

Величины, сохраняющиеся при подобных преобразованиях ($m = 0$), являются параметрами подобия (приведенными параметрами).

Ниже мы рассмотрим преобразования подобия газоразрядной плазмы, полагая, что она с достаточной для наших целей точностью может быть описана кинетическими уравнениями для электронов и тяжелых частиц. Последнее и означает, что плазмы должны обладать одинаковыми функциями распределения соответствующих частиц в соответственных пространственно-временных точках.

3.3. Коэффициенты подобных преобразований

Запишем уравнение Больцмана для электронного газа, учтя силу, действующую на электрон в электрическом и магнитном полях, $e(\bar{E} + [\bar{v}, \bar{B}])$:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial(n_e f)}{\partial \bar{r}} + \frac{e}{m} \{ \bar{E} + [\bar{v}, \bar{B}] \} \frac{\partial(n_e f)}{\partial \bar{v}} = S(t). \quad (3.3)$$

В этом выражении $S(t)$ – интеграл соударений, учитывающий взаимодействие электронов со всеми компонентами плазмы и пропорциональный концентрации электронов n_e .

Уравнение (3.3) инвариантно относительно изменений \bar{r}, t , если при этом все его члены изменяются с одним и тем же коэффициентом.

Как следует из самого уравнения, при изменении \bar{r}, t в a раз первые два члена изменяются в a^{-1} раз. Чтобы таким же было изменение третьего

члена, величины \bar{E} и \bar{B} должны измениться обратно пропорционально \bar{r} , следовательно

$$m(\bar{E}) = m(\bar{B}) = -1. \quad (3.4)$$

Величина \bar{B} , как правило, характеризует внешнее магнитное поле и может быть задана произвольно. В то же время напряженность электрического поля произвольно задавать нельзя. Она определяется условиями стационарного состояния плазмы.

Величину $S(t)$ представим в виде суммы

$$S(t) = S_{eN} + S_{ea} + S_{ee} + S_{ei}, \quad (3.5)$$

учитывающей соударения электронов с невозбужденными частицами, возбужденными частицами, электронами и ионами. В свою очередь, первое слагаемое есть сумма большого числа составляющих, включающих возбуждение всех степеней свободы, ионизацию, диссоциацию, прилипание и упругое рассеяние электронов. Каждая из этих составляющих отвечает двухчастичному процессу, т.е. содержит произведение концентраций электронов и тяжелых частиц, а также – константу скорости, зависящую от функций распределения взаимодействующих частиц. Так как функции распределения в подобных системах сохраняются, достаточно учесть только возможные изменения концентраций взаимодействующих частиц. Следовательно

$$S_{eN} = S_{упр} + S_{возб} + S_{дис} + S_{ион} + S_{прил} + \dots \propto \sum n_e N_j.$$

Независимо от того, как трансформируется входящая сомножителем во все члены уравнения концентрация электронов, S_{eN} удовлетворяет требованию инвариантности кинетического уравнения, если все концентрации преобразуются с коэффициентов $m = -1$. Итак

$$m(N) = -1. \quad (3.6)$$

Подчеркнем, что этот результат относится как к исходным частицам, так и к продуктам их химических взаимодействий.

Несложно убедиться в том, что такой же коэффициент подобных преобразований требуется также для концентраций возбужденных и заряженных частиц:

$$m(N_a) = m(n_e) = m(n_i) = -1. \quad (3.7)$$

Из последнего результата непосредственно вытекает, что коэффициент преобразования плотности тока тоже равен (-1) .

Действительно

$$j = en_e v; \dots m(j) = m(n_e) + m(v) = m(n_e) = -1. \quad (3.8)$$

3.4. Баланс тяжелых частиц. Процессы, удовлетворяющие условиям подобия и нарушающие их

Реальное соблюдение требуемых коэффициентов подобных преобразований концентраций частиц плазмы зависит от процессов, определяющих условия их баланса. Запишем уравнение неразрывности потока частиц сорта k (концентрация n_k).

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \text{div}(n_k \bar{v}_k) + P_{k,dec} - P_{k,prod} = 0. \quad (3.9)$$

Здесь третий и четвертый члены уравнения обозначают скорости распада и генерации данных частиц.

Если желаемое условие $m = -1$ выполняется, первые два члена в уравнении (3.9) будут преобразовываться с коэффициентом $m = -2$. Инвариантность этого уравнения будет иметь место, если с таким же коэффициентом будут преобразовываться и скорости генерации и гибели данных частиц. Очевидно, что последнее справедливо при условии, что выражения для этих скоростей содержат лишь аддитивные члены пропорциональные произведению двух концентраций. Следовательно, *инвариантность кинетического уравнения требует, чтобы генерация и гибель компонентов плазмы протекала в реакциях второго порядка.*

К нарушению этого требования приводят мономолекулярные и тримолекулярные реакции такие, как

- 1) излучательный распад возбужденных частиц;
- 2) термическая диссоциация молекул,
- 3) трехчастичная рекомбинация (атомов, радикалов, заряженных частиц).

Из последнего соотношения также вытекает, что гетерогенные процессы удовлетворяют требованию инвариантности уравнения баланса тяжелых частиц (компонент плазмы), если их вероятности при подобных преобразованиях сохраняются.

3.5. Баланс энергии тяжелых частиц. Температура газа

Обмен энергией при соударениях тяжелых частиц значительно эффективней, чем при электронных соударениях. Поэтому энергетическое распределение тяжелых частиц в плазме всегда близко к максвелловскому и анализ их кинетических уравнений можно заменить анализом теплового баланса.

Пусть c_g, I_g – удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности газа (в плазме). Уравнение неразрывности теплового потока запишем в виде

$$\frac{\partial(c_g T)}{\partial t} + \operatorname{div}(-I_g \nabla T) - W_s = 0, \quad (3.10)$$

где W_s – мощность источников тепла.

Не анализируя механизм диссипации энергии в плазме, для мощности источников тепла, очевидно, имеем

$$W_s = \bar{jE}. \quad (3.11)$$

Коэффициенты преобразования плотности тока и напряженности поля, как показано выше, равны (-1) . Следовательно, мощность источников преобразуется с коэффициентом $m = -2$.

Теплоемкость газа пропорциональна концентрации тяжелых частиц. Температура газа (как все функции распределения) при подобных преобразованиях сохраняется. Поэтому коэффициент преобразования первого члена уравнения (3.10) равен $m = -2$. С таким же коэффициентом будет преобразовываться и второй член уравнения, если коэффициент теплопроводности газа не зависит от концентрации тяжелых частиц. При этих условиях уравнение (3.10) инвариантно относительно преобразований подобия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при преобразованиях подобия сохраняется пространственный профиль температуры, т.е. при одинаковой температуре внутренних поверхностей ограничивающих зону плазмы стенок, в подобных разрядах температура газа в соответственных точках одинакова.

Разность температур внутренней и наружной поверхностей стенки реактора зависит от потока тепла через стенку. В свою очередь, нагрев внутренней поверхности стенки определяется не только тепловым потоком из объема плазмы («Фурье» – поток пропорциональный теплопроводности газа), но и потоками активных частиц из зоны плазмы, дезактивирующихся на стенке. Очевидно, что потоки любых частиц преобразуются как их концентрации с коэффициентом $m = -1$. При постоянстве коэффициента теплопроводности так же преобразуется и тепловой поток $-I \operatorname{grad} T - \lambda$. Поэтому уравнение, описывающее суммарный поток тепла через стенку, инвариантно относительно преобразований подобия. Соответственно, инвариантом оказывается и разность температур внутренней и наружной поверхностей стенки. Единственным, но очень существенным условием справедливости сделанных выводов является требование постоянства вероятностей гетерогенных процессов дезактивации и рекомбинации частиц.

Таким образом, *поддержание постоянной температуры наружных поверхностей стенок подобных плазменных систем делает температуру газа в плазме инвариантом преобразований подобия.*

3.6. Уравнения Максвелла и преобразования подобия

Так как взаимосвязь полей, токов и объемных зарядов описывается уравнениями Максвелла, необходимым условием работоспособности теории подобия является инвариантность этих уравнений относительно подобных преобразований.

Имеем

$$\operatorname{div} \bar{D} = e(n_+ + n_- + n_e); \quad (3.12)$$

$$\operatorname{rot} \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t}; \quad (3.13)$$

$$\operatorname{rot} \bar{H} = \frac{1}{c} \bar{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}; \quad (3.14)$$

$$\operatorname{div} \bar{B} = 0. \quad (3.15)$$

Учитывая коэффициенты преобразования напряженности электрического поля и магнитной индукции, несложно убедиться в инвариантности уравнения (3.13) относительно подобных преобразований. Очевидна справедливость этого вывода для уравнения (3.15). В то же время для двух других уравнений требования инвариантности не выполняются. Однако в условиях реализации плазмохимических процессов плотности токов разряда таковы, что влиянием собственного магнитного поля, фигурирующего в уравнении (3.13), можно пренебречь. Об уравнении (3.12) этого сказать нельзя. Однако его инвариантность автоматически выполняется при нулевой правой части.

Это означает, что рассматриваемая теория подобия *справедлива только для квазинейтральной плазмы.*

3.7. Условия подобных преобразований

Теперь мы можем сформулировать требования, которые необходимо соблюдать, чтобы при масштабных преобразованиях выполнялись условия подобия, а также найти масштабные коэффициенты для основных параметров плазмохимических систем и кинетических характеристик протекающих в них процессов.

Весь набор параметров, характеризующих плазмохимическую систему, разделим на две группы – внешние и внутренние параметры. Первые могут быть заданы произвольно (разумеется, в определенных пределах). Таковы давление и исходный состав газовой смеси, геометрия разрядного объема, ток разряда и т.д. Значения внутренних параметров устанавливаются (независимо от оператора) в соответствии с протекающими в плазме процессами и меняются при изменениях внешних параметров. К внутренним

параметрам нужно отнести, прежде всего, электронную функцию распределения и все величины, определяемые ею.

Коэффициенты подобных преобразований основных внешних и внутренних параметров можно найти на основе результатов, полученных выше для полей и концентраций частиц в плазме. Такие данные приведены в табл. 3.1. и табл.3.2. Там же указаны и комбинации параметров, являющиеся инвариантами подобных преобразований. *Они являются размерными критериями подобия.* Воспользовавшись этими критериями, сформулируем требования к подобным плазменным системам, с учетом возможности обобщения формулировки на случай геометрически подобных реакторов произвольной формы.

ДВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЛАЗМЕННЫХ СТОЛБА С ОДИНАКОВЫМ ГАЗОВЫМ НАПОЛНЕНИЕМ ПОДОБНЫ, ЕСЛИ ОНИ СОГЛАСУЮТСЯ ПО СЛЕДУЮЩИМ ПАРАМЕТРАМ: $pR, I/R, I/R, wR, B/p$.

Подобные плазменные столбы обладают в соответствующих пространственных и временных точках равными функциями распределения скоростей электронов, равными приведенными напряженностями поля, равными температурами газа, равными степенями ионизации, диссоциации, возбуждения метастабильных состояний. Это утверждение справедливо и для усредненных по координатам и времени величин.

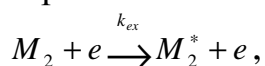
3.8. Подобные преобразования в химически реагирующих плазменных системах

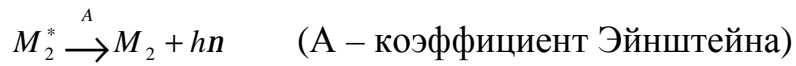
3.8.1. Преобразования концентраций частиц и скоростей химических процессов

Протекание в плазме мономолекулярных и тримолекулярных реакций само по себе еще не свидетельствует о полной неприменимости В - инвариантной теории подобия. Весь вопрос в том, какова мера влияния таких процессов на электронную функцию распределения. Если влияние таких процессов на концентрации нейтральных и заряженных частиц в плазме невелико или сами концентрации, участвующих в этих процессах частиц малы и не оказывают существенного влияния на формирование электронной функции распределения, выводы теории подобия будут справедливы и могут быть применены, в том числе и к мономолекулярным и тримолекулярным процессам.

Излучательная дезактивация возбужденных частиц.

Образование возбужденных частиц в плазме происходит, как правило, под действием электронных ударов и является процессом бимолекулярным. В то же время излучательный распад является процессом мономолекулярным.



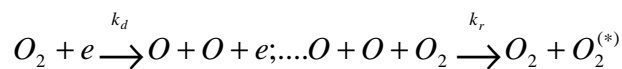


Имеем $m(n_e) = m([M_2]) = -1$. Выполнение этих условий обеспечивается сохранением сформулированных выше критериев подобия. Это дает

$$m(M_2^*) = -1 - 1 = -2.$$

Трехчастичная объемная рекомбинация атомов.

При давлениях, превышающих 100-150 Па, когда трехчастичная объемная рекомбинация атомов становится быстрее гетерогенной рекомбинации, условие баланса атомов принимает вид



Отсюда

$$\frac{d[O]}{dt} = k_d n_e [O_2] - k_r [O]^2 [O] = 0; [O] = \sqrt{\frac{k_d}{k_r} n_e}.$$

Таким образом, в этих условиях коэффициент преобразований подобия оказывается дробным числом $m([O]) = 1/2$.

3.8.2. Преобразование степеней химических превращений

Степени химических превращений поступающих в плазмохимический реактор веществ определяются скоростями объемных и гетерогенных процессов, а также – временем контакта газа с плазмой.

В подобных системах пространственные и временные интервалы преобразуются одинаково, поэтому все линейные скорости сохраняются. Это относится и к линейной скорости течения газа через реактор. Естественно, что время контакта газа с плазмой преобразуется как все временные интервалы с коэффициентом $m = 1$, при этом объемный и массовый расходы газа преобразуются соответственно с коэффициентами $m = 2$ и $m = 1$. Из общих условий подобных преобразований непосредственно вытекает, что если все объемные процессы бимолекулярны, а вероятности гетерогенных процессов константы, *все степени химических превращений являются инвариантами.*

Время, необходимое для плазменной обработки поверхности изделий (травление на заданную глубину, осаждение пленки заданной толщины и т.д.), преобразуется как и все временные интервалы, с коэффициентом $m = 1$. Но так как площадь обрабатываемого материала может расти как квадрат линейных размеров реактора, его (реактора) производительность при соблюдении условий подобия пропорциональна линейным размерам.

3.8.3. Тренировка и эксплуатация газоразрядных приборов

При тренировке и эксплуатации газоразрядных приборов имеющиеся в их газовом наполнении молекулярные компоненты активируются и вступают в гетерогенные химические реакции, сопровождающиеся, как правило, образованием нелетучих продуктов. Если молекулярный газ – примесь, его связывание очищает основное наполнение. В этом существенный смысл тренировки газоразрядных приборов. Если же молекулярная составляющая газового наполнения играет функциональную роль, ее связывание изменяет параметры прибора в процессе эксплуатации и выводит прибор из строя.

Рассмотрим возможность применения теории подобия для прогнозирования срока службы приборов. При этом мы будем предполагать, что основную роль играют процессы в квазинейтральной плазме, но не в пограничных (в том числе в приэлектродных) областях.

В замкнутом объеме газоразрядного прибора протекают нестационарные гетерогенные процессы, причем со временем меняются свойства как газовой фазы, так и поверхности. Допустим, что характеристика поверхности $\Psi_i(t)$ является однозначной функцией количества активных частиц, попавших на единицу ее площади с момента начала процесса. Если Γ_a - плотность потока активных частиц на поверхность, то

$$\Psi_j = \Phi \left\{ \int_0^t \Gamma_a(t) dt \right\}. \quad (3.16)$$

Так как $m(\Gamma) = -1$, интеграл (3.16) есть инвариант преобразований подобия.

Таким образом, в подобных системах с одинаковыми свойствами поверхности и при нестационарных процессах в соответственные моменты времени должны быть одинаковыми относительные составы газового наполнения.

Таблица 3.1

Преобразования подобия цилиндрических плазменных столбов. Внешние параметры

Величина, Ψ .	$m(\Psi)$	Инвариант ($m = 0$)
1	2	3
Геометрические размеры R, l	1	$R/l, pR$
Общий объем, V	3	Vp^3
Давление, p	-1	pR, Ip
Наружная температура стенки, T_w	0	T_w
Общая масса газа, M	2	M/R^2
Плотность тока разряда, j	-1	$jR, j/p$

Окончание табл.3.1

1	2	3
Сила тока разряда, I	1	$I / R, Ip$
Индукция внешнего магнитного поля, B	-1	$B / p, BR$
Частота внешнего электромагнитного поля, w	-1	wR

Таблица 3.2

Преобразования подобия цилиндрических плазменных столбов.
Внутренние параметры

1	2	3
Электронная функция распределения, f_e	0	f_e
Температура газа, $T(r/R)$	0	$T(r/R)$
Напряженность электрического поля, E	-1	$E / N, E / p, ER$
Удельная мощность, IE	0	IE
Концентрация исходных нейтральных частиц, N	-1	NR
Концентрация носителей зарядов, n_e, n_+, n_-	-1	n / N
Подвижность носителей зарядов, b_e, b_i	1	bN
Коэффициенты диффузии, D	1	DN
Константы скоростей, k	0	k
Частоты соударений, n	-1	nR
Плотности потоков частиц, Γ	-1	ΓR
Скорости двухчастичных процессов	-2	

3.9. Экспериментальная проверка выводов В – инвариантной теории подобия

Определенные сведения о работоспособности В - инвариантной теории подобия вытекают уже из классической диффузионной теории газоразрядной плазмы и ее экспериментальной проверки. Действительно, Эксперимент подтверждает наличие однозначной связи приведенной напряженности поля в плазме E/N с размерным параметром подобия NR (рис.3.1). Справедливость ее выводов для плазмы с гетерогенными химическими превращениями подтверждается экспериментальными данными приведенными на рис.3.2-3.12 для систем кислород – графит, тетрафторид углерода – кремний и тетрахлорид углерода – вольфрам. Исследуемыми внутренними параметрами здесь являются приведенная напряженность

электрического поля в плазме, степень диссоциации молекул исходного газа и скорость гетерогенного превращения. Варьируемые внешние параметры – радиус цилиндрической разрядной трубки, давление газа, ток разряда, поток газа.

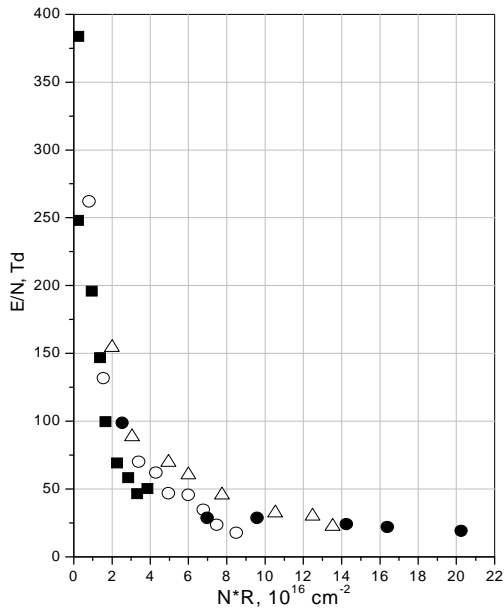


Рис. 3.1. Приведенная напряженность поля в плазме тетрафторметана. Радиусы трубок (см): 0.35 (■); 0.75 (○); 1.1 (Δ); 1.65 (●)

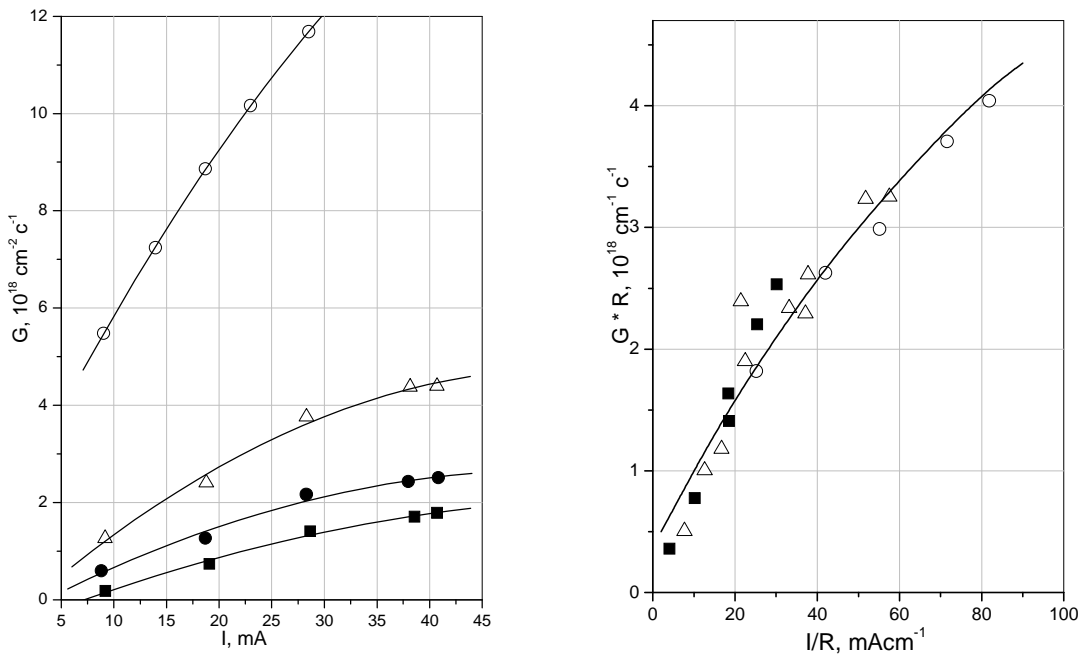


Рис. 3.2. Зависимость скорости травления графита в кислородной плазме от силы тока разряда в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (○); 0.75 (Δ); 1.1 (●); 1.65 (■)

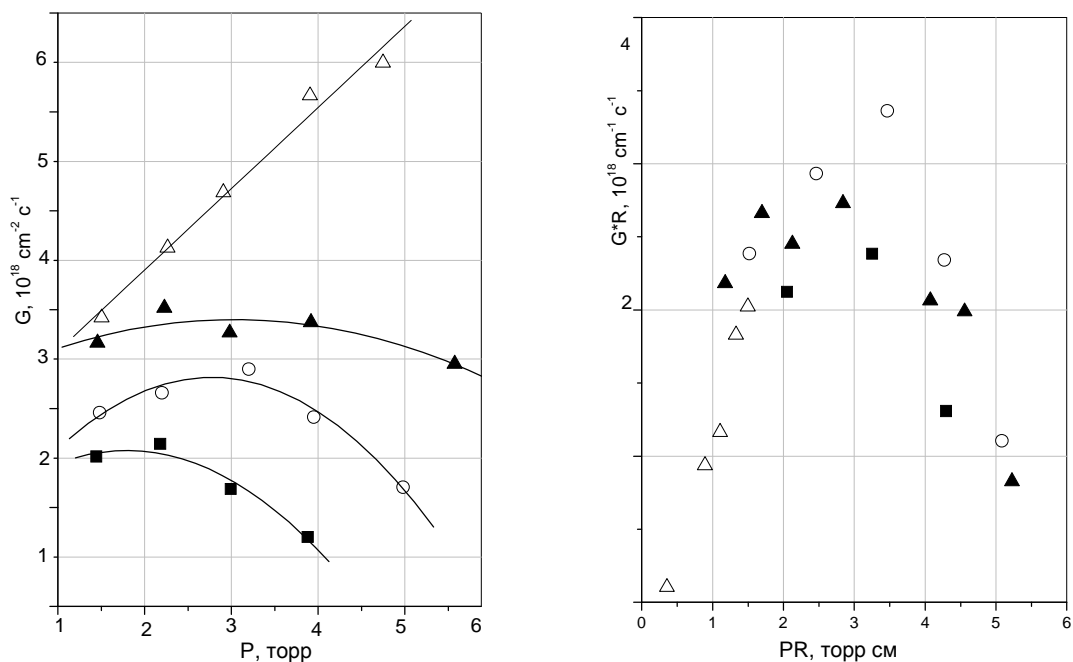


Рис. 3.3. Зависимость скорости травления графита в плазме кислорода от давления кислорода в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\circ); 1.65 (\blacksquare)

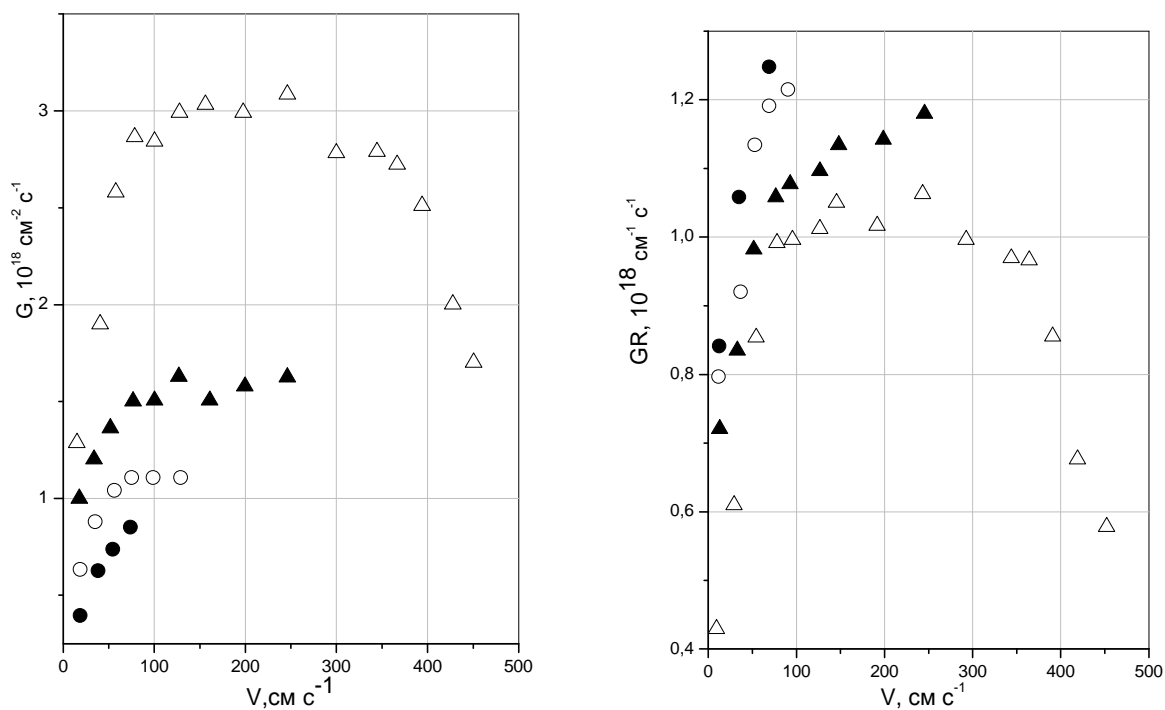


Рис.3.4. Зависимость скорости травления графита от скорости потока кислорода в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\circ); 1.65 (\bullet)

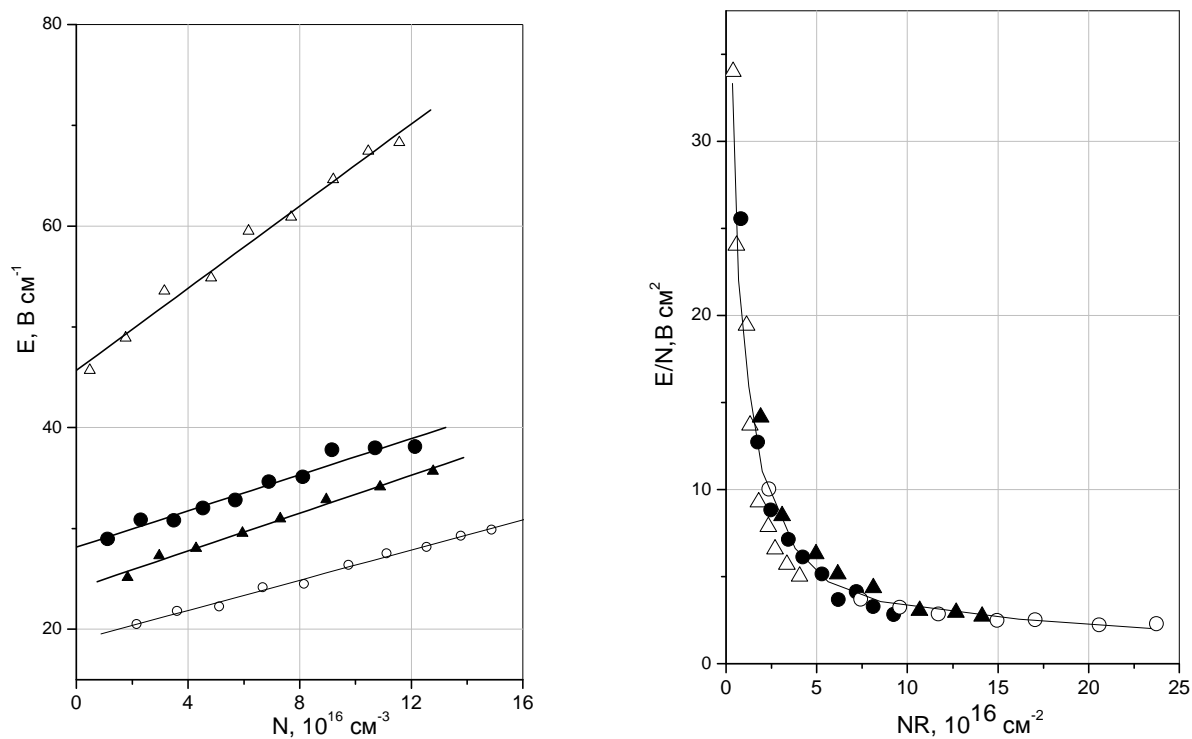


Рис.3.5. Напряженность электрического поля при разряде в тетрафторметане в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\bullet); 1.1 (\blacktriangle); 1.65 (\circ)

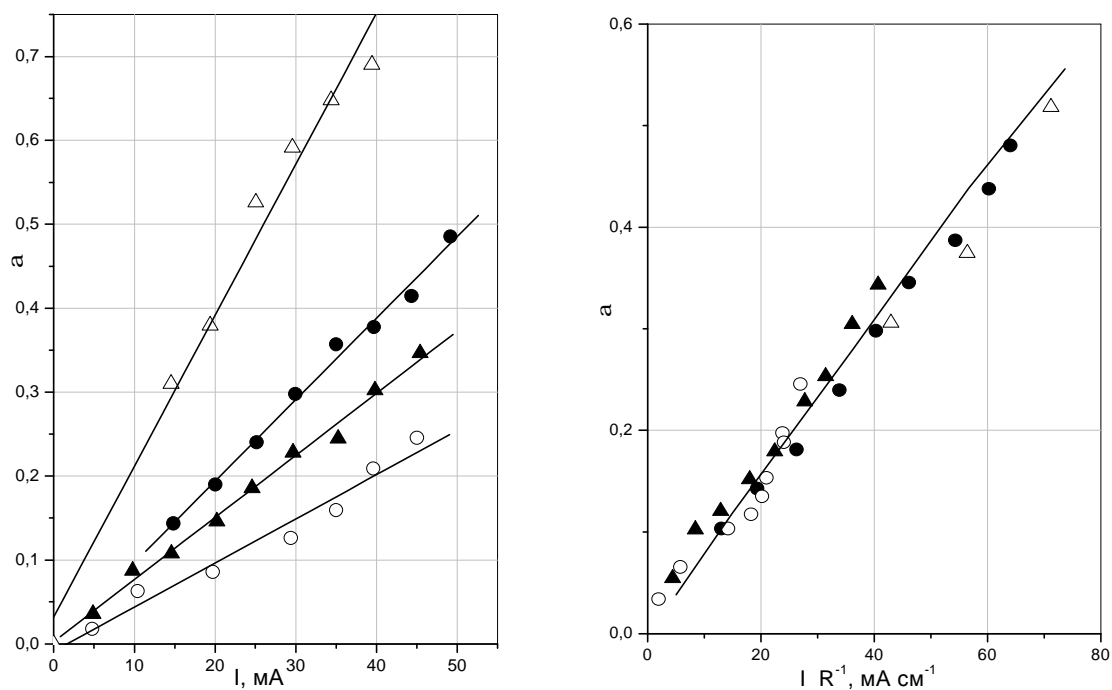


Рис. 3.6. Зависимость степени диссоциации тетрафторметана от силы тока разряда в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\bullet); 1.1 (\blacktriangle); 1.65 (\circ)

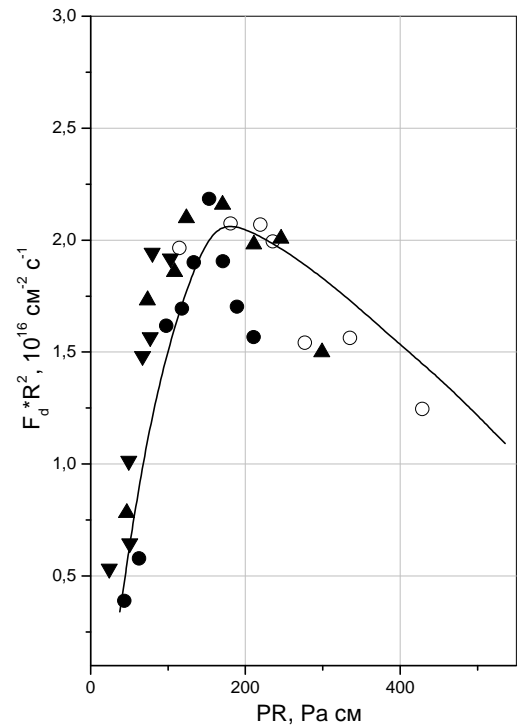
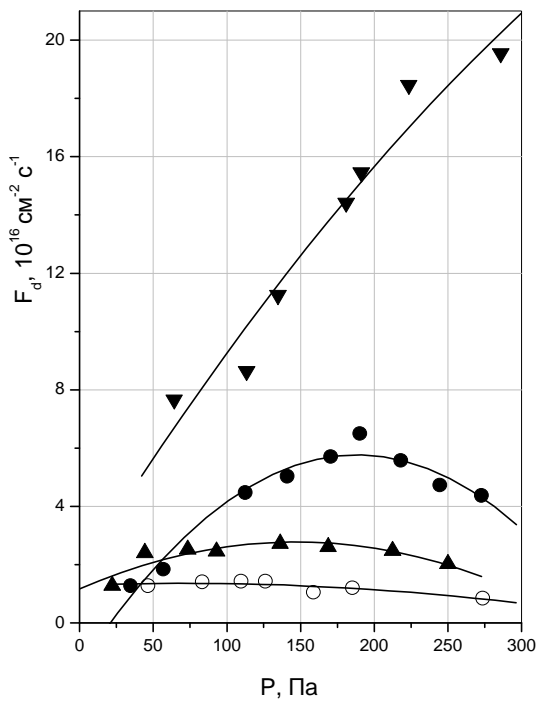


Рис. 3.7. Зависимость скорости диссоциации тетрафторметана от давления в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (▼); 0.75 (●); 1.1 (▲); 1.65 (○)

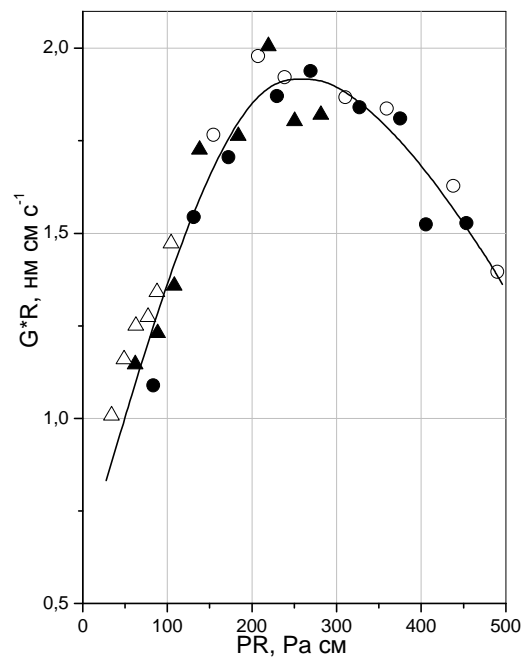
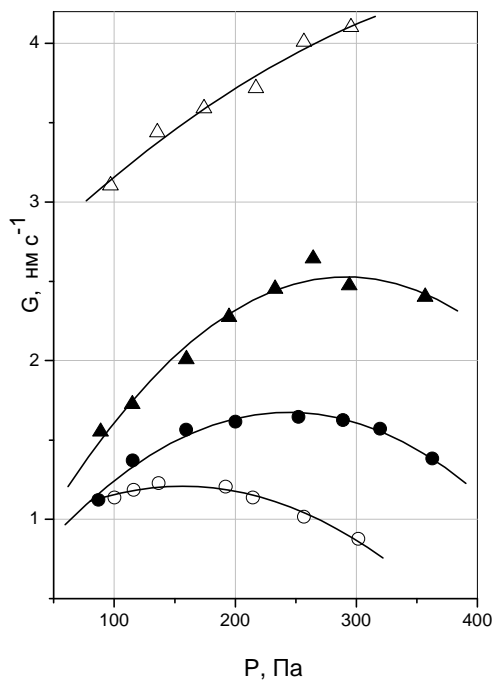


Рис. 3.8. Зависимость скорости травления кремния от давления тетрафторметана в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (▲); 1.1 (●); 1.65 (○)

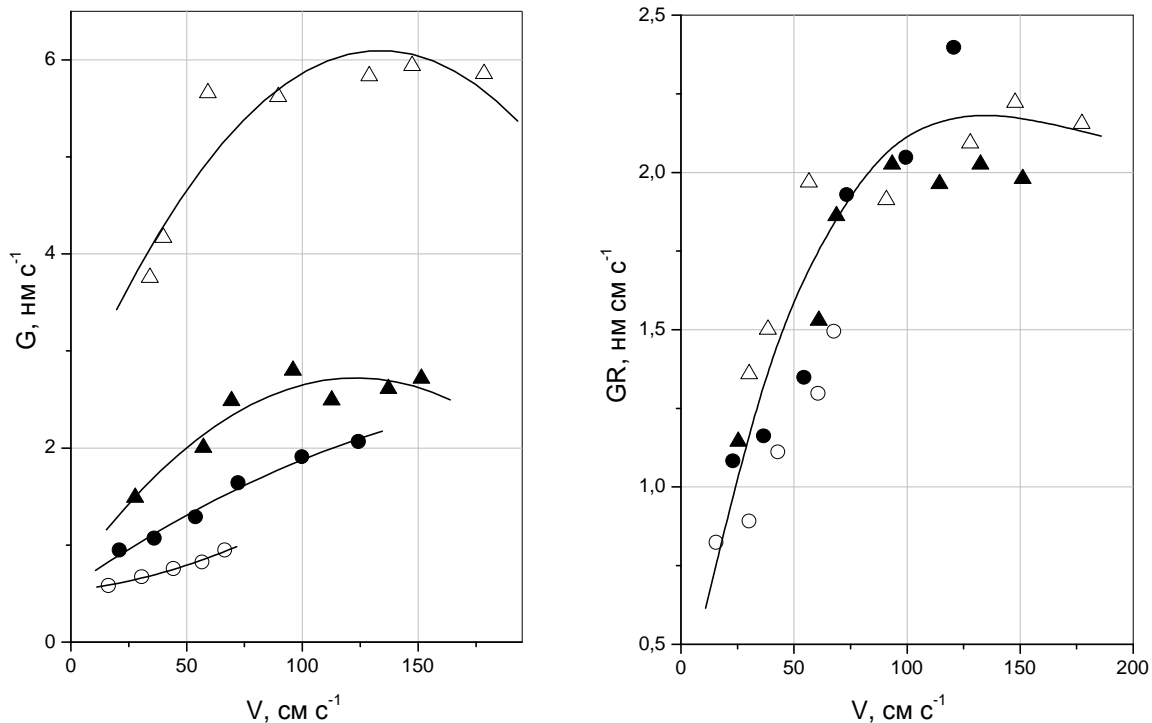


Рис. 3.9. Зависимость скорости травления кремния от скорости потока тетрафторметана в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\bullet); 1.65 (\circ)

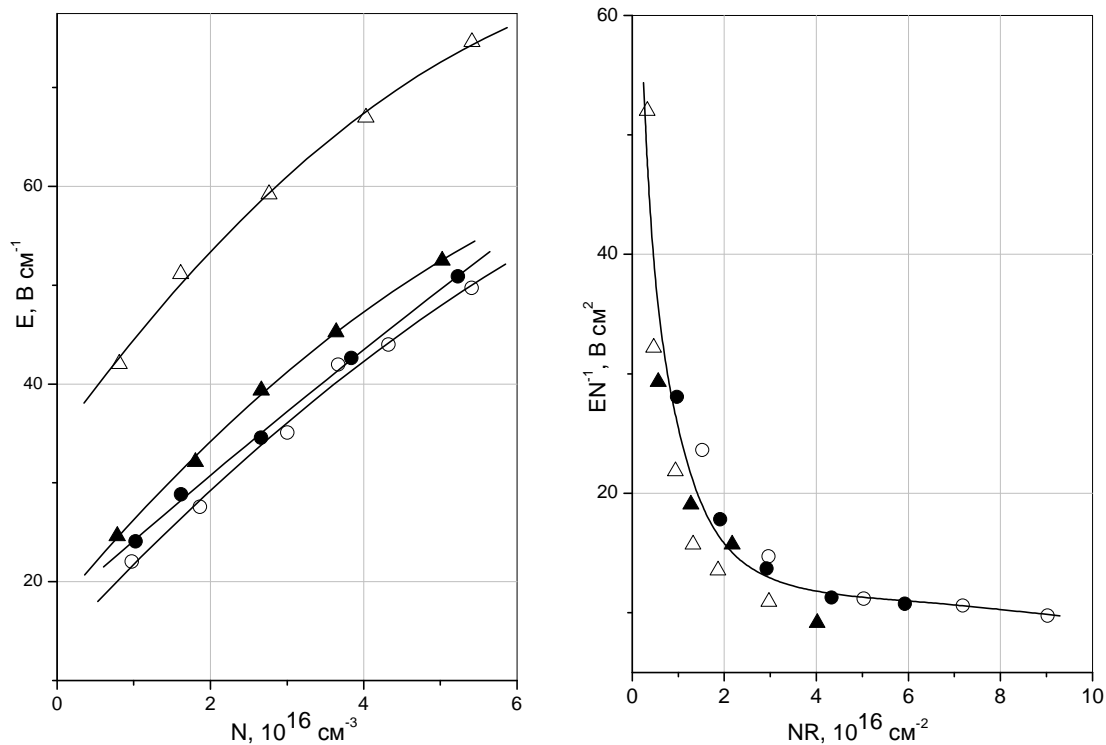


Рис.3.10. Напряженность электрического поля при разряде в тетрахлорметане в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\bullet); 1.65 (\circ)

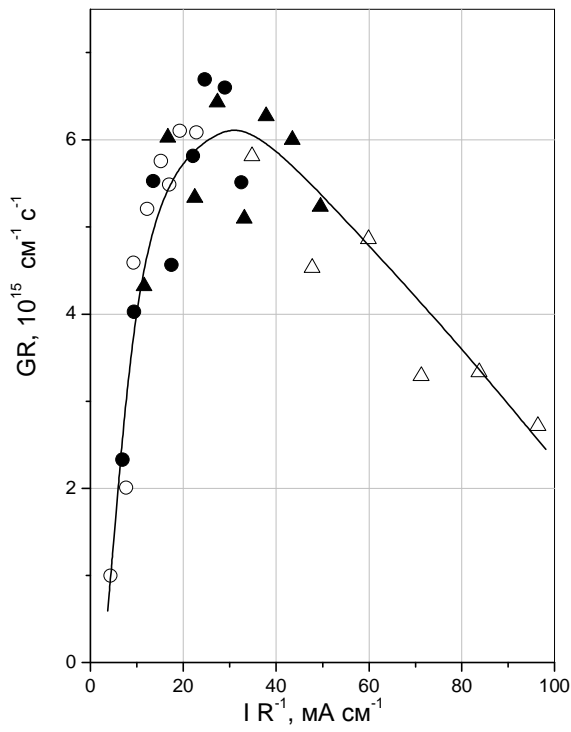
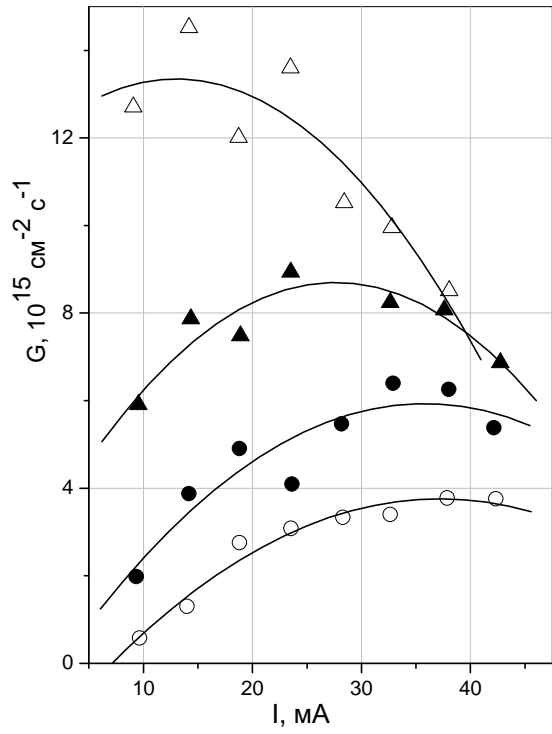


Рис.3.11. Зависимость скорости травления вольфрама от силы тока разряда в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\bullet); 1.65 (\circ)

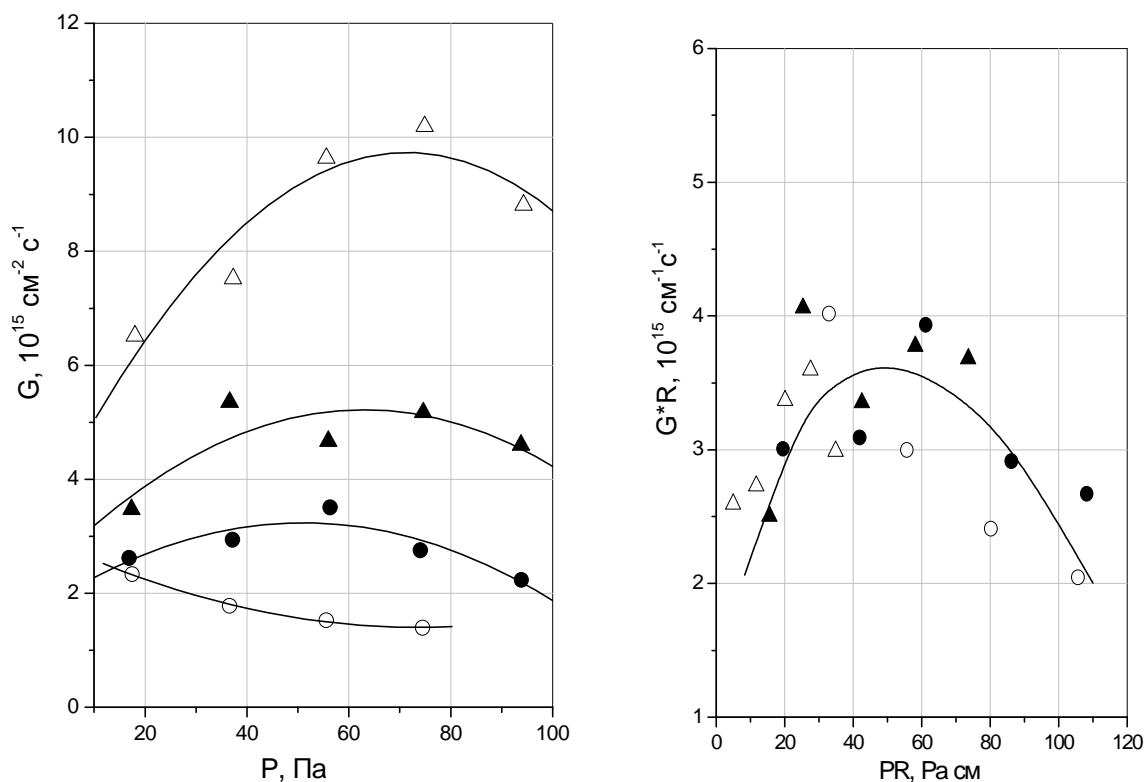


Рис. 3.12. Зависимость скорости травления вольфрама от давления тетрахлорметана в подобных реакторах. Радиусы разрядных трубок (см): 0.35 (Δ); 0.75 (\blacktriangle); 1.1 (\bullet); 1.65 (\circ)

3.10. Основные соотношения P – инвариантной теории подобия газового разряда

Рассмотренная нами B – инвариантная теория подобия применима только для условий квазинейтральной плазмы. В то же время в любом плазмохимическом реакторе имеются зоны (часто практически очень важные), где квазинейтральность принципиально невозможна. Это различные пограничные зоны, разумеется, в том числе и приэлектродные. Их анализ возможен с использованием теории подобия, в основе которой лежит требование инвариантности уравнения Пуассона. Это так называемая P – инвариантная теория подобия.

3.10.1. Определение подобных разрядов

Рассмотрим два разряда с одинаковым газовым наполнением и с электродами из одного материала, в которых все соответствующие линейные размеры различаются на множитель a . Это прежде всего размеры трубки и электродов (рис.3.13). Предположим, что температура газа одинакова в обоих разрядах и что соответствующие точки (например, A_1 и A_2 , B_1 и B_2) имеют одинаковую разность потенциалов между ними. Назовем такие разряды подобными. Ниже мы убедимся в том, что при выполнении

некоторых добавочных условий данное нами определение эквивалентно требованию инвариантности уравнения Пуассона.

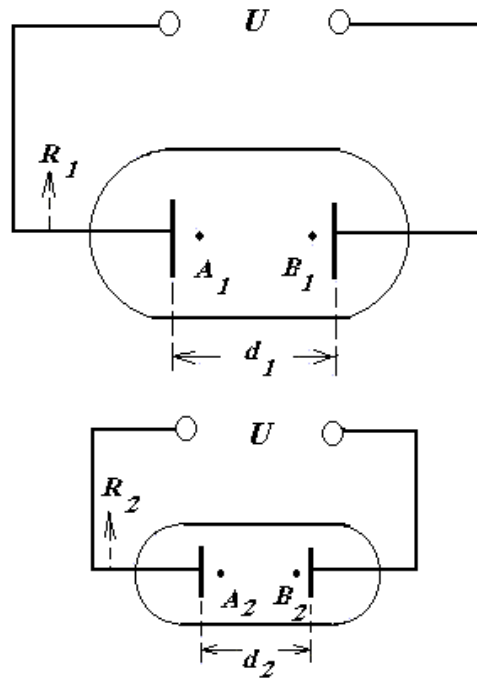


Рис.3.13. Подобные разряды

3.10.2. Коэффициенты подобных преобразований

Рассмотрим уравнение Пуассона, ограничившись для простоты одномерным случаем

$$\frac{d^2U}{dx^2} = -(n_+ - n_- - n_e). \quad (3.17)$$

Требование одинаковости разности потенциалов между соответствующими точками разрядных систем означает преобразование левой части уравнения Пуассона с коэффициентом $m = -2$. Инвариантность этого уравнения будет соблюдаться, если с таким же коэффициентом преобразуется плотность объемного заряда. Так как плотность объемного заряда зависит от концентраций заряженных частиц нескольких видов, не исключена возможность ее преобразования с требуемым коэффициентом при иных коэффициентах преобразования концентраций. Однако поскольку балансы всех заряженных частиц связаны между собой достаточно жестко, разумно допустить, что инвариантность уравнения Пуассона будет выполняться при преобразовании концентраций всех заряженных частиц с одним коэффициентом. Таким образом, получаем требование:

$$m(n_e) = m(n_+) = m(n_-) = -2. \quad (3.18)$$

Ранее мы анализировали реализуемость ожидаемых коэффициентов преобразования концентраций частиц на основе уравнений непрерывности их потоков. В данном случае более удобно исходить из выражения для плотности тока в разрядной системе, поскольку ток является внешним параметром, который можно задавать произвольно. Для плотности тока имеем

$$j = eE(n_e b_e + n_+ b_+ + n_- b_-). \quad (3.19)$$

Очевидно, что концентрации заряженных частиц будут преобразовываться с желаемым коэффициентом $m = -2$, если плотность тока преобразуется именно с таким коэффициентом при сохранении скоростей заряженных частиц. Таким образом, инвариантом преобразований подобия должно быть произведение подвижности заряженных частиц на напряженность электрического поля. Подвижности заряженных частиц зависят от их энергетических распределений и обратно пропорциональны концентрации нейтральных частиц. Другими словами, скорости дрейфа заряженных частиц определяются приведенной напряженностью поля E/N , которая также должна быть инвариантом преобразований подобия. Предположение о равенстве разностей потенциалов между соответственными точками разрядов означает уменьшение напряженности электрического поля обратно пропорционально линейным размерам систем. Таким образом

$$m(E) = -1. \quad (3.20)$$

Для соблюдения инвариантности приведенной напряженности поля необходимо потребовать выполнение условия

$$m(N) = -1. \quad (3.21)$$

Инвариантность приведенной напряженности поля автоматически означает инвариантность всех кинетических коэффициентов, что дает возможность найти коэффициенты преобразования скоростей протекающих в плазме процессов.

3.10.3. Преобразования скоростей плазменных процессов и концентраций реагентов

Запишем уравнение непрерывности потока частиц k -го вида с концентрацией n_k :

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \text{div}(n_k \bar{v}_k) + P_{k,dec} - P_{k,prod} = 0. \quad (3.22)$$

Проанализируем условия инвариантности этого уравнения аналогично тому, как это было сделано ранее.

Коэффициенты преобразования первых двух членов этого уравнения одинаковы и равны $m(n_k) = -1$. Выражения для скоростей генерации и гибели частиц включают константы скоростей, являющиеся функциями приведенной напряженности поля и потому инвариантные относительно масштабных преобразований, и произведения концентраций реагентов. В выражение для скорости гибели частиц обязательно входит концентрация частиц вида k n_k . Следовательно, для инвариантности уравнения необходимо, чтобы в выражение для скорости гибели частиц входила добавочно концентрация только одного вида частиц, преобразующаяся с коэффициентом $m = -1$. Пока можно сказать лишь, что это не могут быть заряженные частицы.

Рассуждая аналогичным образом, приходим к выводу, что в выражение скорости генерации частиц могут входить концентрации реагентов с общим коэффициентом преобразования $m = -2$. Очевидно, что и в процессах генерации не должны участвовать заряженные частицы, концентрация которых преобразуется с коэффициентом $m = -2$ (За исключением маловероятного случая мономолекулярного распада ионов).

Таким образом, как и в случае В - инвариантной теории подобия, уравнения непрерывности потоков частиц будут сохраняться при изменении масштабов систем, если эти частицы участвуют только в бимолекулярных процессах. Добавочным требованием здесь является *участие в процессах только нейтральных частиц*. При выполнении этих условий концентрации частиц будут преобразовываться с коэффициентом $m = -1$.

Совершенно очевидно, что участие заряженных частиц приведет к преобразованию концентраций продуктов с коэффициентами на единицу меньшими, чем в соответствующих процессах в условиях применимости В – инвариантной теории подобия. Такое же соотношение будет справедливо и для скоростей процессов с участием заряженных частиц.

3.10.4. Р – инвариантная теория подобия и уравнения Максвелла

Инвариантность уравнения Пуассона приводит к тому, что при преобразованиях подобия сохраняются все уравнения Максвелла. Для этого необходимо лишь, чтобы напряженность магнитного поля преобразовывалась с коэффициентом $m = -1$ (как и напряженность электрического поля). В этом несложно убедиться даже при беглом взгляде на уравнения Максвелла.

3.10.5. Преобразование температуры газа

Мощность источников тепла $W = jE$ в рамках P – инвариантной теории подобия преобразуется с коэффициентом $m = -2 - 1 = -3$. Это на единицу меньше, чем было нами найдено для V – инвариантной теории. Следовательно, инвариантность уравнения непрерывности потока тепла будет выполняться лишь при $m(T) = -1$, т.е. наше исходное предположение несправедливо. Таким образом, *применимость P – инвариантной теории подобия ограничивается условиями, когда можно пренебречь влиянием изменений температуры газа.*

3.10.6. Сравнение коэффициентов подобных преобразований в V – и P – инвариантных теориях

Используя полученные выше данные и результаты, найденные ранее, сравним основные выводы двух теорий подобия (табл. 3.3).

Таблица 3.3.

Коэффициенты подобных преобразований основных внешних и Внутренних параметров в условиях применимости V - и P – инвариантных теорий подобия.

Параметр, Ψ	$m(\Psi)$ – V -теория	$m(\Psi)$ – P - теория
1	2	3
<u>Внешние параметры</u>		
Геометрические размеры	1	1
Общий объем	3	3
Давление	-1	-2
Плотность тока	-1	-2
Сила тока	1	0
Индукция внешнего магнитного поля	-1	-1
Частота внешнего электрического поля	-1	-1
<u>Внутренние параметры</u>		
Электронная функция распределения	0	0
Напряженность электрического поля	-1	-1
Удельная мощность, IE		
Концентрация исходных нейтральных частиц	0	-1
	-1	-1
Концентрации заряженных частиц	-1	-2

Окончание табл. 3.3

1	2	3
Температура газа	0	-1
Константы скоростей объемных процессов с участием электронов	0	0
Подвижности и коэффициенты диффузии	-1	-1
Частоты соударений	-1	-1
Скорости объемных двухчастичных процессов с участием электронов	-2	-3

ГЛАВА 4. МОДЕЛИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

4.1. Диффузионная теория плазмы низкого давления

Стационарное состояние газоразрядной плазмы достигается при равенстве скоростей генерации и гибели заряженных частиц. При низких давлениях рекомбинация зарядов преимущественно протекает на ограничивающих зону плазмы поверхностях и ее скорость лимитируется транспортом зарядов к границе. В результате электрическое распределение электронов и обеспечивающее его формирование внешнее поле устанавливаются такими, чтобы ионизация молекул газа в объеме компенсировала диффузионные потери зарядов. При этом любые факторы, влияющие на эффективность ионизационных процессов и диффузионной гибели зарядов, приведут к изменению ЭФР и напряженности поля в плазме. Очевидными параметрами, влияющими на диффузионные потери зарядов, являются концентрация нейтральных тяжелых частиц N и характерный размер зоны плазмы λ_d . Характер этого влияния анализируется диффузионной теорией плазмы. Однако имеются и другие факторы, связанные существенным образом со свойствами ограничивающих плазму поверхностей. Эти граничные условия влияют на концентрации «промежуточных» частиц в газовой фазе (возбужденные атомы и молекулы, продукты распада молекул) и, что особенно важно, на концентрации газообразных продуктов инициируемых плазмой гетерогенных реакций. В результате плазма оказывается самоорганизующейся системой, анализ которой некорректен без учета роли продуктов ее взаимодействия.

Уравнение непрерывности электронного потока

Рассмотрим замкнутый объем, в котором образование и гибель электронов происходят с частотами n_i, n_e , не зависящими от координат. Уравнение непрерывности электронного потока $\bar{\Gamma}_y$ при этом может быть записано в виде

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \text{div} \bar{\Gamma}_e = (n_i - n_e) n_e \quad (4.1)$$

в стационарном случае $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ и

$$\text{div} \bar{\Gamma}_e = (n_i - n_e) n_e \quad (4.2)$$

Если в этом выражении правая часть равна нулю, электроны гибнут в объеме, не успевая диффундировать к границам плазмы. В другом крайнем случае $n_e = 0$, т.е. все электроны рекомбинируют на стенках. В большинстве реальных ситуаций необходимо учитывать и гетерогенную и объемную рекомбинацию зарядов.

Наиболее быстрым процессом объемной гибели электронов является их прилипание к молекулам с образованием отрицательных ионов. Решение уравнения (4.2) при этом требует учета не только частоты объемной гибели электронов, но и влияния изменяющегося с появлением отрицательных ионов поля объемного заряда на поток электронов Γ_e . Это значит, что когда отношение концентрации отрицательных ионов к концентрации электронов $\frac{n_-}{n_e}$ не является пренебрежимо малым, уравнение (4.2) нужно решать совместно с уравнением Пуассона.

Однако во многих случаях $n_e \ll n_i$, хотя при этом не выполняется условие $b = \frac{n_-}{n_e} \ll 1$. Мы допустим, что в этих условиях влияние отрицательных ионов можно учесть, рассматривая поток электронов как диффузионный с эффективным коэффициентом диффузии D_e^{ef} , зависящим от $b = \frac{n_-}{n_e}$. Тогда, при D_e^{ef} не зависящем от координат, из (4.2) получим

$$\begin{aligned} \text{div}(-D_e^{ef} \nabla n_e) &= n_i n_e \\ \nabla^2 n_e + \frac{n_i}{D_e^{ef}} n_e &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Для цилиндрической и плоской геометрии плазменного объема уравнение (4.3) соответственно, принимает вид:

$$\frac{\partial^2 n_e}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_e}{\partial r} + \frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}} n_e = 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial^2 n_e}{\partial x^2} + \frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}} n_e = 0 \quad (4.5).$$

Решения уравнений (4.4) и (4.5) дают распределения концентрации электронов в направлении характерного размера, ограничивающего плазменный объем (рис.4.1). Это, соответственно, функция Бесселя и косинус.

$$n_e = n_{e0} J_0 \left(\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}}} r \right) \quad (4.6)$$

$$n_e = n_{e0} \cos \left(\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}}} x \right) \quad (4.7)$$

4.2. Граничные условия для электронов и интегральные уравнения баланса

Обычно предполагается, что вероятность рекомбинации заряженных частиц, достигших ограничивающую зону плазмы поверхность, равна единице и в качестве граничного условия рассматривается нулевая концентрация электронов в непосредственной близости от стенки. Естественно предполагается, что в объеме плазмы концентрация электронов нигде в нуль не обращается. Для случаев, описываемых выражениями (4.6) и (4.7), это означает, что на стенке достигается первый корень функции Бесселя и косинуса, соответственно. Отсюда непосредственно следуют интегральные уравнения баланса электронов:

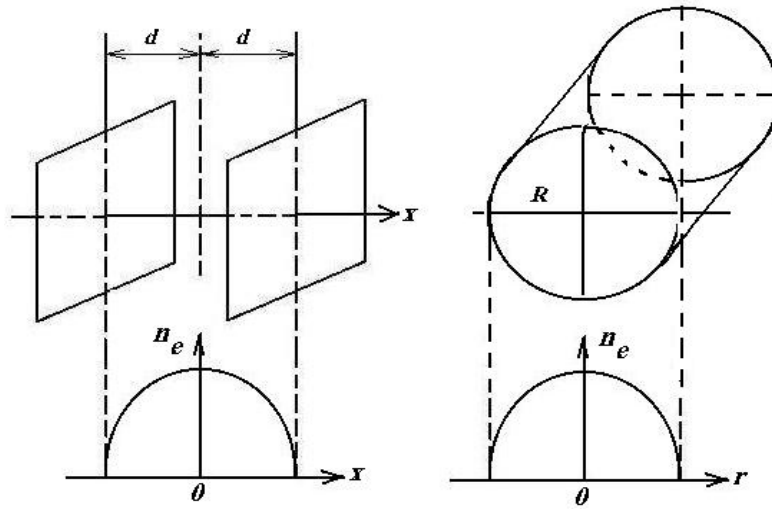


Рис. 4.1. Плоская и цилиндрическая геометрии плазменного объема

$$\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}}} R = 2,405 \quad (4.8)$$

$$\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}}} d = \frac{p}{2}. \quad (4.9)$$

Отметим, что $\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{\text{эф}}}} = L^{-1}$, где L – среднее расстояние, проходимое электронами в их диффузионном движении за время между двумя последовательными ионизирующими соударениями. Выражения (4.8), (4.9) означают лишь, что это расстояние должно быть равно диффузионной длине реактора, определяемой в рассматриваемых случаях размерами R или d .

Граничные условия для концентрации электронов нужно рассматривать как приближенные. Более корректным является применение граничных условий для потока электронов. Суть их заключается в равенстве диффузионного потока электронов, подходящего к двойному слою вблизи стенки, и их хаотического потока, преодолевающего тормозящее поле в пристеночном слое. Рассмотрим применение таких граничных условий к плазме, ограниченной плоскими стенками. Используя полученные выше результаты, для этой системы запишем

$$n_e = n_{e0} \cos\left(\frac{x}{L}\right) \quad \text{отсюда}$$

$$\Gamma_{\text{диф}} = -D_e^{\text{эф}} \frac{dn_e}{dx} = \frac{D_e^{\text{эф}} n_{e0}}{L} \sin\left(\frac{x}{L}\right).$$

Полагая, что толщина двойного слоя много меньше характерного размера зоны плазмы d , для диффузионного потока электронов, приходящего к границе двойного слоя $x \approx d$, получим

$$\Gamma_{\text{diff}}^d = \frac{D_e^{\text{эф}} n_{e0}}{L} \sin \frac{d}{L} \quad (4.10)$$

Хаотический поток электронов, преодолевающий «плавающий» потенциал стенки U_f , равен $\frac{1}{4} n'_e u_e \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right)$. Здесь n'_e - концентрация электронов у границы двойного слоя. Их энергетическое распределение предполагается максвелловским со средней скоростью хаотического движения, равной v_e . Так как $n'_e = n_{e0} \cos\left(\frac{d}{L}\right)$, для потока электронов через двойной слой можно записать

$$\Gamma_{\text{хаот}} = \frac{1}{4} n_{e0} * \cos\left(\frac{d}{L}\right) u_e g_e \exp\left(-\frac{eU_f}{kT_e}\right), \quad (4.11)$$

где $g_e \leq 1$ - вероятность рекомбинации заряженных частиц на стенке.

Для потенциала стенки при максвелловском распределении энергии электронов имеем

$$\frac{eU_f}{kT_e} = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{p}{2M} \frac{m}{M}\right).$$

Это дает

$$\Gamma_{\text{хаот}} = \frac{1}{4} n_{e0} u_e g_e * \cos\left(\frac{d}{L}\right) \left(\frac{p}{2M} \frac{m}{M}\right)^{1/2}. \quad (4.12)$$

Приравнивая уравнения (4.10) и (4.12), окончательно получим

$$\frac{D_e^{\text{эф}}}{u_e L} \text{tg} \frac{d}{L} = g_e \sqrt{\frac{p}{32M} \frac{m}{M}} \quad (4.13).$$

Это интегральное уравнение баланса электронов предполагает возможность множественности решений, не противоречащих физическому смыслу. Это означает лишь, что равенство диффузионного и хаотического потоков электронов возможно при средних энергиях электронов, образующих дискретный ряд значений.

4.3. Решение интегрального уравнения баланса электронов.

При известных характеристиках объемных процессов решение уравнений (4.8), (4.9), (4.13) требует определения констант скоростей электронных соударений, зависящих от энергетического распределения электронов. Возможны три пути, позволяющие сделать это. Наиболее строгий подход предполагает совместное решение балансовых уравнений (4.8) – (4.13) с кинетическим уравнением для электронного газа. Более простые приближенные варианты – использование электронных функций распределения заданного вида и применение таунсендовских кинетических коэффициентов.

4.3.1. Использование функций распределения заданного вида

Диффузионная теория плазмы с максвелловским распределением электронов была развита еще в 30-е годы прошлого века.

Предполагая установившееся распределение электронов максвелловским, а сечение ионизации – линейно растущим с энергией электронов

$$Q_i = Q_0(e - e_i),$$

для частоты одностадийной ионизации молекул электронным ударом получим

$$n_i \cong C_1 \left(\frac{p}{4} \right)^2 N e_{cp}^{1/2} e_i \exp \left(- \frac{4 e_i}{p e_{cp}} \right), \quad (4.14)$$

где $C_1 = Q_0 \sqrt{\frac{2 \cdot 16}{m p^2}}$, e_{cp} - средняя энергия электронов, e_i - энергия ионизации молекул.

Теперь воспользуемся уравнением баланса электронов для цилиндрического плазменного столба (4.8). При отсутствии отрицательных ионов эффективный коэффициент диффузии электронов равен коэффициенту амбиполярной диффузии D_a и может быть выражен как

$$D_a \cong b_+ \frac{e_{cp}}{e},$$

где вместо характеристической энергии электронов использована их средняя энергия.

При этих условиях интегральное уравнение баланса (4.8) дает

$$\left(\frac{e_i}{e_{cp}}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{4}{p} \frac{e_i}{e_{cp}}\right) = (CNR)^2, \quad (4.15)$$

$$C^2 = Q_0 \sqrt{\frac{2}{m}} \left(\frac{1}{2.405}\right)^2 \frac{e}{b_+^0} e_i^{1/2},$$

где b_+^0 – приведенная подвижность ионов, e – заряд электрона.

Формула (4.15) представляет собой универсальное соотношение, в котором средняя энергия электронов в плазме $e_{cp} = kT_e$, выраженная в долях энергии ионизации, определяется в функции концентрации тяжелых частиц N , размеров плазменного объема R и коэффициента C , зависящего от свойств газа. Зависимость, описываемая этим соотношением, представлена на рис.4.2.

Аналогичным образом может быть построена модель диффузионной плазмы с любой заданной аналитически электронной функцией распределения. Так, может быть использована модельная функция распределения следующего вида:

$$f(e) = C \sqrt{e} \exp\left[-\frac{e}{e_{cp}}\right]^n. \quad (4.16)$$

При $n=1$ она описывает максвелловское распределение, при $n=2$ – дрювестейновское, весьма существенно различающиеся долей быстрых электронов. Очевидна принципиальная возможность реализации функций распределения, описываемых соотношением (4.16) с иными значениями показателя степени.

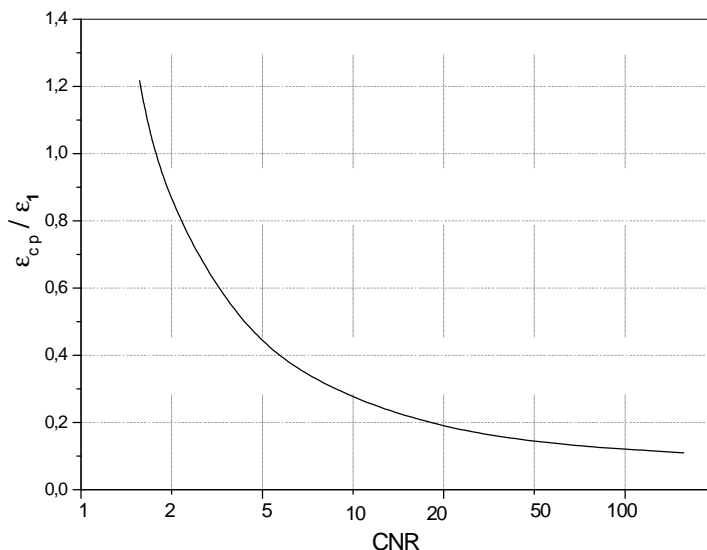


Рис. 4.2. Средняя энергия электронов в плазме с максвелловским распределением

Результаты расчетов средней энергии электронов в плазме с электронной функцией распределения вида (4.16) представлены на рис.4.3. Обеднение функции распределения быстрыми электронами приводит к росту средней энергии электронов в стационарной плазме, необходимой для компенсации сравнительно мало меняющейся диффузионной гибели зарядов. Стационарная частота ионизации при этом несколько возрастает (рис.4.4).

4.3.2. Газоразрядная плазма при низких плотностях тока. Приведенное поле в плазме

Функция распределения энергии электронов, дрейфующих в газе под действием внешнего электрического поля, определяется величиной приведенной напряженности поля E/N . Для дрейфующих электронных роев большое количество кинетических характеристик получено в зависимости именно от этой величины. Они могут быть использованы и для анализа свойств плазмы, но лишь в том случае, если энергетические распределения электронов в плазме и в дрейфующих роях при равных E/N достаточно близки. Переход к плазме отвечает росту концентраций заряженных частиц, а также - продуктов их взаимодействия с нейтральной компонентой (возбужденные частицы, продукты диссоциации молекул и т.д.)

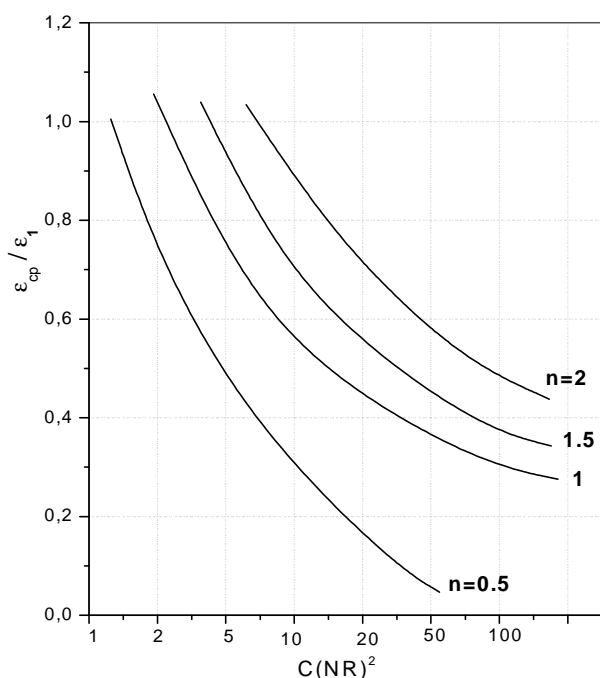


Рис.4.3. Средняя энергия электронов в плазме с модельными функциями распределения

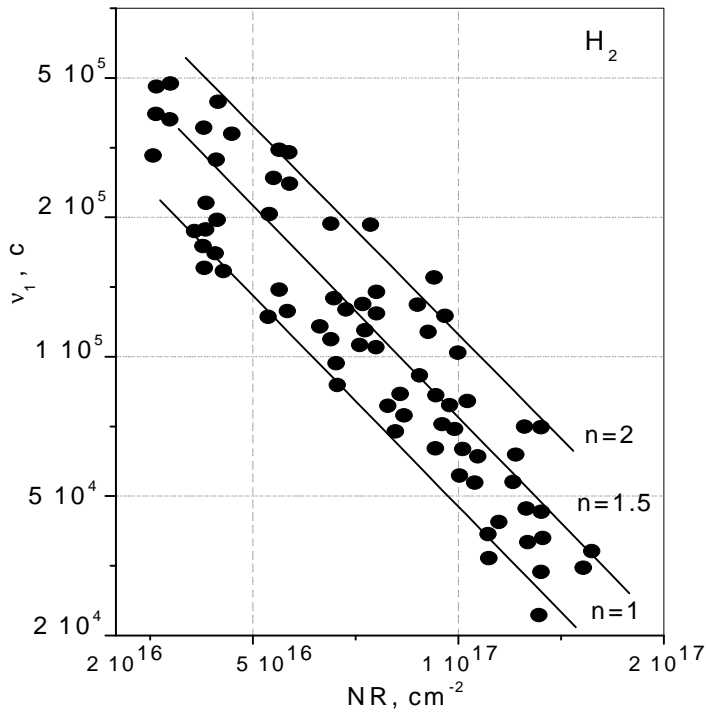


Рис. 4.4. Частота ионизации в плазме водорода. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета с модельными функциями распределения при разных показателях степени.

Естественно, что все это повлияет на вид энергетического распределения электронов однако можно ожидать, что при низких плотностях тока эти изменения невелики и применение таунсендовских кинетических коэффициентов оправдано. Такой подход позволяет рассчитать в качестве переходной характеристики плазмы приведенную напряженность поддерживающего ее поля.

Для решения уравнения (4.8) используем связь таунсендовского коэффициента ионизации a_i и характеристической энергии электронов с приведенным полем, вытекающую из результатов эксперимента. В достаточно широком диапазоне полей справедливо эмпирическое соотношение:

$$\frac{a_i}{N} = A \exp\left(-\frac{B_i}{E/N}\right) \quad (4.17)$$

В то же время характеристическая энергия электронов приблизительно пропорциональна E/N :

$$e_x = G \frac{E}{N}, \quad (4.18)$$

где G – эмпирический коэффициент, зависящий от рода газа.

Имеем

$$\sqrt{\frac{n_i}{D_e^{3\phi}}} R = 2.405 \quad (4.8)$$

$$D_e^{ef} = D_a \frac{1+2b}{1+\frac{b_+}{b_e}(1+2b)} \cong b_+ e_x \frac{1+2b}{1+\frac{b_+}{b_e}(1+2b)},$$

$$n_i = a_i v_{dr} = a_i b_e E.$$

Здесь мы учли, что скорость дрейфа электронов в плазме пропорциональна их подвижности и напряженности электрического поля.

Подстановка последних выражений в (4.8) дает

$$\frac{n_i}{D_e^{3\phi}} = \frac{ANb_e E \exp\left(-\frac{B_i}{E/N}\right)}{b_+ G \frac{E}{N} \frac{1+2b}{1+\frac{b_+}{b_e}(1+2b)}} = \frac{A}{G} N^2 \frac{1+\frac{b_+}{b_e}(1+2b)}{\frac{b_+}{b_e}(1+2b)} \exp\left(-\frac{B_i}{E/N}\right) = \left(\frac{2.405}{R}\right)^2$$

Обозначим

$$\frac{1+\frac{b_+}{b_e}(1+2b)}{\frac{b_+}{b_e}(1+2b)} = F(b_e/b_+, b), \quad (4.19)$$

$$\frac{A}{(2.405)^2 G} = C'. \quad (4.20)$$

При этом уравнение баланса электронов приобретает вид:

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{B_i} \left\{ \ln(C'NR)^2 + \ln F\left(\frac{b_+}{b_e} b\right) \right\}. \quad (4.21).$$

В выражении (4.21) первый член правой части описывает зависимость напряженности поля в плазме от концентрации тяжелых частиц и размеров зоны плазмы, второй учитывает влияние отрицательных ионов.

Так как $b_+/b_e \ll 1$, то при $b \rightarrow 0 \dots F(b_+/b_e, b) \rightarrow b_+/b_e$, при $b \rightarrow \infty \dots F(b_+/b_e, b) \rightarrow 1$. Это отвечает приближению эффективного коэффициента диффузии электронов к коэффициентам амбиполярной и свободной диффузии, соответственно.

При выводе уравнения (4.21) не рассматривался баланс отрицательных ионов, их относительная концентрация предполагалась независимым (не определялась в рамках данной модели) параметром. Таким образом, это выражение описывает семейство параметрических зависимостей, линейных в координатах $N/E - \lg(NR)$. Рост $b = n_- / n_e$ приводит к повышению приведенной напряженности поля. Максимальное поле отвечает режиму свободной диффузии электронов.

4.4. Зависимость свойств плазмы от ее плотности. Нелинейные эффекты. Роль химических превращений

Как было отмечено выше, неравновесная химически реагирующая плазма представляет собой самоорганизующуюся, самосогласованную (в физико-химическом смысле) систему.

Рассматривая в качестве основных эффектов воздействия плазмы на газ ионизацию и образование нейтральных продуктов химических превращений (включая возбужденные частицы) факт самосогласованности плазменной системы можно выразить следующим образом. При фиксированных внешних условиях (ток разряда, давление и состав исходной газовой смеси, скорость потока газа и т.д.) напряженность поля в стационарной плазме устанавливается на таком уровне, что электронная функция распределения, зависящая как от поля, так и от состава газовой атмосферы, обеспечивает формирование именно такого состава газовой фазы. Естественно, что в процессы, формирующие состав газовой фазы, могут быть включены и гетерогенные взаимодействия, инициируемые активными частицами плазмы.

Путь установления стационарного состояния при наличии химических превращений можно в первом приближении разделить на две ветви. Появление в газовой фазе новых нейтральных частиц увеличивает набор процессов рождения и гибели зарядов, т.е. влияет на баланс электронов в геометрическом пространстве. Кроме того, изменяются условия приобретения и потери энергии электронами (баланс в пространстве скоростей), а с ними – вид электронной функции распределения. И то и другое относят к нелинейным эффектам, вызывающим зависимость свойств плазмы от ее плотности.

Общей тенденцией для всех плазмообразующих газов является возрастание вкладов ступенчатых (двухстадийных, многостадийных) процессов в ионизацию. Так как ступенчатые процессы имеют меньшие пороговые энергии, чем прямая ионизация, рост их вклада приводит к уменьшению средней энергии электронов и напряженности электрического поля, требуемых для поддержания стационарного состояния плазмы.

При низких давлениях, когда рекомбинация заряженных частиц протекает преимущественно на ограничивающих плазму стенках, влияние плотности плазмы на гибель электронов может быть связано только с

изменением их эффективного коэффициента диффузии. Естественно, что состав нейтральной компоненты, изменяя полную частоту соударений электронов, окажет влияние и на их диффузию. Однако наиболее сильный эффект наблюдается в газах образующих отрицательные ионы и связан с балансом последних и зависимостью эффективного коэффициента диффузии электронов от $b = n_- / n_e$ (см. раздел 4.3).

Если бы гибель отрицательных ионов не зависела от электронной концентрации, величина $b = n_- / n_e$ также не менялась бы с плотностью плазмы. Участие в процессах распада отрицательных ионов частиц, образующихся под действием электронных ударов (например, продуктов диссоциации молекул), уменьшает время их жизни, а значит уменьшает n_- / n_e как следует из соотношения (4.21), следствием этого должно быть падение приведенной напряженности поля, т.е. этот эффект действует в том же направлении, что и ступенчатая ионизация.

Таким образом, нелинейные эффекты, в том числе, связанные с химическими превращениями, приводят, как правило, к уменьшению средней энергии электронов с ростом рассеиваемой мощности и тем самым – к некоторому падению эффективности плазменной активации.

ГЛАВА 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЕЛИ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

5.1. Иерархия динамических моделей химически реагирующей плазмы

Практическое применение неравновесной газоразрядной плазмы для реализации химико-технологических процессов делает актуальной проблему исследований динамического поведения этой нелинейной системы. Оптимальная организация таких исследований требует согласованного использования натуральных и компьютерных экспериментов, базирующихся на иерархии моделей плазменной системы. В случае неравновесной химически реагирующей плазмы распределенная модель большой размерности должна иметь в своей основе кинетическое уравнение для электронного газа и учитывать формирование распределений по остальным степеням свободы системы. Такая модель предполагает решение следующих уравнений:

1. Нестационарное зависящее от координат кинетическое уравнение для электронного газа;
2. баланса электронов с учетом процессов переноса;
3. химической кинетики (объемные процессы);
4. химической кинетики (гетерогенные процессы);
5. колебательной кинетики;
6. баланса энергии (резервуар энергии);
7. уравнения Максвелла.

Все эти уравнения, описывающие неоднородную нестационарную систему, должны решаться совместно с учетом граничных условий, в общем случае зависящих от времени. Очевидны пути упрощения этой модели и перехода к малым распределенным моделям и моделям минимальной размерности. Это уменьшение числа одновременно учитываемых элементарных процессов, исключение кинетического уравнения для электронного газа (т.е. предположение о сохранении вида электронной функции распределения или использование зависимости кинетических коэффициентов электронных соударений от напряженности поля в плазме, нахождение средней энергии электронов из уравнения их баланса), замена системы уравнений Максвелла на уравнение Пуассона и уравнение Кирхгофа для полной цепи и, наконец, использование представлений об амбиполярной диффузии с исключением уравнения Пуассона. Предположение о фиксированных пространственных распределениях компонентов плазмы с соответствующими усреднениями их концентраций приводит к точечным моделям с разными размерностями, отвечающими размерностям соответствующих распределенных моделей.

Существующий подход к исследованию стационарной химически реагирующей плазмы предполагает слабую связь между подсистемами, с отдельным анализом каждой из них. По-видимому, такого допущения недостаточно при исследованиях динамического поведения системы в целом. Поскольку возникновение нелинейности и особенностей динамического поведения связано с наличием обратных связей, необходимо учитывать возможности их возникновения как внутри каждой из подсистем, так и между подсистемами. Схема взаимодействий в неравновесной плазме представлена на рис.5.1. При этом представляется очевидной возможность внутренних обратных связей в подсистемах гомогенных и гетерогенных химических реакций. В случае гомогенных процессов возможны «классические» колебательные реакции, но с плазменным инициированием (1). При этом речь может идти как о гетерогенных, так и гомогенных взаимодействиях. Обратная связь между подсистемами электронного газа и объемных химических реакций (3) ведет к возникновению режима, который можно назвать плазмохимическим осциллятором. Результатом обратной связи между подсистемой электронного газа и источником энергии (внешней цепью, 4) являются хорошо известные релаксационные колебания. Такие колебания могут возникать и в результате связи химической подсистемы, подсистемы электронного газа и источника энергии (5). Связь между резервуаром энергии и подсистемой гетерогенных химических взаимодействий (6) приводит к эффекту теплового взрыва. В условиях неравновесной плазмы проявляются особенности развития, связанные с возможностью неравномерного распределения потока энергии из плазмы между различными областями первоначально однородной поверхности, что приводит к локализации поверхностного тепловыделения и развитию локального («точечного») теплового взрыва.

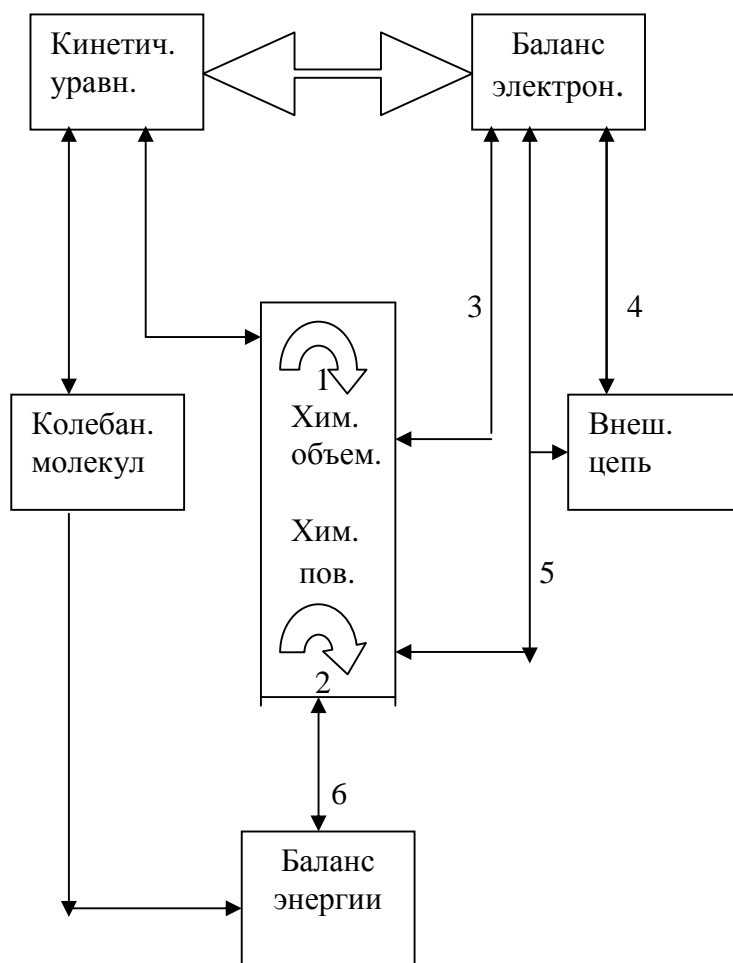


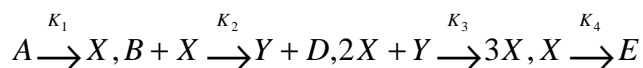
Рис. 5.1. Схема взаимодействия подсистем химически реагирующей неравновесной плазмы

Полный анализ иерархии моделей, основанных на схеме рис.5.1, требует решения балансовых (кинетических) уравнений для каждой из подсистем и учета обратных связей между каждой парой подсистем.

5.2. Подсистема объемных химических реакций. Колебательные реакции, инициируемые плазмой

Область колебательных реакций уже достаточно изучена, существует огромное количество моделей как чисто математических иллюстраций колебательных процессов, так и объясняющих поведение реальных систем. Поэтому разумно использовать готовые модели, модифицируя их введением потоков инициирующих процесс активных частиц, задаваемый параметрами плазмы. Ниже мы рассмотрим возможность описания плазмоиницируемых колебательных реакций с использованием хорошо известной модели «брюсселятор».

Как отмечает И. Пригожин, колебания не могут возникнуть в случае двухстадийной реакции с двумя промежуточными продуктами, если реакции моно- или бимолекулярны. Однако, если ввести тримолекулярную стадию, в которой одновременно осуществляется рецикл одного из компонентов, колебания становятся возможными. Такая схема, предложенная Пригожиным и Лефевром, получила название “брюсселятор”. В ее основе лежит следующая система реакций



Полная модель учитывает обратимость реакций и диффузию, но для упрощенной схемы можно пренебречь диффузией и обратимостью (этот вариант рассматривает сам автор), тогда имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = K_1 A - (K_2 B + K_4) X + K_3 X^2 Y, \frac{dY}{dt} = K_2 B X - K_3 X^2 Y \quad (5.1)$$

В модели используются 4 независимых параметра: $K_1 A, K_2 B, K_3, K_4$.

Колебания наблюдаются при следующих значениях параметров: $K_1 = 1, K_2 = 2, K_3 = 1000, K_4 = 100, A = 200, B = 100$. (разумеется, при небольших отклонениях от этих значений, а также при пропорциональном изменении всех параметров получим также колебательное решение, т.е. данный набор далеко не единственен). Графически решение вышеупомянутой системы дифференциальных уравнений с данными коэффициентами и начальными нулевыми концентрациями показано на рис.5.2.

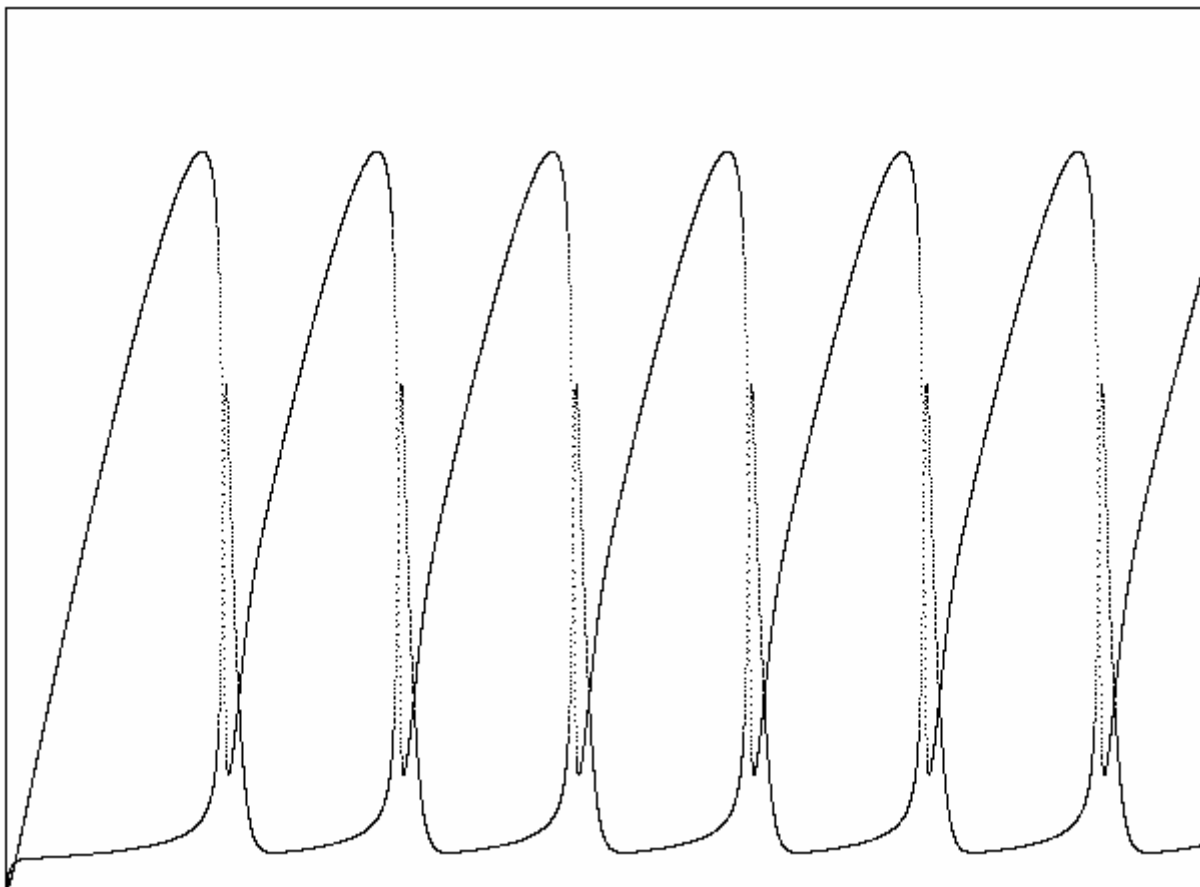
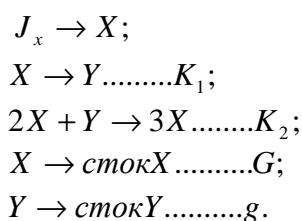


Рис.5.2. “Брюсселятор” по Пригожину: $K_1 A = 10, K_2 B = 200, K_3 = 3000, K_4 = 100$, начальные концентрации - нулевые, масштаб по оси концентраций - 1 ед. концентрации.

Модифицированный брюсселятор

При введении потоков оказывается возможным убрать часть реакций из схемы брюсселятора, поскольку потоки, входящие и исходящие, вполне заменяют их. Пусть имеется поток некоторых частиц X в зону реакции (J_x вместо $A \rightarrow X$). Пусть частицы X могут превращаться в частицы Y . ($B + X \rightarrow Y + D$) заменяется на $X \rightarrow Y$. Трехчастичная реакция остается - это основа брюсселятора. Далее, существует эффективный канал деструкции частиц X и вывода их из зоны реакции (фактически, $X \rightarrow \text{продукты}$). И кроме того, имеется поток, уносящий как частицы X , так и частицы Y . Схема принимает следующий вид:



Кинетические уравнения для этой системы имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= J_x - K_1 X + K_2 X^2 Y - GX, \\ \frac{dY}{dt} &= K_1 X - K_2 X^2 Y - gY,\end{aligned}\quad (5.2)$$

Независимых параметров 5: K_1, K_2, J_x, G, g .

Приведем эту систему уравнений к безразмерному виду. При этом в качестве единицы времени возьмем g^{-1} , а в качестве единицы концентрации Jg^{-1} . В результате получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= 1 - Ax + Bx^2 y, \\ \frac{dy}{dt} &= Cx - Bx^2 y - y,\end{aligned}\quad (5.3)$$

где $C = K_1 / g; B = K_2 J^2 g^{-3}, A = (K_1 / g) + (G / g) + 1$.

Численное решение системы уравнений (5.3) показало наличие следующих областей динамического поведения системы.

- 1) Монотонная динамика. Концентрации обоих веществ монотонно приближаются к стационарным значениям;
- 2) Переходная область. Процесс напоминает аperiodические колебания при очень большом затухании. После одного колебания система выходит в стационарное состояние;
- 3) Возникновение затухающих колебаний;
- 4) Квазипериодические колебания.

Примерные значения констант, при которых наблюдался колебательный режим, приведены в табл.5.1.

Таблица 5.1

Константы, отвечающие колебательному режиму

A	B	C	Примечания
25	350	18.5-21	Близкое к минимальному значение B, при котором наблюдается колебательный режим
40-60	1500	30-55	
250	200 000	210	Колебания с малой амплитудой и высокой частотой

В координатах ABC область существования колебательного решения имеет вид расширяющегося в направлении B конуса.

5.3 Подсистема гетерогенных химических реакций . Влияние газообразных продуктов плазменного травления на динамику модифицирования поверхностных свойств полимеров. Плазмохимический «гетерогенный» осциллятор

5.3.1. Ингибирование процесса модифицирования продуктами первой стадии реакции

Пусть g_0 - скорость генерации активных частиц в исходной плазме. Эти (единственные в исходной плазме) активные частицы, взаимодействуя с полимером, модифицируют его поверхность. Модифицирование связано с образованием новых функциональных групп, так что модифицируемое свойство является растущей функцией степени заполнения поверхности этими группами b . Скорость модифицирования отождествим с величиной db/dt . Разумно допустить, что скорость выделения газообразных продуктов, так же как и начальная скорость модифицирования пропорциональны потоку активных частиц на поверхность. Продукты плазмолиза могут оказывать как ингибирующее, так и катализирующее влияние на процесс. Ингибирующее действие можно рассматривать, например, как разрушение возникающих при модифицировании функциональных групп. Если допустить, что скорость модифицирования пропорциональна доле свободной поверхности обрабатываемого материала, а скорость разрушения функциональных групп пропорциональна доле занятой этими группами поверхности, то с учетом положений, изложенных в п.1, несложно найти суммарную скорость модифицирования:

$$\frac{1}{g_0} \frac{dq}{dt} = m(1-q) - kgq(1 - \exp(-t/t)), \quad (5.4)$$

где k - эффективная константа скорости взаимодействия активных частиц с материалом поверхности; t - время жизни газообразных продуктов этого взаимодействия; m, g - эффективные константы скорости процессов модифицирования и ингибирования.

В выражении (5.4) второй член описывает модифицирование, а первый - ингибирование.

Это выражение было использовано для численного расчета динамики изменения параметра q при разных значениях кинетических характеристик всех стадий процесса. При больших значениях концентраций продуктов первой стадии плазмолиза (т.е. при больших g_0 и t) и больших константах скорости ингибирования параметр модифицирования q проходит в процессе обработки через максимум в полном соответствии с экспериментальными данными (рис. 5.3).

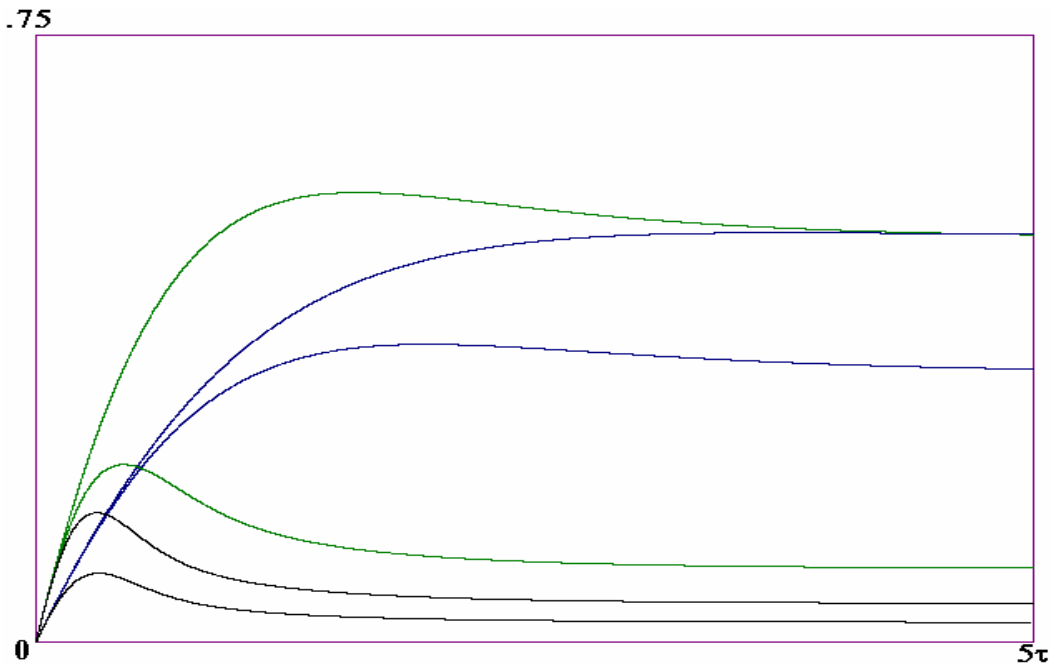


Рис. 5.3. Моделирование зависимости степени модифицирования свойств поверхности от времени ее плазменной обработки, выраженной в долях времени жизни газообразных продуктов..

5.3.2. Модифицирование поверхностей полимеров при наличии взаимного влияния каналов процесса.

Рассмотрим модель, предполагающую обоюдное влияние двух каналов. Пусть свойство поверхности характеризуется величиной q (например, степенью модифицирования, аналогичной степени заполнения в адсорбционном процессе). Скорость изменения этой величины пропорциональна плотности потока частиц J_2 .

$$\frac{dq}{dt} = K_{eff} J_2, \quad (5.5)$$

В свою очередь, коэффициент скорости определяется интегральным эффектом действия других частиц с потоком J_1 . Коэффициент пропорциональности является функцией степени модифицирования q . $a(q)$ - функция обратной связи.

$$K_{eff} = \int a(q) J_1 dt. \quad (5.6)$$

Запишем систему уравнений, описывающих суммарный процесс, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} - J_2 K_{eff} &= 0, \\ \frac{dK_{eff}}{dt} - J_1 a(q) &= 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Численное решение системы (5.7) показало, что при параболической аппроксимации функции обратной связи $a = q^2 - bq + a_0$ обе переменные - q, K_{eff} испытывают колебательные изменения при малых значениях a_0 и больших b , однако увеличение a_0 и снижение b приводят к неограниченному возрастанию этих параметров. Рассчитанный фазовый портрет процесса модифицирования в указанных условиях приведен на рис. 5.4. Как показывают эти расчетные данные, при определенных характеристиках функции обратной связи могут наблюдаться и колебательный режим, и возникновение неустойчивости однородной системы. Отметим, что колебательный режим действительно наблюдался экспериментально при контроле краевого угла смачивания поверхности тефлона, обрабатываемой в азотной плазме. Неустойчивость однородного режима должна привести к образованию пространственных структур, проявляющихся, например, в образовании квазипериодических ямок травления, что также наблюдалось экспериментально.

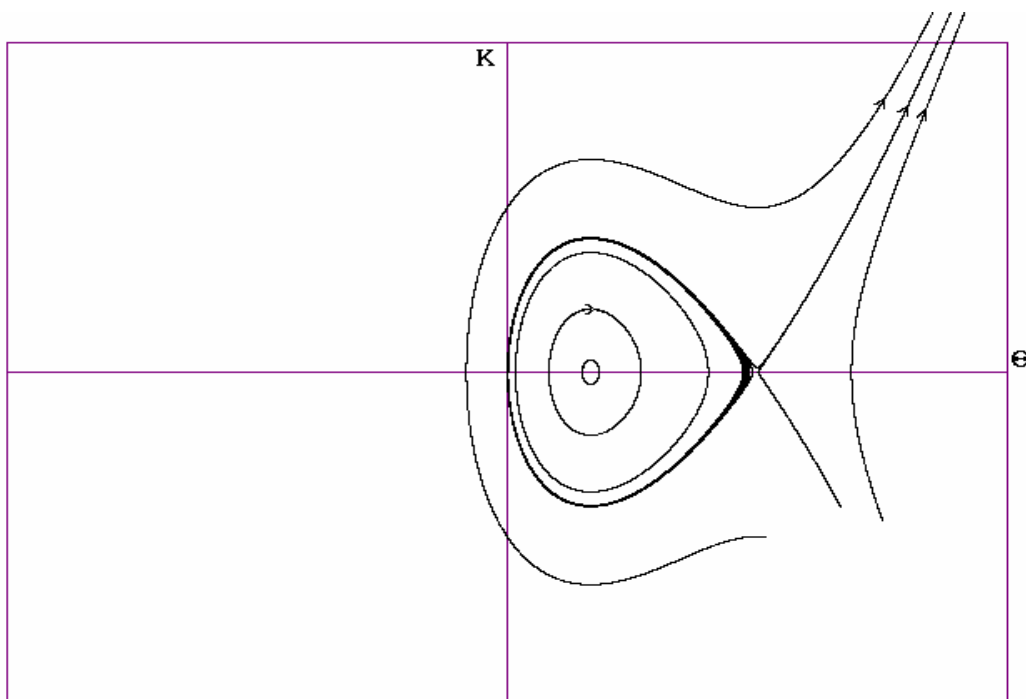


Рис. 5.4. Фазовый портрет в координатах $q - K_{eff}$. Учитывается взаимное влияние степени модифицирования поверхности и вероятности протекания гетерогенного процесса. Имеется область устойчивости вокруг одной из особых точек

5.4. Плазмохимический осциллятор (Динамика изменений объемных свойств плазмы при наличии обратной связи)

Квазистационарное состояние плазмы устанавливается примерно в течение одной миллисекунды после подачи напряжения. Это плазма исходного плазмообразующего газа, ибо за время установления физического состояния плазмы более медленные химические изменения еще не успеют развиваться. Изменение свойств плазмы, вызываемые накоплением продуктов взаимодействия, можно описать следующим образом.

Допустим, что плазмохимический процесс инициируется единственным видом активных частиц. Пусть изменение состава газовой фазы в ходе плазмохимической реакции меняет скорость генерации активных частиц, но не меняет их природы, g_0 - скорость генерации активных частиц в плазме исходного газа, g - эффективная константа скорости их взаимодействия с обрабатываемым материалом. При этом начальный поток газообразных продуктов будет равен kg_0 . Учитывая время жизни продуктов t (например время контакта газа с плазмой), найдем концентрацию газообразных продуктов N_{pr} , накопившихся за время Δt .

$$N_{pr} = g_0 g t [1 - \exp(-t/t)]. \quad (5.8)$$

Вводя зависимость скорости генерации активных частиц от концентрации продуктов в виде функции обратной связи, найдем новое значение g . Таким образом, эволюцию системы можно исследовать, производя процедуру итерационных расчетов с выбранной функцией обратной связи. Расчеты показывают, что качественные результаты моделирования не зависят от конкретного вида этой функции. Достаточно, чтобы она имела хотя бы один экстремум. Моделирование дало следующее. При малых скоростях плазмохимических реакций свойства плазмы монотонно изменяются, выходя на стационарное значение. Рост скорости взаимодействия приводит к прохождению кривой изменения параметра плазмы через максимум. При дальнейшем возрастании потока продуктов реакции кривая эволюции системы начинает раздваиваться, возникают бифуркации. Многократное повторение бифуркаций имеет своим следствием хаотическое поведение системы (рис.5.5).

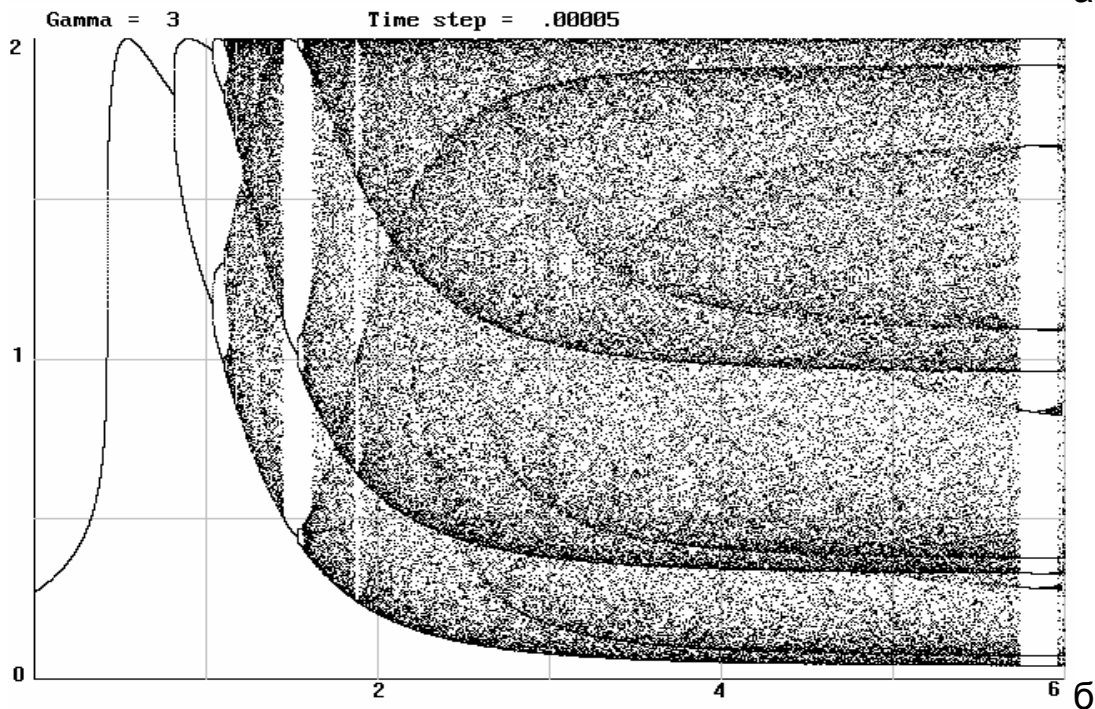
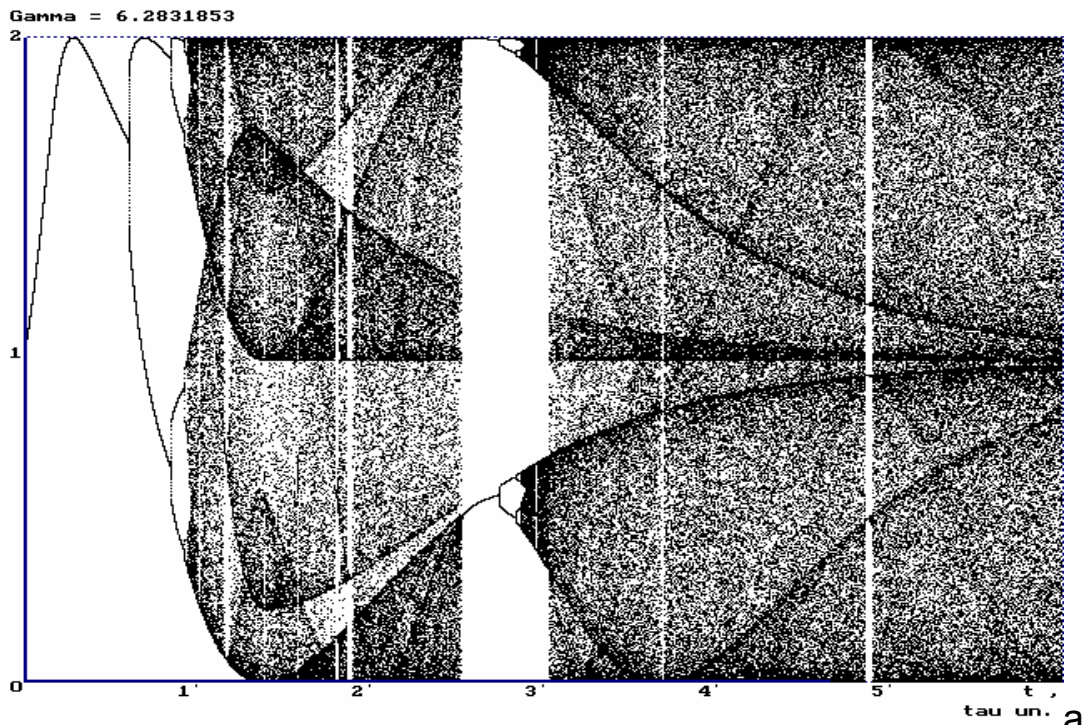
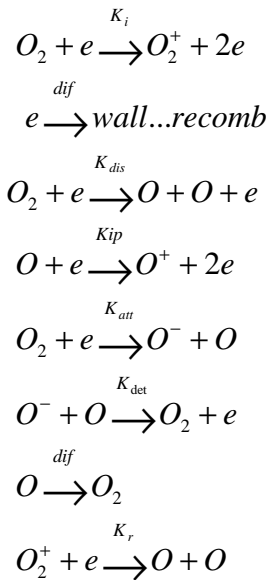


Рис. 5.5. Динамика изменения объемных свойств плазмы (скорости генерации активных частиц). Переход к хаотическому поведению с возрастанием константы скорости гетерогенного взаимодействия g при синусоидальной связи скорости активации с концентрацией продуктов

5.5. Влияние химических превращений на баланс зарядов. Бистабильность

Ниже мы покажем, что влияние газообразных продуктов химических превращений на баланс зарядов в плазме, связанное с эффективным образованием отрицательных ионов, может привести к возникновению бистабильности плазмы. Действительно, рассмотрим схему образования и гибели заряженных частиц в плазме, учитывающую участие продуктов химических превращений в ионизации и образовании отрицательных ионов.



В этой схеме к нелинейности системы приводят следующие эффекты.

1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии заряженных частиц от относительной концентрации отрицательных ионов. С ростом относительной концентрации отрицательных ионов уменьшается поле объемного заряда и эффективный коэффициент диффузии электронов изменяется от коэффициента амбиполярной диффузии до коэффициента свободной диффузии.

2. Ионизация продуктов химических превращений (ступенчатая ионизация), приводящая к появлению квадратичного члена в генерации электронов.

3. Накопление продуктов химической реакции (диссоциации), контролирующих относительную концентрацию отрицательных ионов и ступенчатую ионизацию.

4. Объемная электрон – ионная рекомбинация, приводящая к квадратичной зависимости скорости гибели электронов от их концентрации. В приведенные выше уравнения входят усредненные по сечению реактора концентрации реагентов. При этом диффузионную гибель атомов O и электронов мы учтем, вводя их эффективные времена жизни. Для электронов эффективное время диффузионного распада зависит от концентрации отрицательных ионов $b = n_- / n_e$. Эту зависимость можно аппроксимировать степенной функцией $t_e = t_{e0} b^V$.

Зависимости констант скоростей процессов, протекающих под действием электронных ударов, от напряженности поля в плазме аппроксимируются экспоненциальными функциями вида:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{B}{E}\right),$$

где B – величина, зависящая от пороговой энергии процесса.

При этих допущениях записанная в безразмерном виде система уравнений баланса электронов, атомов O (продуктов химических превращений) и отрицательных ионов приобретает вид:

$$\frac{da}{dq} = k_i a \exp\left(-\frac{B_i}{E}\right) + k_i^1 a d \exp\left(-\frac{B_i^1}{E}\right) - ab^v - k_a a^2, \quad (5.9)$$

$$\frac{dd}{dq} = k_{dis} a \exp\left(-\frac{B_{dis}}{E}\right) - dc, \quad (5.10)$$

$$\frac{db}{dq} = k_{att} \exp\left(-\frac{B_a}{E}\right) - k_{det} bd, \quad (5.11)$$

где a, b – степени ионизации и химического превращения; $c = t_{e0}/t_a$ – отношение времен жизни электронов и атомов (продуктов химических превращений), а безразмерные константы скоростей имеют вид $k = k_0 t_{e0} N$, N – концентрация исходных молекул (степень превращения предполагается малой).

Стандартный анализ системы уравнений (5.9 - 5.11) дает возможность определить условия устойчивости плазмы вблизи стационарных состояний. Однако для того чтобы ответить на вопрос о возможном числе стационарных состояний, проанализируем эти уравнения качественно. Рассматривая изменение свойств плазмы с ростом степени ионизации, можно выделить два случая, отвечающих очень малой и высокой степени ионизации. В первом случае мала степень диссоциации молекул кислорода, а следовательно, невелика скорость ассоциативного отрыва электронов от отрицательных ионов. В пределе очень малой плотности плазмы концентрация отрицательных ионов может контролироваться их разрушением под действием электронных ударов. Оценки показывают, что при этих условиях $b \gg 10^2$ и диффузия электронов близка к свободной. При этом ионизация практически только одноступенчатая и режим плазмы близок к модели Шоттки, но со свободной диффузией электронов. Напряженность поля в плазме максимальна и при очень малых токах (еще) от тока почти не зависит. Вольт-амперная характеристика разряда горизонтальная. Устойчивость системы возможна только при наличии балластного сопротивления.

В области относительно больших степеней ионизации из-за большой степени диссоциации молекул кислорода разрушение отрицательных ионов в процессе ассоциативного отрыва электронов эффективно, величина $b \ll 1$ и диффузия электронов близка к амбиполярной. При этих же условиях основной вклад в генерацию зарядов дает ионизация продуктов (ступенчатая

ионизация). Напряженность поля в плазме мала и может медленно падать с ростом степени ионизации. В простейшем случае область промежуточных степеней ионизации вместе с двумя «предельными» областями может образовать в координатах E^{-1} – a плавную S-образную кривую. При горении разряда с фиксированными параметрами внешней цепи (постоянная ЭДС источника и постоянное балластное сопротивление) стационарные состояния системы могут отвечать только точкам пересечений указанной S-образной кривой с кривой, описывающей правило Кирхгофа. При фиксированных параметрах внешней цепи закон Ома для полной цепи можно записать в безразмерном виде следующим образом:

$$1 + I a = E^{-1} \quad (5.12)$$

Очевидно, что возможно до трех точек пересечения двух рассматриваемых кривых в зависимости от свойств плазмы и параметров внешней цепи. При этом устойчивой будет средняя точка, т.е. состояние, отвечающее промежуточным значениям степени ионизации. (Этот анализ эквивалентен анализу точек пересечения вольт-амперной характеристики разряда с нагрузочной прямой).

Выше мы предполагали простой монотонный ход кривой в области значений степени ионизации с единственным стационарным состоянием. Справедливость такого предположения, однако, не очевидна. Чтобы проверить возможность существования нескольких состояний в этой области, решим систему уравнений (5.9 - 5.11) для стационарных условий, не учитывая зависимость констант скоростей от напряженности поля в плазме. Простой подстановкой для степени ионизации получим следующее уравнение:

$$\frac{k_i^1 k_{dis}}{c} a + \left(\frac{k_a c}{k_{dis} k_{det}} \right)^V a^{-V} - k_i = 0. \quad (5.13)$$

Показатель степени V мы ввели для аппроксимации зависимости эффективного коэффициента диффузии электронов от относительной концентрации отрицательных ионов. Известно, что эта зависимость приближенно выражается соотношением:

$$D_e^{ef} \cong D_a \frac{1 + 2b}{1 + \frac{b_+}{b_e} (1 + 2b)}. \quad (5.14)$$

В области не очень больших b рост эффективного коэффициента диффузии быстрее линейного. Полагая для этой области $V = 2$, из выражения (5.13) получим кубическое уравнение:

$$a^3 - \frac{k_i c}{k_i^1 k_{dis}} a^2 + \left(\frac{k_a c}{k_{dis} k_{det}} \right)^2 = 0. \quad (5.15).$$

Как видно из графика (рис.5.6), в области положительных значений a (единственно имеющих физический смысл) уравнение (5.15) может иметь два действительных корня. Подчеркнем, что этот вывод не говорит прямо о числе стационарных состояний системы, поскольку мы не учитывали зависимость констант скоростей от напряженности поля в плазме. Из рис.5.6 очевидно, что число стационарных состояний в промежуточной области степеней ионизации должно быть нечетным.

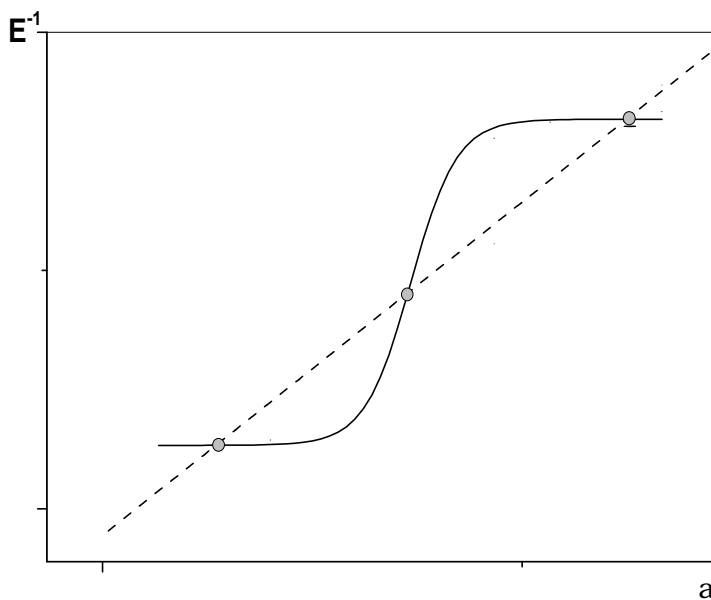


Рис.5.6. Область промежуточных степеней ионизации вместе с двумя «предельными» областями, образующая S-образную кривую

5.6. Взаимосвязь подсистемы гетерогенных химических реакций с тепловым резервуаром. «Локальный» взрыв

Экспериментальные данные показывают, что рост температуры материала приводит к возрастанию суммарной скорости плазмолиза, что удается удовлетворительно описать аррениусовской зависимостью с некоторой эффективной энергией активации. По-видимому, такая система может оказаться неустойчивой относительно (положительных) флуктуаций поверхностной плотности тепловыделения с развитием неустойчивости типа теплового взрыва.

Если окислительный процесс остается плазмоиницированным и не переходит в термический, предельно достижимая температура материала будет определяться скоростью генерации активных частиц в плазме. При

этом возможны два сценария развития процесса – однородный и локализованный. Во втором случае локальная (положительная) флуктуация вероятности гетерогенного взаимодействия активных частиц, вызванная изменением температуры или свойств материала, приведет к локальному ускорению их стока на поверхность и результирующему перераспределению теплового потока из плазмы на поверхность. Следствием этого может быть неоднородная обработка поверхности или даже локальное ее «выгорание». Возможности развития локального теплового взрыва в этой системе мы проанализировали на основе ступенчатой одномерной модели (рис.5.7). Температура в пределах «горячей» и «холодной» зон предполагалась постоянной, а тепловые потоки между зонами и от поверхности к газу считались пропорциональными разностям соответствующих температур.

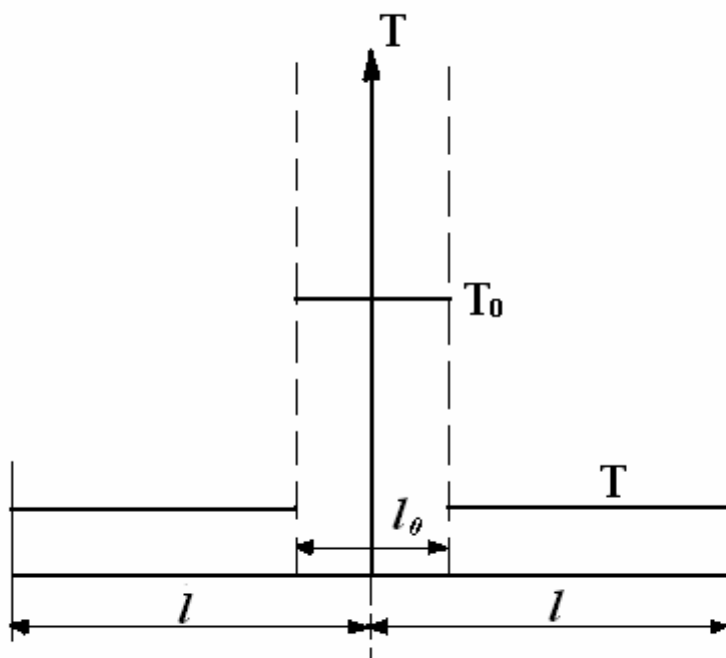


Рис. 5.7. Ступенчатое распределение температуры поверхности в модели локального теплового взрыва.

Температурная зависимость мощности поверхностных тепловых источников рассматривалась аррениусовской. Так как в анализируемой системе происходит перераспределение плотности потока активных частиц, с изменением температуры, вообще говоря, меняется не только показатель экспоненты, но и предэкспоненциальный множитель. В то же время в рамках рассматриваемой упрощенной модели, не учитывающей продольную диффузию активных частиц в зоне плазмы, учесть оба эти фактора вряд ли

возможно. Поэтому перераспределение теплового потока из плазмы на поверхность мы учитывали, аппроксимируя зависимость отношения плотности потоков на две области от отношения их температур следующей функцией

$$\Phi(I) = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = (1 - \Phi_\infty)e^{\frac{1-I}{\Delta I}} + \Phi_\infty, \quad (5.16)$$

где Γ_1, Γ_2 - плотности потоков энергии на “горячую” и “холодную” поверхности соответственно; $I = T_1/T_2, \Delta I, \Phi_\infty$ - независимые параметры, связанные, прежде всего, с энергией активации гетерогенной гибели активных частиц.

В рамках рассмотренных приближений безразмерные уравнения теплового баланса для двух зон, указанных на рис.5.7, примут вид

$$\frac{dq_1}{dt} = g_1 - \frac{b}{d}(q_1 - q_2) - (q_1 - q_g), \quad (5.17)$$

$$\frac{dq_2}{dt} = g_2 - \frac{b}{1-d}(q_1 - q_2) - (q_2 - q_g), \quad (5.18)$$

$$\Phi(I) = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = (1 - \Phi_\infty)e^{\frac{1-I}{\Delta I}} + \Phi_\infty, \quad (5.19)$$

$$g_1 d + g_2 (1-d) = g. \quad (5.20)$$

$t = th/C$ - время в долях времени тепловой релаксации материала; $q = kT/E_A$ - температура, выраженная в долях от энергии активации гетерогенного процесса; $g = \frac{\Gamma}{h E_A/k}$ - относительная плотность мощности теплового потока

на поверхность, $b = \frac{V}{hl} = \frac{1}{B_i}$ (B_i - критерий, характеризующий

неравномерность температурного поля); $d = \frac{l_1}{l}$ - доля “горячей” поверхности

материала; $g = \mathfrak{S} \frac{k}{hlE_A}$ - плотность мощности поверхностного источника тепла

при равномерном распределении полного потока по поверхности. Уравнение (5.20) учитывает условие сохранения полного потока тепла на поверхность. Разумный диапазон изменений независимых параметров приведен в таблице 5.2.

Стандартный анализ условий устойчивости рассмотренной системы в линейном приближении показал, что в этой модели невозможны колебательные процессы или устремление температуры “горячей зоны” в бесконечность, причем надо отметить, что этот вывод не зависит от вида использованной функции обратной связи. Границы устойчивости системы были получены в виде зависимостей между парами параметров процесса (шесть зависимостей). Пример полученной зависимости показан на рис.5.8

(область над кривыми устойчива). Как и ожидалось из определения параметров $b, \Phi_{\infty}, \Delta I$, увеличение Φ_{∞} и уменьшение b и ΔI способствует

Таблица 5.2.

Оценочный (разумный) диапазон изменений независимых параметров

<i>Величина</i>	<i>Диапазон изменений</i>
q_g	0,03
G	0,1
L	1
e	0,01, 0,1
ΔI	$10^{-2}, 10^{-1}$
Φ_{∞}	10, 10^2 , 10^3
b	$10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10$

развитию скачка температуры. Значение δ двояко влияет на поведение системы: его увеличение с одной стороны ведет к увеличению отношения потоков активных частиц к “горячей” и “холодной” зонам, что способствует развитию неустойчивости, а с другой стороны ведет к увеличению теплообмена первой зоны с газом, что препятствует этому процессу. Анализ показал, что имеются значения $b, \Phi_{\infty}, \Delta I$, при которых неустойчивость вообще не развивается. Это условие имеет вид

$$\frac{g(\Phi_{\infty} - 1)}{q_2 \Delta I} - 4b - 1 < 0. \quad (5.21)$$

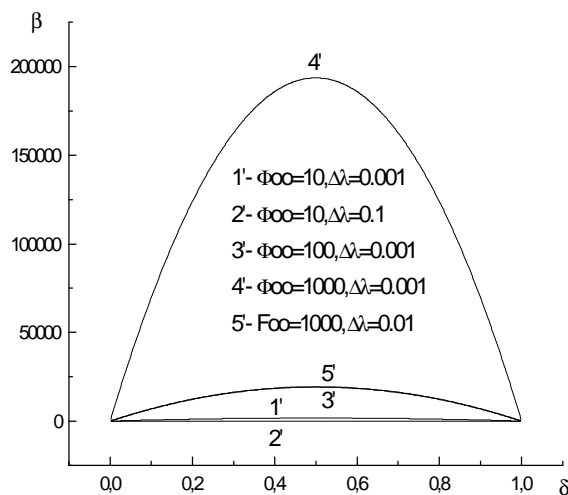


Рис. 5.8.

Система уравнений (5.17 - 5.20) была решена численно. Расчет дает возможность получения картины развития температуры поверхности при возникновении неустойчивости в любой момент после зажигания разряда. Было рассмотрено влияние флуктуации в момент зажигания разряда (температура поверхности образца $q = q_g$) и после установления параметров стационарного состояния. Величина флуктуации варьировалась в пределах $10^{-6} \div 0,16$ от температуры окружающей среды (q_g).

На рис.5.9 приведен пример результатов этих расчетов. В случае развития флуктуации по прошествии некоторого времени, устанавливается стационарная разница между температурами обеих зон. Значения температур насыщения не зависят от величины флуктуации при ее варьировании в указанных пределах. Развитию неустойчивости способствует увеличение Φ_{∞} и уменьшение b и Δl . При этом наблюдается увеличение максимальной скорости нагрева. Время достижения стационарного состояния при увеличении Φ_{∞} и уменьшении Δl уменьшается, а при уменьшении b - увеличивается.

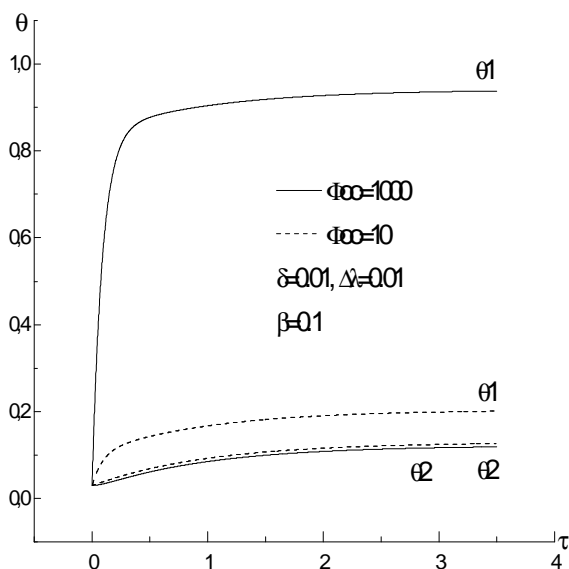


Рис.5.9. Установление стационарной разности температур в процессе локального теплового взрыва

Наиболее «значимым» расчетным значением представляется предельная температура активной зоны. Зависимость этой величины от различных параметров следующая:

1. Имеется оптимальное значение длины активной зоны l_a , при котором разогрев активной области максимален. Этот максимум достигается, когда $l_a \rightarrow b$ (численно).
2. Весьма важен параметр, характеризующий общий поток активных частиц g . Если этот предельный поток недостаточен, возникающая флуктуация затухает.
3. Величина флуктуации температуры Δq оказывает очень слабое влияние на предельную температуру активной зоны. При уменьшении этой величины возникает «инкубационный период», а кривая эволюции приобретает S-образный вид. Однако, время достижения предельных (стационарных) значений температуры и сама предельная температура остаются прежними.
4. Параметр b является, по сути, отношением коэффициентов теплопередачи между зонами и между поверхностью и газом. Чем более «теплопроводящий» материал травится, тем меньше температура в активной зоне. Если предположить, что размер активной зоны может меняться, стремясь к оптимальному, то есть приводящему к максимальному разогреву активной зоны (описываемая модель этого не учитывает), то увеличение β также будет приводить к расширению этой

зоны. Таким образом, чем больше теплопроводность материала подложки, тем более равномерно и однородно протекает реакция на его поверхности.

Результаты, полученные при моделировании, качественно согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике -6-е изд. –М.: «Наука», 1967
2. Новожилов Б.В. Волновые процессы в химической физике.- Знание, 1986, - 32 с. – (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Химия»; №1).
3. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов/ А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов; отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Наука, 2004.- 496с.: ил.

Максимов Александр Иванович

МОДЕЛИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ В
НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Учебное пособие по курсу
«Методология научных исследований»

Редактор О.А. Соловьева

Подготовлено в печать 29.05.2006 Формат
60x84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ.л.
Уч.- изд.л. Тираж экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики
и финансов ГОУ ВПО ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7