

потоков, на основании которого построено обобщенное дифференциальное уравнение в частных производных, описывающее динамику многопараметрического процесса с учетом чувствительности выходного параметра к изменению воздействующих и скоростей их изменений. Осуществлена проверка существования решения полученного уравнения и показано множество решений, зависящих от множества воздействующих параметров и множества их изменений.

3. Достоверность использованных при построении обобщенного дифференциального уравнения положений и реальность собственно дифференциального уравнения доказаны путем преобразований его в классическое однопараметрическое линейное дифференциальное уравнение при уменьшении отношения продолжительности изменения воздействующих параметров к продолжительности изменения выходного параметра, уменьшении числа воздействующих параметров до единицы, уменьшении отношения скорости изменения выходного параметра к скоростям изменений воздействующих параметров.

4. Приведены результаты использования построенного дифференциального уравнения в частных производных для описания многоступенчатого многопараметрического процесса вымывания технологической жидкости при встречно-пересекающихся потоках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Воронков И.М. Курс теоретической механики. – М.: Наука, 1965, 596с.
2. Шуп Т. Решение инженерных задач на ЭВМ. – М.: Мир, 1982, 295с.
3. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – М.: Наука, 1971, 576с.

Моделирование термического разложения азида

Каленский А.В., Кригер В.Г.,
Белобородов В.А., Звекон А.А.

Кемеровский государственный университет
Кемерово, Россия

*kriger@kemsu.ru

В [1] был предложен и проанализирован механизм твердофазного разложения (ТР) азида серебра (АС). По предложенному механизму проведен расчет кинетики ТР азида серебра при различных температурах. Рассчитанные характеристики процесса: стационарная скорость газовыделения, её энергия активации, кинетические зависимости $N_2(t)$ хорошо совпадают с экспериментальными [2]. Сравнение расчетных и экспериментальных кривых газовыделения позволило уточнить параметры модели: эффективную массу зонной дырки $m_p = (3,1 \pm 0,1) \cdot m_0$, термическую ширину запрещенной зоны: $E_g = (1,8 \pm 0,06)$ эВ и константу скорости реакции превращений локализованных на вакансиях азид-радикалов в молекулярный азот $k_{14} = (3 \div 7) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ при $T = 400 \text{ K}$, оценить положение уровня Ag^0 в запрещенной зоне $E_1 \approx (0,56 \pm 0,04)$ эВ. Предложенный механизм позволил с единой точки зрения и качественно и количественно объяснить результаты по исследованию кинетики изотермических режимов ТР и электрофизических характеристик АС. В настоящей работе рассмотрено разложение кристаллов АС при наложении поля градиента температур. В работе [3] проведено экспериментальное исследование термического разложения нитевидных кристаллов АС размерами $10 \times 0,1 \times 0,03 \text{ мм}$ при наложении в течении 20 минут поля градиента температур ($\Delta T = 80-150$ градус/см). Экспериментально показано:

1. Максимум удержанного газа (при растворении) приходится на первую треть кристалла от холодного конца.

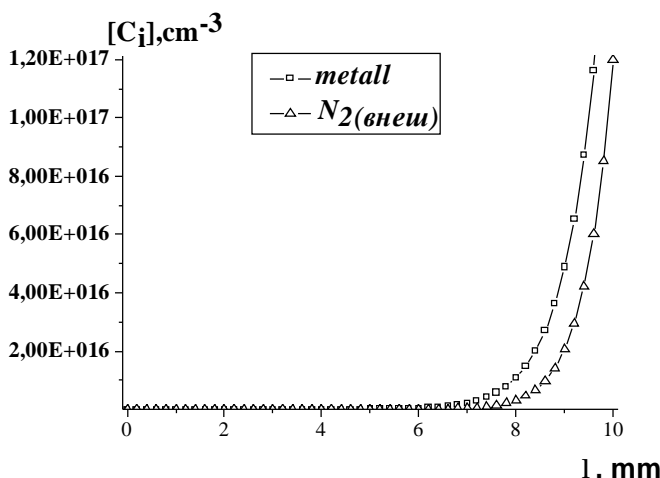
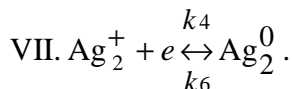
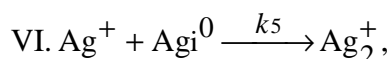
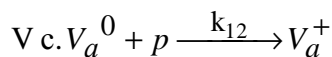
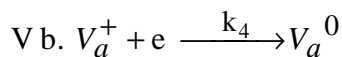
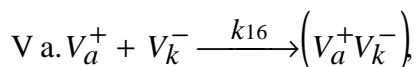
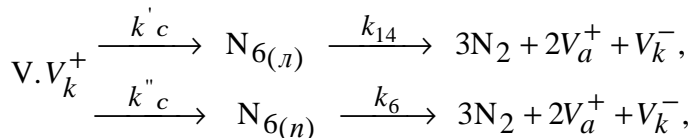
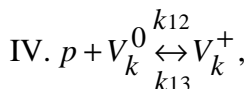
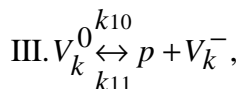
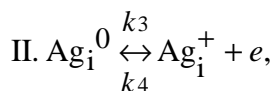
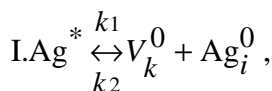


Рис. 1 Распределение концентрации продуктов реакции (металла) и внешнего газа по длине образца

требуется преодоление потенциального барьера.

В той же работе показано, что в решетке азид серебра возможно образование стабильного плоского (с энергией активации распада $U = 1,65$ эВ) и лабильного линейного ($U = 0,45$ эВ) комплексов N_6 . Линейный комплекс легко



Для моделирования процесса разделили кристалл на 50 ячеек, с определённой температурой в каждой. Температуру охлаждаемой торцевой грани примем равную 273 К, нагреваемой торцевой грани 373 К. Температура по образцу распределена линейно. Потоки носителей заряда в ячейке уравновешены.

$$K\chi = \frac{kT}{h} \exp(-Ea/kT),$$

2. Образование термолитического серебра (почернение), наблюдалось в нагретой части кристалла.

3. Кинетика внешнего газовыделения в эксперименте не регистрировалась.

В рамках предложенных ранее моделях ТР АС данные экспериментальные факты не находят своего объяснения.

На основании проведенных нами [4] квантово-химических расчетов реакции диспропорционирования азид-радикалов показано: реакция протекает через образование стабильного интермедиата, для распада которого распадается с достаточно большой константой и относительно малой энергией активации, и плоский – практически не распадающийся при комнатной температуре, однако из-за большой энергии активации

(1,65 эВ), распадающийся с большой константой при повышенной температуре. После введения двух типов промежуточных комплексов схема элементарных стадий механизма [1] принимает вид:

Комплекс N_6 (плоский) – стабильный промежуточный продукт, накапливающийся за время воздействия в образце, дающий молекулярный N_2 при растворении.

При расчётах воспользовались параметрами, приведёнными выше, за исключением k_6 , величина которого оценивалась по формуле:

в модели предполагается, что образование химической связи между локализованными на катионной

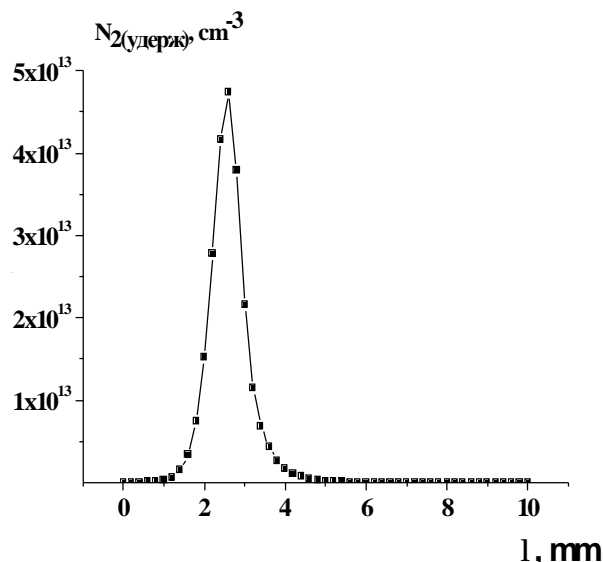


Рис. 2 Распределение концентрации удержанного газа по длине образца

[1] Кригер В.Г., Ханефт А.В., Колпаков О.Л.// - В кн.: Химия твердого состояния. Кемерово: Госуниверситет, 1981, с.56 -68.

[2] Кригер В.Г., Каленский А.В., Морейнс Ю.Р. // Тезисы докладов конференции: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. 25-29 июня 2003. Усть-Каменогорск Барнаул - С.103-105.

Математическое моделирование распространения волны химической реакции по кристаллу азида серебра

*Каленский А.В., Кригер В.Г., Боровикова А.П.
Кемеровский государственный университет
Кемерово, Россия
*kriger@kemsu.ru

На сегодняшний день существуют два основных механизма распространения реакции: детонация и горение. Скорость распространения фронта детонационной волны определяется скоростью звука в среде и составляет для азидов тяжелых металлов (АТМ) величину ~ 5 км/с. Движение фронта экзотермической реакции горения определяется процессами диффузии и теплопроводности с характерной скоростью ~ 1 м/с.

Скорость распространения реакции взрывного разложения АТМ составляет величину ~ 1 км/с, что в 5 раз меньше скорости детонационной волны и на три порядка больше скорости волны горения. Следовательно,

вакансии азид радикалами, с образованием стабильного и лабильного комплексов N_6 происходит безактивационно. Тогда величина k в температурном интервале эксперимента составит $10^{12}-10^{13} \text{ с}^{-1}$, при расчётах полагаем $k' = k$.

На рис. 1 представлено распределение концентрации продуктов реакции (металла) и выделяющегося при воздействии азота по длине образца. На рис. 2 показано распределение концентрации удержанного газа по длине образца. Из результатов расчёта, следует вывод о качественном подтверждении экспериментальных фактов, обнаруженных в работе [3].

Учёт образования N_6 в кристалле 2 двух формах: устойчивый $N_6(p)$ и лабильной $N_{6(l)}$ приводит к тому, что в условиях градиента температуры удержанный газ образуется вблизи холодной части, а металл преимущественно у нагретой части кристалла.

[3] Звекон А.А., Кузьмина Л.В.//Тезисы докладов 25 Всероссийской школы-симпозиума молодых учёных по химической кинетики. Москва,14-17марта, 2006.-С.32.

[4] V. Krieger, A. Kalensky, L. Bulusheva the MNDO simulation of the reaction $2N_3 \rightarrow 3N_2$ in the heavy metal azides.// 1st. International congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials. 11th international conference on radiation physics and chemistry of condensed matter. Tomsk, Russia,24-29 September 2000.-p.58-60.

существующие механизмы не могут объяснить наблюдаемую в АТМ скорость распространения реакции.

Предлагаемый новый механизм распространения волны разветвленной цепной реакции по кристаллу АТМ базируется на следующих экспериментально доказанных положениях:

- инициирование взрывного разложения кристаллов АТМ импульсным (~ 20 нс) воздействием является итогом протекания в кристалле разветвленной цепной реакции;

- электронно возбужденные частицы на поверхности кристалла могут безызлучательно передавать свою энергию на достаточно большие (значительно больше постоянной решетки) расстояния с генерацией электронных возбуждений в объеме твердого тела.

Наиболее вероятной моделью взрывного разложения азида серебра (АС), инициированного импульсным излучением, является следующая модель [1]: