Краткие сообщения по физике № 9 сентябрь 1971

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

А. Н. Ораевский, В. П. Пименов, В. А. Щеглов

В работах /1,2/ теоретически изучался процесс распространения волны фотодиссоциации в бинарной газовой среде, обладающей цепным механизмом превращений. Рассматривалась следующая упрощенная схема реакций в смеси:

$$A_2 + h\nu \xrightarrow{\sigma} 2A; \; A + B_2 \xrightarrow{k_1} AB + B; \; B + A_2 \xrightarrow{k_2} AB + A. \quad (1)$$

Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих этот процесс, проводилось в нулевом приближении по малому параметру $\mu = k_1/k_2 \ll 1$. В отличие от /1,2/, в настоящей работе проводится анализ, справедливый при любых параметрах задачи, при этом исследуется противоположный предельный случай, т.е. считается, что малым параметром является величина $\varepsilon = k_2/k_1 \ll 1$. Исходная система уравнений состоит из одномерного уравнения переноса излучения и кинетических уравнений.

$$\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\right) I = - \sigma I(A_2),$$

$$\frac{\partial(A_2)}{\partial t} = - \sigma I(A_2) - k_2(B)(A_2),$$

$$\frac{\partial(B_2)}{\partial t} = - k_1(A)(B_2),$$

$$\frac{\partial(A)}{\partial t} = 2\sigma I(A_2) - k_1(A)(B_2) + k_2(B)(A_2),$$

$$\frac{\partial(B)}{\partial t} = k_1(A)(B_2) - k_2(B)(A_2). \qquad (2)$$

Решение этой системы ищется в виде стационарной волны. Вводя безразмерные величины

$$a_2 = \frac{(A_2)}{(A_2^0)};\ a = \frac{(A)}{(A_2^0)},\quad \alpha = \frac{\sigma}{k_2}\cdot\frac{1}{\frac{1}{D}-\frac{1}{C}},\ U = \frac{I}{(A_2^0)}\cdot\left(\frac{1}{D}-\frac{1}{C}\right),$$

$$\eta = X\,\frac{k_2(A_2^0)}{D},\quad \Delta = \frac{(B_2^0)}{(A_2^0)} - 1,\quad \varepsilon = \frac{k_2}{k_1},$$

и используя интегралы стационарной системы, получим уравнения, одно из которых имеет при производной малый параметр. Так как для этой системы можно доказать устойчивость "быстрых" движений /3/, будем решать ее в нулевом по ε приближении. Система нулевого приближения имеет следующий вид:

$$\frac{du}{d\eta} = -\alpha a_2 u,$$

$$\frac{da_2}{d\eta} = \alpha a_2 u + a_2(2u - a),$$

$$0 = a\left[a - (u - a_2 - \Delta)\right]. \qquad (3)$$

Из схемы (1) видно, что после прохождения волны химические реакции в среде могут закончиться, если израсходуется весь реагент A или весь реагент B_2. Будем говорить, что имеет место 1-й или 2-й режим распространения волны, если химическая реакция прекращается из-за недостатка A или B_2. Используя определение режима и интегралы, записанные в безразмерных величинах

$$a + b = 2u,\quad b_2 = \Delta + a_2 + a - \Delta,$$

получим условия при $\eta = -\infty$ для обоих режимов:

Режим 1: $a_- = o$, $b_- = 2u_o$, $b_{2-} = \Delta - u_o \geqslant o$, $a_{2-} = o$.

Режим 2: $a_- = u_o - \Delta \geqslant o$, $b_- = u_o + \Delta \geqslant o$, $b_{2-} = o$, (4)

$$a_{2-} = o.$$

Для дальнейшего анализа существенно поведение функции

$$f = u - a_2 - \Delta.$$

Из физических соображений можно понять, что f монотонно убывает с увеличением η, так как нет процессов, сопровождающихся испусканием фотонов и восстановлением реагента A_2. Предположим, что имеет место 1-й режим распространения фотохимической волны. Используя определение функции f и соотношения (4), можно показать, что функция f всюду отрицательна. В этом случае решением третьего уравнения системы (3) является $a = o$. Находя интеграл системы, полученной из (3) после подстановки $a = o$, и используя условия при $\eta = \pm\infty$, получим выражение для скорости распространения волны

$$D(A_2^o)/I_o(1 - D/c) = 1/2 + \left[1/4 + 2k_2(A_2^o)/\delta I_o\right]^{1/2}. \quad (5)$$

Предположим далее, что имеет место режим 2. Из соотношений (4) видно, что $f(+\infty) < 0$, а $f(-\infty) > 0$. В этом случае из монотонности f следует существование единственного $\eta = \eta_o$, такого, что $f(\eta_o) = 0$. Беря эту точку за начало координат, из (3) получим следующие соотношения:

$$\text{при } \eta > o \quad a = o$$

$$\text{при } \eta < o \quad a = u - a_2 - \Delta.$$

Сшивая в нуле решения системы (3) для областей $\eta > o$ и $\eta < o$, получим уравнение для скорости волны

$$1/(1 + t) = (\gamma t + \sigma)\left[2\gamma t(1 + t)\right]^t, \quad (6)$$

где

$$\sigma = 1 - \frac{(A_2^o)}{(B_2^o)}, \quad \gamma = \frac{I_o \sigma}{(B_2^o)k_2}, \quad t = \frac{k_2}{\sigma}\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{C}\right).$$

Содержащиеся в соотношениях (4) неравенства, которые являются просто следствиями требования неотрицательности плотностей, дают необходимые условия для реализации первого или второго режимов. Используя новые обозначения, выпишем эти неравенства:

$$\begin{aligned} &\text{Режим 1. } t < \sigma/\gamma \\ &\text{Режим 2. } t > \sigma/\gamma, \quad t > -\sigma/\gamma. \end{aligned} \tag{7}$$

Можно найти области начальных условий, в которых формулы (5), (6) находятся в соответствии в неравенствами (7). Эти области удобно изобразить графически на плоскости (ζ, r), где $\zeta = 2k_2(B_2^o)/\sigma I_o$, $r = (A_2^o)/(B_2^o)$ (см. рис. 1). Плоскость распадается на две области. Если параметры задачи таковы, что точка с координатами (ζ, r) принадлежит области I, будет реализовываться 1-й режим распространения волны. Области II соответствует второй режим. Границей между режимами является кривая $r = 1 - (1/\zeta)\left[\sqrt{1+\zeta} - 1\right]$. Используя проведенный выше анализ, из системы (3) можно получить выражения для профиля волны. Выпишем формулы для профиля интенсивности излучения.

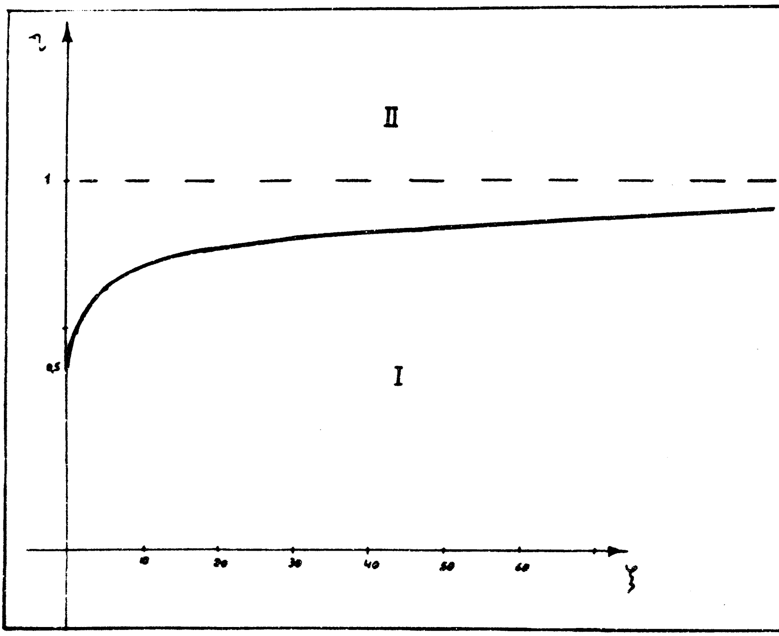
Режим 1. Начало координат выбрано таким образом, что

$$U(\zeta = 0) = U_o/2. \qquad U = \left[\frac{2+\alpha}{\alpha} + \left(\frac{2}{U_o} - \frac{2+\alpha}{\alpha}\right) e^{\alpha\eta}\right]^{-1}.$$

Режим 2.

$$\eta \geqslant 0, \qquad U = \left[\frac{2+\alpha}{\alpha} + \left(\frac{2}{U^o} - \frac{2+\alpha}{\alpha}\right) e^{\alpha\eta}\right]^{-1},$$

$$\eta < 0, \quad \eta = -\frac{1}{\alpha}\int_{U^o}^{U} \frac{dx}{x\left[(U_o + \Delta)U_o^{\frac{1}{\alpha}} \cdot x^{-\frac{1}{\alpha}} - x - \Delta\right]},$$



Р и с. 1. Режимы распространения фотохимической волны.

где

$$U^{\circ} = U(\eta = 0) = (\Delta + 1)/2.$$

Рассмотрим частный случай волны, распространяющейся по среде в случае 1-го режима.

$(A_2^o) = 3\cdot 10^{19} см^{-3}, (B_2^o) = 1\cdot 10^{19} см^{-3}, k_1 = 5\cdot 10^{-11}$ см^3/сек,

$k_2 = 3{,}6\cdot 10^{-12}$ см^3/сек, $\sigma = 10^{-20}$ см^2, $I_o = 10^{24}$ см$^{-2}$ сек$^{-1}$.

Для скорости получим значение $D = 4\cdot 10^6$ см/сек, для ширины фронта $\Delta x = 3$ см.

Поступила в редакцию
19 мая 1971 г.

Литература

1. А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 5, 3 (1970).
2. А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов. ЖЭТФ, 59, 845 (1970).
3. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин. Теория колебаний. ГИМФЛ, М., 1959 г.