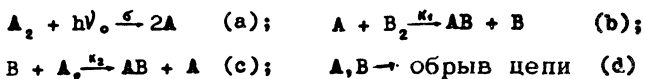


## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПРОЦЕСС РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛН ФОТОДИССОЦИАЦИИ

А. Н. Ораевский, В. А. Щеглов

Волны фотодиссоциации<sup>1,2</sup> относятся к числу возмущений, которые могут распространяться в газе со сверхзвуковой скоростью. Скорость волны фотодиссоциации определяется плотностью потока излучения накачки  $I_0$  и плотностью молекул-поглотителей ( $A_2$ ). В результате элементарных актов фотодиссоциации молекулы газа  $A_2$  распадаются на два атома  $A$ . Допустим, что в смеси с газом  $A_2$  присутствует газ, состоящий из молекул  $B_2$ , химически активных по отношению к атомам  $A$  (предполагается, что полосы поглощения молекул  $A_2$  и  $B_2$  не перекрываются). Тогда, если продукты химического взаимодействия молекул  $B_2$  и атомов  $A$  будут эффективно влиять на скорость изменения плотности реагента  $A_2$ , можно ожидать появление качественных особенностей при распространении квазимонохроматического импульса света в такой бинарной смеси.

Типичным примером смеси с указанными свойствами является бинарный газ, в котором возможна цепная реакция. Если газовая смесь  $A_2-B_2$ , обладающая цепным механизмом превращений, облучается светом, частота которого соответствует спектральному диапазону поглощения молекул  $A_2$ , то упрощенную схему реакций в смеси можно представить в виде



В отличие от случая распространения импульса света в чистом поглощающем газе  $A_2$  присутствие молекул  $B_2$  приводит к тому, что длина свободного пробега фотонов увеличивается, т.е.  $\lambda > \lambda_0 = \frac{1}{\sigma(A_2^0)}$ , где  $\sigma$  - сечение фотодиссоциации,  $(A_2^0)$  - плотность газа  $A_2$ . Это обстоятельство можно понять, если учесть, что по мере распространения импульса света в двухкомпонентной среде плотность реагента  $A_2$  убывает не только за счёт фотодиссоциации, но также за счёт химической реакции (с) в присутствии активного центра В. По этой причине часть фотонов потока, который полностью поглотился бы в слое толщины  $\Delta x \approx \lambda_0$  в случае чистого газа  $A_2$ , не найдёт себе партнеров-поглотителей в этом слое и проникнет в следующий слой, где и израсходуется на фотодиссоциацию. Таким образом, просветляется слой, продольный размер которого  $\lambda > \lambda_0$ . Излучение накачки в рассматриваемом случае обеспечивает перемещение в газе просветляющегося слоя, толщина которого и, следовательно, скорость превосходят соответствующие величины обычной волны фотодиссоциации и зависят от плотности потока излучения, плотностей исходных реагентов и характерных констант реакций.

Для выяснения особенностей процесса распространения волны фотодиссоциации с учётом цепных химических превращений в газовой среде будем исходить из следующей системы, состоящей из уравнения переноса монохроматического излучения и уравнений химической кинетики

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\right) I &= -\sigma I(A_2); \\ \frac{\partial(A_2)}{\partial t} &= -\sigma I(A_2) - k_2(B)(A_2); \quad \frac{\partial(B_2)}{\partial t} = -k_1(A)(B_2); \\ \frac{\partial(A)}{\partial t} &= 2\sigma I(A_2) - k_1(A)(B_2) + k_2(B)(A_2); \\ \frac{\partial(B)}{\partial t} &= k_1(A)(B_2) - k_2(B)(A_2) \end{aligned} \quad (1)$$

где  $I$  - плотность потока излучения,  $(M)$  - плотность соответствующих компонент,  $\sigma$  - сечение фотодиссоциации.  $k_1$  и  $k_2$  - константы скоростей химических реакций (предполагается, что  $\mu = \frac{k_1}{k_2} \ll 1$ ).

Если искать решение системы (1) в виде стационарной волны, распространяющейся со скоростью  $D$ , то нетрудно убедиться в справедливости соотношений

$$(A) + (B) = \frac{2I}{D} \left(1 - \frac{D}{c}\right) \quad (2)$$

$$(A_2) - (B_2) + \frac{I}{D} \left(1 - \frac{D}{c}\right) = (A_2^0) - (B_2^0) + (B)$$

Учитывая малость параметра  $\mu$ , после ряда выкладок для профиля волны в нулевом приближении получим  $((A_2^0) = (B_2^0))$ :

$$\begin{aligned} & \frac{(\alpha - 2)}{\alpha} b_{20}^{-\frac{\alpha}{2}} \left\{ \left(\frac{b_2}{b_{20}}\right)^{-\frac{\alpha}{2}} F\left(1, \frac{\alpha}{\alpha - 2}; \frac{2(\alpha - 1)}{\alpha - 2}; b_2^{1 - \frac{\alpha}{2}}\right) - \right. \\ & \left. - F\left(1, \frac{\alpha}{\alpha - 2}; \frac{2(\alpha - 1)}{\alpha - 2}; b_{20}^{1 - \frac{\alpha}{2}}\right) \right\} = d\eta, \quad (3) \end{aligned}$$

$$i = \frac{\alpha b_{20}^{-1}}{2 - \alpha} (b_2^{-\frac{\alpha}{2}} - b_2), \quad b = 0, \quad \eta \geq 0;$$

$$b_2 = b_{20} e^{b_{20} \eta} \left[ 2 - e^{b_{20} \eta} \right]^{-1}, \quad i = 1, \quad b = \frac{I_0 \left(1 - \frac{D}{c}\right)}{(B_2^0) D} - b_2, \quad \eta < 0,$$

$$\text{где } i = \frac{I}{I_0}, \quad b_2 = \frac{(B_2)}{(B_2^0)}, \quad b = \frac{(B)}{(B_2^0)}, \quad \alpha = \frac{\sigma}{k_1} \frac{D}{\left(1 - \frac{D}{c}\right)},$$

$\eta = x' \frac{k_1 (B_2^0)}{D}$ , ( $x' = x - Dt$ ),  $b_{20} = \frac{D_0}{D}$ ,  $F$  - гипергеометрическая функция Гаусса; для скорости волны имеем трансцендентное уравнение

$$y = \xi \frac{\xi}{2\xi - y}, \quad (4)$$

$$\text{где } y = \frac{D}{D_0}, \quad \xi = \frac{2k_1 (B_2^0)}{\sigma I_0}, \quad D_0 = \frac{c I_0}{I_0 + c(A_2^0)} \quad - \text{ скорость}$$

обычной волны фотодиссоциации. Уравнение (4) имеет два корня:  $u_0$  и  $u_1 = \xi$ . Можно показать, что стационарной волне удовлетворяет лишь один корень  $u = u_0$ , который определяется численно. В предельном случае,  $\xi \rightarrow 0$ ,  $u_0 \rightarrow 1$  т.е. реализуется обычная волна фотодиссоциации\*).

Найденные скорость и профиль полностью характеризуют волну. Из анализа следует, что учёт цепных превращений приводит к увеличению скорости и уширению профиля волны фотодиссоциации.

Рассмотрим частный случай бинарной смеси  $H_2 - Cl_2$ . Сечение поглощения для  $Cl_2$  равно  $\sigma(\lambda_{max} = 3300 \text{ \AA}) = 2,6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-2}$ , при  $T = 300^\circ K$   $k_1 = 1,45 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 / \text{сек}$ ,  $k_2 = 3,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 / \text{сек}$  ( $k_1 \ll k_2$ ). При  $(H_2^0) = (Cl_2^0) = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $I_0 = 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$   $\xi = 2,25$ , так что для скорости имеем  $D = 1,2 \cdot 10^6 \text{ см} / \text{сек}$ , ширина фронта по уровню  $e^{-1}$  составляет  $\Delta x \approx 3 \text{ см}$ .

В заключение укажем условия применимости рассмотренного анализа. Очевидно, излучение накачки должно быть достаточно монохроматичным, чтобы пренебречь эффектом "крыльев" контура поглощения.

При исследовании кинетики волны фотодиссоциации с учётом цепных превращений неявно предполагалось, что реакции протекают в изотермических условиях, что, вообще говоря, справедливо для "холодных" химических реакций. Вместе с тем, для ряда бинарных смесей реакции (b), (c) идут с выделением тепла. Для исключения теплового эффекта в этих случаях необходим достаточно интенсивный теплоотвод, что практически вполне выполнимо (внешнее охлаждение, добавление инертного газа). Тепловой эффект в принципе может привести к формированию детонационной волны (скорость последней при  $Q \ll 50$  ккал/моль по порядку

---

\* ) Формулы (3) справедливы для  $\xi \neq e$  ( $\alpha \neq 2$ ). Профиль при  $\xi = e$  ( $u_0 = e$ ) здесь не приводится.

составляет величину  $v_{gr} \leq 10^5$  см/сек); для того, чтобы профиль волны фотодиссоциации при учёте химических реакций не искажался, необходимо выполнение неравенства  $D \gg v_{gr}$ , что, как показывают оценки, для некоторых конкретных случаев выполняется.

Ограничения, связанные с рекомбинационными и диффузионными эффектами, а также связанные с возможностью образования слабой ударной волны из-за перепада давления на фронте волны фотодиссоциации, на что было указано в<sup>2</sup>, естественно, остаются в силе и в рассмотренном случае.

Поступила в редакцию  
23 февраля 1970 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. Khartsiev V.E. Physics, International Journal, 2, 3 (1967).
2. Харциев В. Е., ЖЭТФ, 54, 867 (1968).